

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4771202号  
(P4771202)

(45) 発行日 平成23年9月14日 (2011.9.14)

(24) 登録日 平成23年7月1日 (2011.7.1)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 14/06 (2006.01)

C 2 3 C 14/06

D

C 2 3 C 14/06

L

C 2 3 C 14/06

P

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2005-116098 (P2005-116098)  
 (22) 出願日 平成17年4月13日 (2005.4.13)  
 (65) 公開番号 特開2006-291324 (P2006-291324A)  
 (43) 公開日 平成18年10月26日 (2006.10.26)  
 審査請求日 平成20年3月11日 (2008.3.11)

(73) 特許権者 000005083  
 日立金属株式会社  
 東京都港区芝浦一丁目2番1号  
 (72) 発明者 井上 健  
 島根県安来市安来町2107番地2 日立  
 金属株式会社 安来工場内  
 (72) 発明者 井上 謙一  
 島根県安来市安来町2107番地2 日立  
 金属株式会社 安来工場内

審査官 村上 騎見高

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 密着性と摺動特性に優れた複合皮膜およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Ti, V, Zr, Cr, Nb, Si, Al, Bのいずれか1種以上の元素からなる窒化物および/または炭窒化物を主体とする硬質皮膜上に、金属元素と二硫化モリブデンからなる潤滑皮膜が存在してなる複合皮膜であって、該潤滑皮膜は、該硬質皮膜側から表面に向かって、金属元素の割合は減少すると同時に、二硫化モリブデンの割合は増加する組成の傾斜を有し、かつ該潤滑皮膜の酸素濃度の最大値は25原子%以下であることを特徴とする密着性と摺動特性に優れた複合皮膜。

【請求項2】

前記潤滑皮膜を形成するうちの金属元素は、Tiであることを特徴とする請求項1に記載の密着性と摺動特性に優れた複合皮膜。

【請求項3】

前記複合皮膜の最表面には、厚さ0.01μm以上の二硫化モリブデン層が形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の密着性と摺動特性に優れた複合皮膜。

【請求項4】

請求項1ないし3のいずれかに記載の複合皮膜を製造するための方法であって、該複合皮膜を構成するうちの、前記硬質皮膜の形成にはイオンプレーティング源を用い、前記潤滑皮膜の形成には被覆源を用い、かつ、少なくともそれに含まれる二硫化モリブデンはスパッタ源を用いて付与するものであり、該イオンプレーティング源と該被覆源は一つのチャンバ内に設置されているものであって、該チャンバ内に保持した該複合皮膜が形成される被

10

20

処理物に該硬質皮膜を 380 以上において形成し、続いて該被処理物を該チャンバ内に保持したままの状態を連続して該潤滑皮膜を形成することを特徴とする密着性と摺動特性に優れた複合皮膜の製造方法。

【請求項 5】

前記イオンブレーティング源がアーク放電式であることを特徴とする請求項 4 に記載の密着性と摺動特性に優れた複合皮膜の製造方法。

【請求項 6】

前記潤滑皮膜は、被処理物が 380 以下の状態において形成されることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の密着性と摺動特性に優れた複合皮膜の製造方法。

【請求項 7】

二硫化モリブデンを付与するスパッタ源には、直流パルス電圧を印加することを特徴とする請求項 4 ないし 6 のいずれかに記載の密着性と摺動特性に優れた複合皮膜の製造方法。

【請求項 8】

二硫化モリブデンを付与するスパッタ源は、非平衡マグネトロンスパッタ源であることを特徴とする請求項 4 ないし 7 のいずれかに記載の密着性と摺動特性に優れた複合皮膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば温冷間環境下で使用される、金型といった工具等の部材表面に適用が可能な、密着性と摺動特性に優れた複合皮膜と、該複合皮膜の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

固体潤滑物質は、潤滑油が使用しにくい高温、極低温、超高圧、真空といった環境を主な対象として開発が進められてきた。こうした固体潤滑物質の中には、物理蒸着法（PVD）や化学蒸着法（CVD）といった手法により、被処理物上にコーティング皮膜とされることで、形状の複雑な部材に適用することが可能になるものがあり、既に二硫化モリブデンやダイヤモンドライクカーボン（DLC）などが実用化にいたっている。

【0003】

中でも二硫化モリブデンは潤滑性に優れ、数百 までならば大気中でも低摩擦係数を維持できることから、耐焼付き性改善のために多くの摺動部材で適用が進められている。特に、耐摩耗性に優れる窒化物や炭窒化物といった硬質皮膜上に成膜されることで、耐摩耗性と耐焼付き性を兼ね備えた、摺動特性に優れた複合皮膜とすることができる。また、二硫化モリブデンに金属元素を添加することによって皮膜の密着性と耐候性を改善する手法が提案されている（特許文献 1）。

【特許文献 1】特開 2000 - 001768 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、二硫化モリブデンは非常に軟らかい物質であり、皮膜とした場合には被処理物との密着性は必ずしも十分ではないといった欠点を有する。このため、二硫化モリブデン皮膜をそのまま摺動部材に適用した場合、使用初期段階で容易に剥離してしまい、十分な性能が発揮されないまま滅失してしまうということが大きな問題であった。更に、二硫化モリブデンは吸湿性が高く、これによって潤滑性能が劣化してしまうという欠点もあった。

【0005】

これらの問題点に関しては、上記の特許文献 1 の手法がある。つまり、二硫化モリブデンは金属元素が添加されると硬化するため、皮膜とされた場合には、確かに部材との密着性は向上する。しかしその密着力は、摺動の激しい部材に適用できるほどには強固でない

10

20

30

40

50

上、金属元素の割合が多すぎると、二硫化モリブデン本来の特徴である優れた潤滑性が劣化してしまうことになる。また、二硫化モリブデンの優れた潤滑性は、雰囲気中の水分だけに影響されるものではなく、特許文献1に述べられている対策だけでは、二硫化モリブデンの特性を利用するのに十分とは言えない。

