

ドライプレーティング法による有色皮膜の形成技術に関する研究

上條幹人・金丸勝彦

Studies on Colored Coating Technology by Using Dry Plating Methods

Mikito KAMIJO and Katuhiko KANEMARU

要 約

イオンプレーティングによる有色皮膜を形成するための蒸発条件について検討した。蒸発材料には紫色を有する金・アルミニウム合金を用いて、合金の組成、蒸着時間、バイアス電圧、高周波出力等について実験した。その結果、金80%アルミニウム20%の組成の合金を蒸発材料とし、蒸着時間を13分と定め、高周波出力250W、バイアス電圧2000Vにおいて、より彩やかな紫色皮膜が形成できた。

1. はじめに

宝飾業界では、消費者ニーズの高まりから装身具の差別化、高級化を持たせたオリジナルな商品開発が行われており、素材の一部をカラー化し、デザイン性を高めた製品も実用化されてきている。

装身具のカラー化では、素材を構成する貴金属成分の割合を調製する方法¹⁾、素材表面に貴金属めっきを施す方法²⁾³⁾、イオンプレーティング等のPVD法による方法⁴⁾⁵⁾⁶⁾等各種の方法がそれぞれの特徴を生かして用いられている。この中のイオンプレーティングは、真空蒸着法の一方法で、蒸発源から蒸発された粒子の一部をイオン化し、負に印加した基板上に高電圧で入射させるため、緻密で優れた密着性を有する皮膜が可能である⁷⁾。

この優れた性質を利用して、工具、光学、半導体、装飾関係等応用範囲が広い⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾。

そこでイオンプレーティングを用いて装身具のカラー化について検討した。蒸発用金属には金アルミニウム合金を使用し、この素材の有する紫色の皮膜生成条件について実験を試みた。真空蒸着における蒸発金属は金、銀等の単一成分では比較的容易に皮膜の形成が可能である。しかし単一蒸発源から合金皮膜の形成では、合金成分のそれぞれの蒸発速度が異なるため、一定の組成の合金皮膜の形成が容易ではない。合金皮膜の形成を検討したBunshahら¹²⁾は、ニッケルクロム合金等を使用して、単一蒸発源からの合金成分の蒸発組成の変化について実験した。また増井ら¹³⁾によってチタン系合金について検討しているが、金合金に

ついては実験していない。そこで合金成分の皮膜形成が容易とされている高周波励起方式(RF)による¹⁴⁾イオンプレーティング装置により皮膜の生成について検討を行った。

2. 実 験

2-1 皮膜の生成

皮膜形成には、日本真空技術(株)製のイオンプレーティングDRP-6Dを用いた。この装置はRF型で、排気系にロータリーポンプ、および油拡散ポンプから構成されたウェット排気系を用いている。又蒸発物加熱源は、225° 偏向型の電子ビーム銃で、陽極である水冷銅ハースの3cm³容量へ蒸発物を置き、コイルにより電子ビームを偏向集束させて蒸発物を加熱蒸発させた。基盤加熱は、赤外線ヒーターの抵抗加熱により行った。蒸着操作は、装置内を 1×10^{-4} Pa台まで真空に引き、基板を250°Cに加熱して脱気後、基板表面を洗浄化のため¹⁵⁾、アルゴンガス 2×10^{-2} Paを導入し、高周波出力250W、バイアス電圧2000Vにて15分間のイオンボンバードを行った。基板試料への皮膜生成条件を表1に示した。

表1 蒸着条件

蒸発金属	Au99.99%, Al 99.99%
基板温度	250°C
温調時間	30min
治具回転数	10rpm
RF	250W
バイアス	2000V
アルゴン圧	2×10^{-2} Pa

2-2 基板試料及び前処理

基板試料には、真鍮板(6・4黄銅)の50×100×0.2mmをバフ研磨した物(表面粗さRa=0.03μm)と、ガラス板の40×100×2mmを超音波洗浄によるアルカリ脱脂(クリーンエース)と同洗浄によるアセトン脱脂を行い乾燥して用いた。

