

# PVD法による有色皮膜形成と評価技術

—イオンプレーティングによる金・銅合金薄膜の形成—

上條 幹人・勝又 信行・日原 政彦

## Deposition of Colored Films by PVD Method and Its Evaluation

—Deposition of Au-Cu Alloyed Films by Ion Plating Process—

Mikito KAMIJO, Nobuyuki KATUMATA and Masahiko HIHARA

### 要 約

イオンプレーティングにより、装身具に適用できる金・銅合金皮膜の形成を検討した。蒸発材料には、金・銅合金を用い単一蒸発源から合金膜を形成し、蒸着時間およびバイアス電圧等の蒸着条件による色調の変化、形成皮膜の耐食性、耐摩耗性、組成変化等の評価を行った。その結果、有色皮膜形成にとって有効な蒸着条件は、蒸発材料に金70%・銅30%合金を用い、バイアス電圧-500V、蒸着時間45分であることが明らかとなった。18金ブローチ上に、これらの条件で金・銅合金皮膜を形成させると、ピンク系の有色皮膜となり、マスキングをして部分的な有色皮膜を成膜することで、個性化、差別化に対応できる製品が得られた。

### Abstract

Deposition of Au-Cu alloyed film by ion plating method due to applicable to accessories have been investigated. Au-Cu alloys were used as the single evaporation source. The effect of physical and chemical characteristics on the alloyed films evaluated by color tone, corrosion resistance and chemical composition. As a result, the Au-30%Cu alloys were chosen to the most suitable source alloy. And the typical condition for diposition film was bias voltage for -500V and evaporation time 45 minutes. When the alloy films were produced on accessories(18K gold) under the same conditions as mentioned above, obtained the film produced underth conditions showed result fine pink like color. These results open up new possibilty for design of ornaments and production of valueadded goods.

## 1. 緒 言

貴金属装身具業界は、バブル崩壊後の景気の停滞により厳しい状況となっている。このような状況の中で販路拡大のため、新しいデザインによる新商品開発が急務となっている。

新商品開発の中で有色皮膜の開発は、デザインによるカラーバリエーションの拡大とともに、高付加価値化に対応できる利点がある。

イオンプレーティングによる有色皮膜は、チタンの窒化物や炭化物による各種の有色皮膜があり、眼鏡フレームや時計への適用例がある<sup>1)</sup>。

装身具用の有色皮膜には、電気めっきによる金、銀、ロジウム等の装身具めっきが行われてきているが、色調的には黄金色、白色(金属光沢のある)に限られているのが現状である。したがって、これらの色調以外に新たな有色皮膜の形成が得られれば、商品開発の有効な手段となる。

著者らは、イオンプレーティングによる有色皮膜の形成について、金・アルミニウム合金の紫色<sup>2)</sup>、金・窒化アルミニウムによる複合化した黒色皮膜<sup>3)</sup>を開発してきたが、さらに多色化に対応するため、金・銅合金による赤系の皮膜形

成について検討した。

## 2. 実験方法

### 2-1 装置概要

有色皮膜形成には高周波イオンプレーティング装置(日本真空技術製, ULVAC, DRP-6D)を使用した。装置の概要は既報<sup>4)</sup>ですでに記述したので、ここでは省略する。

蒸発材料は、3mlの水冷銅ハース中に置き、225度偏向型の電子銃で溶解した。蒸発速度の調整は、水晶振動子式の膜厚コントローラー(CRTM-5000)により、一定の蒸発速度となるよう電子ビーム電流を加減した。

基板加熱は、タングステンフィラメントの赤外線ヒーターにより基板の下方側面から行い、熱電対によるセンサーは基板下部1cmの所にセットし、温度を測定した。

### 2-2 成膜方法

基板には、ガラス板(40×130×2mm)を使用した。基板前処理として、界面活性剤とアセトンによる洗浄を超音波洗浄器を用いて行った。

基板は基板ホルダーに取り付け、所定の実験温度まで加熱を行い(200℃~300℃)、10<sup>-6</sup>Torrまで真空度が到達した

後, Arガスを $6 \times 10^{-4}$ Torr導入して, 高周波電力250W, バイアス電圧-1000Vの条件で15分間のイオンボンバード処理を行った. その後, Table 1に示すそれぞれの実験条件で成膜した.

