

貴金属素材の有色皮膜形成と評価技術 (第4報)

— 耐久性透明保護膜の形成 —

上條 幹人・有泉 直子・萩原 義人・日原 政彦

Deposition of Colored Thin Films on Precious Metals and Its Evaluation (4th Report)

— Deposition of Transparent Protective Thin Film by Ion Plating Process —

Mikito KAMIJO, Naoko ARIIZUMI, Yoshihito HAGIHARA and Masahiko HIHARA

要 約

高周波イオンプレーティング法により、AuAl₂有色皮膜の耐食性向上を図るため、透明なSiO₂膜およびAl₂O₃膜の形成について種々検討した。AuAl₂有色皮膜上の第1層目にAl₂O₃を2μm以上、第2層目にSiO₂を1μm形成したものは、24時間以上の人工汗試験の結果、良好な耐食性を示すことが分かった。有色皮膜上に、この2層膜を形成させると、明度はやや低下するが、干渉色は生じず、しかも色度にも影響を与えないことから、2層膜は透明保護膜としての機能を十分有するものであった。

Summary

The conditions for depositing transparent the silicon oxide (SiO₂) film that serves as a protection over a colored AuAl₂ film have been investigated by a radio frequency ion plating process. Improving on corrosion resistance, we tried to formed the double layered films such as Al₂O₃ film on the substrate and SiO₂ film above ones.

We confirmed that the production which thickness is 1μm at SiO₂ of the second layered film, more than 2μm at Al₂O₃ of the first layered film on the colored film had corrosion resistance for more than 24 hours by artificial sweat test. The double layered film were found effectless at chromatics as it does not produce interference color that lightness grow down little more.

1. 緒 言

著者らは、高周波イオンプレーティング法によりAuAl₂合金を蒸発材料として、装飾用有色皮膜である紫色¹⁾、および黒色²⁾を呈する皮膜形成と、その物理的特性について検討してきた。

しかし、これらの有色皮膜の中には、装身具用として使用した場合、人体に接触することで変色などし、耐食性に問題のあることが分かった。そこで著者らは、この問題解決のため、有色皮膜上に光学的特性に優れ、化学的にも安定なAl₂O₃透明膜をイオンプレーティング法によって形成し、これの特性評価³⁾を行ってきている。

本報は、AuAl₂有色皮膜のさらなる耐食性の向上を図るため、主に真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等によって形成されているSiO₂膜^{4) 5) 6)}を、高周波イオンプレーティング法によって形成し、その耐食性、光学特性、物理特性を検討した。

2. 実験方法

2-1 透明膜の形成

SiO₂およびAl₂O₃の透明膜形成には、高周波イオンプレーティング装置(日本真空技術㈱製、DRP-6D)を用いた。装置の概要およびコーティングプロセスは、既報⁴⁾のとおりである。

SiO₂の透明膜形成は、蒸発材料として粒状のSiO₂(2~

Table 1 Conditions of evaporation

Evaporation material	SiO ₂
Substrate material	BK7
Substrate temperature	200°C
RF power	0, 150, 300W
Bias voltage	0, -500V
O ₂ gas pressure	8×10 ⁻³ Pa
Evaporating rate	100nm/min
Film thickness	1.0μm

4 mm) を使用し, Table 1 の蒸着条件で行ない, Al₂O₃膜の形成は既報¹⁾と同じ条件で行なった。

2-2 基板および前処理

基板には, 代表的な光学ガラス (BK 7 (40×70×1.6mm)) を用い, 超音波洗浄によりアルカリ脱脂 (クリーンエースの10%水溶液) と, アセトン脱脂を行った後, 風乾して使用した。

2-3 透明膜の光学特性評価

基板上に形成した透明膜の分光透過率の測定は, 分光光度計 (島津製作所製, UV-2200) を使用し, 可視領域 (400~700nm) で行った。

2-4 皮膜の耐食性試験

腐食液は, 時計ケースの耐食性試験に用いられている, 人工汗試験用溶液²⁾を使用し, 溶液の組成及び評価方法は既報¹⁾のとおりである。なお, 試験溶液に接する皮膜の面積は, ベースコートNでマスキングをして1cm²とした。

