

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6647847号  
(P6647847)

(45) 発行日 令和2年2月14日(2020.2.14)

(24) 登録日 令和2年1月17日(2020.1.17)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 14/06 (2006.01)

C 2 3 C 14/06 B

C 2 3 C 14/22 (2006.01)

C 2 3 C 14/06 P

C 2 3 C 16/27 (2006.01)

C 2 3 C 14/06 F

C O 1 B 32/05 (2017.01)

C 2 3 C 14/22 Z

C O 1 B 32/15 (2017.01)

C 2 3 C 16/27

請求項の数 3 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-239782 (P2015-239782)  
 (22) 出願日 平成27年12月8日 (2015.12.8)  
 (65) 公開番号 特開2017-106065 (P2017-106065A)  
 (43) 公開日 平成29年6月15日 (2017.6.15)  
 審査請求日 平成30年10月12日 (2018.10.12)

(73) 特許権者 306039120  
 DOWAサーモテック株式会社  
 東京都千代田区外神田4丁目14番1号  
 (74) 代理人 100101557  
 弁理士 萩原 康司  
 (74) 代理人 100096389  
 弁理士 金本 哲男  
 (72) 発明者 田代 裕樹  
 東京都千代田区外神田4丁目14番1号  
 DOWAサーモテック株式会社内  
 (72) 発明者 松岡 宏之  
 東京都千代田区外神田4丁目14番1号  
 DOWAサーモテック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基材とDLC層との間に形成される中間層の成膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アンバランスドマグネトロンスパッタ法を用いた、基材とDLC層との間に形成される中間層の成膜方法であって、

前記基材の表面にTi層を形成するTi層成膜工程と、

前記Ti層の表面にTiC層を形成するTiC層成膜工程とを備え、

前記TiC層成膜工程では、

前記基材が搬入されたチャンバー内にアルゴンガスおよびアセチレンガスを供給し、

前記アルゴンガスおよび前記アセチレンガスの流量比を93.5:6.5~83:17の範囲内に設定して前記TiC層を形成する、中間層の成膜方法。

10

【請求項2】

前記Ti層成膜工程と前記TiC層成膜工程との間に、前記Ti層の表面にTiC傾斜層を形成するTiC傾斜層成膜工程を備える、請求項1に記載の中間層の成膜方法。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の中間層の成膜方法を用いて基材の表面に中間層を形成し、前記中間層の表面にDLC層を形成する、DLC膜被覆部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材とDLC(Diamond-Like Carbon)層との間に形成される中間層に関する

20

るものである。なお、本明細書における“DLC膜”とは、基材の表面に形成される中間層と、その中間層の表面に形成されるDLC層から成る膜のことをいう。

【背景技術】

【0002】

DLC膜は高硬度、低摩擦、相手材への攻撃性の低さなどから自動車部品等の機械部品への適用が進んでいる。一方、DLC膜は内部応力が大きいため基材から剥離しやすい。このため、従来は基材とDLC層との間に中間層を形成するといったような界面制御を行い、基材とDLC膜との密着性を確保することが行われている。

【0003】

上記のような中間層に関する先行技術として、特許文献1には基材とDLC層との間にTi層とTiC層から成る中間層を形成する方法が記載されている。特許文献1では、基材への影響を避けるため低温で成膜可能なPVD法を用いて基材表面に中間層を形成している。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2015/068776号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

20

しかしながら、特許文献1の製造方法で得られるDLC膜被覆部材はロックウェル圧痕試験で見るDLC層の密着性の向上は見込めるものの、DLC膜被覆部材を高負荷で摺動した場合には中間層とDLC層との界面で剥離が生じてしまい、DLC膜が剥がれた部材と相手部材との間で焼き付きが生じるおそれがあった。このため、高負荷摺動時におけるDLC膜被覆部材の耐焼き付き性の改善が望まれていた。

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、高負荷摺動時における中間層とDLC層との界面における剥離を抑制し、DLC膜被覆部材の耐焼き付き性を向上させることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

30

【0008】

上記課題を解決する本発明は、アンバランスドマグネトロンスパッタ法を用いた、基材とDLC層との間に形成される中間層の成膜方法であって、前記基材の表面にTi層を形成するTi層成膜工程と、前記Ti層の表面にTiC層を形成するTiC層成膜工程とを備え、前記TiC層成膜工程では、前記基材が搬入されたチャンバー内にアルゴンガスおよびアセチレンガスを供給し、前記アルゴンガスおよび前記アセチレンガスの流量比を93.5:6.5~83:17の範囲内に設定して前記TiC層を形成することを特徴としている。

【発明の効果】

【0009】

40

本発明によれば、高負荷摺動時における中間層とDLC層との界面における剥離を抑制し、DLC膜被覆部材の耐焼き付き性を向上させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の一実施形態に係るDLC膜被覆部材の膜構造の概略を示す図である。

