

# スパッタリングによる有色皮膜形成技術に関する研究

## —透明膜による干渉色の皮膜形成—

上條 幹人・勝又 信行

### Study on Deposition of Colored Films by Sputtering Method

#### —Deposition of Interference Coloring by the Transparent Film—

Mikito KAMIJO and Nobuyuki KATSUMATA

#### 要 約

RFマグネトロンスパッタリングによりAINの透明膜と、この膜の光干渉を利用した有色皮膜の形成を行った。すなわち、ターゲットにAl、反応ガスに窒素を用いて、反応性スパッタリング法により光学ガラス基板上に透明膜を形成した。AIN単層膜では鮮やかな干渉色が得られないため、AIN/Al/AINの積層膜を形成し、最表面の膜厚を変化させた。その結果、膜厚の変化によって透明膜の色調は黄色から青紫色、緑色および赤紫色へと変化する事がわかった。透明膜の耐食性は、中間層であるAl層の膜厚が薄くなるに従い向上した。透明膜は、XRDおよびXPSによる表面組成の解析からAINが認められ、XPSによる内部方向の分析から、AIN/Al/AINの積層膜であることがともに確認された。

#### Abstract

AIN transparent films and colored films using the light interference were deposited by RF magnetron sputtering. This films were deposited on the optical glass substrate by reactive sputtering using target of Al and reactive gas of nitrogen. From AIN single layer film could not be obtained a clean interference coloring film, deposited on a pile layer films of AIN/Al/AIN, changed the thickness of top coated film. As a result, the color tones of transparent film can be decided to yellow color, blue purple color, green or red purple color. Corrosion resistance of transparent films was improved according to the thin film of Al of the center layer. Transparent film was recognized AIN from analysis of surface composition by XRD and XPS. It was recognized a pile layer film of AIN/Al/AIN from analysis of the direction of inside by XPS too.

#### 1. 緒 言

著者らは、貴金属素材上にイオンプレーティングおよびスパッタリングにより金・アルミニウム合金の紫色皮膜<sup>1)2)</sup>、金・窒化アルミニウムの複合化した黒色皮膜<sup>3)</sup>および金・銅合金のピンクの皮膜<sup>4)</sup>等、有色皮膜の開発を行ってきた。

これらの有色皮膜は、金の黄金色、白金（プラチナ）および銀の白色以外の発色特性をもち、個性化を重視する装身具の新商品開発に寄与してきた。

しかし、開発した有色皮膜の中には、変色される皮膜も存在したが、変色防止用として、 $Al_2O_3$ と $SiO_2$ の二層構造を持つ透明保護膜の形成により、耐食性の向上<sup>5)</sup>を見いだした。

装身具用の有色皮膜は、その年その年の流行色があり、消費者ニーズに応えるためには、より多くの有色皮膜の開発が求められている。

そこで本研究では透明膜を形成して、干渉による有色皮

膜の開発をおこなった。この干渉色による有色皮膜の形成は、アルミニウムの表面処理である陽極酸化に適用<sup>6)</sup>されている。

浅田法<sup>7)</sup>による二次電解着色は、ニッケルや銅の金属を陽極酸化皮膜中 ( $Al_2O_3$ ) に析出させ、ブラウン系の発色を持つアルミサッシに実用化されている。なお、現在では金属の電解後さらに陽極酸化を行い、この陽極酸化皮膜の膜厚をコントロールして青、緑および赤紫等の鮮やかに発色した有色皮膜も実用化されている。

そこで、AINの透明膜をスパッタリングによって形成し、この干渉色を利用した有色皮膜の形成を装身具製品に試みた。

#### 2. 実験方法

##### 2-1 スパッタリング装置

使用したスパッタリング装置は、高周波型マグネトロ

サイドスパッタ装置で、前報<sup>1)</sup>と同様である。

ターゲット材料には、直径4インチのAl板（高純度化学製，99.999%）を用いた。また、スパッタリング用アシストガスは、高純度アルゴンガス（99.9995%）を、反応性ガスとして、高純度窒素ガス（99.9999%）をそれぞれ使用した。スパッタリング中のガス圧の測定は、MKSバラトロンゲージを、到達圧力の測定にはBA型電離真空計をそれぞれ用いた。

### 2-2 成膜方法

AIN透明膜の形成は、チャンバー内を $1 \times 10^{-4}$ Paまで排气し、その後、所定の混合率を持ったアルゴンガスと高純度窒素ガスを導入し、ガス圧を調節した。次に基板（光学ガラスBK7：40×70×2mm）の表面をクリーニングのため、RF逆スパッタリング処理およびターゲットへのプレスパッタリング処理をそれぞれ5分間行った後、表1の条件により成膜した。