Table 1 Conditions of evaporation on Ion Plating

|                       |   |
|-----------------------|---|
| Evaporation material  | Au-50wtCu<br>Au-30wtCu<br>Au-10wtCu                               |
| Gas of ionization     | Ar  |
| Substrate temperature | 100°C, 200°C, 300°C   |
| Bias voltage          | -500V, -1000V, -2000V   |
| Gas pressure          | $1 \times 10^{-4}$ , $6 \times 10^{-4}$ , $1 \times 10^{-3}$ Torr |
| RF power              | 150W, 300W  |

### 2-3 皮膜の評価

有色皮膜の色調の変化は, 測色計(クラボウ製 COLOR 710)により測定し, 分光反射率曲線から評価した.

形成皮膜の金・銅の組成分析は, ICP発光分光分析装置(島津製 ICPS-2000 II)で行った.

膜の深さ方向の分析には, オージェ分析装置(日本電子製 JAMP-7100E)を, 表面の分析には表面物性測定装置(島津製 XSAM800pci), また膜の結晶構造解析には, XRD(リガク製 RAD-3C)をそれぞれ使用した.

### 2-4 皮膜の耐食性試験

耐食性試験は, 装身具製品に適用されている人工汗試験溶液により, 皮膜全体を浸漬し, 変色状況から評価した.

溶液の組成は, 塩化ナトリウム9.9g/l, 硫化ナトリウム0.8g/l, 尿素1.7g/l, 乳酸1.1g/l, アンモニア水0.27mlであり, pH4~6, 液温40°Cの状態24時間浸漬後の皮膜表面の変色状況を観察した. 試験溶液に接する表面の面積は,  $1\text{cm}^2$ になるように皮膜表面をマスキングした.

また, 電気化学的測定法として, アノード分極曲線から皮膜の耐食性の評価も併せて行った. この測定は, 標準的な3極セル中でポテンシostat(北斗電工製全自動分極測定装置 HZ-1A)を使用した. 電位は, 飽和甘コウ電極を基準とし, 電解液には人工汗試験溶液を用い, 走査速度は, 2mV/secで行った.

### 2-5 摩擦摩耗試験

形成皮膜の摩擦試験は, 染色堅牢度摩擦試験機(昭和重機製 SJK)を使用し, #400のエメリー紙を取り付けたアームに200gの荷重を加え, 皮膜表面を120mmのストロークで毎分30回移動させる条件で往復運動を行い, 2000回までの摩擦量を重量減少量から求めた. なお接触面は, 球面から平面になるよう平面治具を取り付けて試験した.

### 2-6 蒸発材料

多くの金属の中でも発色性を有するものは少なく, 金の黄金色, 銅の赤色等が代表的である. 装身具に使用されている金, 銅合金は14金, 18金のピンクゴールドがあるが<sup>5)</sup>, この金属の他に銀, パラジウム, ニッケル, 亜鉛等の金属を添加し, 有色性と耐久性を高めている. 今回は金と銅の組成比が異なる蒸発材料を使用し, 単一蒸発源から皮膜形成を行った.

蒸発材料である合金材料を単一蒸発源から蒸着した場合, 合金組成内のそれぞれの金属の蒸気圧が異なり, 一般的に蒸気圧の高い金属が優先的に蒸発する. 今回用いた蒸発材料である金, 銅のそれぞれの蒸発量は, 蒸気圧と組成比の積から求められ, 1540°Kにおけるそれは<sup>6)</sup>, 金70wt%合金で銅が金に対して1桁高い蒸発量である.

したがって, 金70wt%・銅30wt%の合金を蒸発すれば, 蒸発時間の経過に従い, 銅の多い皮膜から次第に金の多い皮膜へと変化するので, 皮膜の色調は銅の赤色から, 金色に変化するものと予想される.

そこで金, 銅合金中の金含有量を50wt%, 70wt%, 90wt%の3種類の合金を作製し, これらを蒸発源に用いた.