【図2】本発明の別の実施形態に係るDLC膜被覆部材の膜構造の概略を示す図である。

【図3】TiC層成膜工程のアセチレン流量比と、その流量比で形成されたTiC層のラマンスペクトルの関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

50

以下、本発明の一実施形態について、図面を参照しながら説明する。なお、本明細書および図面において、実質的に同一の機能構成を有する要素においては、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

#### 【0012】

図1に示すように本実施形態に係るDLC膜被覆部材1は、基材2の表面にDLC膜3が形成されている。DLC膜3は、基材の表面に形成される中間層4と、その中間層4の表面に形成されるDLC層5で構成されている。本実施形態における中間層4は、基材2の表面に形成されるTi層4aと、そのTi層4aの表面に形成されるTiC層4bで構成されている。

#### 【0013】

そして、本実施形態においてはTi層4aおよびTiC層4bを含む中間層全体の炭素含有量が53at%以上、77at%以下となっている。中間層4がこのような炭素含有量となっていることで高負荷摺動時におけるDLC膜被覆部材1の耐焼き付き性を向上させることが可能となる。一方、中間層4の炭素含有量が53at%未満であると、TiC層4bの層中に、後述する分光分析によるラマンスペクトルのピークが見られないため、DLCのような構造の炭素を持たないと考えられる。そのために、TiC層4bとDLC層5の構造違いにより密着性が低下すると考えられる。また、中間層4の炭素含有量が77at%を超えると、TiC層4bの層構造が粒状になり、TiC層の強度が低くなったり、Ti層とTiC層の高負荷摺動時における密着性が低くなることで耐焼き付き性が低下する。中間層4の更に好ましい炭素含有量の下限は55at%である。また、中間層4の更に好ましい炭素含有量の上限は75at%である。

#### 【0014】

なお、TiC層4bは、チタンおよび炭素を含有する層であるが、残部としてチタンや炭素以外の元素が不可避免的に含まれることもある。ただし、高負荷摺動時における耐焼き付き性の観点においては不可避免的に混入する元素の影響は無視することができる。また、Ti層4aにも極微量の炭素等が不可避免的に含まれることもあるが、この不可避免的に混入する元素についても高負荷摺動時における耐焼き付き性の観点においては無視しても良い。

#### 【0015】

次に、基材2とDLC層5との間に形成される中間層4の成膜方法およびDLC膜被覆部材1の製造方法について説明する。

#### 【0016】

本実施形態では、スパッタ法的一种であるアンバランスマグネトロンスパッタ（いわゆるUBMスパッタ）法を用いて中間層4を形成する。なお、中間層4およびDLC層5を成膜する装置としては、中間層4とDLC層5の成膜処理を同一チャンバー内で実施することが可能なUBMスパッタ装置を用いる。当該UBMスパッタ装置は周知のものであるため、本明細書においては装置構造等の説明は省略する。また、DLC層5の成膜方法は特に限定されないが、本実施形態ではプラズマCVD法を用いる。

#### 【0017】

##### （成膜前処理）

まず、UBMスパッタ装置のチャンバー内にSCM415、SUS310、SKD11等の鉄系材料から成る基材2を搬入する。続いて、チャンバー内を真空引きし、例えば $2.6 \times 10^{-3}$  Pa程度まで減圧する。その後、ヒーターの温度を700℃に設定し、基材2を180℃程度まで加熱し、アルゴン（Ar）ガスを導入する。そして、タングステンフィラメントにより基材2を加熱すると共に、バイアス用パルス電源の出力を調節し、基材2に-300V以上、-400V以下のバイアス電圧を印加する。これにより、基材2のアルゴンボンバードメント処理が施され、基材表面のクリーニングが行われる。

#### 【0018】

##### （Ti層成膜工程）

次に、チャンバー内に供給するアルゴンガスの流量を調節し、チャンバー内の圧力（以

10

20

30

40

50

下、“成膜圧力”という)を例えば0.1Pa以上、1.0Pa以下の範囲内に調節する。また、バイアス用パルス電源の出力を調節し、基材2に-100V以上、-500V以下のバイアス電圧を印加する。これによってプラズマ化したアルゴンガスがチャンバー内に配置されたTiターゲットに衝突し、Tiターゲット表面から弾き出されたTiが基材2に向かう。これにより基材表面にTi層4aが形成される。このような成膜処理を所定の時間行い、Ti層成膜工程は終了となる。なお、本実施形態ではTi層成膜工程の成膜圧力およびバイアス電圧は、成膜処理中、一定となっている。

