

スパッタリング法による有色皮膜形成と評価技術

—高周波マグネトロンスパッタリング法によるAu-Al合金皮膜の形成—

上條 幹人・勝又 信行・日原 政彦

Deposition of Colored Thin Films by Sputtering Method and Their Evaluation

—Formation of Au-Al Films by rf Magnetron Sputtering—

Mikito KAMIJO, Nobuyuki KATSUMATA and Masahiko HIHARA

要 約

高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて、Au-Al合金による紫色皮膜の形成を試みた。二元同時スパッタリング法は、形成する皮膜の合金組成を正確に制御することが容易であることから、再現性を有する紫色の皮膜形成を可能とした。また、各ターゲットへの投入電力を同一条件下で形成した皮膜は、基板加熱を併用することで、皮膜はより鮮明な紫色となった。一方、基板温度が300℃と高い領域では、基板表面に微細な粒子の発生が認められ、この粒子の形成により皮膜の色調は白濁した半光沢の色調へと変化した。実用化への試みとして、18Kブローチの一部分にその皮膜を形成したところ、黄金色上への鮮明な紫色の加飾は、装飾品のデザインの面での個性化および差別化を可能にした。

1. 緒 言

著者ら^{1),2),3)}は、装飾用有色皮膜の形成について、イオンプレーティングを用いて検討してきた。イオンプレーティング法では、単一蒸発源から合金材料を蒸発することから、蒸着時間の経過とともに形成皮膜の組成が変化し、その結果、皮膜の色調に大きな影響をおよぼすことを明らかにした。またこの方法では、装飾用の有色皮膜の再現性を向上させるには、熟練した蒸着操作が必要となる欠点もあった。

PVD法の一手法である、スパッタリング法は装置の操作性ならびに形成した皮膜の再現性に優れていることから、半導体産業の電子デバイス上への成膜に用いられている。その中でもマグネトロンスパッタリング法は、蒸着速度の高速化が得られ、極めて高い生産性を有することから、電気、機械、情報通信および光学分野への各種皮膜の形成に応用されている^{4),5),6)}。

これらの背景に基づき、本研究は再現性に優れたスパッタリング法により、Au-Al合金の紫色の発色性を持つ特殊な皮膜の形成とそれらの装飾品への適用について検討した。

2. 実験方法

2-1 スパッタリング装置

Au-Al合金皮膜の形成は、プレーナー型の高周波マグネトロンスパッタリング装置（アネルバ社製 L-350S-C）を

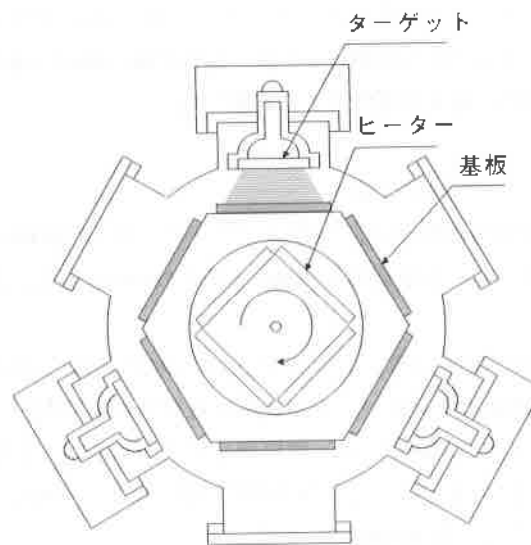


図1 スパッタリング装置概略図

用いた。その概要を図1に示す。

ターゲット電極は、側壁に取り付けられたサイドスパッタ方式であり、チャンパー内にカラーセル型の基板ホルダー（6ヶ所）を持つ構造となっている。基板とターゲット間の距離は45mmであり、基板は、交換の際にターゲットが大気にさらされて酸化や分解などの変質が生じないように準備室を通して取り付けられる。排気系は、1000L/minの油回転ポンプ、1000L/secのターボ分子ポンプより構成されている。PVD法では、皮膜の密着性の向上や残留応力の低減化、結晶性の改善などを目的に基板加熱を行うが、