#### 【0006】

本発明は、従来の二硫化モリブデンによる潤滑皮膜を改良することにより、更に密着性と摺動特性に優れた複合皮膜と、その製造方法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

本発明者らは、二硫化モリブデン皮膜に関して詳細な実験と検討を重ねた結果、硫化物である二硫化モリブデンは、例えばその下地に硬質皮膜となる窒化物や炭窒化物などの化合物を形成しておく、それらとは物質的特徴（構成元素や原子間の結合状態、結晶構造など）が大きく異なるために、十分な密着性が得られていないことに気付くに至った。このような観点から更に検討を進めた結果、二硫化モリブデン皮膜の密着性を高めるためには、皮膜内の金属元素の割合を高めることが良く、更に皮膜内で金属元素の割合を傾斜的に変化させることによって、同一皮膜において密着性と摺動性の両方を満たすことも可能であることを明らかにした。

#### 【0008】

更には、皮膜の摺動特性に影響を及ぼす要因に関しては、従来からよく指摘されてきた湿度の問題だけではなく、皮膜内の不純物酸素も大きく影響していることを明らかにし、問題解決のための最適な製造方法をも考案するに至った。

#### 【0009】

すなわち、本発明は、Ti, V, Zr, Cr, Nb, Si, Al, Bのいずれか1種以上の元素からなる窒化物および/または炭窒化物を主体とする硬質皮膜上に、金属元素と二硫化モリブデンからなる潤滑皮膜が存在してなる複合皮膜であって、該潤滑皮膜は、該硬質皮膜側から表面に向かって、金属元素の割合は減少すると同時に、二硫化モリブデンの割合は増加する組成の傾斜を有し、かつ該潤滑皮膜の酸素濃度の最大値は25原子%以下であることを特徴とする密着性と摺動特性に優れた複合皮膜である。このとき、潤滑皮膜を構成する金属元素としては、Tiであることが良い。更に、複合皮膜の最表面には、厚さ0.01μm以上の二硫化モリブデン層が形成されていても良い。

#### 【0010】

更に本発明は、前記複合皮膜を構成するうちの、硬質皮膜の形成にはイオンプレーティング源を用い、潤滑皮膜の形成には被覆源を用い、かつ、少なくともそれに含まれる二硫化モリブデンはスパッタ源を用いて付与するものであり、前記イオンプレーティング源と被覆源は一つのチャンバ内に設置されているものであって、チャンバ内に保持した複合皮膜が形成される被処理物に、硬質皮膜を380℃以上にて形成した後は、この被処理物をチャンバ内に保持したままの状態連続して潤滑皮膜を形成することを特徴とする密着性と摺動特性に優れた複合皮膜の製造方法である。潤滑皮膜を形成する際の被処理物温度は380℃以下であることが望ましい。イオンプレーティング源としてはアーク放電式であることが良い。また、二硫化モリブデンを付与するスパッタ源には、直流パルス電圧を印加し、あるいは更に、非平衡マグネトロンスパッタ源であることが望ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0011】

本発明によれば、従来の二硫化モリブデンの潤滑作用を持ち合わせて、更に密着性と摺動特性に優れた複合皮膜およびその製造方法を提供することが可能となる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0012】

本発明の特徴の一つは、従来の硫化物を適用してきた潤滑皮膜において、不足する密着性の要因を明らかにしたところにある。具体的には、炭窒化物などの硬質皮膜を下地として形成した時には、その上に形成した二硫化モリブデン皮膜の密着性不足を、両皮膜にわ

10

20

30

40

50

たった層構造を見直し、制御することで解消したことである。

【0013】

そして、本発明のもう一つの特徴は、やはり従来の硫化物を適用してきた潤滑皮膜において課題であった、摺動特性の劣化要因を明らかにしたところにある。具体的には、上記の層構造の制御に加えて、更に形成した二硫化モリブデン皮膜（潤滑皮膜）の含有成分を見直すことで、摺動特性（耐焼付き性）の不足をも解消したことである。

【0014】

本発明は、摺動特性に優れた複合皮膜であって、この特性は、耐摩耗性を有する硬質皮膜上に、更に耐焼付き性に優れた、低摩擦係数を示す物質が、密着性良くコーティングされることによって実現されるものである。このとき、下地となる硬質皮膜としては、耐摩耗性を担うべく、ビッカース硬さで1000HV以上という高硬度物質である窒化物および/または炭窒化物が主体であることが重要である。このような物質には、工業的に広く利用されている代表的なものとして、Ti, V, Zr, Cr, Nb, Si, Al, Bのいずれか1種以上の元素からなる窒化物や炭窒化物が挙げられる。

【0015】

ここで、上記でいう主体とは、窒化物や炭窒化物以外には、他の化合物は硬質皮膜中に過剰に存在しないということである。例えば酸化物などの化合物が過剰に存在することによって、本発明の硬質皮膜特性としての重要な耐摩耗性が劣化することから、他の化合物は含有するとしても、その影響を受けない程度の量を指す。その程度とは、例えばX線回折などにおいて、主体とする窒化物や炭窒化物以外には、他の化合物ピークが確認されなければよい。なお、上記過剰量の化合物を形成しない範囲であれば、Tiを始めとする上記以外の元素が硬質皮膜内に含有されたとしても差し支えない。そのような元素としては、例えば、O, Hf, Ta, Yなどが挙げられる。

【0016】

次に、硬質皮膜上に形成される潤滑皮膜については、低摩擦特性と熱的安定性の観点から、二硫化モリブデンが最も適している。ただし、二硫化モリブデンは前述のごとく軟物質であり、皮膜とした場合には密着性が劣るという問題がある。したがって、二硫化モリブデンの密着性を改善するには、二硫化モリブデンの硬度を高めることが効果的であり、その一つの方法として、二硫化モリブデンに金属元素を含有させることが挙げられる。

