

貴金属素材の有色皮膜形成と評価技術 (第3報)

—イオンプレーティング法による Al_2O_3 透明膜の形成—

上條 幹人・有泉 直子・萩原 義人・日原 政彦

Deposition of Colored Films on Precious Metals and Its Evaluation (3rd report)

—Deposition of Al_2O_3 Film by Ion Plating Process—

Mikito KAMIJO, Naoko ARIIZUMI, Yoshito HAGIHARA and Masahiko HIHARA

要 約

高周波イオンプレーティング法により、保護膜としての機能を有する透明な酸化アルミニウム (Al_2O_3) 皮膜の形成を検討した。蒸着材料に Al_2O_3 を使用して、蒸着条件による皮膜の光学的、物理的評価を行った。最適な透明膜の形成条件は、高周波出力：150W、バイアス電圧：0V、基板温度：200℃、蒸着速度：50nm/minであり、この時の透明膜は、非晶質で柱状構造であることが明らかとなった。

Summary

The conditions for depositing transparent aluminum oxide (Al_2O_3) film that serves as a protection over a colored film have been investigated by a radio frequency ion plating process. Al_2O_3 were used as the evaporation material. The films deposited by various evaporation conditions were evaluated by optical and physical measurement. As a result, the typical condition for depositing transparent film was RF power of 150W, bias voltage of 0V, substrate temperature of 200℃ and evaporating rate of 50nm/min. The transparent films found amorphous state and columnar structure.

1. 諸 言

著者らは、装飾用有色皮膜について高周波イオンプレーティング法により、金・アルミニウム合金を蒸発材料として、紫色¹⁾および黒色²⁾を呈する皮膜形成および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、耐食性の点で劣るものがあり実用上問題がある。そこで、本報ではイオンプレーティング法を用いて、有色皮膜上に光学的特性に優れ、安定な透明膜を形成することにより、これらの問題を解決することを目的とした。

光学用透明膜には、チタニヤ (TiO_2)、シリカ (SiO_2)、ジルコニヤ (ZrO_2)、そしてアルミナ (Al_2O_3) 等があり、カメラ、メガネ等のレンズのコーティング膜や光学素子の保護膜として活用されている^{3) 4)}。これらのなかでアルミナ (以下、 Al_2O_3 と記す) は、価格が比較的安く、硬度、強度、耐熱性、耐食性等にすぐていることから、半導体等のセラミックス材料として広範囲に使用されている。この皮膜は、主にPVD法^{5) 6)} (真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等) により形成されているが、我々は、

イオンプレーティング法による皮膜形成について検討した。また、これらの皮膜の光学的特性および物理的特性を各種機器を使用して評価した。

2. 実験方法

2-1 透明膜の形成

実験には、前報²⁾で示した高周波イオンプレーティング装置を用いた。透明膜形成は、表1の蒸着条件で行ったが、試料への過温は、赤外線ヒーターにより一定の温度に至るまで加熱し、さらにその温度で60分間加熱保持した。

蒸着材料の Al_2O_3 は、一回の蒸着に8gを使用し、この使用量で3.5 μm の透明膜が形成可能であるが、これ以上の膜厚形成には、 Al_2O_3 を8gずつ補充しながら繰り返し行った。

2-2 試料及び前処理

試料には、40×100×2mmのガラス板を用い、超音波洗浄によるアルカリ脱脂 (クリーンエース) と、アセトン脱脂を行い、乾燥してデシケーター中で保持し実験に供した。

2-3 透明膜の光学特性評価

Table 1 Conditions of evaporation

Evaporation material	Al ₂ O ₃
Evaporated weight	8 g
Substrate material	Soft glass
Substrate temperature	200, 300°C
RF power	150, 300W
Bias voltage	0, -500V
O ₂ gas pressure	8 × 10 ⁻² Pa
Evaporating rate	50nm/min, 100nm/min
Film thickness	3.0μm

ガラス基板(試料)上に形成した透明膜の分光透過率は、島津製作所製分光光度計UV-2200を使用し、400~700nmの波長範囲で測定した。

屈折率は、溝折光学工業所製の自動消光式分光エリプソメータDHA-FZVWを使用した。

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⁷⁾を使用し、溶液の組成及び評価方法は既報⁸⁾に順じた。なお、試験溶液に接する皮膜の面積は、マスキングをして1cm²とした。

2-5 皮膜の物理的評価

膜厚測定は、小坂研究所社製、表面粗さ計SE3Fを使用した。また、密着強度試験は、スクラッチテストによって行い、CSEM社製の測定器REVETEST AMI/Osを使用した。