2-5 皮膜の物理的評価

透明膜の膜厚測定は, 表面粗さ計 (小坂研究所社製, SE3F) を使用した。また, 透明膜の密着強度試験は, 新東科学社製 (HEIDON-14S) 測定器を使用して, いわゆるスクラッチテスト (透明膜にダイヤモンド圧子を接触させ, 荷重を加えて移動し, 剥離が始まる荷重を測定する) によって行なった。

有色皮膜上に形成した透明膜の色調は, 測色計 (クラボ一製, COLOR710) を用いて測定した。

皮膜表面の顕微鏡観察は, 走査型電子顕微鏡 (日本電子社製, JXA840AP) により, また皮膜の結晶構造の同定には, X線回折装置 (リガク社製, RAD-3C) を用いた。

3. 実験結果及び考察

3-1 透明膜の分光透過率測定

有色皮膜上の透明膜として重要な機能は, 有色皮膜の色調に変化を与えない光学特性を有すること, また, 密着性, 耐食性および耐摩耗性が優れていることである。

なかでも膜の透明度は, 有色皮膜本来の色調に影響を与えるため, 特に重要な要素である。

そこで形成した膜の透明性を評価するために分光透過率の測定を行った。

Fig. 1 は, ガラス基板 (BK 7) に, 真空蒸着法とイオンプレーティング法 (酸素を導入し, 高周波電力150W印加) によって形成したSiO₂膜の分光透過率曲線である。

図に示した透過率92%の直線は, ガラス基板 (BK 7) の透過率である。この基板上にSiO₂膜を形成すれば, SiO₂膜の分光透過率曲線は基板 (BK7) に比べ屈折率(n)が小さい (SiO₂膜 (n=1.43), 基板 (n=1.52)) ため, 直線の上部

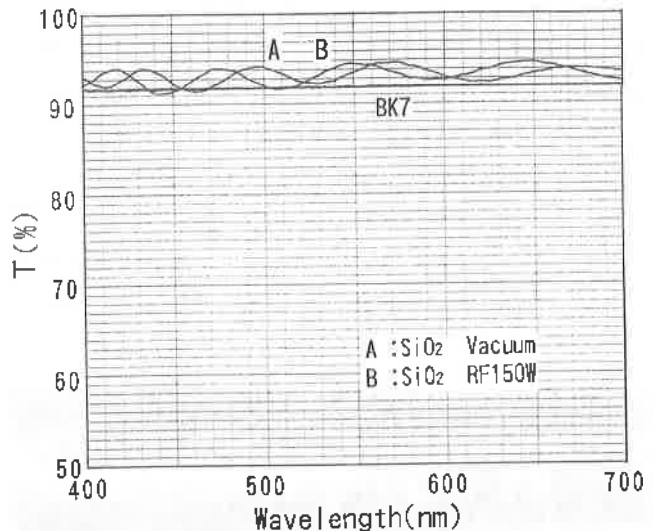


Fig. 1 Spectral transmission curves of SiO₂ films for various deposition conditions

に接する波形状となるはずで, 反射防止膜としての機能³⁾を有することになる。SiO₂膜の分光透過率曲線は, 直線の上部にあり, 膜吸収のない, いわゆる透過特性の良い膜であることが分かる。さらに, 分光透過率測定の結果, 図示していないが他の蒸着条件で形成したいずれのSiO₂膜も, 光の吸収がなかった。

3-2 皮膜の密着性

有色皮膜の保護膜としては, 膜の密着性も重要な要素である。そこで, 剥離試験による膜の密着性評価⁴⁾を行った。Fig. 2 は, 高周波電力を変化させて形成した透明膜の剥離荷重⁵⁾を示すが, 真空蒸着膜は剥離荷重が高く, 400gを示した。