## 3. 結果および考察

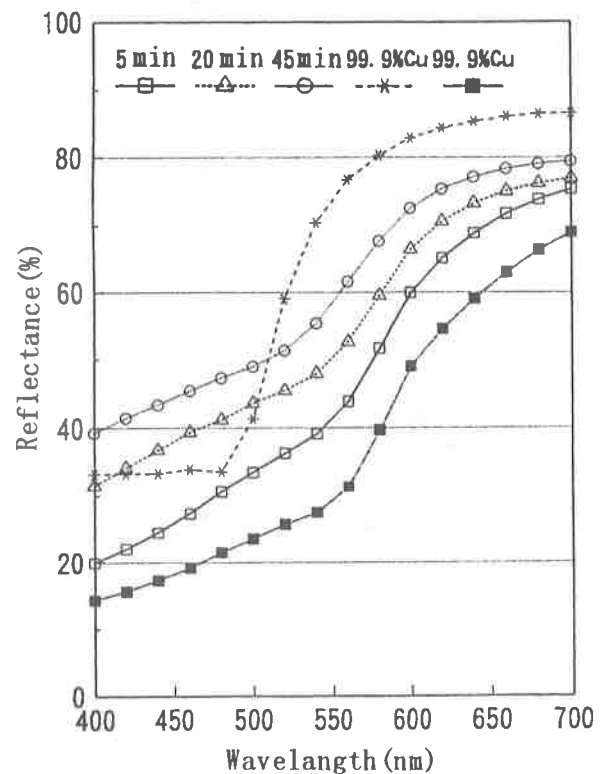


Fig.1 Spectral reflectance curves of films at various deposition time on Au-30wtCu sample

### 3-1 組成の異なる蒸発材料による皮膜形成

3種類 (Au-50%wtCu, Au-30%wtCu, Au-10%wtCu) の蒸発材料を用いて, Teble 1の蒸着条件によって皮膜形成を行った. 蒸着時間5, 20, 45分経過した形成皮膜の色調変化は, 分光反射率曲線で表し, Au-30%wtCuの結果をFig. 1に, Au-50%wtCuおよびAu-10%wtCuの結果をFig. 2にそれぞれ示す. 図中には参考に金, 銅の蒸着膜の分光反射率曲線も示す.

Au-30%wtCuは, 銅の赤色から, 次第に低波長側で反射率の上昇するピンク色に変化した. Au-50%wtCuは, 20分まで銅の赤色となり, 45分にはAu-30%wtCuと同様に, 低波長側で反射率の上昇するピンク色に変化した. Au-10%wtCuは, 蒸着の初期段階 (5分) でピンク色から, 黄色に近い変化を見せた. したがって, 各色調による最適蒸着時間は, Au-50%wtCuにおいて45分, Au-30%wtCu, 20分以上, Au-10%wtCu, 5分となることが明らかとなった.

単一蒸発源からの皮膜形成は, 蒸着時間の変化により皮

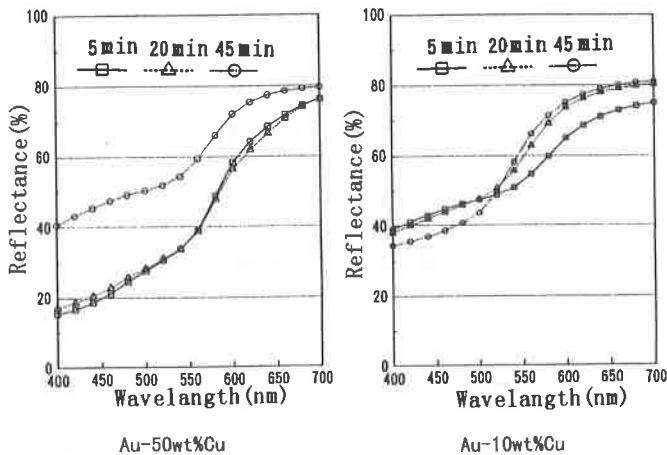


Fig.2 Spectral reflectance curves of films at various deposition time on Au-50%wtCu and Au-10%wtCu sample.

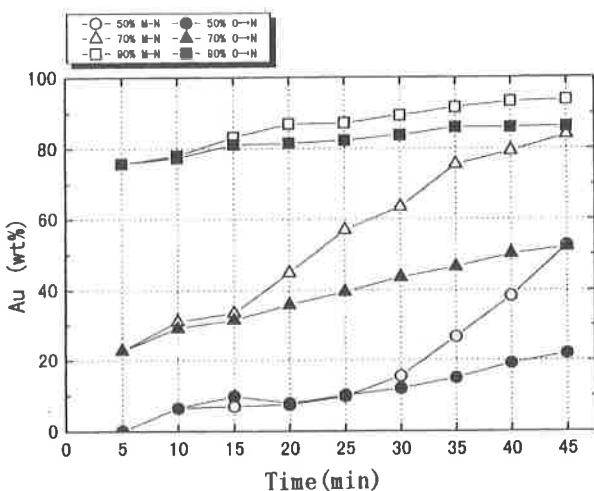


Fig.3 Composition of deposited films at various composition of source alloys.

膜組成が異なる. そこで, 各形成皮膜の時間変化による金含有量をICPにより分析し, その結果をFig. 3に示す. 金含有量は, 5分毎に蒸着した皮膜と, 連続して蒸着した皮膜の分析値を示した. Au-30%wtCuは, 蒸着初期では金含有量が26%と少なく, 表面付近 (蒸着時間40分~45分の5分間の値) で84%となり, 計算によって求めた蒸着組成と同様の傾向となった.