【0017】

しかしながら、二硫化モリブデンに金属元素を含有させると、皮膜の摩擦特性は、純粋な二硫化モリブデンの場合よりも劣化することになる。そこで、高い密着性を示しながら優れた摩擦特性をも維持する方法として、潤滑皮膜の組成が、硬質皮膜側から表面に向かって、金属元素の割合は減少すると同時に、二硫化モリブデンの割合は増加する、傾斜組成を示す皮膜とすることが有効である。ここで言う傾斜組成とは、「膜厚方向における化学組成の連続的（あるいは後述の段階的）増加もしくは減少」と定義される。このような組成の傾斜構造は、例えばグロー放電発光分光分析（GDS）によって検証することが可能である。GDSは精度が高い上、分析速度が速いため、厚さ数μm程度の皮膜分析に適した手法である。分析結果の一例を図1に示す。

【0018】

ここで、上記の潤滑皮膜の傾斜組成について説明する前に、本発明の複合皮膜の全体について説明しておく。GDSにおいては、分析対象領域が数mm<sup>2</sup>程度と、本発明の膜厚に対して広いため、図1のように、皮膜境界が明瞭に現れない。しかし、その境界としては、「潤滑皮膜を構成する金属（図1の場合はTi）の量がピークを示す膜厚部位」を硬質皮膜と潤滑皮膜の境界（A点）と定義しても差し支えはなく、その時の、本発明の作用効果は十分に達成されており、再現もできるものである。

【0019】

そして、上記の定義に従えば、A点よりも右側の領域が硬質皮膜となり、その領域の表面側には、結果として、0原子%より増加する金属（図1の場合はTi）が認められることになるが、これは本発明の本質に関わるものではない。硬質皮膜の構成については、上

10

20

30

40

50

記金属のプロファイルがない部位で評価すれば良く、図1の場合の硬質皮膜はCrNからなるものである。

【0020】

また、後述する、最表層に形成された二硫化モリブデン単層については、それを図1で説明すると、潤滑皮膜との境界は「潤滑皮膜を構成する金属元素のプロファイルが認められなくなった膜厚部位」と定義して差し支えない(B点)。

【0021】

以下、潤滑皮膜について説明する。図1によると、潤滑皮膜の出発点とするA点から表面に向かうにつれて、含有金属であるTi濃度が連続的に減少し、二硫化モリブデンを形成するS濃度が連続的に増加している様子が見られ、本発明の傾斜組成を満たすものである。そして、本発明の傾斜組成に好ましくは、図1のうちの、明確な濃度プロファイルが得られやすい金属濃度曲線によって、定量的に定義することができる。すなわち、横軸に表面からの距離(単位 $\mu\text{m}$ )、縦軸に含有量(単位原子%)をとったときの、潤滑皮膜領域(A~B点間)における金属濃度曲線のいかなる箇所においても、距離 $0.2\mu\text{m}$ 離れた二点でとった傾きが常に20以上で、かつ、同様に、距離 $0.05\mu\text{m}$ 離れた二点でとった傾きが常に350以下である状態が好ましい。そして、図1では、潤滑皮膜中のTiの減少プロファイルが、これらの定義値を満たしていることがわかる。

【0022】

本発明の複合皮膜に更に不可欠な特徴として、潤滑皮膜内の酸素濃度の規定がある。これは、二硫化モリブデンの摩擦特性が、含有する水分のみならず、含有する酸素濃度にも大きく依存し、その量が多くなると、本来の優れた耐焼付き性が十分に発揮されないことから定めたものである。本発明皮膜が十分な摺動特性を発現するためには、潤滑皮膜に対して膜厚方向に検出される酸素濃度が、最大でも25原子%以下であることが必要である。望ましくは20原子%以下であり、更には18原子%以下である。酸素濃度が25原子%を超える場合には、潤滑皮膜が脆くなって容易に剥離が起こってしまうことになる。そしてこの酸素濃度は、GDSによって測定し、定量することが可能である。図1において、酸素濃度の最大値は18原子%(C点)である。

【0023】

本発明においては、潤滑皮膜内の金属元素濃度については特に規定を設けてはいない。しかし、硬質皮膜直上においては、金属元素濃度が高いほど皮膜密着性が良いことから、硬質皮膜と潤滑皮膜の境界部での金属元素濃度は、最低で60原子%以上であることが望ましい。更に望ましくは、70原子%以上である(実質100原子%を含む)。図1の場合、80原子%のTi量が読み取れる(A点)。一方、潤滑皮膜の表面においては、金属元素濃度が低いほど二硫化モリブデンの優れた潤滑特性が発現されやすいことから、表面での金属元素濃度は、10原子%以下であることが望ましい。更に望ましくは、5原子%以下である。なお、更にその上に、後述の二硫化モリブデンの単層を形成する図1の複合皮膜においては、金属元素であるTiは確認されない。

【0024】

また、本発明においては、二硫化モリブデンとともに潤滑皮膜を形成する金属元素種として、Tiを例に説明してきたが、下地の硬質皮膜との密着性を確保できる効果においては、その元素種を特に規定するものではない。しかし、Ti, V, Zr, Crのうちから1種または2種以上を選定した場合が、良好な皮膜密着性と十分な摺動特性が得られることを確認している。中でもTiは、最も安定した密着性と摺動特性が得られることが確認されている。

【0025】

二硫化モリブデンとともに潤滑皮膜を構成する、上記の金属元素は、皮膜密着性を向上させる目的で添加されるものであって、本来の潤滑特性の観点からすれば、存在していないことが好ましい。純粋な二硫化モリブデン層は、摺動によって摩滅しやすいものの、摺動初期段階においては、部材同士をなじませるという効果を示す。この目的のためには、最表面に二硫化モリブデン層が、好ましくは厚さ $0.01\mu\text{m}$ 以上の二硫化モリブデン層