表1 スパッタリング条件

ターゲット材料	Au, Al
投入電力 (W)	Au: 40, 45, 50, 55, 60 Al: 300
Arガス圧力 (Pa)	1.0
基板温度 (°C)	室温, 100, 200, 300

ヒーターは基板の後部に位置し、赤外線ヒーターにより加熱する。ターゲット材料にはφ4インチのAu板（高純度化学製，99.999%）およびAl板（同製，99.99%）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%）を用い、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型電離真空計を各々用いた。

2-2 成膜方法

Au-Al合金皮膜の形成は、まずチャンバー内を 1×10^{-4} Paまで排気し、その後、規定のガス圧になるよう、アルゴンガスを導入して調節した。次に基板（軟質ガラス：40×70×2mm）の表面の洗浄化、汚染物の除去のためにRF逆スパッタリング処理、ターゲットへのプレススパッタリング処理をそれぞれ5分間行った後、基板を毎分50回の速度で回転させ、表1の条件により成膜した。

2-3 皮膜の評価

形成皮膜の色調は、測色計（クラボウ製 COLOR-7c³）を使用して、分光反射率曲線およびL*a*b*表色系で表した。

皮膜の組成分析は、ICP発光分光分析装置（島津製 ICPS-1000 II）で行い、表面観察は走査型電子顕微鏡（日本電子製JXA840AP）を、膜厚測定は表面粗さ計（小坂研究所社製、SE3F）および合金皮膜の構造解析にはX線回折装置（リガク製 RAD-3C）を用いて各々行った。

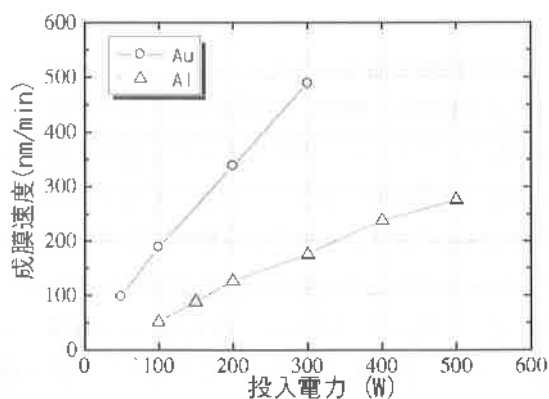


図2 投入電力と成膜速度との関係

3. 実験結果および考察

図2に基板を回転させない状態における各ターゲットの投入電力と成膜速度の関係を示す。この結果から、AuおよびAlターゲットへの投入電力と成膜速度との関係は、ともにほぼ比例関係が成り立つことから、どちらか一方のターゲットへの投入電力を固定すれば、図2より算出されるそれぞれの成膜速度比により、皮膜の合金組成を制御することが可能である。Au-Al合金において紫色を呈するAuAl₂金属間化合物が生成するのはAu-22wt%Al組成であるが、前述の成膜速度比と各々の密度より、Alへの投入電力を300Wとした場合、目標組成が得られるのは、Auへの投入電力が50Wであることが算出できた。そこで、本研究ではAuターゲットへの投入電力については50Wを基準に変化させて成膜を行った。

図3に基板温度を一定（室温）とし、Auターゲットへの投入電力を40W~60Wの間で変化させて得られた皮膜の分光反射率曲線を示す。いずれの皮膜においても530nm付近に吸収のある分光反射率曲線の形態が認められる。この吸収波長は紫色であるが、40Wの場合、吸収の度合いがわずかであり、目視観察では青紫に近い色調である。

これらの曲線は、投入電力を40Wから50Wと増加させることで、530nm付近の吸収がより大きくなり、より鮮明な紫色へと変化することを示す。しかし60Wでは、この付近の波長の吸収が弱くなり、鮮やかさが低下する傾向を示した。

図4はAlへの投入電力を300Wと一定にした時のAuターゲットへの投入電力と皮膜中のAu含有率（%）との関係を示す。Auターゲットへの投入電力の増加にともない皮膜のAu含有率も増加し、Au-22wt%Al組成になるのは当初の計算通り50Wであることが明らかとなった。