金と銅と同様の蒸気圧比であるニッケル, クロムについて, 蒸着時間と組成の変化は, 蒸着初期において蒸気圧の高いクロムが早く蒸着し, 次第にニッケルに移行する. よって, 今回の結果は, Raoultの法則<sup>7)</sup> から導き出された蒸着膜の, 組成変化を適用できることが明らかとなった. Au-50%wtCuおよびAu-10%wtCuは, 銅の蒸発量が金に対し約30倍および約3倍となるため, Au-50%wtCuでは20分まで

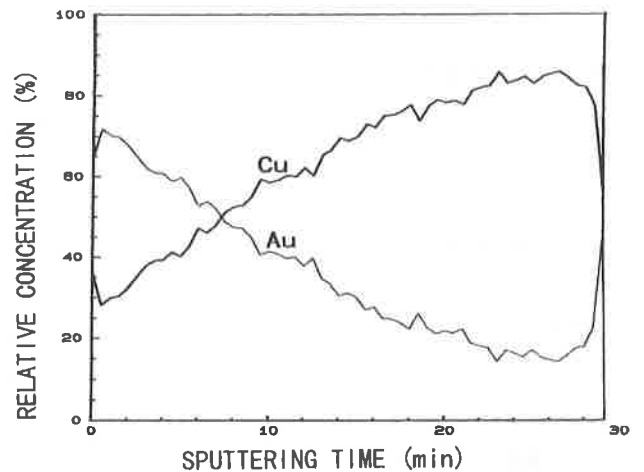


Fig.4 Change of composition to deposited time by analysis AES

金の少ない (0%~6%) 皮膜が形成され, 表面付近で52%と増加した. またAu-10%wtCuは, 5分で金が75%となり, 表面付近で93%に増加している. Au-30%wtCuにおける皮膜の, 組成変化をオージェ分析によって内部方向の元素を測定した.

その結果をFig. 4に示す. 5分毎に分析したICPの値とほぼ同様の結果が得られた. このことから, 金・銅の組成変化が色調に影響を及ぼしたことが明らかとなった.

### 3-2 蒸着条件による皮膜形成

3種類の蒸発材料で, バイアス電圧, 基板温度, 高周波出力等, 蒸着条件を変えて成膜し, 各皮膜の色調変化を調べた.

#### 3-2-1 バイアス電圧の影響

バイアス電圧を-500V, -1000V, -2000Vとして皮膜形成し, 色調を分光反射率曲線で表した. 蒸発材料がAu-50%wtCuにおけるバイアス電圧の変化に与える色調の変化をFig. 5に示す.

バイアス電圧が2000Vに増加すると, 500, 1000Vに比べ

反射率が全体的に低下した。また、Au-30%wtCu, Au-10%wtCuの場合も同様に、2000Vまで印加することにより反射率が低下した。

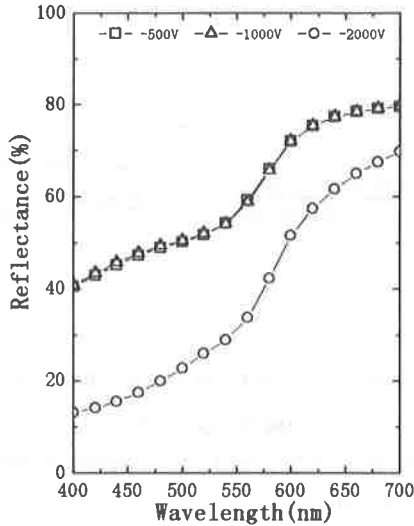


Fig.5 Spectral reflectance curves of films at various bias voltage on Au-50%Cu.

一般にバイアス電圧が増加すると、蒸発粒子の運動エネルギーが増加し、基板上により強くたたきつけられるため、表面へのダメージが大きくなる。そこで、Au-50%wtCuにおけるバイアス電圧が500Vと2000Vの皮膜表面を非接触の表面形状測定機によって成膜面の表面粗さを求めた。その結果をFig. 6に示す。