表1 スパッタリング成膜条件

ターゲット材料	Al
RF電力 (W)	200, 300
N <sub>2</sub> 比率 (Ar中：%)	0, 10, 20, 30, 40
ガス圧 (Pa)	2.0
基板温度 (°C)	100

### 2-3 皮膜の評価

形成皮膜の色調は、測色計（クラボウ製COLOR710）を使用して分光反射率曲線で表した。皮膜の構造解析はX線回折装置（XRDリガク製RAD-3C）を用い、また内部方向の分析にはX線光電子分光分析装置（XPS島津製ESCA-1000）をそれぞれ使用した。耐食性の評価は、人工汗試験溶液による浸漬試験によって行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3-1 AIN透明膜の形成

Alをターゲットとして窒素を導入し、反応性スパッタリング法により透明なAIN膜を形成する場合、スパッタ率の高いアルゴンと窒素との比率が重要になる。そこで成膜条件を確認するため、基板を固定した状態でガス圧を一定とし、アルゴンおよび窒素ガス量を変化させた時の混合比率の違いと成膜速度、色調および皮膜構造に与える影響について検討を行った。

図1にアルゴン中に窒素を混合した混合比率と成膜速度の関係を示す。

一般にスパッタ率は、アルゴンと窒素を比較すると、不活性ガスのアルゴンが高く、Agの場合においてはアルゴ

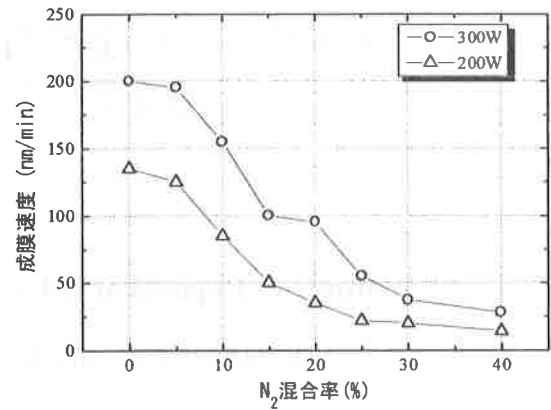


図1 窒素混合比率と成膜速度の関係

ンが窒素の約3倍<sup>2)</sup>となる。したがって、Alをスパッタリングした場合、図1のように窒素の混合比率が増加するに従い、成膜速度が減少し、窒素が40%の混合比率では、RF電力200Wおよび300Wにおいて、成膜速度が約1/10と著しく減少した。これは混合した窒素が、ターゲット上でアルミニウムと反応しAINを形成するため、スパッタに寄与する窒素が減少<sup>3)</sup>したものと考えられる。一方、形成皮膜の色調は窒素混合比率0%の場合、Alの様な金属光沢のある銀白色から、窒素混合比率の増加に伴い灰色に変化した。さらに、窒素混合比率を高めていくと焦茶色の透明色となり、30%以上では完全な透明膜となった。これらの皮膜について、XRDにより構造解析を行った結果を図2に示す。

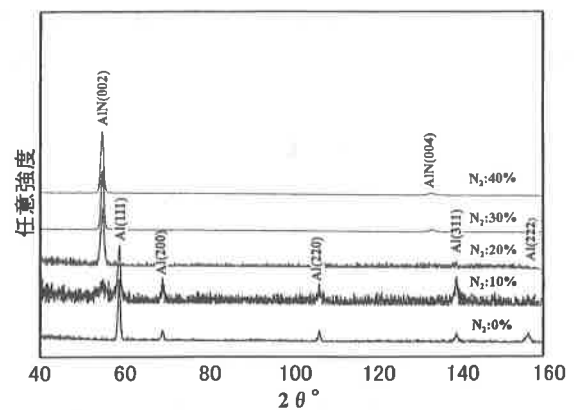


図2 窒素混合比率の変化による皮膜のXRDプロファイル

このように、窒素混合比率が20%を越えるとAlとAINの混在ピークが、AINのみのピークとなり、明らかにAINの透明膜が形成されていることがわかった。MAIWA<sup>4)</sup>によると、窒素混合比率が5%以上で透明なAIN膜が形成されるとしている。よって、今回の実験では、窒素混合比率が30%以上で透明膜が形成されており、この比率の違いは、基板-ターゲット間距離およびガス圧等の影響であると考