成膜時の基板温度は皮膜組成には影響が少なく、100°C、200°C、300°Cの基板加熱におけるAu含有率は同一のAu含有率であり、再現性のある組成の制御が可能である。Au

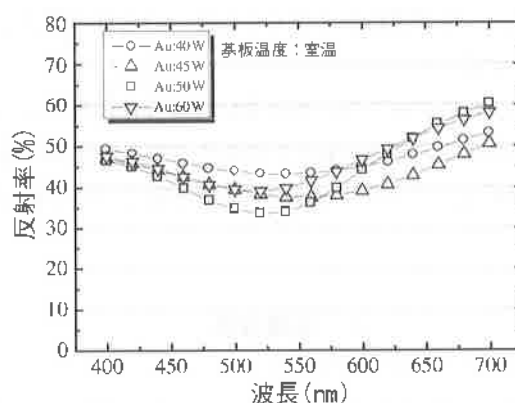


図3 投入電力による皮膜の分光反射率曲線の変化

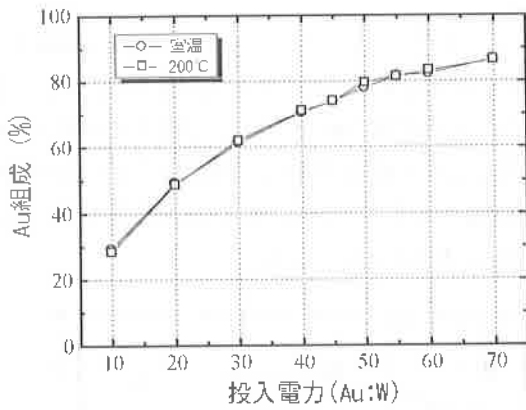


図4 Auターゲットへの投入電力と皮膜組成の関係 (Alターゲット：300W一定)

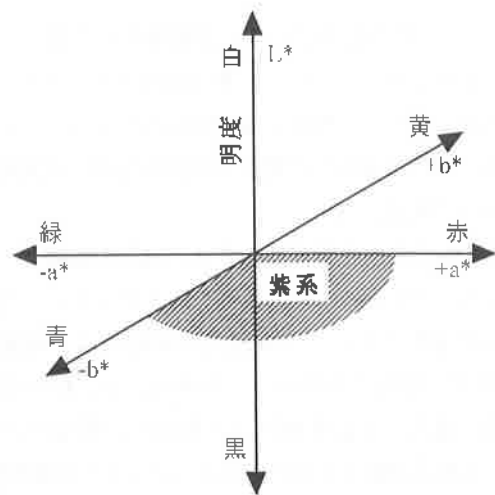


図5 L*a*b*表色系立体図

はスパッタ収率が大きい材料であるため²⁾、ターゲットへの投入電力はAlの300Wと比較し、低く設定することができたが、投入電力のわずかな変化により合金組成が変化することがあることを示唆している。

ところで、従来のイオンプレーティング法による単一蒸着源からのAu-Al合金皮膜の形成では¹⁾、蒸着時間とともに合金皮膜の組成とその色調が変化する傾斜組成皮膜となる。しかし、そのときの紫色皮膜の組成は、表面のみがAu-22wt%Alに近い組成であり、皮膜全体のAu含有率はそれより低く、したがって安定して同一な紫色が得られにくい。

しかしながら、本研究で用いた多元同時スパッタリング装置では、皮膜全体の組成がおおよそAu-22wt%Alの時に最も鮮やかな紫色を呈するので、各ターゲットへの投入電力に対する成膜速度を計算することで、皮膜組成を正確に制御でき、成膜時間に関係なく均一な組成の皮膜を形成することが可能となる。

3-2 皮膜の色調

皮膜の色調については、JIS Z 8729 (L*a*b*表色系およびL*u*v*表色系による物体色の表示方法) に準じたL*a*b*表色系で表示する方法により定量的に検討した。この表色系によれば、図5に示すとおり、L*は明度、a*、b*は原点を無彩色としたときの色相、彩度にそれぞれ対応し、それらの値の絶対値が大きくなるにしたがい、より鮮やかな色調となることを示している。この表示系により求めたそれぞれの皮膜のa*、b*の色座標値をプロットしたものが図6である。