#### 【0019】

Ti層4aの膜厚は、0.1μm以上、0.3μm以下であることが好ましい。Ti層4aの膜厚が0.1μm未満であると、軟らかいTi層4aが薄くなりすぎることによってDLC膜3が基材の変形に追従し難くなり、基材2とDLC膜3の密着性が低下するおそれがある。一方、Ti層4aの膜厚が0.3μmを超えると、中間層全体に占める軟らかいTi層4aの割合が大きくなり、Ti層内の破壊が生じて耐焼き付き性が低下するおそれがある。Ti層4aの更に好ましい膜厚の上限は0.2μmである。

#### 【0020】

(TiC層成膜工程)

Ti層成膜工程の終了後、中間層の炭素含有量が53at%以上、77at%以下となるようにTiC層4bを成膜する。まず、アルゴンガスが供給されているチャンバー内に更にアセチレン( $C_2H_2$ )ガスを供給する。このとき、アルゴンガスとアセチレンガスの流量比が93.5:6.5~83:17の範囲内となるように各ガスの供給量を調節する。アセチレンガスの流量比が6.5よりも小さくなると、中間層4の炭素含有量が少なくなり、密着性が低下する。一方、アセチレンガスの流量比が17よりも大きくなると、炭素含有量が多くなりすぎることによってTiC層4bが粒状に成長してしまう。これにより、耐焼き付き性が低下する。

#### 【0021】

上記のアセチレンガスの流量比の下限は9であることがより好ましい。これにより、基材2とDLC膜3との密着性を向上させることができる。また、上記のアセチレンガスの流量比の上限は12.5とすることがより好ましい。これにより、基材2とDLC膜3との密着性を向上させることができる。

#### 【0022】

TiC層成膜工程の成膜圧力は、例えば0.1Pa以上、1.0Pa以下の範囲内となるように各ガスの供給量を設定する。TiC層成膜工程の成膜圧力を0.1Paより小さくすることはガス流量比の制御を困難にすると共に、成膜レートが遅くなり生産性が低下してしまうおそれがある。一方、TiC層成膜工程の成膜圧力が1.0Paより大きい場合には、平均自由行程が短くなりTi粒子のエネルギーが低下する。このため、TiC層4bがうまく結晶化せず、密着性や耐焼き付き性が低下するおそれがある。なお、TiC層成膜工程の好ましい成膜圧力の下限は0.2Paである。また、TiC層成膜工程の好ましい成膜圧力の上限は0.5Paである。

#### 【0023】

TiC層成膜工程のバイアス電圧は、例えば-50V以上、-500V以下に設定する。TiC層成膜工程のバイアス電圧が-50Vより小さいと、イオンを引っ張る力が弱くなり、TiC層4bがうまく結晶化しないため、密着性や耐焼き付き性が低下するおそれがある。一方、TiC層成膜工程のバイアス電圧が-500Vより大きいと、成膜中にアーク放電が発生してしまい、安定した放電ができなくなるおそれがある。本実施形態ではTiC層成膜工程の成膜圧力およびバイアス電圧は、成膜処理中、一定となっている。なお、本明細書においてはバイアス電圧を比較する際の大小の表現として、絶対値が小さい方のバイアス電圧を“バイアス電圧が小さい”と表現する。

#### 【0024】

TiC層成膜工程におけるバイアス電圧の下限は、-100Vとすることがより好ましい。また、TiC層成膜工程におけるバイアス電圧の上限は、-200Vとすることがよ

10

20

30

40

50

り好ましい。また、TiC層成膜工程におけるバイアス電圧は、Ti層成膜工程におけるバイアス電圧よりも小さくすることが好ましい。

【0025】

上記の条件で成膜処理を行うことでTi層4aの表面にTiC層4bが形成される。このような成膜処理を所定の時間行い、TiC層成膜工程は終了となる。なお、TiC層4bの膜厚は0.2  $\mu\text{m}$ 以上、0.4  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。中間層4の膜厚は厚すぎると好ましくないことから、中間層全体の膜厚はある程度制限されることになる。このため、TiC層4bの膜厚が0.2  $\mu\text{m}$ 未満であると、相対的に軟らかいTi層4aの割合が大きくなり、Ti層内の破壊が生じて耐焼き付き性が低下するおそれがある。一方、TiC層4bの膜厚が0.4  $\mu\text{m}$ を超えると、相対的にTi層4aが薄くなってDLC膜3が基材の変形に追従し難くなることから、基材2とDLC膜3の密着性が低下するおそれがある。TiC層4bの更に好ましい膜厚の下限は0.3  $\mu\text{m}$ である。

10

【0026】

以上の通り、上記のTi層成膜工程およびTiC層成膜工程を経て、基材2の表面にTi層4aおよびTiC層4bから成る中間層4が形成される。続いて、この中間層4の表面にDLC層5を成膜する。

【0027】

(DLC層成膜工程)

