

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5492090号
(P5492090)

(45) 発行日 平成26年5月14日(2014.5.14)

(24) 登録日 平成26年3月7日(2014.3.7)

(51) Int.Cl. F 1
C 2 3 C 16/27 (2006.01) C 2 3 C 16/27

請求項の数 10 (全 11 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2010-530506 (P2010-530506) | (73) 特許権者 | 510083027 |
| (86) (22) 出願日 | 平成20年10月20日(2008.10.20) | | コミサリア ア レネルジイ アトミック |
| (65) 公表番号 | 特表2011-500968 (P2011-500968A) | | エ オ エネルジイ アルタナティブ |
| (43) 公表日 | 平成23年1月6日(2011.1.6) | | COMMISSARIAT A L' EN |
| (86) 国際出願番号 | PCT/FR2008/001472 | | ERGIE ATOMIQUE ET A |
| (87) 国際公開番号 | W02009/083673 | | UX ENERGIES ALTERNA |
| (87) 国際公開日 | 平成21年7月9日(2009.7.9) | | TIVES |
| 審査請求日 | 平成23年10月4日(2011.10.4) | | フランス国 75015 パリ パティメ |
| (31) 優先権主張番号 | 0707422 | | ン “ル ポナーン デ” リュ ルブラ |
| (32) 優先日 | 平成19年10月23日(2007.10.23) | | ン 25 |
| (33) 優先権主張国 | フランス (FR) | | 25 rue Leblanc, Bat |
| 前置審査 | | | iment Le Ponant D 7 |
| | | | 5015 Paris FRANCE |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素化非晶質炭素コーティングを生成する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素化非晶質炭素の少なくとも2つの層(3、4)を備え、前記層(3、4)のそれぞれは、同一の化学組成ならびに物理的および機械的特性と、同一または異なる厚さとを有する水素化非晶質炭素のコーティング(6)であって、前記コーティング(6)は1.5マイクロメートル以上の厚さを有し、水素化非晶質炭素の前記層(3、4)のそれぞれが、10nm以上500nm以下の厚さを有することを特徴とするコーティング(6)。

【請求項 2】

2マイクロメートル以上の厚さを有することを特徴とする、請求項1に記載のコーティング(6)。

【請求項 3】

コーティング厚1マイクロメートル当たり10を超える層を備えることを特徴とする、請求項1または2に記載のコーティング(6)。

【請求項 4】

a) プラズマエンハンスト化学気相堆積により、期間t1の間水素化非晶質炭素の第1の層(3)を堆積させるステップと、
b) 期間tの間プラズマ発生器を停止するステップと、
c) ステップa)の場合と同じ電力、温度、圧力および雰囲気条件下でプラズマ発生器を再始動することにより、ステップa)の期間t1と同一または異なる期間t2の間、ステップa)において得られた層(3)上に第2の層(4)を堆積させるステップと、

10

20

d) 1.5 マイクロメートル以上のコーティング(6)厚が得られるまで、前記ステップb)およびc)を反復するステップと
 を含み、ステップa)およびc)の期間t1およびt2が、前記層(3、4)のそれぞれの厚さが10nm以上500nm以下であるような期間であることを特徴とする、請求項1から3のいずれか一項に記載のコーティング(6)を基板(1)の少なくとも1つの表面上に堆積させるための方法。

【請求項5】

ステップb)においてプラズマ発生器が停止される期間tが、堆積ステップa)またはc)のそれぞれの期間よりも短いことを特徴とする、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

発生器が停止されるステップb)の間、その前のステップにおいて得られた層の上面が研磨されることを特徴とする、請求項4または5に記載の方法。

【請求項7】

前記研磨が、中性ガス中での前記上面のイオン衝撃により行われることを特徴とする、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

ステップb)およびc)が、2マイクロメートル以上のコーティングの最終厚さが得られるまで反復されることを特徴とする、請求項4から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

ステップa)の前に、基板(1)の前記少なくとも1つの表面上にSiC:Hの層(2)を堆積させるステップをさらに含むことを特徴とする、請求項4から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

請求項1から3のいずれか一項に記載のコーティング、または請求項4から9のいずれか一項に記載の方法により得られるコーティングを備えるデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素化非晶質炭素コーティングおよび該コーティングを生成するための方法に関する。本発明はまた、そのようなコーティングを備えるデバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