えられた。そこで、本研究では、窒素の混合比率を、透明なAINが形成される40%として、以下の実験を行った。

まず、スパッタリングの成膜条件は、Alのターゲットにおける高周波電力：300W、窒素混合比率：40%、基板温度：100℃、ガス圧：2Pa、基板回転数：毎分50回として、干渉色が得られる膜厚まで成膜し、成膜時間ごとの膜厚の測定をエリプソメーターにより行った。その結果を図3に示す。

図3に示すように膜厚は、成膜時間に比例しおよそ28nm/minの成膜速度が得られた。また、干渉色が得られる400nmまでの膜厚では、透明膜が得られることが明らかとなった。

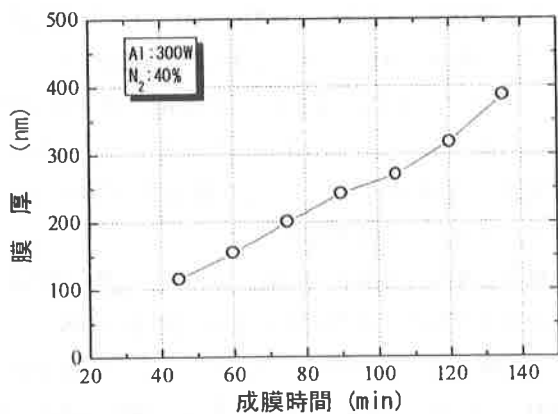


図3 成膜時間とAIN膜厚

### 3-2 干渉色発色機構

透明膜による干渉色は、1.0μm以下の薄膜に限られる。入射した光は、透明膜の表面からの反射する光と透明膜を通して内部に達し、基底部から反射した光が合成して、干渉色が得られる。このように二つの光が重なり合う時、位相差によって合成光の強度が変化する現象<sup>12)</sup>であり、一般には、 $nd = m\lambda / 4$  ( $n$ :屈折率,  $d$ :膜厚,  $m$ :偶数,  $\lambda$ :波長)から計算され、一定の膜厚が得られれば干渉色が現れる。

今回の干渉色は、透明なAINの形成によって発色を検討したが、単層のみの発色は鮮やかさに欠けることが明らかとなった。

アルミニウムの陽極酸化皮膜では、 $Al_2O_3$ の干渉色を利用した有色化が実用化されている。これは、塚本<sup>13)</sup>らによって発色機構が明らかにされているが、この発色機構をAIN膜に応用した。すなわち、AIN単層膜から、AINとAINとの間に極めて薄いAlを形成し、入射した光が表面から反射した光と、内部に入射し基底部から反射した光の強度差を小さくして、より鮮やかな有色皮膜の形成を図った。今回の干渉色発色機構のモデルを図4に示す。

AINとAINの中間層のAlは、入射した光を透過および反射し、入射光と基底部からの反射光との光の強度差を少なくするために形成する。そこで、中間層のAlの形成時間を3~20秒の間(膜厚では30~180nm)に変化させて形成し、得られた皮膜の色調を分光反射率曲線で表した。この結果を図5に示す。

形成皮膜はスパッタリング時間が長くなり、Al層の膜厚が厚くなるほど、反射率が高くなった。一方、スパッタリング時間が短い3秒(計算により求めたAlの膜厚がおよそ30nm)では、成膜時間10秒(Alの膜厚が100nm)の皮膜に比べて460nm付近により大きな吸収のある、鮮やかな黄色の皮膜が得られた。