チャンバー内に供給されているアルゴンガスの供給を停止し、チャンバー内にアセチレンガスのみが供給される状態にする。アセチレンガスは成膜圧力が例えば0.1 Pa以上、1 Pa以下の範囲内となるように調節される。その他、電源の出力等を適宜設定し、従来実施されているプラズマCVD法により中間層4の表面にDLC層5を形成する。これにより、基材2の表面にDLC膜3が形成されることになり本実施形態に係るDLC膜被覆部材1が得られる。

20

【0028】

このようにして得られたDLC膜被覆部材1は、中間層4の炭素含有量が53 at %以上、77 at %以下となっていることにより、高負荷摺動時における耐焼き付き性が向上したものとなっている。

【0029】

なお、DLC層5の膜厚は0.5  $\mu\text{m}$ 以上、2.5  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。DLC層5の膜厚が0.5  $\mu\text{m}$ 未満であると、DLC層5の摩耗による消滅が早くなり、耐焼き付き性が低下するおそれがある。一方、DLC層5の膜厚が2.5  $\mu\text{m}$ を超えると、DLC層5の膜応力が大きくなり、密着性が低下するおそれがある。DLC層5の更に好ましい膜厚の下限は1  $\mu\text{m}$ である。またDLC層5の更に好ましい膜厚の上限は1.5  $\mu\text{m}$ である。

30

【0030】

また、ナノインデンテーション法により測定されるDLC膜3のインデンテーション硬度 $H_{IT}$ は10 GPa以上、25 GPa以下であることが好ましい。DLC膜3のインデンテーション硬度 $H_{IT}$ が10 GPa未満であると、DLC層5が摩耗しやすくなり、耐焼き付き性が低下するおそれがある。一方、DLC膜3のインデンテーション硬度 $H_{IT}$ が25 GPaを超えると、DLC層5の膜応力が大きくなり、密着性が低下するおそれがある。DLC膜3の更に好ましいインデンテーション硬度 $H_{IT}$ の下限は20 GPaである。

40

【0031】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到しうることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【0032】

例えば図2に示すように、中間層4を構成するTi層4aとTiC層4bとの間に連続

50

的に組成が変化するTiC傾斜層4cを形成しても良い。TiC傾斜層4cは、Ti層4aとの界面からTiC層4bとの界面に向けてチタンの量が炭素の量に対して徐々に減少している層である。即ち、Ti層4aの近傍ではチタンの量が炭素の量よりも相対的に多くなっており、TiC層4bの近傍においてはチタンの量が炭素の量よりも相対的に少なくなっている。このようなTiC傾斜層4cを形成することにより、基材2とDLC膜3の密着性を向上させることが可能となる。TiC傾斜層4cを形成するためには、Ti層成膜工程とTiC層成膜工程との間にTiC傾斜層成膜工程を設け、例えばアルゴンガスとアセチレンガスの流量比や成膜圧力、バイアス電圧等の少なくともいずれかを成膜処理中に連続的に変化させれば良い。

#### 【実施例】

10

#### 【0033】

準備した試験片に異なる処理条件で中間層およびDLC層を成膜し、各試験片の特性について評価した。なお、本実施例では、試験片としてSCM415を用い、UBMスパッタ装置として株式会社神戸製鋼所製UBMS707を用いた。

#### 【0034】

(成膜前処理)

まず、試験片に浸炭焼入れ処理を施し、200℃で1時間焼き戻し処理を施した。その後、表面の最大高さ粗さRzが0.4μm以下になるまで試験片を研磨し、日本アルコール販売株式会社製ソルミックAP-1に試験片を浸し、3分間超音波洗浄を実施した。超音波洗浄終了後、試験片に対して窒素ブローを行い、試験片を乾燥し、その試験片をUBMスパッタ装置のチャンバー内に搬入した。その後、チャンバーの真空排気を行い、チャンバー内を $2.6 \times 10^{-3}$  Paに減圧した。

20

#### 【0035】

続いて、所定の条件で基材の加熱処理とアルゴンボンバードメント処理を実施した。具体的には、まずヒーターの設定温度を700℃に設定し、30分間基材を加熱する(工程(a))。その後、ヒーターを停止し、5分間放置する(工程(b))。その後、アルゴンガスの流量を960ml/minに設定し、タングステンフィラメントに10Aの電流を流すと共に基材に-300Vのバイアス電圧を印加し、その状態を1分間保持する(工程(c))。次に、タングステンフィラメントへの電流および基材へのバイアス電圧の印加を停止して1分間放置する(工程(d))。その後、上記工程(c)を再び行う。このようにして工程(c)~工程(d)を5回繰り返し行う。5回目の工程(d)の終了後、タングステンフィラメントに10Aの電流を流すと共に基材に-400Vのバイアス電圧を印加し、その状態を1分間保持する(工程(e))。続いて、タングステンフィラメントへの電流および基材へのバイアス電圧の印加を停止して1分間放置する(工程(f))。その後、上記工程(e)を再び行う。このようにして工程(e)~工程(f)を10回繰り返し行い、基材の表面をクリーニングした。