機械組立品における摩擦および磨耗の現象は、著しいエネルギー損失の源である。

【0003】

このため、高い耐磨耗性、硬度および靱性の点で高い機械的特性を有するコーティングに関する多くの研究が、何年もの間なされてきた。

【0004】

現在最も目にするコーティングは、窒化チタン(TiN)および窒化クロム(CrN)等の窒化物、炭化チタン(TiC)、炭化クロム(CrC)、炭化タングステン(W₂C)およびタングステン/炭素炭化物(WC/C)等の炭化物、アルミナ等の酸化物、硫化モリブデン(MoS₂)等のモリブデンベースの堆積物、ならびにダイヤモンド状炭素(DLC)と呼ばれる炭素をベースとしたコーティングの全ファミリーから作製されるコーティングである。

【0005】

その卓越した特性の組合せにより、DLCは、エンジン部品等の高摩擦および磨耗の問題を被りやすい部品用の優れたコーティングであることが明らかとなった。

【0006】

DLCコーティングは炭素系コーティングである。調製技術により、それらは実際、高硬度だけでなく低い摩擦係数および磨耗率を有する。

10

20

30

40

50

【0007】

これらのコーティングのいくつかは単層で構成されるが、それらの主な欠点は、約数 GPa というその高レベルの内部応力であり、これにより、その厚さがいくつかの用途においては不十分な 2 マイクロメートルに制限されることが非常に多い。

【0008】

このため、現在、ドーブされた DLC または DLC ベースの多層系の使用が研究の対象となってきた。

【0009】

実際、DLC ベースの多層は、内部応力を制限することができ、このようにして有益な機械的特性を維持しながら極めてより高いコーティング厚を達成することができるようである。

10

【0010】

一般に a - C : H と呼ばれる水素化非晶質炭素をベースとした以下の 2 つの主要な多層系が、参考文献に見られる。

1) Gupta ら、「Tribological behavior of plasma-enhanced CVD a - C : H films」、Tribology International 37、(2004 年)、1031 ~ 1038 頁に記載のような、一方は硬いと言われ他方は柔らかいと言われている互いに異なる 2 つの a - C : H 層のスタック、

2) a - C : H / a - SiC : H 型のスタック。

20

【0011】

しかしながら、これらの多層スタックは、異なる材料の存在は別として、a - C : H 単層のものよりも低いトライボロジックおよび機械的（硬度）特性を有する。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献 1】Gupta ら、「Tribological behavior of plasma-enhanced CVD a - C : H films」、Tribology International 37、(2004 年)、1031 ~ 1038 頁

【非特許文献 2】S. J. Bull、Nanoindentation of coatings、J. Phys. D : Appl. Phys.、38 (2005 年)、R393 ~ R413

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、硬度、摩擦係数および磨耗率の点で、従来の水素化非晶質炭素の単層または多層堆積物の機械的特性と同等の機械的特性を有するが、より低い残留応力を有する水素化非晶質炭素ベースの多層コーティングを提供することにより、従来技術の問題を克服することであり、これによりコーティングの全厚を 10 マイクロメートルまで増加させることが可能となる。

40

【課題を解決するための手段】

【0014】

このために、本発明は、同一の化学組成ならびに物理的および機械的特性と、同一または異なる厚さとを有する、水素化非晶質炭素の少なくとも 2 つの層を備えることを特徴とする、水素化非晶質炭素コーティングを提供する。

【0015】

好ましくは、前記水素化炭素層のそれぞれは、500 nm 以下の厚さを有する。

【0016】

好ましくは、本発明のコーティングは、1.5 マイクロメートル以上、より好ましくは 2 マイクロメートル以上の厚さを有する。

50

【0017】

好ましい実施形態において、本発明のコーティングは、コーティング厚1マイクロメートル当たり10を越える層を備える。

【0018】

本発明はまた、プラズマエンハンスト化学気相堆積により、期間 t_1 の間水素化非晶質炭素の第1の層を堆積させるステップと、期間 t の間プラズマ発生器を停止するステップと、第1の層の堆積ステップの場合と同じ電力、温度、圧力および雰囲気条件下でプラズマ発生器を再始動することにより、第1の層の堆積ステップの期間 t_1 と同一または異なる期間 t_2 の間、その前に得られた層上に第2の層を堆積させるステップと、必要に応じて、所望のコーティング厚が得られるまで、少なくとも1回、発生器を停止するステップおよび新たな層を堆積させるステップを反復するステップとを含む、本発明のコーティングを基板の少なくとも1つの表面上に堆積させるための方法を提供する。