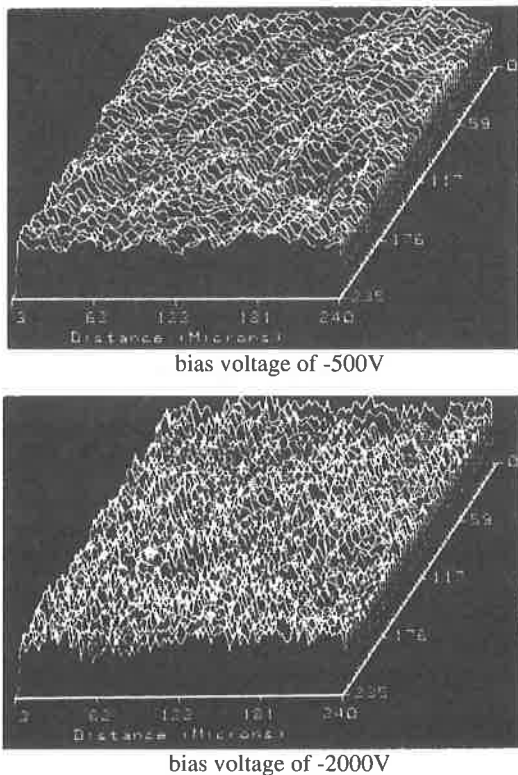


Fig.6 Surface roughness of Au-50%Cu alloy film at various bias voltage.

表面粗さは、バイアス電圧を印加することにより、500VでRa=0.88nmから2000VではRa=1.23nmと粗くなっていることが明らかとなった。

このように、バイアス電圧を2000Vまで増加させると表面の凹凸も大きくなり、この結果、光の散乱が大きくなり色調における反射率の低下として認められたものと考えられた。

よって、本実験では、バイアス電圧を-500Vで印加することにした。

3-2-2 基板温度, RF電力, ガス圧の影響

基板温度として100℃, 200℃, 300℃, アルゴンガス圧を $1 \times 10^{-4}$ Torr,  $6 \times 10^{-4}$ Torr,  $1 \times 10^{-3}$ TorrまたRF電力150W, 300Wにそれぞれ変化させ、3種類の蒸発材料で蒸着し、色調に与える影響を検討した。

その結果、基板温度が低い100℃およびガス圧の高い $1 \times 10^{-3}$ Torrの条件では、ともに黄色を帯びる傾向を示した。RF電力の変化の場合、この条件範囲では、大きな色調の変化がみられなかった。

従って、色調への影響と密着性および装置によるプラズマ効果を期待して蒸着条件は基板温度, 200℃, アルゴンガス圧,  $6 \times 10^{-4}$ TorrおよびRF電力, 150Wとして蒸着することにした。

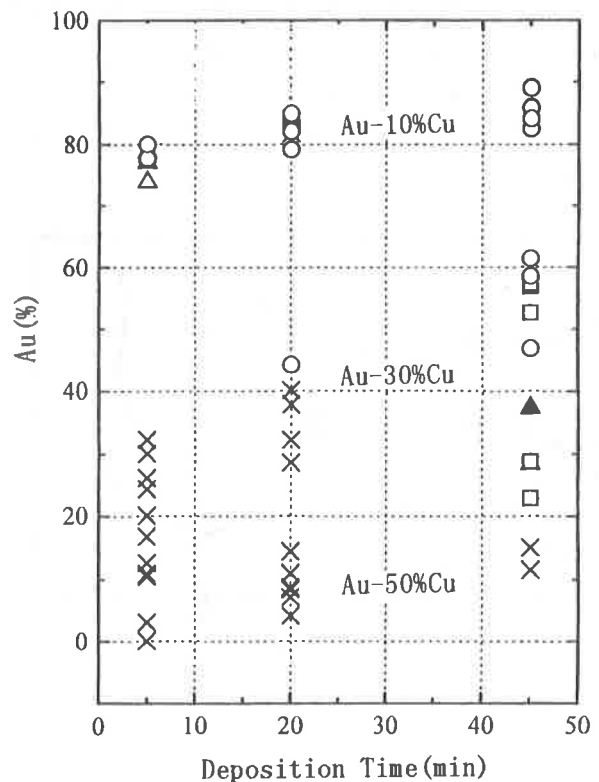


Fig.7 Corrosion resistance of dipping on artificial sweat water.  
 ×:peeling      □:pitting      ▲:tarnishing  
 ○:changeness      △:crack

### 3-3 形成膜の耐食性

#### 3-3-1 人工汗試験液による耐食性

有色皮膜を装身具に適用する場合、汗に対する耐食性の評価は重要な要素となる。

金合金の酸に対する耐食性は、金含有量が高いほど向上する。Tammann<sup>8)</sup>は、酸に侵されない明瞭な限界を耐酸限と定義し、金含有量58.3% (14金相当) 以上としている。