本研究で得られた皮膜にこの表色系を適用すると、いずれもa*は+領域、b*は-領域であり、色の傾向としては紫系の色調である。図6より、Auターゲットに対する投入電力が50Wにおいて最もa*が高く、それ以上の投入電力ではa*、b*いずれの値とも0(無彩色)に近づき、鮮やかさ

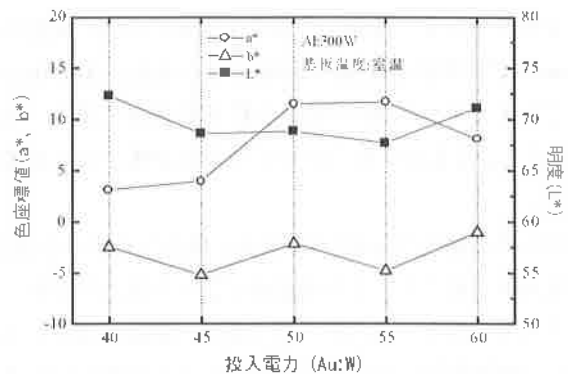


図6 投入電力による皮膜の色調変化

が低い色調となる。特に投入電力を45Wから50Wへ増加したときのa*の増加は著しく、次式で与えられる色差 ΔE^*_{ab}

$$\Delta E^*_{ab} = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$$

は7以上となり、色調が大きく変化したことが認められた。

ここでAu-Al合金の組成と色調の関係を詳細に検討するため、室温においてAuターゲットへの投入電力を変化させ、Au組成を約30%~90%としたときの組成と色調の関係を図7に示す。Au-Al合金の色調は、AuAl₃金属間化合物の生成するAu-22wt%Al組成付近までは、Al成分の多い合金に近い銀白色から徐々に紫色に近づいていき、Au-22wt%Al組成で最も鮮やかな紫色を示す。Au組成が、それ以上になると紫色から次第に再び銀白色に変化していき、最終的にはAu特有の黄金色となる。なお、明度L*の低下は皮膜の発色にともない入射光の吸収が起こるためと考えられる。特にAuAl₃の生成するAu-22wt%Al組成前後では、組成のわずかな変化により色調(a*, b*)が著しく異なることが図7の結果から明らかとなり、特にこの組成の近傍では緻密な制御が必要となる。このことから安定した鮮やかな色調の皮膜を得るためには多元同時スパッタリング法が有効である。

3-3 皮膜の色調に対する成膜時間の影響

3-1項で述べたように、多元同時スパッタリングでは時間経過にともなう皮膜組成の変化は少ないことが予想されるが、実際に成膜した場合の皮膜の色調と成膜時間の関係について検討した。

室温状態で成膜時間を変化させた場合の時間ごとの膜厚を図8に、それらの皮膜の色調を図9に示す。皮膜の厚さは、成膜時間と共にほぼ直線的に増加する。成膜時間が36min以上（膜厚：0.75 μm ）になると、 a^* 、 b^* の値は、より色調に深みのある赤紫色へと変化し、明度 L^* はわずかずつではあるが低下する傾向を示した。また肉眼観察では、48min以上になると曇りや色ムラが生じ、良好な皮膜と言えず、装飾分野への適用は不可能と考えられる。

この要因を検討するため、成膜時間が36min以上の皮膜表面をSEMにより観察した結果を図10に示す。成膜時間が36minまでは平滑な面を形成しているが、48minから所々に0.5～1 μm 程度の細かな粒子が表面に観察され、72min以上になるとそれらの粒子で全体が覆われた皮膜となった。

皮膜の色調測定の結果から、表面に細かな粒子の存在は、光の乱反射を起し、それが原因で曇りや色ムラが生じたものと考えられる。この粒子の生成は、結晶の成長によるもの⁸⁾、内部応力による結晶の隆起⁹⁾などが考えられるが