10

【0019】

好ましくは、発生器が停止される期間 t は、堆積ステップの期間よりも短い。

【0020】

好ましくは、発生器が停止されるステップ中、その前のステップにおいて得られた層の上面が研磨される。

【0021】

好ましくは、この研磨は、中性ガス中での前記上面のイオン衝撃により行われる。

【0022】

本発明の方法において、堆積ステップの期間 t_1 、 t_2 は、堆積された各層の厚さが500nm以下であるような期間である。

20

【0023】

好ましくは、本発明の方法において、発生器を停止するステップおよび新たな層を堆積させるステップは、好ましくは1.5マイクロメートル以上、より好ましくは2マイクロメートル以上の最終コーティング厚が得られるまで反復される。

【0024】

また、好ましくは、本発明の方法は、第1の層を堆積させるステップの前に、コーティングされる基板の表面上にSiC:H層を堆積させるステップをさらに含む。

【0025】

本発明は、さらに、本発明によるコーティング、または本発明による方法により得られるコーティングを備えるデバイスを提供する。

30

【0026】

図面を参照しながらなされる以下の説明を読めば、本発明がより良く理解され、また本発明の他の利点および特徴がより明確となる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】基板の少なくとも1つの表面上に堆積された本発明によるコーティングの一実施形態の概略断面図である。

【図2】プラズマエンハンスト化学気相堆積用のチャンバの概略図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0028】

本発明は、プラスチック、金属またはセラミック基板上に、硬度、摩擦係数および磨耗の点で、とりわけ従来のa-C:H単層の機械的特性と同等の機械的特性を有するが、より低い残留応力を有する、本明細書において以降a-C:H/a-C:Hと呼ばれる水素化非晶質炭素/水素化非晶質炭素型の多層コーティングを堆積させるステップからなる。

【0029】

したがって、本発明によるコーティングは、厳密に同一の機械的特性および物理的特徴を有する同じ化学組成の層のスタックからなるが、様々な層の間に界面が形成され、これによりコーティングの内部応力が低減し得る。

50

【 0 0 3 0 】

本発明によるコーティングは、従来技術の多層において存在する、残留応力に曝された場合にコーティングの剥離をもたらす亀裂を生じず、1.5マイクロメートルから2マイクロメートル以上の厚さを有する。

【 0 0 3 1 】

さらに、本発明のコーティングは、各層を堆積させるために使用される厳密に同一の堆積条件（堆積期間を除く）によりすべて同じ物理化学的特性を有する層で構成され、これによって使用時の良好な推定寿命を有する本発明の堆積物を得ることが可能となる。

【 0 0 3 2 】

さらに、従来技術においては、有益な物理化学的特性を得るために、本発明に関する限り、多層コーティングを構成する層の化学組成および/または硬度もしくは弾力性において、1つの層から別の層へと多様性をもたせる試みがなされてきた。

10

【 0 0 3 3 】

本発明のコーティングを構成する層は、確実に同じ化学組成ならびに厳密に同一の機械的特性および物理的特徴を有するが、同一または異なる厚さを有することができる。

【 0 0 3 4 】

すべての場合において、本発明による多層コーティングのすべての層は、好ましくは500nm未満の厚さを有する。

【 0 0 3 5 】

したがって、本発明のコーティングは少なくとも2つの層を備えるが、2マイクロメートル以上のコーティング厚を得るために、本発明のコーティングは必要な数だけの層を備える。

20

【 0 0 3 6 】

例えば、2マイクロメートルのコーティング厚を得るために、25nmの80層が形成される。

【 0 0 3 7 】

そのような厚さは、コーティングされた部品のより良好な推定寿命を保証する。

【 0 0 3 8 】

したがって、本発明のコーティングは、おそらくはその厚さは別として同一のa - C : Hの層を、従来技術の単層コーティングの機械的特性より優れていないとしてもそれと同等の機械的特性を維持しながら、10マイクロメートルまで（これを含む）のコーティング厚を達成するために必要な数だけスタックすることにより得ることができる。