30

#### 【0036】

続いて、下記表1に示す条件でTi層の成膜処理およびTiC層の成膜処理を実施した。

#### 【0037】

40

【表 1】

	Ti層成膜工程	TiC層成膜工程
処理時間 (分)	15	105
Ti スパッタ電力 (kW)	6	6
バイアス電圧 (V)	-200	-100
アルゴンガス (ml/min)	300	表2の条件
アセチレンガス (ml/min)	0	表2の条件
チャンバー内設定圧力 (Pa)	0.4	0.4
形成された膜の厚さ ( $\mu\text{m}$ )	0.1	0.45

10

## 【0038】

(Ti層成膜工程)

アルゴンボンバードメント処理の終了後、アルゴンガスの流量を調節してチャンバー内の圧力を 0.4 Pa とした。その後、基材に印加するバイアス電圧を -200 V に変更すると共にスパッタ用パルス電源の出力を 6 kW にした。これにより、アルゴンガスがプラズマ化し、Ti ターゲットのスパッタリングが開始される。その状態を 15 分間保持し、基材の表面に 0.1  $\mu\text{m}$  の Ti 層を形成した。

20

## 【0039】

(TiC層成膜工程)

続いて、チャンバー内にアセチレンガスを導入し、基材に印加するバイアス電圧を -100 V に変更した。このとき、チャンバー内の圧力が 0.4 Pa に保持されるようにアルゴンガスの流量も調節した。アセチレンガスの導入によって基材に炭素源が供給され、TiC 層の成膜が開始される。その状態を 105 分間保持し、Ti 層の表面に 0.45  $\mu\text{m}$  の TiC 層を形成した。本実施例では、TiC 層成膜工程の成膜ガスを構成するアルゴンガスとアセチレンガスの流量比を変えて各試験片に TiC 層を形成している。流量比の条件は下記表 2 の通りである。

## 【0040】

30

【表 2】

	アルゴンガス (ml/min)	アセチレンガス (ml/min)	流量比 Ar : C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
比較例 1	285	15	95 : 5
実施例 1	277.5	22.5	92.5 : 7.5
実施例 2	273	27	91 : 9
実施例 3	270	30	90 : 10
実施例 4	262.5	37.5	87.5 : 12.5
実施例 5	255	45	85 : 15
比較例 2	240	60	80 : 20

40

## 【0041】

(DLCL層成膜工程)

TiC 層の成膜終了後、アルゴンガスの供給を停止し、アセチレンガスの供給量を調節してチャンバー内の圧力を 1 Pa とした。このときのアセチレンの流量はおよそ 1000 ml/min である。そして、ヒーターの制御により試験片表面を 180 ° まで加熱し、パルス電源の放電電圧を -1.05 kV、Duty 比を 30 %、周波数を 25 kHz に設定して、75 分間プラズマ CVD 法による成膜処理を行った。これにより、TiC 層の表

50

面に  $1.5 \mu\text{m}$  の DLC 層を形成した。

【0042】

以上の工程を経て得られた各試験片に対してファレックス試験およびロックウェル圧痕試験を行い、各試験片の耐焼き付き性と DLC 膜の密着性を評価した。

【0043】

(ファレックス試験)

ヒーター加熱により油温が  $65 \pm 1$ 、試験片が  $60 \pm 1$  となった段階で試験を開始した。最初は試験片を回転させずに V ブロックで  $500 \text{ N}$  の荷重を試験片に加え、その状態を 1 分間保持する。その後、試験片を  $300 \text{ rpm}$  で回転させながら、試験片に加える荷重を 1 分ごとに  $500 \text{ N}$  ずつ大きくしていく。そして、摩擦係数が急激に増加して異音が発生したところで試験機を停止し、そのときの負荷荷重を焼き付き荷重として記録した。

【0044】

(ロックウェル圧痕試験)

ロックウェル C スケール圧子 (JIS Z 2245 に準拠した先端の曲率半径が  $0.2 \text{ mm}$ 、円錐角が  $120^\circ$  のダイヤモンド) を用いて、初試験力  $98.07 \text{ N}$ 、全試験力  $1471 \text{ N}$  で各試験片に圧痕を形成した。そして、その圧痕周辺部の DLC 膜の剥離の様子を金属顕微鏡で観察し、密着性を HF 値で評価した。

【0045】

ファレックス試験で測定された各試験片の焼き付き荷重およびロックウェル圧痕試験による各試験片の密着性評価の結果を下記表 3 に示す。なお、以降の説明におけるアセチレン流量比のパーセント表記は、アルゴンガスとアセチレンガスから成る成膜ガスの総流量を  $100\%$  としたときのその成膜ガスの総流量に対するアセチレンガスの流量の比率を示している。