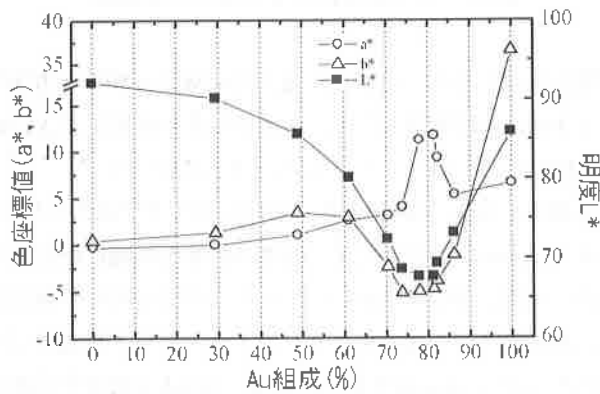


図7 Au-Al合金におけるAu組成と色調の関係

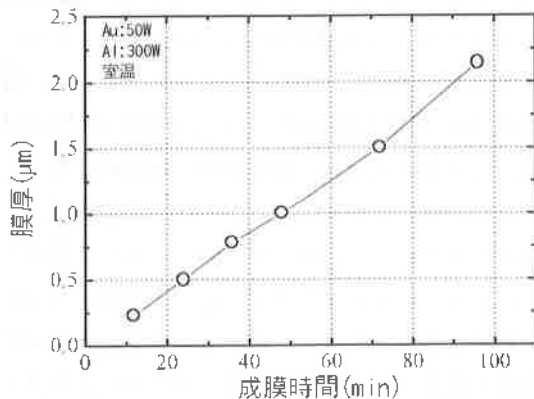


図8 成膜時間と膜厚の関係

詳細については明らかにされていない。また、48minから96minの間で成膜速度にわずかな変化が見られたが、これは皮膜表面に1 μm 前後の粒子の生成によるものと考えられる。以上のことから成膜時間は、一般的な金めっきの膜厚が0.01～0.1 μm であることから、約0.5 μm の膜厚が得られる24minが適正であると考えられる。

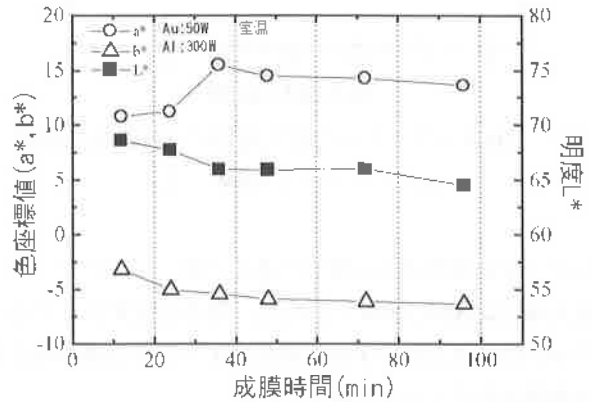
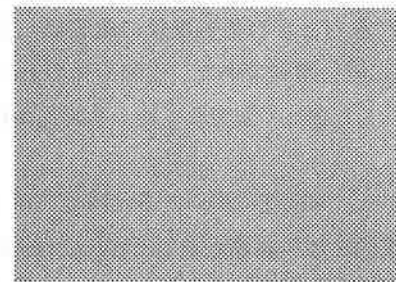
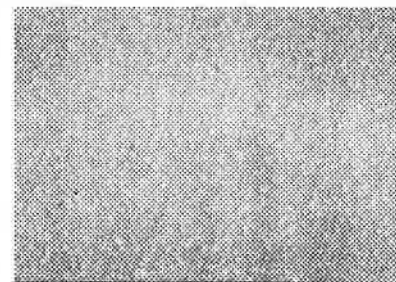


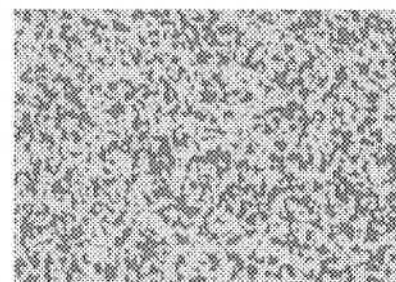
図9 Au-Al合金におけるAu組成と色調の関係



(a) 36min



(b) 48min



(c) 96min

図10 成膜時間を変化させたときの皮膜表面のSEM写真

3-4 基板温度が皮膜の色調におよぼす影響

スパッタリング法をはじめとするPVD法における基板温度条件は、皮膜の結晶性および密着性などの特性に影響を与える大きな要素である。そこで、Auターゲットへの投入電力を50W（一定）とし、基板温度を変化させて成膜を行った。そのときの皮膜の分光反射率曲線を図11に示す。