30

【 0 0 3 9 】

本発明のコーティングの第1の実施形態のアーキテクチャを、図1に概略的に示す。

【 0 0 4 0 】

図1に見られるように、本発明による多層コーティングである図1の参照番号6は、その厚さを含めて同等な層である図1の参照番号3、4および5のスタックからなる。

【 0 0 4 1 】

これらの層は、基板である図1の参照番号1の上に堆積される。

【 0 0 4 2 】

しかしながら、本発明のコーティングの他のアーキテクチャも存在する。

40

【 0 0 4 3 】

これらのアーキテクチャは、本発明のコーティングを形成するスタックされた層がすべて同じ厚さを有するわけではないアーキテクチャである。

【 0 0 4 4 】

例えば、さらにコーティングのトライボロジー的および機械的品質を向上させるためには、まず薄い層を堆積させ、次いでより厚い層を堆積させるのが有利である。

【 0 0 4 5 】

したがって、本発明の第2の好ましい実施形態において、10ミクロンの最終厚さを有するコーティングの場合、基板上に堆積される最初の5ミクロンを形成する層は10nm

50

の厚さの層であり、コーティングの全厚の最後の5ミクロンを形成する層は100nmの厚さを有する層である。

【0046】

しかしながら、本発明のコーティングは、10nmから500nmの線形的漸増またはその他の漸増に従い漸次増加する厚さを有する層のスタックからなることができる。

【0047】

図1に示された本発明の多層コーティングは、基板上に直接堆積されていない。

【0048】

実際には、基板の種類によって、基板1に対するコーティング6の接着性を改善するために、基板1と本発明によるコーティング6との間に、200nmから800nm(これらを含む)、好ましくは約400nmの厚さを有する、SiC:Hで作製された中間層である図1の参照番号2を提供することが必要となり得る。

【0049】

本発明のコーティングを生成するための本発明の方法は、一般にPECVDと呼ばれるプラズマエンハスト化学気相堆積により、金属、プラスチックまたはセラミックの支持体上に、厳密に同一であるがその厚さは異なり得るa-C:Hの層のスタックを堆積させるステップからなる。

【0050】

PECVDチャンバを、図2に概略的に示す。

【0051】

図2に見られるように、PECVDチャンバである図2の参照番号7には、管路である図2の参照番号8を通して窒素が、管路である図2の参照番号9を通して水素が、また管路である図2の参照番号10を通してアルゴンが供給される。水素化非晶質炭素前駆体に関しては、これは供給管路である図2の参照番号11を通してチャンバ7に導入される。

【0052】

チャンバ7は真空ポンプである図2の参照番号14により真空下に維持される。チャンバ7内の圧力は、ゲージである図2の参照番号16により制御される。チャンバは、発電器である図2の参照番号13により電力供給される。コーティングされる基板1が設置される試料キャリアである図2の参照番号12は、チャンバ7の内部に位置する。層である図2の参照番号15により、図2に示されていないが、試料上の炭素質前駆体ならびにアルゴン、水素およびアルゴンガスが気化され得る。

【0053】

試料は、分極電極に対応する試料キャリア12上に直接配置される。スプリンクラー15と試料キャリア12との間の電極間距離は200mmで一定に維持される。

【0054】

次いで、混合物の総体積を基準として80体積%のC₆H₁₂および20%のH₂からなる水素化非晶質炭素の前駆体であるガス状混合物が導入される。

【0055】

チャンバ内の圧力は、2Paから10Paに維持される。好ましくは、該圧力は4Paに維持される。

【0056】

電極(試料キャリア12)に印加される電力は、670Vの電圧で320Wである。この電圧は分極電圧と同等である。

【0057】

本発明のコーティング1は、標準的なa-C:Hコーティングの生成中に界面を形成しながら得られる。したがって、各層の所望の厚さに従い変動し得る各堆積ステップの期間以外、堆積パラメータは、堆積されるすべての層に対して厳密に同一であり、標準的な水素化非晶質炭素コーティングの調製の場合と同じである。