皮膜表面の顕微鏡観察は、日本電子社製、走査型電子顕微鏡JXA840APを、皮膜の結晶構造の同定は、リガク社製のX線回折装置RAD-3Cをそれぞれ使用した。また、最表面の成分同定には、島津製作所製表面物性測定装置XSAM800pciを使用した。

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の機能は、有色皮膜の色相に変化を与えない光学特性と密着性、耐食性、耐摩耗性等に優れていることである。一般に光が透明膜を透過する際、吸収や反射、さらに膜の持つ屈折率により有色素材の色相は若干変化する。図1はガラス基板上に透明なAl₂O₃の膜を1.5, 3.0μmおよび10μm形成させ、それらの分光透過率曲線を測定した結果である。図からガラス基板の分光透過率は、約90%を示している。このガラス基板上に透明膜を形成すれば、皮膜の表面状態により、分光透過率曲線は、波形状となる^{9) 10)}。図から透明膜の厚さが1.5, 3.0および10μmと

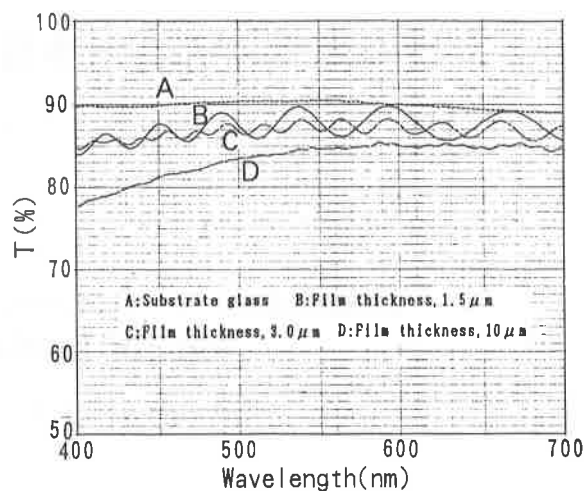


Fig. 1 Spectral transmission curves of Al₂O₃ films for various thicknesses

増加するにしたがい、波形の数が増加し、10μmではその数が増して、振幅が小さくなるのが分かる。また、厚さが増加するに伴い、透明膜自体の光の吸収率が増加し、透過率は10μmで約85%以下に低下した。図1から、膜厚が10μmの場合、成膜時間が長くなること、膜自体の光の吸収が多いこと、ならびに1.5μmでは、波形の振幅が高く、光の干渉による縞の発生が生じる可能性があることが明らかである。したがって、以後の実験は膜厚を3.0μmとして行った。膜の構造および表面状態は、蒸着条件により変化するため、分光透過率に影響を与えると思われる蒸着条件で透明膜形成を行った。すなわち高周波出力、バイアス電圧、基板温度および蒸着速度を変化させて透明膜を形成し、この膜の透過率を分光透過率曲線で表した。

図2は、バイアス電圧を変化させたときの分光透過率曲線を示す。Xはバイアス電圧が0Vのとき、Yはバイアス

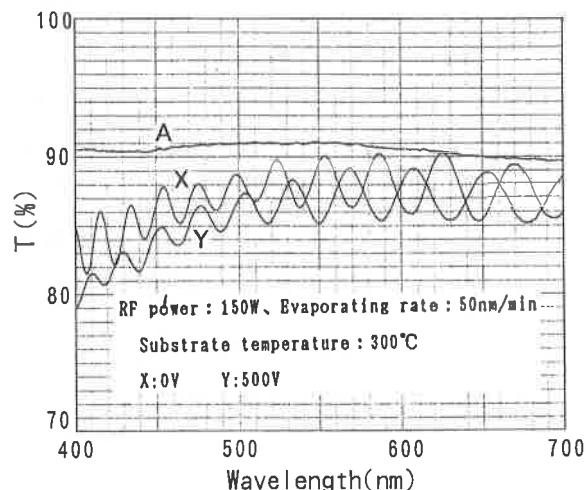


Fig. 2 Spectral transmission curves of Al₂O₃ films for various bias voltage

電圧を500Vとしたときの結果である。分光透過率曲線の波形の頂点を結んだ曲線が、透明膜の分光透過率特性となり、ガラス基板の分光透過率曲線Aに近いほど光の吸収が少ない皮膜となる¹⁾。図から明らかなように、バイアス電圧の変化により、透過率は異なり、バイアス電圧を0Vとして形成した皮膜は、500Vとしたときに比べて、全波長域において吸収の少ない透過率特性のよい皮膜となった。各蒸着条件による皮膜の分光透過率特性をガラス基板と比較して求め、整理すると以下ようになる。