一方イオンプレーティング膜は, バイアス電圧 0 V のとき高周波電力を150W印加すると, 真空蒸着膜と同等の剥

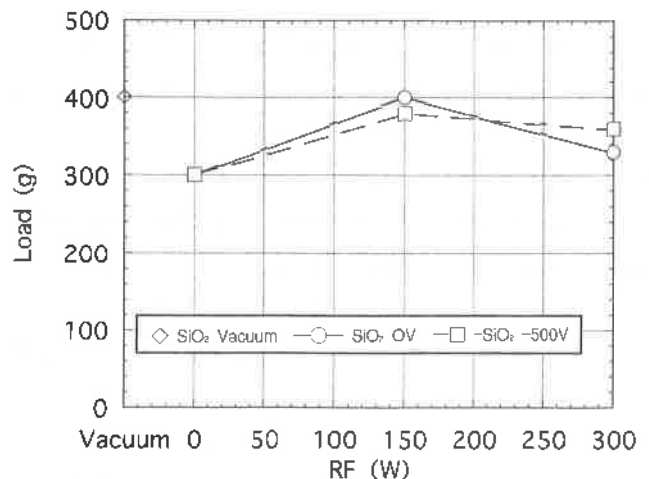


Fig. 2 Measurement of adhesive strength of transparent thin films

離荷重が得られるが、高周波電力を300Wに増加すると剥離荷重は低下し、330gであった。また、バイアス電圧を-500V印加させても、傾向は同様であった。

従って、以後の膜形成は剥離荷重が大きく、密着性の良好な高周波電力150W、バイアス電圧0Vの条件で行った。

3-3 膜のモロフォロジーおよび構造

Fig. 3 は、基板上にSiO₂膜 (1.4 μm) を形成したときの断面を走差型電子顕微鏡で観察した結果である。

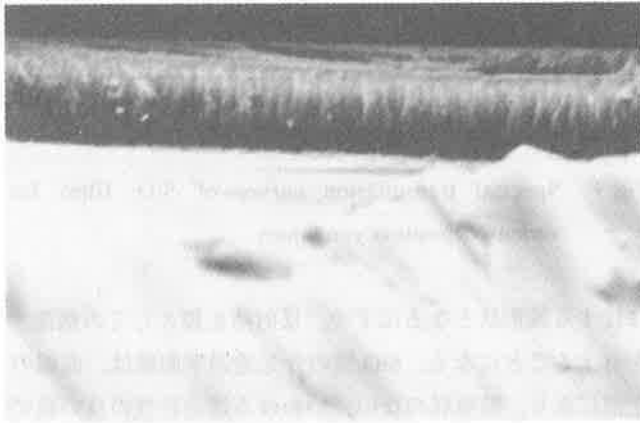


Fig. 3 SEM observation of cross section of film

形成膜はAl₂O₃膜¹¹⁾と同様、成長方向に伸びる柱状構造を示す。

また、X線回折測定の結果、SiO₂の透明膜は蒸発材料のSiO₂と同様、回折線がみられず非晶質膜である。

3-4 透明膜の耐食性

AuAl₂の紫色皮膜上に高周波出力：150W、バイアス電圧：0V、基板温度：200℃、蒸着速度：100nm/minの条件で、種々の膜厚のSiO₂透明膜を形成し、これらの耐食性を人工汗試験液により検討した。

SiO₂膜は、膜厚が厚くなるにしたがって内部応力が増加^{11,12)}する。

本実験ではSiO₂膜を1.7 μm以上としたとき、クラックが発生して剥離する現象がみられた。そこでSiO₂膜の限界を、1.0 μmまでとした。

人工汗試験の結果、AuAl₂の紫色皮膜のみのときは、1時間以内で変色するが、AuAl₂膜上に1 μmのSiO₂膜を形成すると、耐食性は約10倍(10時間)に向上した。

しかしながら、装身具用の貴金属めっきの耐食性は実用上、人工汗試験で少なくとも、24時間変色しないことが要求⁷⁾されているので、SiO₂単層膜のみでは、10時間の試験で変色が認められ実用上不向きである。

AuAl₂膜の耐食性を、さらに向上させるには、単層膜のSiO₂およびAl₂O₃膜の厚みを増すか、あるいは格子定数の異なる成分の多層膜を形成する方法が考えられる。

そこで、筆者らはこのための一手法として、第1層に内部応力が小さく、バッファーとしての効果が期待できるAl₂O₃膜を形成し、第2層にSiO₂膜を形成する2層膜による方法を検討した。

なお、Al₂O₃膜は既報の形成条件¹¹⁾として、第1層にAl₂O₃膜を2~4 μm、第2層にSiO₂膜を1 μmとし、これの耐食性評価を人工汗試験法によって行なった。