【0058】

時間間隔は、有利には、調製された最後の層の堆積期間より短い。

10

20

30

40

50

【0059】

これは、生成された最後の層がステップ a) において形成された層である場合、発生器が停止される期間はこのステップ a) の期間より短く、生成された後者の層がステップ c) において形成された層である場合、またはステップ c) が反復される場合、発生器が停止される期間は、この後者のステップ c) の期間またはステップ c) の反復の期間よりも短いということを意味する。

【0060】

発生器の2回の停止の間の堆積期間に関しては、これは考慮される基本的な層を得るための所望の厚さに従い適合される。この厚さは、10 nm から 500 nm の間（これらを含む）である。

10

【0061】

同一の厚さの層によるコーティングの場合、発生器が再び点火された際、第1の層の堆積の場合と同じ期間点火が継続され、第1の層が堆積された際と同じ期間再び停止される。発生器の点火および発生器の停止のこの操作は、所望の厚さのコーティングを得るのに必要な回数だけ反復される。

【0062】

可変の厚さの層によるコーティングの場合、堆積時間および停止時間は、所望の厚さに従い適合される。

【0063】

発生器が消される期間は、a - C : H の2つの層の間の過渡相の形成に対応する。応力を最小限化するためには、界面の数を増やすことが重要である。有利には、コーティング1マイクロメートル当たり10層が必要である。このカットオフ期間は、表面汚染現象を生成しないように十分短く維持されるべきである。

20

【0064】

界面の品質を改善するために、例えば中性ガス中でのイオン衝撃による研磨ステップを、必要に応じて各堆積中に行うことができる。

【0065】

このようにして、水素化 DLC 堆積物内の界面の形成は、コーティング1の残留応力の低減を可能とする。したがって、有益な機械的およびトライボロジータク特性（多層コーティングと実質的に同一の硬度、ヤング率、摩擦係数および磨耗率）を維持しながら、残留応力が発生することなく、単層かまたは多層かを問わず従来技術のコーティングにより得ることができる厚さよりも大きな厚さを有するコーティングの生成が可能である。このようにして、5倍の厚さを有する標準的 DLC によるものと同じ程度に磨耗率および摩擦係数を低く維持できる可能性によって、このように処理された部品の寿命を著しく増加させることが可能となる。

30

【0066】

ここで、本発明をより良く理解するために、純粹に例示的および非制限的に実施形態の実施例を説明する。

【実施例1】

【0067】

コーティングされる部品は、鏡面研磨された直径50 mm のスチール部品であった。

40

【0068】

まず部品を研磨したが、簡潔には、超音波浴を使用してアセトンで化学的に洗浄し、アルコールで乾燥させてから、PECVDチャンバ7内の試料キャリア12上に設置した。

【0069】

チャンバ7を2次真空（約 2×10^{-6} mbar）とし、アルゴンおよび水素からなる混合ガスを噴射することによりイオン研磨を行った。

【0070】

この研磨ステップにおいて、アルゴン流量は90 sccm であり、水素流量は90 sccm であり、チャンバ7内の圧力は5 Pa であった。分極電極（試料キャリア12）に印

50

加された電力は300Wであり、電圧は300Vであった。

【0071】

この研磨ステップを20分間継続した。

【0072】

次いで、SiC:Hの層2を基板1上に400nmの厚さで堆積させた。

【0073】

この層2は、試料に対する本発明のコーティングの接着性を確保および最適化するために堆積させた。

【0074】

次いで、テトラメチルシランを、10Paの圧力下、125sccmの流量で導入しながら、分極電極(試料キャリア12)に100Wの電力および410Vの電圧を印加した。

【0075】

次いで、本発明の多層コーティングを堆積させた。このコーティングを構成する各層の堆積に使用されたパラメータは以下の通りである。

C₆H₁₂流量：100sccm、

H₂流量：25sccm、

圧力：4Pa、

電力：320W、

電圧：670V。

【0076】

25nm厚の層を得るために、各堆積ステップを28秒継続した。

【0077】

界面を形成するために、28秒毎に正確に2秒間発生器を消した。

【0078】

このようにして80層を堆積させた。

【0079】

このようにして得られたコーティングの機械的特性を試験したが、従来のa-C:H堆積物の機械的特性との比較を以下の表1に示す。

【0080】

【表1】

| | 硬度 (GPa) | ヤング率 (Gpa) | 残留応力 (MPa) | 摩擦係数 | 磨耗率 (mm ³ N ⁻¹ m ⁻¹) |
|---------------------------------|-------------|---------------|---------------|-----------|---|
| 従来のa-C:H単層堆積物 (約2μm) | 19±2 | 142±10 | 1100±100 | 0.04±0.02 | 1,7 10 ⁻⁷ |
| 本発明のコーティングa-C:H/a-C:H (約2μm) | 20±2 | 159±10 | 750±100 | 0.05±0.02 | 2,1 10 ⁻⁷ |