分光反射率の違いを考察するためXRD測定によって皮膜の構造を解析した結果が図6である。

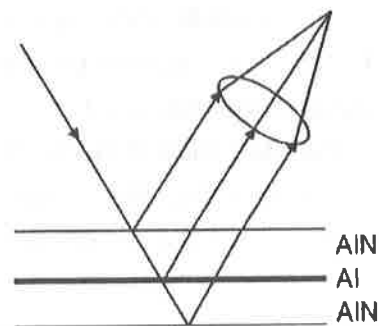


図4 干渉色発色機構モデル

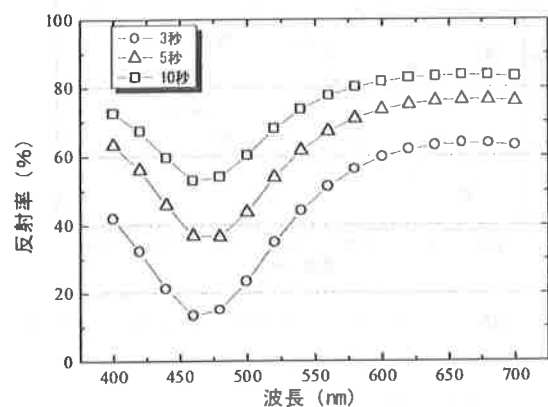


図5 Al膜の形成時間による薄膜の色調変化

このように中間層のAlのピークプロファイルは、3秒では検出されないが、10秒および20秒とスパッタリング時間が増加するにしたがい、存在が明確になった。

このことからAl層の膜厚の増加によって、入射光を反射して400~700nmの波長範囲における反射率が向上したものと考えられる。

これらの結果から、中間のAl層の膜厚は、鮮やかな干渉色が得られる成膜時間3秒(厚みとして約30nm)とした。

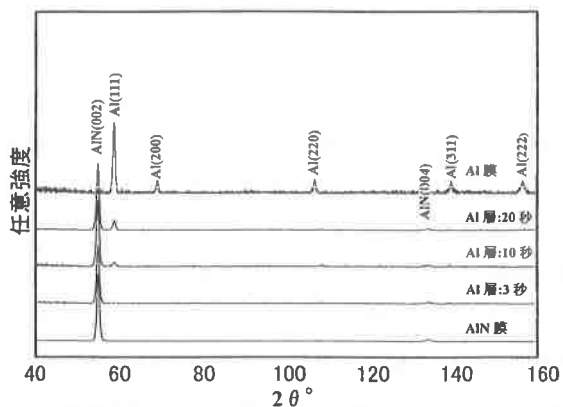


図6 Al中間層の成膜時間と皮膜のXRD測定結果

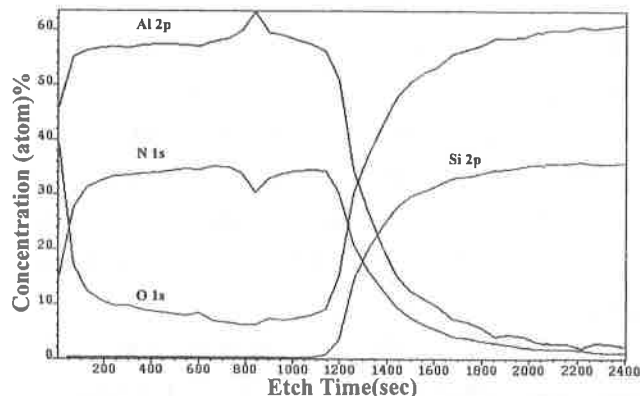


図8 XPSによる内部方向の元素分析結果

### 3-3 干渉色の形成

AIN/Al/AINの三層構造から干渉色による透明膜の形成は、AINの膜厚を変化させることから発色が期待できる。

そこでトップコートのAIN膜の膜厚を変化させて、有色皮膜の形成を図った。図7に最表面のAIN形成時間と得られた皮膜の分光反射率曲線の関係を示す。

このように、最表面層の形成時間を60分、75分および90分と変えることで鮮やかな黄色、紫および緑色を呈し、またその様子はグラデーションのように連続的に変化した。

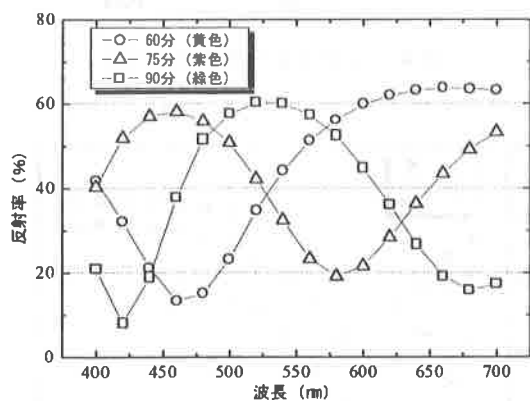


図7 AINのスパッタリング時間と形成皮膜の色調

### 3-4 干渉皮膜の評価

干渉色が得られた透明膜の、内部方向の元素分析を行った。図8にトップコートの形成時間が60分の皮膜をXPSにより分析した結果を示す。

図から明らかのように、表面から内部方向にAl57at%とN33at%がほぼ一定に検出された。中間層のAlの形成時点では、Alが約63at%まで上昇してNが約30at%まで減少している。そこからガラス基板までAlとNが最表面層と同様に検出されており、各層間の界面がシャープではないもののAIN/Al/AINの三層構造であることが確認された。さらにAl2sおよびN1sの結合エネルギーの解析<sup>14)</sup>から、透