基板温度が室温と100℃の曲線はほぼ同一な形状を示すが、200℃、300℃と高くなるにしたがい530nm付近での吸収がより大きくなり色相はより鮮やかな紫色となった。

図12に3-2項と同様にL*a*b*表色系によるそれぞれの皮膜の基板温度と色座標値（a*、b*）の関係を、図13に基板温度と明度L*との関係を示す。いずれの投入電力においても、基板温度の上昇とともにa*、b*の絶対値は増加する傾向が見られ、色相がより鮮やかな紫色になることを示している。特にa*の変化量はb*に比較して大きく、基板温度を高めることでより赤みの強い、いわゆる赤紫色へと変化した。この要因としては、二元同時スパッタリング時における各合金成分の相互拡散が大きく影響を与えていると考えられる。

基板の回転状態にもよるが、多元同時スパッタリング法を用いて合金皮膜を形成する場合、その皮膜が合金成分を拡散しない積層膜となることもあるが¹⁰⁾、皮膜形成後に熱処理を行うことで、より安定な均一組成の合金皮膜や金属間化合物皮膜とすることができる。

本研究においても、図4に示したように、基板温度が200℃と室温で形成したそれぞれの皮膜組成は、ほぼ同一であるが、基板温度が低い場合は、皮膜形成中における各合金成分の拡散が少なく、基板温度を高めることにより拡散が促進されて、皮膜組織と金属間化合物を安定に生成することから、色相がより鮮やかな紫色を呈すると考えられる。