表1

【 0 0 8 1 】

残留応力は、0.1 mm厚のステンレススチール箔に対するStoneyの式から得られた。

【 0 0 8 2 】

表1に示される摩擦係数および磨耗率の値は、0.17 m/sで100,000サイクルでのアルミナボールおよび約650 MPaのヘルツ圧力により周囲温度および湿度下で行われたピンオンディスク試験において得られた値に対応した。

【 0 0 8 3 】

これらの値は、S. J. Bull、Nanoindentation of coatings、J. Phys. D: Appl. Phys.、38(2005年)、R393~R413に記載の方法により得られた。

10

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 4 】

この種類のコーティングには、多くの産業上の用途がある。例えば、著しい摩擦および磨耗の問題を被りやすいすべてのエンジン部品を挙げることができる。さらに、水素化DLCの多様な特性、すなわちその高い化学的不活性、その独特の電気特性、ならびにその血液および生体適合性により、これらの堆積物はまた、手術用インプラントおよびエレクトロメカニカルマイクロシステム(MEMS)の分野に適用することができる。

【符号の説明】

【 0 0 8 5 】

20

- 1 基板
- 2 中間層
- 3 層
- 4 層
- 5 層
- 6 本発明による多層コーティング
- 7 PECVDチャンバ
- 8 管路
- 9 管路
- 10 管路
- 11 供給管路
- 12 試料キャリア
- 13 発電器
- 14 真空ポンプ
- 15 層、スプリンクラ
- 16 ゲージ

30

【 図 1 】

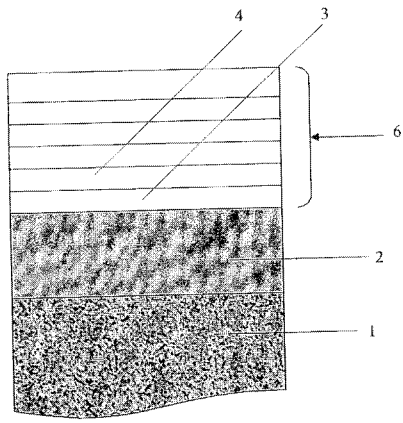


FIGURE 1

【 図 2 】

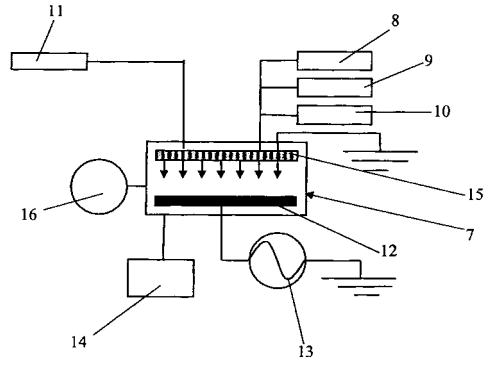


FIGURE 2

フロントページの続き

(73)特許権者 502205846

サントル ナショナル ドゥ ラ ルシェルシュ シアンティフィク
フランス国 エフ - 7 5 0 1 6 パリ リュ ミシェル - アンジュ 3

(74)代理人 110000796

特許業務法人三枝国際特許事務所

(72)発明者 シューケ キャロライン

フランス国 エフ - 5 6 5 3 0 ジエステル アリー デ メザンジュ 2 3

(72)発明者 デュクロス セドリック

フランス国 エフ - 3 8 6 9 0 ベヴェネ アンパッセ ドゥ ベルナール 5 7

(72)発明者 サンシェット フレデリック

フランス国 エフ - 3 8 6 2 0 モンフェラート ル ヴェルネ ルート ドゥ ビリウー (番地なし)

審査官 田中 則充

(56)参考文献 特開平09 - 1 2 8 7 0 8 (J P , A)

特開2000 - 1 7 8 7 3 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6