2-3 色彩の測定方法

本実験では、有色皮膜の色彩測定を分光反射率及び表色方法として混色系のJIS Z 8701に規定されている「2度視野XYZ系による色の表示法」で表した¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾。有色皮膜の分光反射率及び色彩の測定には、クラボウCOLOR-710の測色計を使用した。

2-4 使用機器

表面皮膜の粗さ、及び厚さ測定には、小坂研究所製SE3Fを用いた。

皮膜組成の分析には、島津製ICP発光分光分析装置ICPS-1000Ⅱを使用した。

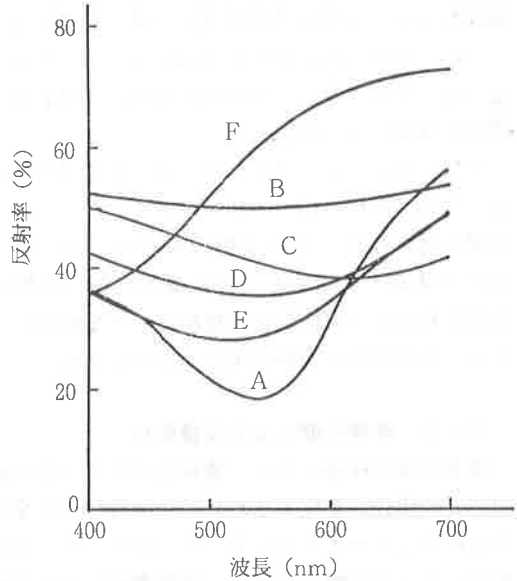
3. 実験結果及び考察

3-1 蒸発材料

紫色を有する金属として、金アルミニウム合金が知られている¹⁹⁾。これは、金とアルミニウムの重量比が78%, 22%のAuAl₂(金属間化合物)で、一般の貴金属に比べ硬度が高く(約Hv230)、傷がつきにくい。また18K合金に近い金の含有量があるため、貴金属としての価値があり、装飾用として十分利用可能である。この合金材料をイオンプレATINGにより皮膜形成を行うには、真空蒸着における合金の蒸発と同等と考えてよく、各元素の蒸発量は蒸気圧と組成の積と考えることができる¹⁹⁾。

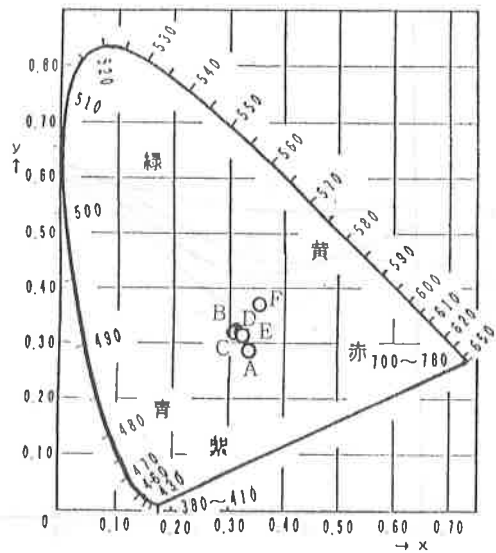
1400°K(金の融点1064.4°C以上として)における金、アルミニウムの蒸気圧は、金 4.2×10^{-2} Pa、アルミニウム1.8Paであり²⁰⁾、合金の組成比との積から、アルミニウムの蒸発量は金に対して約10倍となる。従って、紫色のこの合金を蒸着しても、この組成の皮膜になるとは限らない。そこで金アルミニウム合金の金含有量を75, 78, 80, 85, 90%と組成を変化させ、この合金材料を蒸発源として皮膜を形成した。蒸発条件は、2-1により5分間の蒸着を行い、この形成した皮膜の分光反射

率と色度座標による測定を行った。また金アルミニウム合金(金78%)の金属表面について、同様の測定を行い比較検討した。この結果を図1, 2に示した。



A : AuAl₂ (78% Au) D : Au80/Al 20
 B : Au75/Al 25 E : Au85/Al 15
 C : Au78/Al 22 F : Au90/Al 10

図1 蒸発合金の組成変化による皮膜の分光反射率



A : AuAl₂ (78%) D : Au80/Al 20
 B : Au75/Al 25 E : Au85/Al 15
 C : Au78/Al 22 F : Au90/Al 10