また、明度L*は基板温度が高くなるにともなって低下するが、目視観察でも基板温度が200℃までは光沢があり

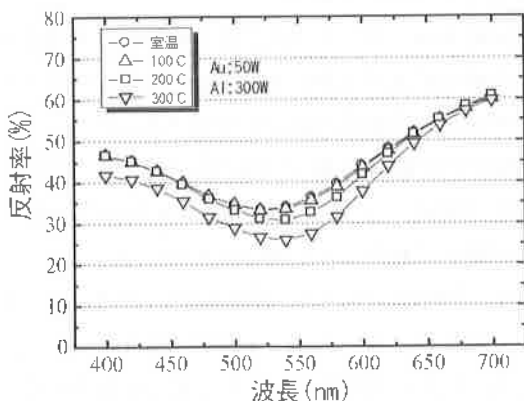


図11 基板温度を変化させたときの皮膜の分光反射率曲線

反射の強い皮膜である。さらに、300℃では表面がわずかに曇り、白濁した感じの光沢の失われた皮膜となる。これらの皮膜をSEM観察した結果を図14に示す。基板温度

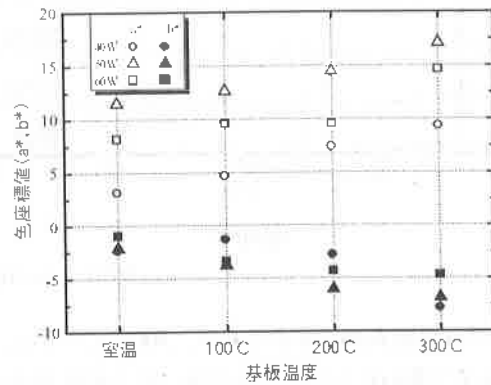


図12 基板温度変化による皮膜の色調変化

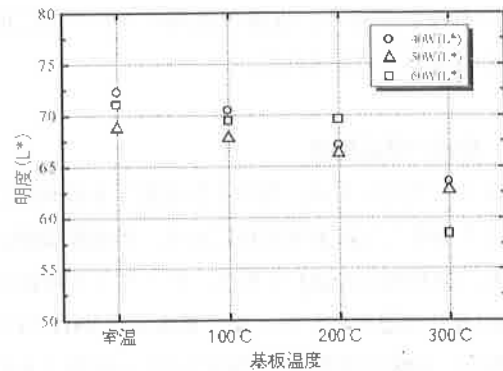


図13 基板温度と皮膜の明度の関係

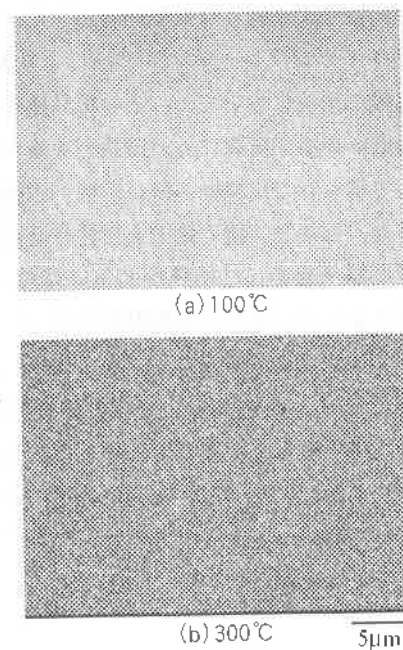


図14 基板温度を変化させたときの皮膜表面のSEM写真

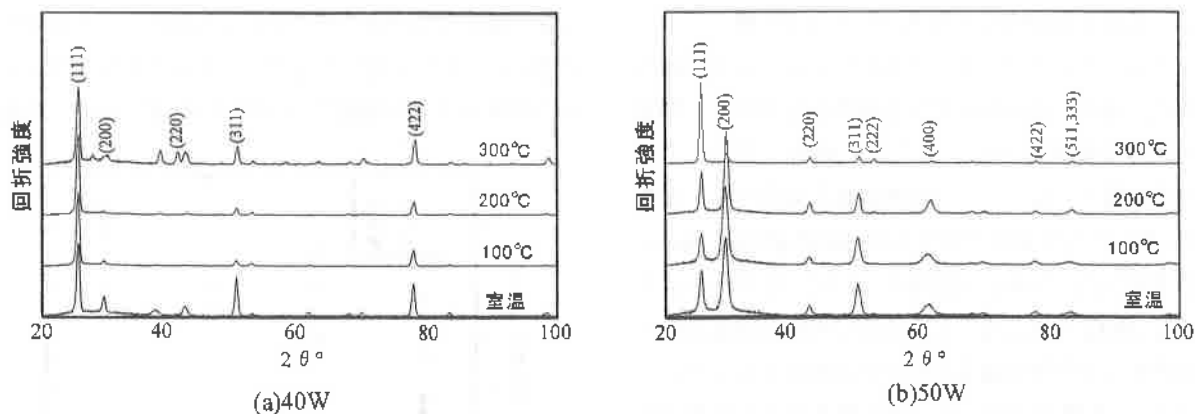


図15 Au-Al合金皮膜のX線回折結果

200℃までは、皮膜表面は平滑であるが、300℃になると、皮膜表面が粒子で覆われるが、これは単に厚く成長させた皮膜に観察される粒子とは異なり結晶の成長過程に起因するものである。この粒子の生成により皮膜表面の平滑度が低下して光の乱反射が起き、皮膜の色調のうちの特に明度L*が低下したものと考えられる。

3-5 皮膜の結晶構造

スパッタリング法により、得られた皮膜をX線回折により結晶構造を解析した結果を図15に示す。各成膜条件において得られた回折線はAuAl₂であり、ターゲット材料であるAuやAlのそれは認められなかった。基板温度200℃以下で成膜した場合、40Wでは比較的配向性の低い皮膜であるのに対し、300℃になると(111)面への配向性が強い皮膜となった。同様に45Wにおいても200℃を境に結晶の配向性が変化した。さらに50Wでは基板温度の上昇とともに(111)面の配向性がより強くなる傾向を示した。