10

20

30

40

50

が存在すると良い。膜厚の上限値は特に規定するものではないが、必要以上に厚く形成させると皮膜密着性が劣化する恐れがあることから、その上限値としては0.2 μm程度であることが良い。

【0026】

次に本発明は、前記複合皮膜の製造に好ましい方法について規定した。以下、この点に関して説明する。

【0027】

本発明の複合皮膜は、耐摩耗性を担う硬質皮膜と、耐焼付き性を担う潤滑皮膜という、異なる性質の皮膜から構成されている。したがって、それぞれの皮膜の形成には、異なる手法を用いることが考えられるが、本発明ではPVD法を基本に考える。

10

【0028】

PVD法の代表的な手法としては、イオンプレーティング法とスパッタ法がある。イオンプレーティング法とは、成膜過程において、該イオンプレーティング源であるターゲット物質の蒸発とイオン化を主な目的とした工程が含まれるものである。一方、スパッタ法とは、成膜過程において、イオン等の照射により、スパッタ源のターゲット物質をたたき出すことを主な目的とした工程が含まれるものである。これらはそれぞれに特徴を有する方法であるが、イオンプレーティング法であればターゲット物質や雰囲気ガスを選ぶことによって、密着性の高い、種々の硬質皮膜を形成させることが容易であり、また、スパッタ法であれば、物質選択の自由度が広く、二硫化モリブデン皮膜なども容易に形成することができる。

20

【0029】

通常、これらのPVD装置は、それぞれ独立したチャンバで設置されており、その場合に本発明のような複合皮膜を形成しようとする、2回のバッチ処理が必要となる。このため、硬質皮膜を形成した後は、被処理物を一度大気中に取り出すことになり、これにより表面が酸化汚染され、その後に形成した潤滑皮膜の密着性に影響を及ぼすことが懸念される。しかしながら、イオンプレーティング源とスパッタ源を共に組み込んだ、一つのチャンバによる複合PVD装置であれば、まずイオンプレーティング法によって、本発明の硬質皮膜を形成し、その後、被処理物を装置外に取り出すことなく、チャンバ内に保持したままの状態で引き続きスパッタ源を起動させて、潤滑皮膜を形成することができ、1回のバッチ処理で複合皮膜が形成できる。

30

【0030】

本発明の複合PVD装置を用いることで、プロセスが簡潔となり、生産性も飛躍的に高まるが、本装置の大きな利点は次の二つにある。第一の利点は、前述したように、イオンプレーティング法による硬質皮膜成膜後に、被処理物が大気中に取り出されることがないため、表面、すなわち潤滑皮膜成膜面が酸化汚染されることなく、清浄に保たれることにある。

【0031】

そして、第二の利点は、潤滑皮膜自体の清浄度の向上である。本発明皮膜のうち、潤滑皮膜が良好な密着性を示すためには、その含有する酸素濃度が25原子%以下である必要がある。しかし、二硫化モリブデンを多く含んだ、この皮膜における、上記の酸素濃度レベルは、本皮膜を形成するためだけのスパッタ専用装置を使用した場合には、達成が困難である。すなわち、二硫化モリブデン自体が非常に酸化されやすい上に高い吸湿性があるため、繰返しの操業中に、二硫化モリブデンが付着したチャンバが大気開放された際には、チャンバ内が汚染され、次からの潤滑皮膜の清浄度が影響を受けるからである。

40

【0032】

そこで、イオンプレーティング源とスパッタ源を一つのチャンバ内に持つ、複合PVD装置であれば、たとえ先のバッチで二硫化モリブデンの成膜によるチャンバ内の汚染があっても、次のバッチでイオンプレーティング源を起動することで、チャンバ内が活性雰囲気になり、脱酸が促進されることから、チャンバ内のクリーニングが行える。よって、潤滑皮膜の形成工程間には、必ずイオンプレーティング法による硬質皮膜の形成工程が入る

50

こととなる、本発明の複合皮膜の形成にこそ効果を発揮する装置である。

【 0 0 3 3 】

しかもこれだけではなく、本発明の複合皮膜の形成に上記の複合 P V D 装置を適用すれば、潤滑皮膜の形成前には、チャンバ内面が硬質皮膜によってコーティングされるので、前バッチまでの二硫化モリブデンによる汚染が一層に除去されることになる。以上の作用により、本発明の複合皮膜を構成する潤滑皮膜内の酸素濃度を低減するにあたっては、複合 P V D 装置の使用が非常に効果的であり、不可欠な要件である。

【 0 0 3 4 】

そして、潤滑皮膜の酸素濃度を十分に低減するためには、複合 P V D 装置の使用に加えて、更に硬質皮膜の成膜を 3 8 0 以上で行う必要がある。これによりチャンバ内の脱ガスが更に促進されることになり、摺動部材として必要な、潤滑皮膜中の 2 5 原子%以下の酸素レベルを達成することが可能となる。好ましくは 4 0 0 以上である。高温側の規定は特に定めないが、成膜温度が高すぎると、硬質皮膜内の残留圧縮応力が低くなってしまい、硬質皮膜として必要な耐摩耗性が劣化することから、成膜は 5 5 0 以下の範囲でなされることが良い。4 2 0 以上 5 0 0 以下の範囲が、更に好ましい。

【 0 0 3 5 】

本発明の複合皮膜は、その潤滑皮膜内において、二硫化モリブデンと金属元素の組成が傾斜的に変化することを特徴としているが、この形成のためには、二硫化モリブデンと金属元素の被覆のための発生源が独立しており、潤滑皮膜形成中はそれぞれの発生源出力が連続的に変化する必要がある。二硫化モリブデンの付与は、スパッタ源によるものでなければならぬが、金属発生源については、イオンプレーティング源であっても、スパッタ源であっても良い。しかし、連続的な出力変化を与えやすいという観点からは、金属発生源についてもスパッタ源であることが望ましい。