【0046】

【表 3】

	TiC 層成膜工程の アセチレン流量比	焼き付き荷重 (N)	密着性評価 (HF 値)
比較例 1	5.0%	6250	4
実施例 1	7.5%	8500	3
実施例 2	9.0%	9750	2
実施例 3	10.0%	10000	2
実施例 4	12.5%	9500	2
実施例 5	15.0%	9750	3
比較例 2	20.0%	5500	1

【0047】

表 3 に示すように、TiC 層成膜工程のアセチレン流量比が  $7.5\%$  以上、 $15\%$  以下の場合の焼き付き荷重は、アセチレン流量比が  $5\%$  の場合や  $20\%$  の場合の焼き付き荷重よりも飛躍的に大きくなっている。表 3 に示す結果によれば、TiC 層成膜工程ではアセチレン流量比を  $6.5\%$  以上、 $17\%$  以下程度とすることにより、DLC 膜被覆部材の耐焼き付き性を向上させられることがわかる。また、表 3 に示す結果によれば、アセチレン流量比を  $9\%$  以上とした場合には、アセチレン流量比を  $7.5\%$  とした場合に比べて更に耐焼き付き性を向上させることができる。

【0048】

また、表 3 に示すように、TiC 層成膜工程のアセチレン流量比が  $7.5\%$  以上、 $15\%$  以下の場合には十分な密着性が得られる。即ち、TiC 層成膜工程のアセチレン流量比を  $6.5\%$  以上、 $17\%$  以下程度とすれば、十分な耐焼き付き性と密着性が得られること

がわかる。また、表 3 に示す結果によれば、アセチレン流量比が 9 % 以上、12.5 % 以下の場合には密着性が更に向上することがわかる。

#### 【 0 0 4 9 】

以上の結果に示されるように、TiC 層成膜工程のアセチレン流量比を制御することで、DL C 膜被覆部材の耐焼き付き性を向上させることが可能となる。次に、各試験片に特性の違いが生じる要因について調査した。

#### 【 0 0 5 0 】

10

( X R D 測定 )

株式会社リガク社製RiNT2000を用い、TiC 層を成膜した段階の試験片表面においてCu 管球を用いてXRD測定を実施した。XRD測定の実験条件は下記の通りとし、(111)面のTiCピーク(以下、TiC(111)ピークという)の半値全幅(FWHM)および強度を評価した。結果は下記表4の通りである。

X線出力：40kV、20mA  
 スキャンスピード：1.0sec  
 ステップ幅：0.05°  
 スキャン軸：2 /  
 スキャン範囲：20°～80°

20

#### 【 0 0 5 1 】

【表 4】

	TiC層成膜工程の アセチレン流量比	FWHM	TiC(111)ピーク強度
比較例 1	5.0%	1.57°	81cps
実施例 1	7.5%	1.22°	117cps
実施例 3	10.0%	0.69°	147cps
実施例 5	15.0%	1.70°	41cps
比較例 2	20.0%	1.30°	17cps

30

#### 【 0 0 5 2 】

表 4 に示すように、TiC(111)ピークはアセチレン流量比が10%のときに半値幅が最も狭く、またピーク強度が最も大きくなった。アセチレン流量比が15%を超えた場合にはTiC(111)ピークが急激にブロードになり、アセチレン流量比が20%の場合のTiC(111)ピーク強度は他の場合に比べて極めて小さくなった。このような結果となる理由は、アセチレン流量比が大きくなりすぎると、TiC層が柱状に成長せずに結晶性が悪くなるためであると考えられる。

#### 【 0 0 5 3 】

40

( ラマン分光分析 )

続いて、顕微ラマン分光分析装置を用い、TiC 層を成膜した段階の試験片に対してラマン分光分析を実施した。分析条件は下記の通りである。

露光時間：30sec  
 励起波長：532.22nm  
 グレーティング：6001/mm  
 スリット幅：50μm  
 アパーチャー：40μm  
 レーザー強度：3.8mW

#### 【 0 0 5 4 】

50

分光分析により得られたラマンスペクトルのDピークとGピークに対してピーク分離を行い、Dバンドのピーク強度 $I_D$ とGバンドのピーク強度 $I_G$ の強度比( $I_D/I_G$ 比)を求めた。その結果を下記表5に示す。

【0055】

【表5】

	TiC層成膜工程の アセチレン流量比	ID/IG 比
比較例 1	5.0%	ピークなし
実施例 1	7.5%	0.05
実施例 3	10.0%	4
実施例 5	15.0%	3.7
比較例 2	20.0%	3.3