よって、金含有量の高い皮膜ほど耐食性が良好になることが予想される。

そこで、各蒸着条件で形成された皮膜の24時間浸漬試験を行い、表面の変色状態を観察した。その結果をFig. 7に示す。イオンプレーティングによる皮膜は、ピンホール等<sup>9)</sup>の内部欠陥が見られるが、Au-10%wtCu皮膜で明らかなように、膜厚の薄い場合はクラックの発生のため金含有量が高くても変色が見られた。Au-50%wtCuの場合、蒸着初期の皮膜は変色後剥離し、45分の皮膜も金含有量が少なく、変色が発生した。Au-30%wtCuの皮膜は、蒸着時間20分以上では変化が見られなかった。

以上の結果から、Au-30%wtCu以上の金含有量の皮膜では、蒸着時間20分以上の膜厚が必要となることが明らかとなった。

#### 3-3-2 分極曲線による耐食性

3種類の蒸発材料で、45分蒸着した形成皮膜、Au-10%wtCu、Au-30%wtCu、Au-50%wtCu、Au-70%wtCuおよびAu99.99%の素材について、人工汗試験溶液を用いて分極曲線の測定から耐食性を評価した。

形成皮膜の分極曲線結果をFig. 8に、また素材の分極曲線結果をFig. 9に示す。

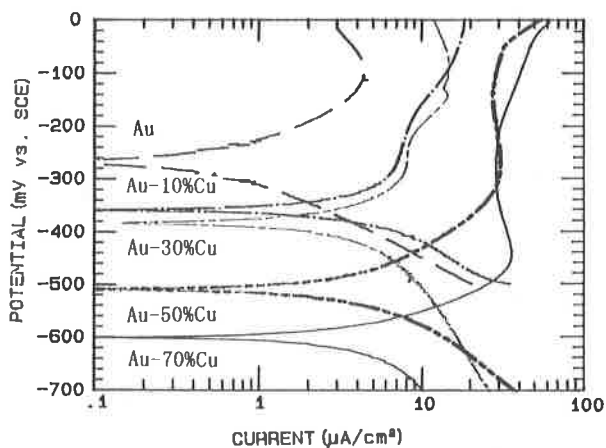


Fig.8 Polarization behavior of deposition films at various composition source.

図から腐食電位 ( $E_{cor}$ ) は、金含有量の高い皮膜ほど高い値を示し、耐食性の向上が認められ、また同等の金含有量を有する素材に比べていずれの皮膜も  $E_{cor}$  が高く、耐食効果は高いことが明かとなり、人工汗試験溶液による浸漬試験

結果ともよく一致した傾向を示した。

また、この結果は形成された皮膜の表面から、生地近傍への金含有量が、傾斜組成となっているため、耐食性の向

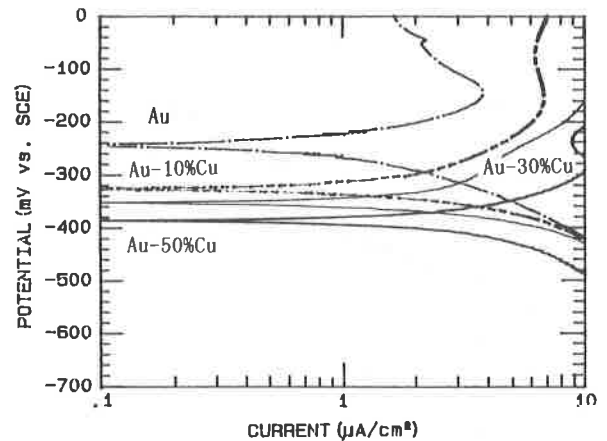


Fig.9 Polarization behavior of material plate at various composition source.

上が認められたものと考えられた。

#### 3-4 形成皮膜のXRD測定

Fig. 10は、各蒸着条件で45分蒸着した形成皮膜のX線回折測定結果を示す。これらは3種類 (Au-50%wtCu, Au-30%wtCu, Au-10%wtCu) の蒸発材料から得られた皮膜のX線回折結果である。

蒸発材料の金、銅はともに面心立方格子で全組成範囲で固溶体となる。Au-10%wtCuからの皮膜は、回折線の結果か

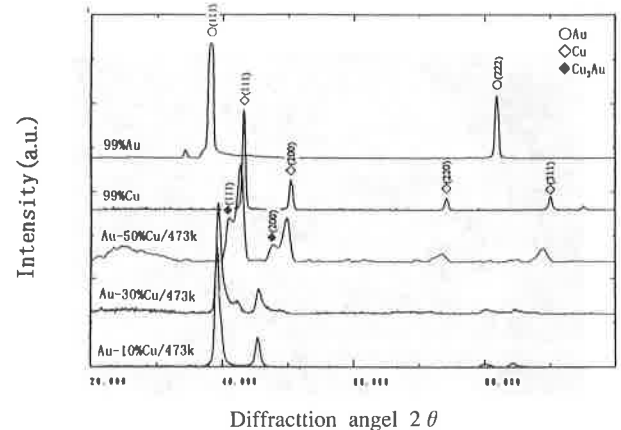


Fig.10 X-ray diffraction profiles of Au-Cu alloy films at various composition of source alloys.