図2 蒸発合金の組成変化と色度分布

金アルミニウム合金素材(A)は、550nm付近に光の吸収があり、表面が紫色となっている。一方の金アルミニウム合金の組成変化による皮膜は、金含有量が80%(D)から85%(E)において550nm付近に吸収があり、金78%合金の紫色に近い色調となっていた。金75%(B)、78%(C)では、アルミニウムに近い白い表面となり、金90%(F)では、金色に近い黄色の皮膜となった。

このように、この蒸発条件では、それぞれの組成の合金、素材の持つ色からアルミニウムの多い皮膜が得られた。この皮膜の厚みは、いずれも0.1 μ m未満と実用上としては薄い。従って厚い皮膜で有色化の可能な合金材料として金80%、アルミニウム20%を実験に用いることにした。

3-2 蒸発時間による皮膜変化

蒸発時間の経過により、蒸発物である合金の溶解部分の組成が変化するため、合金成分の蒸発量も変わることが考えられる。そこで2-1の蒸発条件によって皮膜を形成し、時間変化による皮膜の分光反射率及び色度座標による測定を行った。その結果を図3、4に示す。

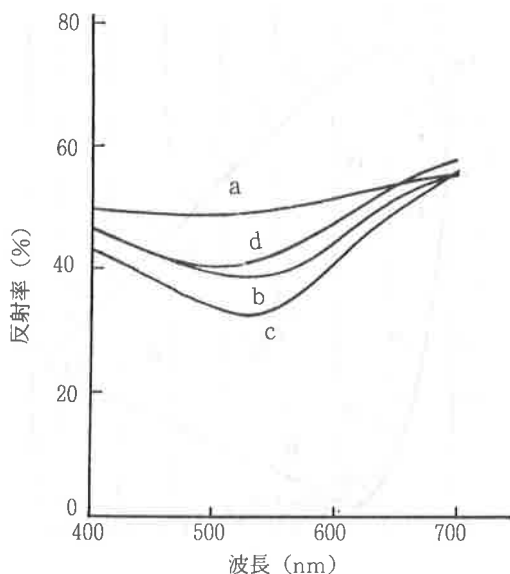


図3 蒸着時間による皮膜の分光反射率

a : 1 min b : 8 min
c : 13min d : 20min

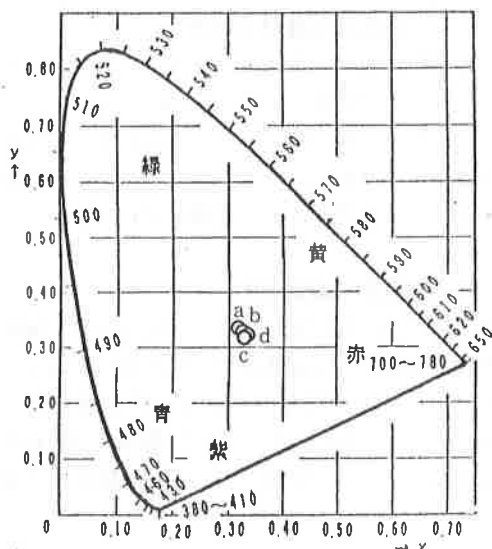


図4 蒸着時間による皮膜の色度分布

a : 1 min b : 8 min
c : 13min d : 20min

このように蒸着時間が1分、8分、13分、20分と経過するに従い（膜厚が増加）、表面の色は変化し、白色から紫色、そして灰色系に変化した。これは蒸発の進行により、表面の金含有量が高くなったことによるものである。すなわちガラス上に蒸着した皮膜の金アルミニウムの組成をICPにより分析したところ金含有量は(a)42%、(b)68%、(c)73.6%、(d)79.7%となった。以上の結果、合金材料の蒸着は、蒸着時間が皮膜組成に大きく影響するため十分考慮する必要がある。従って、この合金の蒸着時間は、8分(b)より13分(c)が紫色の色が鮮やかとなったことから13分とした。