10

【0056】

表5に示すようにラマンスペクトルの $I_D/I_G$ 比は、アセチレン流量比が15%のときに最大となった。一方、図3にも示すようにアセチレン流量比が5%のときにはラマンスペクトルのピークが見られなかった。表5に示す結果によれば、アセチレン流量比が小さい場合に耐焼き付き性や密着性が低くなる理由は、TiC層中に、DLCのような構造の炭素が少なく、TiC層とDLC層の構造の変化が大きいためと考えられる。

20

【0057】

(FE-SEM断面観察)

次に、FE-SEMを用いて、DLC膜が形成された各試験片の破断面を観察した。その結果、アセチレン流量比が7.5%や10%の場合にはTiC層が柱状に成長し、アセチレン流量比が20%のときには粒状に成長していることが確認された。

【0058】

(中間層の炭素濃度分析)

中間層の炭素含有量と耐焼き付き性との関係を調査するため、FE-EPM Aを用い、TiC層を成膜した段階の各試験片に対して元素分析を実施した。装置仕様は次の通りである。

30

EPM A：日本電子株式会社製JXA-8530F

X線分光器：波長分散型X線分光器(WDS)

分光結晶：TAP, PETH, LIFH,

LDE1H, LDE6H

【0059】

元素分析は、まず試験片をEPM Aの試料室に導入し、加速電圧を15kV、照射電流を $1.0 \times 10^{-7}$  Aとして電子ビームをTiC層を成膜した側の試験片表面に照射する。これによって試験片から発生する特性X線の波長や強度をX線分光器で測定する。そして、波長のピーク位置に基づいて測定範囲に含まれる元素を調べると共にピーク強度からZAF補正法を用いて成分組成を算出する。

40

【0060】

一方、本実施例ではTi層の膜厚が0.1 $\mu$ m、TiC層の膜厚が0.45 $\mu$ mであることから、EPM Aによる測定対象の範囲には基材が含まれてしまう。したがって、上記方法で測定された成分組成は基材の影響を受けた成分組成であり、中間層のみの成分組成ではない。このため、中間層の炭素含有量を算出するためには基材由来の炭素量を差し引く必要がある。

【0061】

そこで、EPM Aを用いて、前述のTiC層の元素分析と同様の方法で中間層成膜前の試験片の元素分析を実施した。中間層成膜前の試験片の成分組成は下記表6に示す通りである。

50

【 0 0 6 2 】

【表 6】

基材(SCM415)		
成分組成 [at%]	C	4.4
	O	2.1
	Si	0.6
	Cr	1.1
	Mn	1.0
	Fe	90.8

10

【 0 0 6 3 】

この表 6 に示される成分組成を基に算出した中間層の炭素含有量 [ a t % ] は下記表 7 の通りである。なお、表 7 中の“ 基材由来の C ”は、{ ( 表 6 の C [ a t % ] / 表 6 の F e [ a t % ] ) × 表 7 の E P M A 分析結果の F e [ a t % ] } で算出される。

【 0 0 6 4 】

【表 7】

		比較例 1	実施例 1	実施例 3	実施例 5	比較例 2
TiC層成膜工程の アセチレン流量比		5%	7.5%	10%	15%	20%
(EPMA分析結果) 成分組成 [at%]	C	46.0	52.0	57.7	63.0	71.9
	O	3.4	3.4	4.7	6.0	2.8
	Si	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
	Ar	0.6	0.6	0.4	0.3	0.4
	Ti	43.8	39.3	31.2	24.6	18.5
	Cr	0.2	0.0	0.3	0.2	0.2
	Fe	5.9	4.7	5.6	5.8	6.0
	Mn	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
基材由来のC[at%]		0.29	0.23	0.28	0.28	0.29
基材由来のCを除いた at%C/at%Ti		1.04	1.32	1.84	2.55	3.87
中間層 成分組成	at%C	51.0	56.9	64.8	71.8	79.5
	at%Ti	49.0	43.1	35.2	28.2	20.5

20

30

【 0 0 6 5 】

表 3 の結果および表 7 の結果に鑑みれば、十分な耐焼き付き性と密着性を得るためには中間層の炭素含有量が 5 3 a t % 以上、7 7 a t % 以下であれば良いことがわかる。

【 0 0 6 6 】

(メタンガスを使用した場合の炭素含有量)

T i C 層成膜工程で使用する成膜ガスをアセチレンガスからメタンガスに代えて T i C 層の成膜処理を実施し、このときの中間層の成分組成を分析した。また、メタンガスを用いて形成した T i C 層の表面に D L C 層を形成し、D L C 膜被覆部材のインデンテーション硬度  $H_{IT}$  を測定した。それらの結果を下記表 8 に示す。なお、T i C 層成膜工程における成膜ガス以外の処理条件は、実施例 3 の条件と同一である。