ら金、銅固溶体であるが、Au-30%wtCu、Au-50%wtCuからの皮膜は、金、銅固溶体の他に、 $AuCu_3$ の金属間化合物の生成が認められ、特にAu-50%wtCuからの皮膜の場合、 $AuCu_3$ のピーク強度は増加した。

$AuCu_3$ の金属間化合物は、Au-50%wtCu合金を300℃で30日間熱処理することにより生成されるが<sup>10)</sup>、イオンプレーティングによる皮膜形成では、基板温度が室温~300℃領域で生成した。

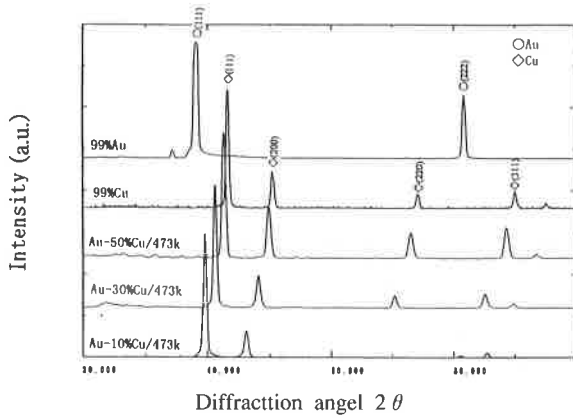


Fig.11 X-ray diffraction profiles of Au-cu alloy films by heat annealing.

Fig. 11は、450℃1時間の熱処理後の各蒸着膜のX線回折線ピークプロファイルを示す。Au-50%wtCuからの膜は、AuCu<sub>2</sub>の金属間化合物が認められず、各膜とも回折線ピークプロファイルがシャープとなり、Au-10%wtCuからの皮膜は、Au-10%wtCu合金、Au-30%wtCuからの皮膜はAu-30%wtCu合金、およびAu-50%wtCuからの皮膜は、Au-70%wtCu合金の各組成に近いことが明らかとなった。これらの各皮膜のオージェ分析結果においては、内部方向に一樣に組成が一定となっており、熱処理の結果、成膜時の不安定な傾斜組成皮膜から均一組成皮膜になることが確認された。

3-5 耐摩耗試験

装身具類は、衣服との接触があり貴金属表面の摩擦摩耗に耐える機能が求められる。そこで、衣服の染色堅牢度試験に適用されている、接触式の試験機を使用して各皮膜における摩擦摩耗の評価を行った。

その結果をFig. 12に示す。3種類 (Au-50%wtCu, Au-30%wtCu, Au-10%wtCu) の蒸着材料による皮膜の摩耗量は、金含有量が低いほど摩耗が多く、特にAu-50%wtCuによる皮膜で増加することが明らかとなった。

Au-50%wtCuによる皮膜は、XRD測定の結果からAuCu<sub>2</sub>の金属間化合物が検出され、この生成物が摩擦摩耗試験過程において脱落が大きく、摩耗量の増加となったものと考えられる。

そこで、熱処理による皮膜組織の改善によって耐摩耗性に与える影響を検討した。真空熱処理炉で450℃、1時間の熱処理を行い、3種類の皮膜の摩耗試験を行った。その結果を、Fig. 13に示す。

Au-50%wtCuによる皮膜の摩擦摩耗量は、500回の摩擦回数で、処理前の結果 (20mg) に比べ、1/5に減少し、大幅に改善された。

従って、金属間化合物の生成は、摩擦摩耗試験過程で脆性破壊を起こし、耐摩耗性を著しく低下させる原因になることが明らかとなり、これらの改善には熱処理が有効な手法であることがわかった。