【 0 0 3 6 】

そして、一つのチャンバ内における、二硫化モリブデンのスパッタ源と、金属発生源の位置関係としては、図 2 および図 3 のようなものが考えられる。図 2 は、二硫化モリブデンスパッタ源 ( 2 ) と金属発生源 ( 3 ) が、被処理物に対して同じ側に設置された場合であり、連続的組成傾斜を形成することが可能である。図 3 は、同 ( 2 ) と ( 3 ) が、中央の被処理物に対して対向して設置されたものであり、中央の被処理物は駆動系により回転し、同 ( 2 ) および ( 3 ) からの照射を交互に受ける。

【 0 0 3 7 】

ここで、図 3 のような装置の場合に形成される潤滑皮膜は、厳密に言えば、連続的な組成傾斜ではなく、図 4 に示すような、二硫化モリブデン層と金属層の超多積層皮膜で、かつ二硫化モリブデン層および金属層は、積層が繰り返されるにしたがってそれぞれの厚さを変化させていく段階的なものと考えられる。しかし、その積層間隔は微細なため、G D S をもってしても、これを段階的な積層皮膜として検知することは困難であり、図 1 のように、組成の連続変化として認識される。しかしながら、このような潤滑皮膜であっても皮膜密着性と摺動特性は達成され、本発明を満たすものである。

【 0 0 3 8 】

スパッタ法で形成される潤滑皮膜は、3 8 0 以下で成膜されることが好ましい。3 8 0 より高温であると、真空中での成膜であっても二硫化モリブデンの酸化反応の進行が懸念され、皮膜密着性が悪くなる。3 5 0 以下が望ましい。低温側の規定は特に定めないが、成膜温度が低すぎると、皮膜内に酸素が残存しやすくなることから、成膜は 2 0 0 以上でなされることが良い。2 5 0 から 3 3 0 の範囲が、更に好ましい。

【 0 0 3 9 】

二硫化モリブデンは、金属などに比べて電気抵抗の高い物質であることから、その皮膜作製にはスパッタ法が採用される。しかし、ターゲット上では、局所放電現象 ( アーキング ) が発生しやすく、均質な皮膜が得られ難いといった問題がある。このようなアーキングを回避するには、ターゲットへの投入電力を低く抑えることが有効であるが、この場合には成膜速度が遅くなり、工業的に不利となる。そこで、成膜速度を大きく落とさずに、

10

20

30

40

50

かつアーキングを回避する方法として、二硫化モリブデンスパッタ源に印加する直流電圧を、図5のように、パルス状に周期変化させることがよい。このようにすると、負電圧が印加された直後に、瞬間的に逆電圧（正電圧）が印加されるために、アーキングの発生が抑制できる。

#### 【0040】

ただし、逆電圧時は皮膜物質の成膜が行われないことから、逆電圧がかかる時間は極力短いほうが良い。望ましいパルスの形状は、逆電圧印加時間が $5\mu\text{s}$ から $20\mu\text{s}$ であり、周期が $30\mu\text{s}$ から $100\mu\text{s}$ である。一方、逆電圧の値は、アーキングが回避できる程度で良い。あまり高すぎても効果の向上は望めないだけでなく、電源への負荷も大きくなることから、パルスによる逆電圧の値は、負電圧の絶対値の0%から30%の値であることが望ましい。

10

#### 【0041】

スパッタ法には、高周波スパッタ、マグネトロンスパッタ、イオンビームスパッタなどの手法がある。このうち、マグネトロンスパッタ法は広く利用される方法であるが、本発明の潤滑皮膜を作製するには、その磁場形状を崩した非平衡マグネトロンスパッタ法であることが望ましい。非平衡マグネトロンスパッタ法であれば、その特徴である被処理物へのイオン照射効果によって、被処理物表面の清浄化および活性化がなされるため、潤滑皮膜の密着性が向上する。

#### 【0042】

イオンブレーティング法は、ターゲット物質のイオン化の手法により、アーク放電式、ホローカソード放電式、高周波励起式などがある。いずれの手法も皮膜原料となるターゲットに高エネルギーを与えて、ターゲット物質のイオン化を起こすものであり、これによるチャンバ内の不純物除去という観点においては、それぞれ十分な作用効果を示す。その中でも、イオン化率の高いアーク放電式においてその効果が最も大きく、本発明皮膜を形成する手段として望ましい。

20

#### 【実施例1】

#### 【0043】

焼入れと焼戻しによって硬さ63HRCに調整された高速度工具鋼SKH51（円柱状試験片： $8\text{mm}\times$ 長さ $100\text{mm}$ 、および板状試験片：厚さ $3\text{mm}\times$ 幅 $10\text{mm}\times$ 長さ $30\text{mm}$ ）を被処理物として、鏡面研磨した後、十分な洗浄を行い、以下の方法を基本として、表1に示す複合皮膜を形成した。なお、形成した複合皮膜の、皮膜厚さは、板状試験片の断面について、光学顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡（SEM）観察を行うことで測定した。膜厚方向の酸素濃度分析は、板状試験片を用いてGDS（株式会社堀場製作所製JY5000RF）によって行った。分析領域は $4\text{mm}$ で、潤滑皮膜の膜厚以上の深さまで測定した。