- 1) 高周波出力を150W, 300Wとしたときの形成皮膜の透過率は、150Wがより良い結果となった。
- 2) バイアス電圧が0V, 500Vでは、0Vで形成した皮膜の透過率が良くなる傾向が見られた。
- 3) 基板温度を200℃, 300℃としたときでは、200℃で形成した皮膜の透過率が良くなる傾向が見られた。
- 4) 蒸着速度が50, 100nm/minでは50nm/minで形成した皮膜の透過率が良くなる傾向が見られた。

すなわち各蒸着条件の中で最も良好な透過率の得られた条件は、高周波出力150W, バイアス電圧0V, 基板温度200℃, 蒸着速度50nm/minである。また、この条件によって得た皮膜は、550nm以上の高波長域で光の吸収がなく、450nmではわずかに1.5%の吸収であった。

3-2 透明膜の屈折率

蒸着材料である Al_2O_3 の屈折率は、1.76(波長550nm)であり、この材料から真空蒸着によって得られる皮膜の屈折率は、基板温度等の影響により1.60から1.66となっている¹¹⁾。単層膜による保護皮膜として、有色皮膜の色相を変化させないことを考慮すると、屈折率はできるだけ低いことが望まれる。

各蒸着条件で得られた透明膜の屈折率は、1.60~1.68の値が得られた。各蒸着条件の中では、高周波出力300W, バイアス電圧0V, 基板温度200℃および蒸着速度50nm/minの場合、屈折率1.60と最も低い透明膜が得られた。また同一条件で高周波出力を150Wに変えて行っても同様な1.60の屈折率の透明膜が得られた。

3-3 透明膜の構造

各蒸着条件で形成した透明膜のX線回折測定結果を図3に示す。

図中aは、蒸着材料である Al_2O_3 の回折線を、bは、高周波出力150W, バイアス電圧0V, 基板温度200℃, 蒸着速度50nm/minの条件で得られた皮膜の回折線である。図示してないが本実験ではb以外の条件で得られた皮膜の回折線では、いずれもbと同様の結果となり、各蒸着条件で得られる透明膜は、いずれも非晶質であることが確認された。イオンプレーティング法により Al_2O_3 の薄膜形成を検討し

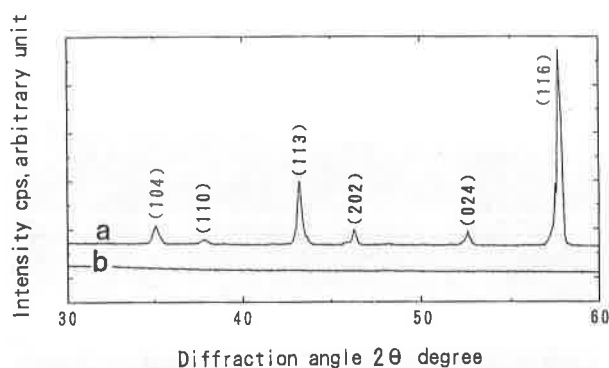


Fig. 3 X-ray diffraction profiles of Al_2O_3 film

た根橋ら⁶⁾によれば、基板温度が480℃以上で形成された皮膜では、結晶化した Al_2O_3 が認められるが、基板温度が480℃未満の条件では、結晶化することは困難であると指摘している。

X線回折測定から、我々が形成した皮膜は、 Al_2O_3 の非晶質であることが推定できたが、 Al_2O_3 であるか否かの確認がなされていない。すなわち分光透過率特性から、透明膜による光の吸収が認められたことから、 Al_2O_3 のOの過不足が考えられる。そこで、このことを明らかとするため、表面分析(XPS)により、AlとOとの結合エネルギーを測定した。表2は、蒸着材料である Al_2O_3 と高周波出力150W, 基板温度300℃, 蒸着速度50nm/min, バイアス電圧0Vおよび500Vで得た皮膜のAl2pとO1sの結合エネルギーを示したものである。

Table 2 Binding energy of Al_2O_3 films

	Al2p (eV)	O1s (eV)
Al_2O_3	74.6	531.1
Bias voltage		
0 V	74.8	531.6
500V	74.6	531.6

バイアス電圧の異なる2種類の皮膜とも、蒸着材料である Al_2O_3 とほぼ同様の結合エネルギーが得られたことから、透明膜は、 Al_2O_3 であることが確認された。