3-3 高周波出力とバイアス電圧

皮膜形成の蒸発条件には、試料溶解のための電子ビーム電流、バイアス電圧、高周波出力等がファクターとしてあげられる。金アルミニウム合金の溶解用の電子ビーム電流は、200mAから試料の溶解が始まり、400mAでは電子ビームの出力が高く高温となりすぎ、試料の突沸が激しいため350mAで行うことにした。高周波タイプのイオンプレーティングは、構造上バイアス電圧を印加し、又は高周波出力を変化することにより、基板電流への影響が考えられる。そこで蒸発材料に金80%合金を蒸着した時の高周波出力とバイアス電圧及び電流との関係を調べた。

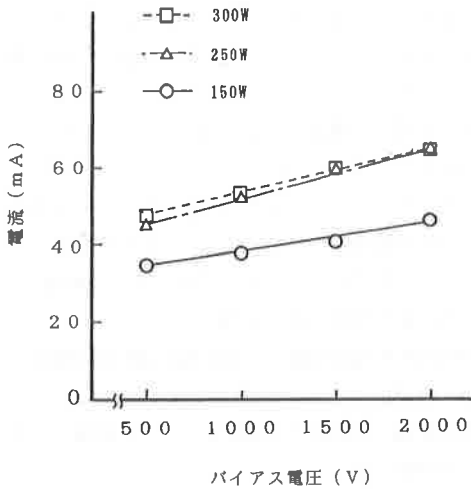
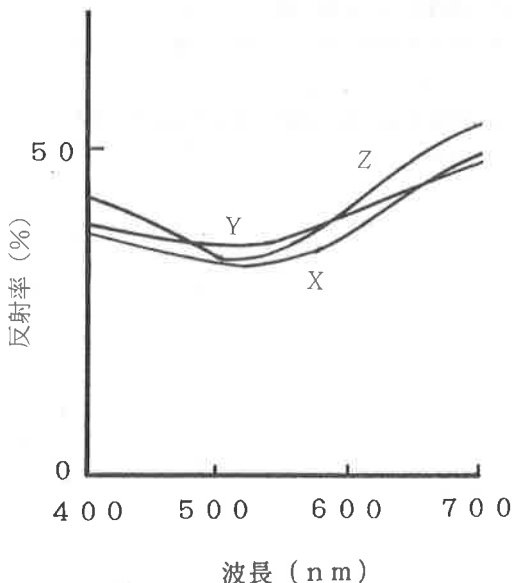


図5 高周波出力とバイアス電圧

その結果を図5に示す。

高周波出力 (150~300W), バイアス電圧 (500~2000V) を増加することによりバイアス電流が増加している。この結果から高周波出力, バイアス電圧を増加することにより, イオン化した粒子が基板上に強くたたきつけられ, より緻密な皮膜の形成が考えられる。

3-4 バイアス電圧の影響



X: 1000V Y: 1500V Z: 2000V

図6 バイアス電圧による分光反射率

3-3の実験結果からバイアス電圧を増加することにより, 皮膜がより緻密になる可能性があるためバイアス電圧を変化させ, 皮膜への影響を調べた。すなわち2-1の蒸発条件でバイアス電圧を1000Vから2000Vに印加し, 13分間の蒸着皮膜を形成させ, 皮膜の分光反射率の測定を行った。その結果を図6に示す。