真空蒸着法やイオンプレーティング法によりAu-Al合金からの紫色皮膜の形成において¹⁾、その結晶構造は特定面への配向性の弱い標準回折線に近い構造となるが、本スパッタリング法で得られた皮膜は、(111)面への配向性の強い構造となった。しかし、投入電力を変化させた場合、それぞれの皮膜の格子定数には明確な変化は認められなく、ほぼ一定の値を示した。また、基板温度を高くした場合においても格子定数に明確な変化は見られなかった。VIa属遷移金属に窒素イオンを注入して窒化物を生成させた場合、その色調は格子歪みと密接な関係があることが報告されている¹³⁾が、本研究における金属間化合物による発色については、前述の結果からは関連性を見いだすことはできなかった。

3-6 装飾品への応用

実験結果より、AuおよびAlターゲットへの投入電力をそれぞれ50W、300W、基板温度200℃の成膜条件により、

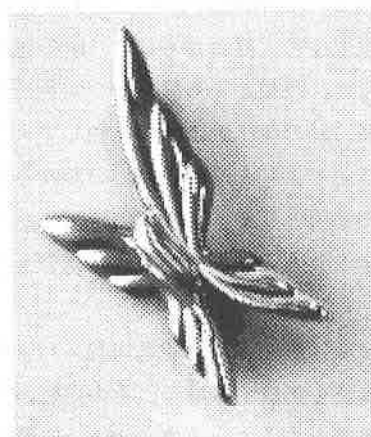


図16 装飾品への応用例

市販の18K装飾品の一部に紫色皮膜の形成を行った。その一例を図16に示す。紫色は他の金合金系では得られなく、また18Kと全く異なる色調であることから、より鮮明なイメージを受けるデザインの展開が可能となり、個性化、差別化に対応可能な製品が得られた。

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、紫色を有するAu-Al合金皮膜の形成について検討を行った。その結果は以下のとおりである。

- (1) 多元同時スパッタリング法による成膜は、再現性の良い合金皮膜の形成が可能であり、また装置のスパッタリング特性から合金組成の制御が容易であった。
- (2) Au-Al合金皮膜の色調は組成により著しく変化した。特に紫色の成膜においては、組成がAu-22wt%Al時点での制御が重要であることが明らかとなった。
- (3) Au-Al合金皮膜の色調は、成膜時間の経過にもなると、より鮮やかになったが、成膜時間が48min以上では皮膜表面に粒状の物質が生成されて光沢が失われた。
- (4) Au-Al合金により形成されるあらゆる組成の皮膜は、基板加熱を行うことにより、さらに鮮やかな色調へと変

化した。特に、金属間化合物の生成するAu-22wt%Al組成付近では、いわゆる赤紫色の鮮やかな色調となった。しかし、基板温度300℃では、表面に細かな粒子が発生し、それが原因と考えられる明度の低下が認められた。

(5) Au-Al合金皮膜の結晶構造は、真空蒸着法やイオンプレーティング法による合金皮膜とは異なる回折線を示し、また基板温度の上昇にともなって(200)面への配向性が強くなる傾向を示した。

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) 上條幹人, 有泉直子, 日原政彦, 児嶋弘直; 表面技術, 48, 36 (1997)
- 3) 上條幹人, 有泉直子, 萩原義人, 日原政彦; 山梨県工業技術センター研究報告, 10, 95 (1996)
- 4) 藤原英則, 広畑優子, 毛利衛, 山科俊郎; 真空, 29, 18 (1986)
- 5) 真岩宏司, 一ノ瀬昇, 岡崎清; 粉体および粉末冶金, 38, 339 (1991)
- 6) 上條栄治, 鈴木隆夫, 小泉光恵; 粉体および粉末冶金, 39, 119 (1992)
- 7) 吉田隆; 薄膜作製応用ハンドブック, 327, (1995)
- 8) 兼松秀行, 沖猛雄; 表面技術, 43, 1047 (1992)
- 9) 佐治栄治, 真柄宏之; 福井県工業技術センター研究報告, 12, 79 (1995)
- 10) 梅原博行, 鈴木孝和, 林龍一; 日本金属学会誌, 58, 1050 (1994)
- 11) 寺島慶一, 松坂菊生, 峰岸知也; 表面技術, 41, 560 (1990)