3-4 皮膜のモルフォロジー

写真1は、基板上に各蒸着条件で10 μ mの Al_2O_3 を形成した皮膜の断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果を示す。

各蒸着条件で形成された皮膜は、いずれも写真1のような柱状構造が認められた。

蒸着膜とスパッター膜の膜構造は、基板温度により影響され、蒸着物質の融点 T_m に対する基板温度 T_s の比が約0.5

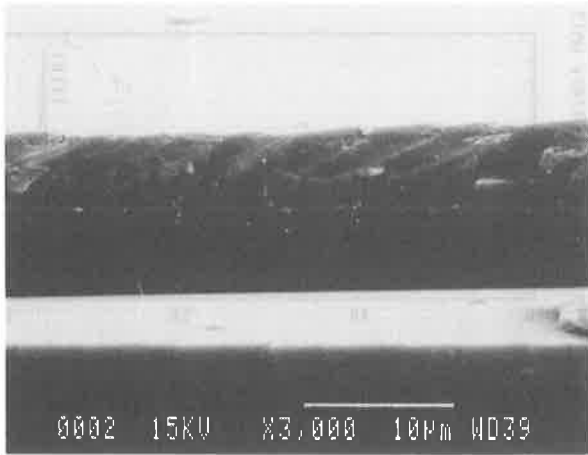


Photo. 1 SEM observation of cross section of film

以下の場合、形成膜が成長方向に伸びる柱状構造を示している¹²⁾。例えば工業用で使用するTiN, TiCなどの皮膜は、高融点材料であるため、基板温度が融点の半分に満たず柱状構造を示すことが知られている¹³⁾。我々が形成した透明膜は、Al₂O₃の融点2050℃より低い基板温度の200℃で形成実験を行ったため、柱状構造を示したと考えられる。

3-5 皮膜の密着性

保護皮膜としての機能性評価の中で、膜の密着性は重要な要素となる。そこで、スクラッチテストによる膜の密着性の評価¹⁴⁾を行った。ガラス基板のスクラッチテストにおいては、40N付近から傷が発生し、60N付近ともなると割れが生じた。そこで、この試験では40Nを上限として、皮膜の剥離状態を観察した。その結果、各蒸着条件で形成されたいずれの皮膜も、軽荷重の10N付近から小さな貝殻状の剥離が発生し、荷重の増加に伴い大きな貝殻状の剥離となった。AE信号の変曲点は、この剥離点で観測されたため、皮膜の密着強度評価は、この信号の発生した時点の荷重を密着強度とした。各蒸着条件で得られた透明膜のスクラッチ試験結果を表3に示す。

表から分かるように皮膜の密着強度は、蒸着条件により大きく異なった。同一条件ごとに密着強度試験結果をまとめると以下ようになる。

- 1) 高周波出力を150W, 300Wとしたときでは、150Wにおいて形成された皮膜は密着強度が高い。
- 2) バイアス電圧を0V, 500Vとしたときでは、0Vにおいて形成された皮膜は密着強度が高い。
- 3) 基板温度を200℃, 300℃としたときでは、200℃において形成された皮膜は密着強度が高い。
- 4) 蒸着速度を50nm/min, 100nm/minとしたときでは、50nm/minにおいて形成された皮膜は密着強度が高い。

これらの結果から、密着強度の優れた皮膜が形成される条件は、高周波出力150W, バイアス電圧0V, 基板温度

Table 3 Adhesive strength measurement of evaporated condition

RFpower (W)	Bias (V)	Substrate Temp. (c)	Evaporated rate (nm/min)	Adhesive Strength (N)
150	0	300	100	33.6
150	500	300	100	31.3
300	0	300	100	32.6
300	500	300	100	27.3
150	0	200	100	36.3
150	500	200	100	33.0
300	0	200	100	32.6
300	500	200	100	28.6
150	0	300	50	35.0
150	500	300	50	34.3
300	0	300	50	34.6
300	500	300	50	33.0
150	0	200	50	38.2
150	500	200	50	35.3
300	0	200	50	38.0
300	500	200	50	34.3

200℃および蒸着速度50nm/minであり、その時の密着強度は38.2Nであることが分かった。密着強度試験の結果は屈折率、透過率等の光学特性とも相関性があり、透過率の比較的良好な皮膜で屈折率が低く、かつ密着強度が優れていた。光学的特性および密着強度から、透明膜の形成条件は、高周波出力150W, バイアス電圧0V, 基板温度200℃および蒸着速度50nm/min近辺であることが分かった。