このようにバイアス電圧を増加することにより色調の変化は見られないが, 3-2の結果のとおり反射率が向上し色の鮮やかさが増している。

3-5 高周波出力の影響

2-1の蒸発条件で, 高周波出力を150, 250Wと変化させ, 13分間の蒸着における皮膜を3-3と同様の測定を行った。その結果を図7に示す。

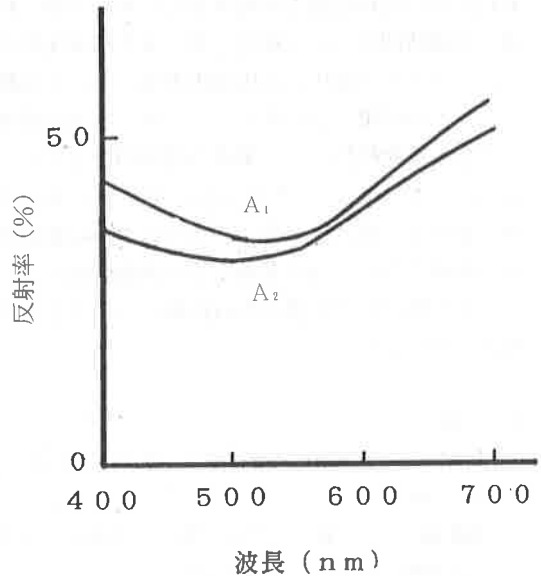


図7 高周波出力による分光反射率

A₁: 250W A₂: 150W

このように出力を250W (A₁) に高めることにより, 皮膜の色調の変化は見られないが反射率が150W (A₂) に比べ向上していた。TiN皮膜の形成では, 高周波出力を高めることにより反射率が増加した結果も見られたが²⁾今回の皮膜でも250W (A₁) の方がよい結果が得られた。

3-6 皮膜の密着性

JIS H 8504 (めっき皮膜の密着性試験方法) に規定されている曲げ試験方法を用いて, 皮膜の

密着性を調べた。皮膜は、最適条件で13分間蒸着した試料を用いた。曲げ角度は、JIS H 8504に従い90度とした。試験片の折り曲げと伸展を5回繰り返して行い、その後折り曲げ部の表面状態を目視で観察した。その結果、折り曲げ部にはく離やふくれが認められず、密着性のよい皮膜が得られた。

4. おわりに

高周波励起方式による、イオンプレーティング装置を用いて、紫色を有する金、アルミニウム合金皮膜の形成について検討した。単一蒸発源から合金皮膜の形成は、合金成分の各々の蒸発速度が異なるため、一定の組成の合金皮膜の形成が容易ではない。そこで金、アルミニウム合金を用いて、素材に近い有色皮膜を形成させるため、合金の組成、蒸着時間について検討した。また蒸発条件についてバイアス電圧、高周波出力等について実験した。その結果、金80%アルミニウム20%の組成の合金を蒸発材料とし、蒸着時間を13分と定め、高周波出力250W、バイアス電圧2000Vの蒸発条件において、密着性の高い、より彩やかな紫色皮膜が形成できた。今後表面皮膜の評価方法について、また他の有色皮膜の形成技術についてさらに検討して行きたい。

文 献

- 1) 山本勇三“貴金属の実際知識”，東洋経済新報社，60 (1985)
- 2) 鶴飼義一，岸 松平，豊永 実，三田郁夫“表面技術総覧” 広信社，346 (1983)
- 3) 古藤田哲哉“貴金属めっき”，積書店64 (1992)
- 4) 岸 松雄，渡辺 昭，下山良造，金属表面技術35，No.1，50 (1985)
- 5) 黄 燕清，実務表面技術，33，10，408 (1986)
- 6) NIKKEI MECHANICAL 1987，5・4，49
- 7) “ドライプレーティング”，積書店，244 (1989)
- 8) “最新機能成膜プロセス技術”，広信社667 (1987)
- 9) “表面改質技術 ドライプロセスとその応用”，日刊工業新聞社，103 (1988)
- 10) 材料技術研究協会編，“実用表面改質技術総覧”，147 (1993)
- 11) 生野静男，山梨県工業技術センター研究報告，2，55 (1988)
- 12) R. Nimmagadda, A. C. Raghuram, R. F. Bunshah; J. Vac. Sci. Technol, 9, 1406 (1972)
- 13) 増井孝実，辻裕一郎，石田 章，武井 厚，表面技術，43，No.3，227 (1992)
- 14) 大塚寿次，金属表面技術，35，No.1，25 (1984)
- 15) 網沢栄二，山中久彦，金属表面技術，32，No.4，2 (1981)
- 16) 川上元郎，“色の常識”，日本規格協会 (1969)
- 17) 日本色彩学会編，“色彩科学ハンドブック”，東京大学出版会，(1980)
- 18) 太田 登，第15回スガウエザリング学術講演会要旨集，3 (1992)
- 19) 為政博司，金属，54，30 (1984)
- 20) 日本真空技術(株)訳，“真空技術”，アグネ，12 (1978)
- 21) 西田典秀，横山文雄，金属表面技術，37，1，36 (1986)