30

#### 【0044】



【 表 1 】

No.	硬質皮膜	潤滑皮膜					最表層 MoS <sub>2</sub>		備考 1	備考 2
		構成 [膜厚 μm]	at.%O	原子%※1		傾き※2		有無 [膜厚 μm]		
				①	②	③	④			
1	CrN	Ti/MoS <sub>2</sub> [0.7]	17.9	80.1	—	63	213	有 [0.05]		本発明
2	NbN	Ti/MoS <sub>2</sub> [0.8]	18.4	78.6	—	77	165	有 [0.05]		〃
3	Cr <sub>0.95</sub> B <sub>0.05</sub> N	Cr/MoS <sub>2</sub> [0.9]	19.3	77.0	—	36	310	有 [0.05]		〃
4	Ti <sub>0.50</sub> Al <sub>0.50</sub> N	Ti/MoS <sub>2</sub> [0.8]	18.1	83.3	—	45	220	有 [0.05]		〃
5	Ti <sub>0.95</sub> B <sub>0.05</sub> N	Ti/MoS <sub>2</sub> [0.7]	16.2	81.9	—	58	296	有 [0.05]		〃
6	VN	V/MoS <sub>2</sub> [1.3]	17.0	79.0	—	43	322	有 [0.10]		〃
7	Al <sub>0.70</sub> Cr <sub>0.30</sub> N	Ti/MoS <sub>2</sub> [1.0]	17.9	75.8	—	67	220	有 [0.05]		〃
8	Ti <sub>0.75</sub> Si <sub>0.25</sub> N	Ti/MoS <sub>2</sub> [0.8]	20.3	77.8	—	60	201	有 [0.15]		〃
9	CrN	Cr/MoS <sub>2</sub> [0.9]	17.6	74.9	—	66	203	有 [0.05]		〃
10	CrN	Ti/MoS <sub>2</sub> [0.9]	18.4	77.2	3.4	56	162	無		〃
11	ZrN	Zr/MoS <sub>2</sub> [0.5]	17.8	80.8	4.4	72	198	無	MoS <sub>2</sub> スパッタ源に、パルス状ではない通常の直流電圧を印加	〃
12	Cr <sub>0.92</sub> Si <sub>0.03</sub> B <sub>0.05</sub> N	Cr/MoS <sub>2</sub> [3.0]	22.4	81.2	2.3	59	225	無	潤滑皮膜成膜温度 400℃	〃
13	ZrN	Zr/MoS <sub>2</sub> [0.9]	19.8	55.5	1.0	14	142	無		〃
14	VN	Ti/MoS <sub>2</sub> [0.8]	17.3	79.7	15.8	18	185	無		〃
15	無	Ti/MoS <sub>2</sub> [1.3]	14.7	90.6	3.0	55	245	無		比較例
16	TiN	Tiのみ	9.8	—	98.3	—	—	無		〃
17	Al <sub>0.70</sub> Cr <sub>0.30</sub> N	MoS <sub>2</sub> のみ	22.0	—	—	—	—	—		〃
18	TiCN	Ti/MoS <sub>2</sub> [1.7]	16.1	64.3	61.4	4	387	無		〃
19	TiN	Cr/MoS <sub>2</sub> [1.9]	29.4	72.7	—	61	220	有 [0.10]		〃
20	CrN	Ti/MoS <sub>2</sub> [2.3]	27.9	80.6	—	50	191	有 [0.05]	複合 PVD 装置使用せず	〃
21	TiCN	Cr/MoS <sub>2</sub> [1.3]	27.3	82.5	6.6	68	236	無	硬質皮膜成膜温度 350℃	〃
22	TiN	Ti/MoS <sub>2</sub> [1.0]	25.5	88.2	—	44	165	有 [0.05]	硬質皮膜をスパッタ法で形成	〃

GDS 分析による潤滑皮膜領域の金属濃度曲線において、

※1 ①硬質皮膜直上の濃度 (図 1 における A 点) ②最表面の濃度

※2 ③距離 0.2μm 離れた二点でとった傾きの最小値 ④距離 0.05μm 離れた二点でとった傾きの最大値

【 0 0 4 5 】

10

20

30

40

50

表1のうち、No. 20以外の皮膜形成には、アーク放電式イオンプレーティング源と、2基の非平衡マグネトロンスパッタ源を有する複合PVD装置を使用した。この2基のスパッタ源には、それぞれ二硫化モリブデンターゲットと金属ターゲットが取り付けられており、図3で示したように、チャンバ中央で(0.1)rad/sにて回転する被処理物を挟んで、対向して設置されている。また、本装置のチャンバ壁面にはヒーターが設置されており、被処理物の温度制御が可能である。

#### 【0046】

複合PVD装置による、一連のコーティングプロセスは、後述の一部を除いて、まず高真空中で被処理物を加熱した後、Arイオンによるプラズマクリーニング(バイアス電圧-200V~-300V)と、更に必要に応じて、金属イオンによるプラズマクリーニング(バイアス電圧-300V~-600V)を行った。この後、チャンバ内を3.0Paの窒素ガスあるいは窒素とメタンの混合ガス雰囲気として、イオンプレーティング法により窒化物あるいは炭窒化物の硬質皮膜を形成した(バイアス電圧-50V~-100V)。成膜温度は450℃で、硬質皮膜の厚さが約2μmとなるよう、コーティング時間を調整した。なお、表1に示した硬質皮膜のうち、元素に付せられた数字は、使用したイオンプレーティング用ターゲット中での、その原子の存在割合(原子数比)である。

#### 【0047】

イオンプレーティング終了後、被処理物をそのままチャンバ内に留めた状態で、再びArイオンによるプラズマクリーニングを行い、その後、金属ターゲットを取り付けたスパッタ源を起動した。このときのスパッタ源への投入電力は、アーク発生しない限りでの最高値とした。次に二硫化モリブデンターゲットを取り付けたスパッタ源を0kWから立ち上げた。このときに印加する電圧は、周期40μsの直流パルス電圧とした。逆電圧印加時間は10μs、逆電圧値は負電圧の絶対値の10%とした。そして、二硫化モリブデンスパッタ源への投入電力を徐々に増加させていくと同時に、金属スパッタ源への投入電力を徐々に減少させていった。最後に、必要に応じて、二硫化モリブデンスパッタ源のみによる成膜を数分間行い、コーティングを終了した。潤滑皮膜の成膜温度は300℃であった。