明膜はAINであることが確認された。

人工汗試験溶液の浸漬によるAIN/Al/AINの透明膜の耐食性は、中間層のAlの厚みに影響し、100nm以上と増加するにしたがって変色が見られたが30nmと薄い場合は、変色が見られなかった。このように鮮やかな干渉色の得られる透明膜は、装身具用として十分な耐食性が認められた。

### 3-5 装身具への皮膜形成

表面側からAIN (240nm) / Al (30nm) / AIN (115nm) 膜の干渉色を利用した透明膜を、装身具製品 (18Kのブローチ) に形成した。この時のスパッタリング条件は基板温度: 100℃, ガス圧: 2Pa, 窒素混合比率: 40%である。製品の一例を図9に示す。

このように、部分的に干渉色の皮膜を形成することによって、新しいデザインの商品が得られる。

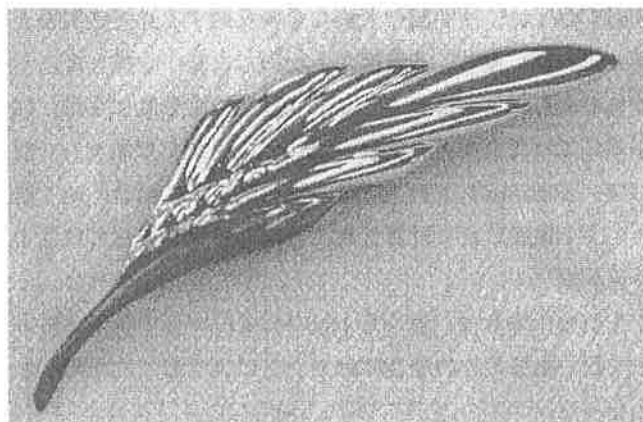


図9 干渉による有色皮膜を形成した装身具

## 4. 結言

高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて、干渉色を有するAIN透明膜の形成を行った。その結果は以下のとおりである。

- 1) Alをスパッタリングした場合、窒素の混合比率 (Ar中) を増加させるに従い成膜速度は減少し、窒素が40%

では、0%に比べて約1/10に減少した。AIN透明膜は、スパッタリングアシストガスのArと反応ガスである窒素との混合比率が30%以上において形成され、40%の混合比率の成膜速度は、およそ28nm/minであった。

- 2) AIN単層膜による干渉色では、鮮やかな有色皮膜が得られず、AINとAINとの間にAlの中間層を形成し、表面からの反射光と内部からの反射光との強度差を少なくして、より鮮やかな干渉色を形成した。
- 3) 中間層のAlは、およそ30nmの場合に鮮やかな干渉色を示し、トップコートのAIN膜の膜厚を制御することによって、黄色、紫色および緑色等の有色皮膜が得られた。
- 4) 透明膜は、XRDのピークプロファイルおよびXPSの結合エネルギーの解析からAINであることが確認された。また、XPSの内部方向の分析からAIN/Al/AINの三層構造であることが確認された。

#### 参考文献

- 1) 上條幹人, 有泉直子, 日原政彦, 児嶋弘直; 表面技術, 47, 61 (1996)
- 2) 勝又信行, 上條幹人, 日原政彦, 児嶋弘直; 表面技術協会第98回講演大会要旨集, 71 (1998)
- 3) 上條幹人, 有泉直子, 日原政彦, 児嶋弘直; 表面技術, 48, 36 (1997)
- 4) 上條幹人, 勝又信行, 日原政彦, 児嶋弘直; 表面技術, 50, 738 (1999)
- 5) 上條幹人, 有泉直子, 萩原義人, 日原政彦, 児嶋弘直; 表面技術協会第95回講演大会要旨集, 86 (1997)
- 6) 塚本由美子, 海老原 健; 表面技術, 47, 1034 (1996)
- 7) 浅田太平; 日本特許985569 (1980)
- 8) 上條幹人, 勝又信行, 日原政彦; 山梨県工業技術センター研究報告, 13, 41 (1999)
- 9) 麻蒔立男; 薄膜作成の基礎 (第3版), 日刊工業新聞社, 200 (1996)
- 10) H. MAIWA; Memoirs of Shonan Institute of Technology, 25, 89 (1991)
- 11) H. MAIWA, K. OKAZAKI and N. ICHINOSE; Ferroelectrics, 131, 83-89 (1992)
- 12) 日本学術振興会薄膜第131委員会; 薄膜ハンドブック, オーム社, 311 (1992)
- 13) 塚本由美子, 海老原健; 表面技術, 50, 565 (1999)
- 14) J. A. Taylor and J. W. Rabalais; J. Chem. Phys., 75, 1735 (1981)