40

【 0 0 6 7 】

【表 8】

	実施例 3	比較例 3
TiC層成膜ガス	アセチレン	メタン
TiC層成膜工程の 成膜ガス流量比	10%	10%
at%C	64.8	35.6
at%Ti	35.2	64.4
硬度 $H_{IT}$ [GPa]	15.1	15.9

10

## 【0068】

表 8 に示すように、メタンガスで TiC 層を成膜した場合の DLC 膜被覆部材のインデントーション硬度  $H_{IT}$  は、アセチレンガスで TiC 層を成膜した場合の硬度と同等であった。このため、DLC 膜被覆部材としての硬度はメタンガスを使用した場合でも十分確保することができる。一方、メタンガスを使用して TiC 層を成膜した場合には中間層の炭素含有量が 35 % 程度となった。中間層がこのような低い炭素含有量であると、表 3 および表 7 の結果からわかるように耐焼き付き性が低下する。したがって、TiC 層成膜工程の成膜ガスはアセチレンガスを用いることが好ましい。

## 【産業上の利用可能性】

20

## 【0069】

本発明は、DLC 膜被覆部材の製造に適用することができる。

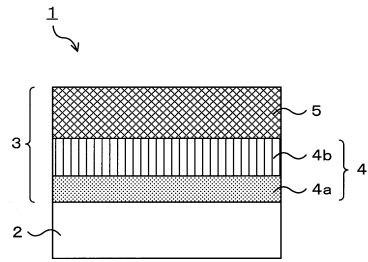
## 【符号の説明】

## 【0070】

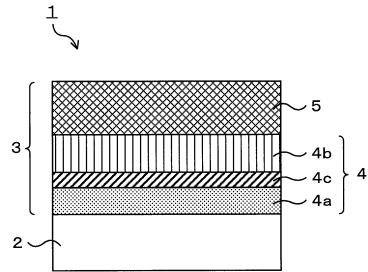
- 1 DLC 膜被覆部材
- 2 基材
- 3 DLC 膜
- 4 中間層
- 4 a Ti 層
- 4 b TiC 層
- 4 c TiC 傾斜層
- 5 DLC 層

30

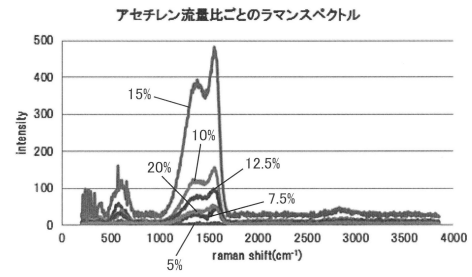
【図 1】



【図 2】



【図 3】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<b>C 0 1 B 32/90 (2017.01)</b>		C 0 1 B 32/05	
<b>C 0 1 B 32/921 (2017.01)</b>		C 0 1 B 32/15	
<b>B 3 2 B 9/00 (2006.01)</b>		C 0 1 B 32/90	
<b>B 2 3 B 27/14 (2006.01)</b>		C 0 1 B 32/921	
<b>B 2 3 B 27/20 (2006.01)</b>		B 3 2 B 9/00	A
		B 2 3 B 27/14	A
		B 2 3 B 27/20	

- (72)発明者 榊原 渉  
東京都千代田区外神田4丁目14番1号 DOWAサーモテック株式会社内
- (72)発明者 野上 惣一郎  
東京都千代田区外神田4丁目14番1号 DOWAサーモテック株式会社内
- (72)発明者 羽深 智  
東京都千代田区外神田4丁目14番1号 DOWAサーモテック株式会社内

審査官 谷本 怜美

- (56)参考文献 特開2004-137541(JP,A)  
特開2015-178670(JP,A)  
米国特許出願公開第2013/0309486(US,A1)  
国際公開第2015/068776(WO,A1)  
A.A. Voevodin et al., Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti-C thin films, Thin Solid Films, 1997年 4月 20日, vol. 298, pp. 107-115  
Jyh Gwo et al., Enhancement of Ti-containing hydrogenated carbon (Ti-C:H) films by high-power plasma-sputtering, Applied Surface Science, 2011年12月16日, vol. 258, pp. 3433-3437  
Tomas Vitu et al., Structure and tribology of biocompatible Ti-C:H coatings, Surface & Coatings Technology, 2008年 6月 9日, vol. 202, pp. 5790-5793  
J.-E. SUNDGREN et al., MECHANISMS OF REACTIVE SPUTTERING OF TITANIUM NITRIDE AND TITANIUM CARBIDE II: MORPHOLOGY AND STRUCTURE, Thin Solid Films, 1983年 7月29日, vol. 105, pp. 367-384

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8  
C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6  
C 0 1 B 3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1  
B 3 2 B 9 / 0 0  
B 2 3 B 2 7 / 0 0 - 2 7 / 2 4  
J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )  
S c i e n c e D i r e c t