#### 【0048】

なお、上記方法とは異なる工程の皮膜試料については、以下に簡潔に記す。

- ・No. 11では、二硫化モリブデンスパッタ源に、パルス状ではない、通常の直流電圧を印加した。
- ・No. 12では、潤滑皮膜の成膜温度を400℃とした。
- ・No. 13, 14では、金属スパッタ源の出力を操作して、潤滑皮膜内における、硬質皮膜直上、もしくは、最表面の金属元素濃度を調節した。
- ・No. 15では、硬質皮膜を形成しなかった。
- ・No. 16では、二硫化モリブデンスパッタ源を使用しなかった。
- ・No. 17では、潤滑皮膜形成時に金属スパッタ源を使用しなかった。
- ・No. 18では、潤滑皮膜内において、金属元素濃度をおよそ60原子%一定とした。

#### 【0049】

- ・No. 19では、潤滑皮膜形成の際に、雰囲気中にわずかに酸素ガスを混入した。
- ・No. 20では、もとより複合PVD装置は用いずに、チャンバの独立した、アーク放電式イオンプレーティング装置と非平衡マグネトロンスパッタ装置をそれぞれ用いた。
- ・No. 21では、硬質皮膜の成膜温度を350℃とした。
- ・No. 22では、潤滑皮膜だけでなく、硬質皮膜の形成にもスパッタ源を用いた。成膜条件は、成膜温度450℃、バイアス電圧-100V、窒素ガス圧0.8Paである。これによる硬質皮膜の厚さは1.0μmであった。

#### 【0050】

成膜された皮膜の耐焼付き性の評価を、円柱状試験片を用いた往復動摩擦摩耗試験によって行った。試験においては、外部からの潤滑剤供給は行わず、試験片を同一形状の相手材S35C(150~160HV)に、直角向きに一定荷重で押し付け、摩擦速度0.8

10

20

30

40

50

3 m / s で往復摺動させた。押し付け荷重は 13 m 摺動させる毎に 98 N ずつ増加させた。本試験は、試験片に焼付きが発生したときの荷重を調べるものであるが、焼付き発生の原因としては、試験片表面の強度が押し付け荷重に耐えられなくなって破壊に至る場合と、摺動により発生する摩擦熱によって試験片接触部が局所溶解する場合があり、いずれにおいても焼付きの発生という形で検出されることになる。なお、本試験機における最大荷重は 2940 N である。表 2 に試験結果を示す。

【 0 0 5 1 】

【表 2】

No.	焼付き発生荷重 (N)	備考
1	2940	本発明
2	2550	〃
3	2160	〃
4	2750	〃
5	2650	〃
6	2350	〃
7	2940 超	〃
8	2350	〃
9	2450	〃
10	2350	〃
11	2060	〃
12	2050	〃
13	2000	〃
14	2000	〃
15	880	比較例
16	780	〃
17	1570	〃
18	1770	〃
19	1270	〃
20	1270	〃
21	1000	〃
22	1000	〃

【 0 0 5 2 】

No. 1 から No. 14 は、本発明を満たす複合皮膜であり、いずれも 1960 N 以上の高い焼付き荷重が得られている。このうち、No. 9 は、潤滑皮膜に含有させる金属に Ti を選択した No. 1 に対して、Cr を選択したものであるが、No. 1 よりも焼付き荷重が低くなっており、潤滑皮膜への Ti の混合が有効であることがわかる。また、No. 10 は、No. 1 に対して、最表面には二硫化モリブデン層を形成しなかったものであるが、No. 1 よりも焼付き荷重が低くなっており、二硫化モリブデン層の有効性が確認される。

【 0 0 5 3 】

No. 11 は、二硫化モリブデンターゲットにパルス状でない通常の直流電圧を印加したものであるが、これにより潤滑皮膜の膜厚が薄めとなっており、他の本発明皮膜に比べて低い焼付き荷重となっている。No. 12 は、潤滑皮膜の成膜を 400 で行ったものである。このような高温になると、真空中であっても二硫化モリブデンのわずかな酸化が進行するため、潤滑皮膜中の酸素濃度が上昇し、その密着性が低下する。しかし、酸素濃度が 25 原子% 以下の No. 12 は、摺動部材として使用するに足る 1960 N 以上の焼付き荷重は得られている。

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

50

No. 13は、潤滑皮膜内における硬質皮膜直上の金属元素濃度が、本発明の好ましい範囲をはずれたものである。このため、密着性が劣り、焼付き荷重が低くなっている。No. 14は、潤滑皮膜最表面の金属元素濃度が、本発明の好ましい範囲を外れたものである。このため、摩擦係数が高く、焼付き荷重が低くなっている。

【0055】

一方、本発明の複合皮膜を満たさないNo. 15～22の場合、No. 15は、複合皮膜において下地となる硬質皮膜を形成しなかったことから、早い焼付き発生となったものである。硬質皮膜は耐摩耗性を担う重要な役割をもつため、硬質皮膜がない場合には、たとえ潤滑皮膜が存在したとしても、下地から破壊されて早期の焼付きが発生してしまう。

【0056】

No. 16は、複合皮膜における潤滑皮膜を形成しなかったものである。この場合、摺動部で発生する摩擦熱によって試験片同士が溶着してしまうため、たとえ硬質皮膜がコーティングされていたとしても、低荷重で焼付きが発生してしまう。No. 17は、潤滑皮膜に金属元素を含めなかったために、下地である硬質皮膜との密着性が十分に得られず、焼付きが発生した。