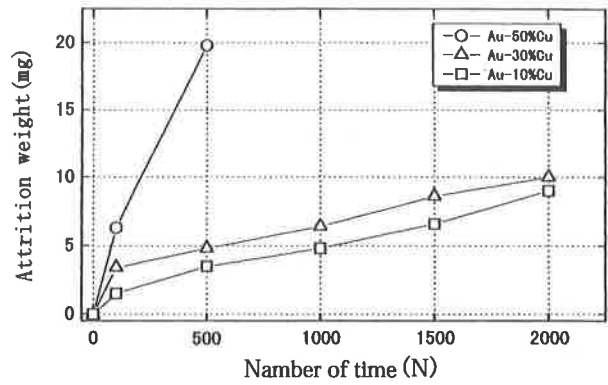


Fig.12 Abrasion test of Au-Cu alloy films

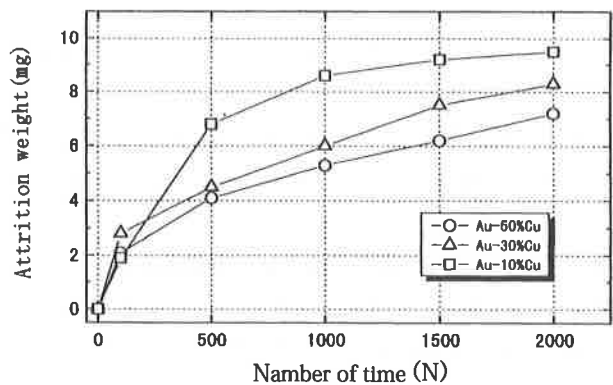


Fig.13 Abrasion test of Au-Cu alloy films by heat treatment

3-6 装身具への皮膜の適用

各皮膜形成における蒸着条件と色調の変化、実用特性の評価試験によって、金・銅合金皮膜の最適蒸着条件が得られた。

このことから、実用性試験には蒸着材料にAu-30%wtCu合金を用い、バイアス電圧-500V、基板温度200℃、ガス圧6×10<sup>-4</sup>Torr、蒸着時間45分の各条件で行うことが有効であることが明らかとなった。

この条件で、18金ブローチ上にピンクの皮膜形成を行った試作品の一例をFig. 14に示す。マスクングして、部分的に皮膜形成することで個性化、差別化に対応できる装身具が得られた。

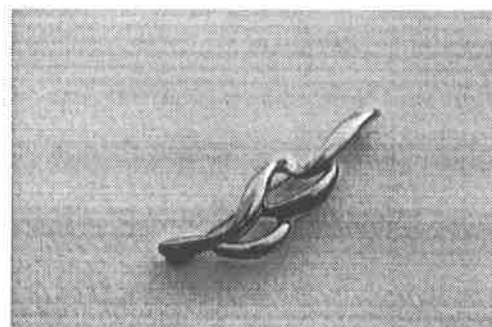


Fig.14 Products deposited Au-Cu ally film.

#### 4. 結 言

貴金属装身具に適用可能な金・銅合金の有色皮膜形成を、イオンプレーティングを用いて検討した。

蒸発材料の組成およびRF電力、バイアス電圧、基板温度等の蒸着条件、形成皮膜の耐食性、耐摩耗性等の評価を行った結果、次のことが明らかとなった。

- 1) 蒸発材料の組成と蒸着時間から、色調はAu-50wtCuで45分、Au-30wtCuで20分以上、Au-10wtCuで5分が適していた。
- 2) 蒸着条件のなかで、バイアス電圧を高めると表面粗さが増加し、反射率が低下した。
- 3) 耐食性は、金含有量が高く、膜厚の厚い皮膜ほど良好であった。
- 4) Au-50wtCuの皮膜は、X線回折測定の結果、 $AuCu_3$ の金属間化合物の生成が多く認められた。
- 5) 摩擦摩耗試験において、Au-50wtCuの皮膜は金属間化合物の生成に起因して摩耗量が多くなるが、熱処理により耐摩耗性が著しく改善された。

本研究は、平成9年度技術開発研究費補助事業によって行われたものであり、工業技術院物質工学工業研究所 界面工学研究室長 尾形幹夫博士には有益な助言を頂き感謝します。

また、共同研究機関の栃木県工業技術センターの斎藤哲

男特別研究員には分極測定で協力頂き、山口県工業技術センターの井手幸夫専門研究員、稲田和典研究員にオージェ分析の測定をして頂き厚く感謝します。

#### 参考文献

- 1) NIKKEI MECHANICAL ,5・4,49 (1987)
- 2) 上條幹人, 有泉直子, 日原政彦, 児嶋弘直; 表面技術, 47,61 (1996)
- 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, 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)
- 5) 山本勇三: 貴金属の実際知識, 東洋経済新報社, 70, (1985)
- 6) 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, 909 (1992)
- 7) 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, 58 (1992)
- 8) 濱住松二郎; 非鉄金属および合金, 内田老鶴圃新社, 205 (1979)
- 9) 表面技術協会: PVD・CVD皮膜の基礎と応用, 槇書店, 271 (1994)
- 10) 濱住松二郎; 非鉄金属および合金, 内田老鶴圃新社, 204 (1979)