3-6 透明膜の耐食性

良好な透明膜の形成条件、すなわち高周波出力150W, バイアス電圧0V, 基板温度200℃, 蒸着速度50nm/minで、AuAl₂の紫色皮膜上に種々の膜厚の透明膜を形成し、人工汗試験液により耐食性を評価した。4種類の膜厚(1.5, 3.0, 4.5, 10μm)の中で、4.5, 10μmの膜厚は、変色の箇所が全く認められなかった。しかし、1.5, 3.0μmの膜厚では、表面に数カ所の変色部分が認められた。これらの変色部分は、透明膜のピンホール部分から腐食液が内部に浸透したことによって、誘発されたものと考えられた。このことは、透明膜の構造が境界面に垂直に成長する柱状であって、柱状間に沿って細い孔状のピンホール等の内部欠陥を生じることが知られている¹⁵⁾ことから考えられる。10μmの皮膜は蒸着材料のAl₂O₃を2回補充して形成させたものであり4.5μmの場合は1回補充である。したがって、4.5μmの皮膜は2層、10μmの皮膜では3層構造となり、1層目のピンホール、ポイド等の境界面を次の皮膜が遮断し、欠陥を保護したことが耐食性を向上させる要因と考える。

これらの結果から、耐食性の向上を図るには、単層構造より多層構造が良いことを示唆している。また、現在光学用透明膜は、反射特性の向上を図るために、各種の多層コ

ート (マルチコーティング) が行われているから、今後は屈折率の異なる透明膜を形成し、多層構造とすることで光学特性および、より一層の耐食性の向上を図ることが重要と考える。

4. 結 言

イオンプレーティング法により保護膜としての機能を有する透明膜の形成を検討した。蒸着材料には Al_2O_3 を使用し、高周波出力、バイアス電圧、基板温度、蒸着速度等の蒸着条件を変え、形成された透明膜の光学特性および物理特性を評価した。

その結果、蒸着条件および皮膜特性について、次のことが判明した。

- 1) 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50nm/minの蒸着条件のとき光の吸収が少なく、密着強度の高い皮膜となることが認められた。
- 2) 屈折率測定から高周波出力300W、バイアス電圧0V基板温度200℃、蒸着速度50nm/minの蒸着条件のとき屈折率の低い皮膜が得られることが分かった。
- 3) X線回折測定およびXPS測定の結果、透明膜は非晶質であり、 Al_2O_3 であることが確認された。
- 4) SEMによる皮膜の断面観察から、透明膜は柱状構造であることが明らかとなった。
- 5) 各蒸着条件のなかで高周波出力150W、バイアス電圧0V、基板温度200℃、蒸着速度50nm/minとしたとき、透明膜としての機能の優れたものが得られた。
- 6) 透明膜による耐食性の向上を図るには、多層構造が適していた。

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, 163 (1996)
- 2) 上條幹人, 有泉直子, 日原政彦, 三木稔; 山梨県工業技術センター研究報告, 9, 99 (1995)
- 3) 田畑三郎, 黄 燕清; 真空技術による高機能コーティング, 132 (1986), 日刊工業新聞社
- 4) J.D.Rancourt; OPTICAL THIN FILMS Users Handbook, 小倉繁太郎訳, 101 (1991), 日刊工業新聞社
- 5) 桑野三郎, 杉山匡宏, 渋谷佳男, 大竹輝徳, 沖 猛雄; 金属表面技術, 36, 458 (1985)
- 6) 根橋清, 松田至康, 伊勢村清; 表面技術協会第84回講演大会要旨集, 62 (1991)
- 7) 古藤田哲哉; 貴金属めっき, 67 (1992), 槇書店,
- 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) 日本学術振興会薄膜第131委員会; 薄膜ハンドブック, 798 (1992), オーム社
- 10) 権田俊一; 薄膜作成応用ハンドブック, 121 (1995), エヌ・ティイー・エス
- 11) OPTRON TECHNICAL DATA
- 12) H.A.Macleod; 光学薄膜, 小倉, 中島, 矢部, 吉田訳; 475 (1989), 日刊工業新聞社
- 13) 表面技術協会; PVD・CVD皮膜の基礎と応用, 270 (1994), 槇書店
- 14) 大中年樹, 広橋光治; 表面技術, 45, 223 (1994)
- 15) 伊藤毅; 表面技術, 41, 249 (1990)