【0057】

No. 18は、潤滑皮膜中に含める金属元素に組成傾斜を持たせず、金属元素(Ti)組成を約60原子%の一定としたものである。これによると、潤滑皮膜は硬質皮膜との密着性には優れるものの、摩擦係数が高いために、低荷重でも焼付きが発生してしまっている。No. 19は、雰囲気酸素ガスが混入していたため、潤滑皮膜中の酸素濃度が25原子%を超えたものである。このため、潤滑皮膜が脆くなり、低荷重で剥離が起こった。

【0058】

No. 20は、本発明皮膜を作製する手段として、複合PVD装置を用いずに、アーク放電式イオンプレーティングと非平衡マグネトロンスパッタそれぞれの専用装置を用いて作製したものである。この結果、潤滑皮膜内の酸素濃度が、本発明で規定した値を外れてしまい、十分な潤滑特性が得られなかった。

【0059】

No. 21では、硬質皮膜の成膜を350で行ったために、その後形成した潤滑皮膜内の酸素濃度が高くなり、密着性が悪くなり、焼付き荷重が低下した。No. 22は、スパッタ源を用いて硬質皮膜を形成したことから、チャンバ内の不純物酸素などを十分に除去できず、その後の潤滑皮膜品質に影響を及ぼしたため、十分な焼付き荷重が得られなかった。

【実施例2】

【0060】

実施例1の皮膜を作製する際には、同時に穴打ち抜きパンチに加工した被処理物にも、それぞれ同一の条件によるコーティングを行った。パンチ材質はSKH51(硬さ63HRC)である。そして、コーティング後のパンチを使用して、被加工材(SUS304板材)を常温加工する実機試験を行った。このときの限界加工穴数を評価した結果を表3に示す。

【0061】

【表 3】

No.	加工穴数	備考
1	13, 600	本発明
2	12, 200	〃
3	11, 500	〃
4	14, 500	〃
5	13, 300	〃
6	13, 400	〃
7	15, 800	〃
8	12, 000	〃
9	12, 100	〃
10	11, 000	〃
11	10, 900	〃
12	10, 900	〃
13	10, 000	〃
14	10, 300	〃
15	3, 600	比較例
16	5, 000	〃
17	8, 200	〃
18	8, 700	〃
19	6, 900	〃
20	6, 300	〃
21	7, 100	〃
22	5, 500	〃

10

20

## 【0062】

表3より、No. 1からNo. 14の本発明例のパンチでは、いずれも10, 000穴以上といった、実用上十分な加工数が得られており、実施例1の往復動摩擦摩耗試験の結果をほぼ反映したものとなっている。

30

## 【産業上の利用可能性】

## 【0063】

本発明は、打ち抜きに使用されるパンチもしくはプレスや鍛造に使用される金型等の、温冷間の環境下で使用される他には、熱間金型にも適用できる。また複合皮膜が摺動性に優れる点等を考慮すると、例えば切削工具等にも適用が可能である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0064】

【図1】本発明の複合皮膜の一例を、グロー放電発光分光分析(GDS)により膜厚方向に分析した図である。

【図2】本発明の複合皮膜について、その潤滑皮膜を形成するための装置の一例を示す模式図である。

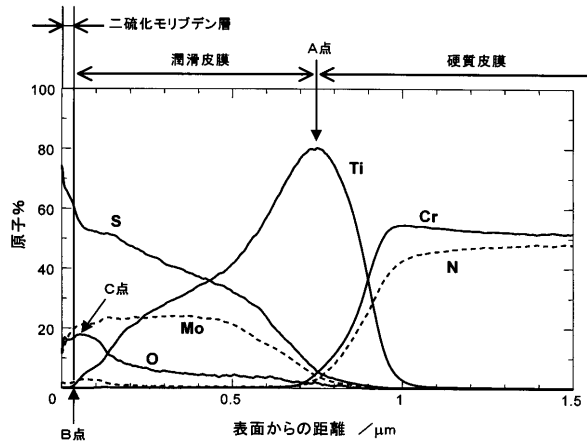
40

【図3】本発明の複合皮膜について、その潤滑皮膜を形成するための装置の一例を示す模式図である。

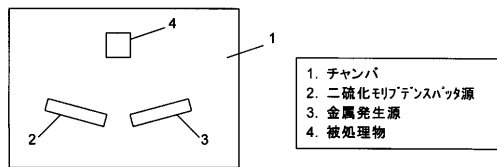
【図4】本発明の複合皮膜について、その潤滑皮膜の構造の一例を示す断面模式図である。

【図5】本発明の複合皮膜について、その潤滑皮膜に含まれる二硫化モリブデンをスパッタ形成するときの、電圧印加パターン例である。

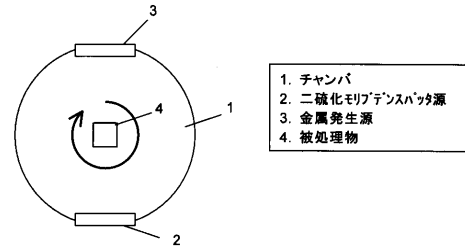
【図 1】



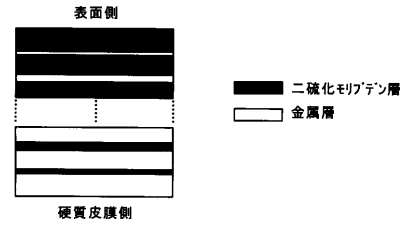
【図 2】



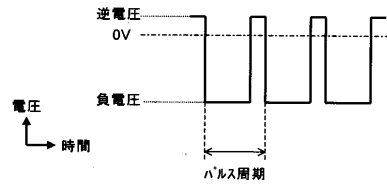
【図 3】



【図 4】



【図 5】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-001768(JP,A)  
特開2001-140057(JP,A)  
特開2002-307128(JP,A)  
特表平11-509580(JP,A)  
特開2002-371351(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C23C 14/00~14/58