その結果、第1層にAl₂O₃膜を2 μm、第2層にSiO₂膜を1 μm形成した2層膜は、24時間以上の試験に耐えることがわかった。

さらに、第1層にAl₂O₃膜を4 μm、第2層にSiO₂膜を1 μm形成したものは、耐食性が前述の2層膜に比べさらに増加し、40時間の耐食性試験においてもAuAl₂膜の変色が認められなかった。

3-5 2層膜の色調変化

2層膜を形成することで、耐食性効果を得られることが分かったが、製品白体の色調(AuAl₂膜の紫色)に変化を与えるような干渉色を有しては実用上不向きである。

そこで、2層膜の反射特性を特性マトリックス^{13,14)}法により検討した。

Table 2 に第2層のSiO₂膜を1 μm、第1層のAl₂O₃膜を2~4 μm形成した2層膜の反射光の色調変化(CIE色度座標¹⁵⁾)を示す。

色調を表すところのx, yの値は白色光であることを示し

Table 2 Change of reflection color by the double layered film

Al ₂ O ₃ (μm)	SiO ₂ (μm)	x	y	Y
2	1	0.32	0.32	3.89
3	1	0.32	0.32	3.89
4	1	0.32	0.32	3.89

film constitution : BK 7 Al₂O₃ SiO₂



Fig. 4 Deposited transparent protective film on brooch (K18)

ており、第1層の Al_2O_3 膜を2~4 μm と変化させても色調は変わらず、 AuAl_2 膜の持っている色調に変化を与えないことが分かる。

Fig. 4は、装身具製品(18金のブローチ)上的一部分に、 AuAl_2 の紫色皮膜を、さらに、その上に透明膜(第1層に Al_2O_3 膜を4 μm 、第2層に SiO_2 膜を1 μm)を形成したものである。

この製品の色調を、上記と同様な方法で調べた結果、全体的に明度はやや低下したものの、色調に変化がみられず、装身具としての光沢も十分に維持されることが明らかとなった。

4. 結 言

有色皮膜(AuAl_2)上に、保護膜としての機能を有する SiO_2 の透明膜をイオンプレーティング法により形成し、その透明膜の光学特性、物理特性および耐食性について検討した結果、次のことが明らかとなった。

- 1) 良好な SiO_2 透明膜の成膜条件は、分光透過率測定および密着性試験から、高周波出力150W、バイアス電圧0V、基板温度200℃、蒸着速度100nm/minである。
- 2) SiO_2 透明膜は、皮膜の断面観察から柱状構造であること、またX線回折結果から非晶質であることが確認できた。
- 3) SiO_2 透明膜は、1.7 μm 以上厚付けすると、成膜時の残留応力に起因するクラックが発生した。
- 4) 厚さ1.0 μm の SiO_2 単層膜だけでは、人工汗試験の結果、10時間後に AuAl_2 有色膜が変色した。
- 5) 第1層目に Al_2O_3 膜を2 μm 以上、第2層目に SiO_2 膜を1 μm 形成した2層膜は、人工汗試験液に24時間に耐え得るものであった。

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) Y. Hayashi, M. Masuda, J. Lee, M. Kojima: Materials Science and Engineering, A198, 71 (1995)
- 5) 宮嶋俊平, 橋本 操, 伊藤 渉, 伊藤 勲, 伊藤 功: 表面技術協会第79回講演大会要旨集, 28A-23 (1989)
- 6) 李 錦榮, 小島道明, 増田正孝, 林 安徳: 腐食防食協会第41回腐食防食討論会講演集, D-309 (1994)
- 7) 古藤田哲哉: 貴金属めっき, 積書店, 67 (1992)
- 8) 上條幹人, 有泉直子: 山梨県工業技術センター研究報告, 8, 100 (1994)
- 9) 氷山裕嗣: 実務表面技術, 32, No 8, 421 (1985)
- 10) 青島正一, 細川直吉, 山本慎一郎: 真空に関する連合講演会予稿集, 26p-16 (1970)
- 11) 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, 824, (1992)
- 12) OPTRON TECHNICAL DATA
- 13) 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, 817 (1992)
- 14) 権田俊一: 薄膜作成応用ハンドブック, エヌ・ティー・エス, 969 (1995)
- 15) 呂 茂辰: 金属の着色と染色, 積書店, 157 (1991)