

# 貴金属素材の有色皮膜形成と評価技術

## —反応性イオンプレーティング法による黒色皮膜の形成—

上條 幹人・有泉 直子・日原 政彦・三木 稔\*

### Deposition of Colored Thin Films on Precious Metals and its Evaluation

#### —Deposition of Black Films by Reactive Ion Plating—

Mikito KAMIJO, Naoko ARIIZUMI, Masahiko HIHARA and Minoru MIKI\*

#### 要 約

高周波イオンプレーティングにより、金化合物の黒色皮膜の形成について検討した。蒸発材料は金・アルミニウム合金を用い、反応ガスを窒素として、反応性イオンプレーティング法により窒化アルミニウムを生成させ、金と窒化アルミニウムの混合した新しい皮膜形成のための蒸着条件を検討した。その結果、高周波出力150W、バイアス電圧500V、蒸着速度3.6nm/minの条件において、基板試料に対し金と窒化アルミニウムからなる耐食性の優れた黒色皮膜が得られた。また実用化のため前記の条件で装身具（ピアス；K18、K14、K14WG）表面に成膜した結果、同様な光沢のある黒色皮膜が形成されたことから、デザインの多様化が図られ付加価値のある製品が得られることがわかった。皮膜を分析した結果、金含有率は、それぞれK14（Au58.5%）及びK18（75.0%）を示し、装身具素材と同一であることから、製品の品位は損なわれなかった。

#### Summary

Characteristics of the black like colored film as the gold alloys formed by RF ion plating method have been investigated. Formation of the films including the Au and AlN materials were made by reactive ion plating method, evaporating the Au-Al alloy in nitrogen as a reactive gas. In the testing conditions, such as RF power 150W, bias voltage 500V and evaporating rate 3.6nm/min, deposited the Au and AlN composited films on the glass substrate obtained higher corrosion resistance than the Au-Al films. It is also evidenced that the same films above mentioned applied the black like colored films to earring made of 18kt. and 14kt. gold. The various colored films onto the gold based metals, as a 14kt. and 18kt. formed by ion plating process considered that great merite to variations for the design.

#### 1. 諸 言

貴金属装身具業界は、景気低迷の折り低価格の商品開発によって販路を拡大してきたが、これらの需要が満たされた現状では、消費者の関心が価格から品質へと変化し、ユニークで希少性のあるもの等個性化、差別化商品へと向けられてきている。また、装飾用貴金属素材は、本物への志向から金および白金（プラチナ）合金が多く使用されているが、これらの素材は黄金色系（K18）、白色系（プラチナ）に限定されるため、新しいデザイン開発が難しい状況である。

従って、貴金属の価値と装身具としての機能を併せ持った、新しい有色皮膜の形成技術（カラー化）が確立される

と、オリジナル商品の開発が期待できる。

著者らは<sup>1)2)</sup>、高周波イオンプレーティングにより、金・アルミニウム合金を蒸発材料として、紫色を呈する皮膜形成及びその物理特性について検討してきた。本報では、消費者ニーズの多い黒色の皮膜形成について、反応性イオンプレーティング法により、金と窒化アルミニウム（AlN）からなる複合皮膜形成について検討した。イオンプレーティングによる黒色皮膜（AlN）の形成は、桑野ら<sup>3)4)</sup>によって行われたが、金化合物の黒色皮膜についてはなされていない。従って、本研究では金を成分とする装飾用黒色皮膜（製品の品位は損なわれない）の形成方法について検討した。

\* 山梨県立宝石美術専門学校

## 2. 実験方法

### 2-1 皮膜の生成

皮膜形成には、日本真空技術(株)製の高周波イオンプレATING装置(DRP-6D)を用いた。装置の概要は、既報で<sup>7)</sup>記述した。蒸着実験は、図1に示す手順で行った。

基板試料は、φ30cmの基板治具に取り付け、装置内を $1 \times 10^{-4}$ Paまで真空にした。その後、基板を250℃に加熱して、アルゴンガスを $2 \times 10^{-2}$ Paまで導入し、高周波出力250W、バイアス電圧1000Vにて15分間のイオンボンバード処理を行った。

基板試料への皮膜形成は、目的とする基板温度を保持するため、60分間加熱の後、表1の蒸着条件で行った。

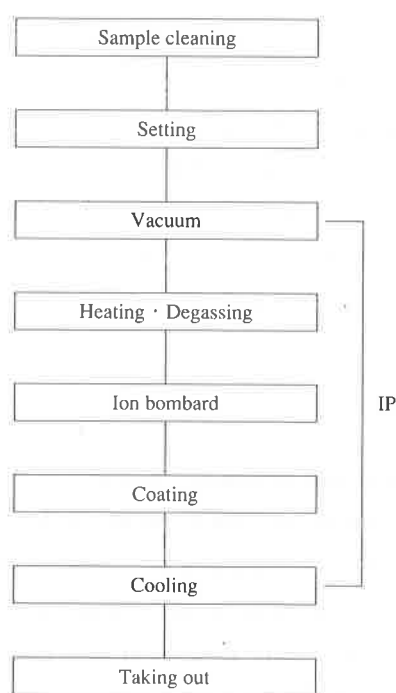


Fig.1 Process of coating

Table 1 Conditions of evaporation

Evaporation material	Au80% · Al20% Au85% · Al15%
Au·Al alloy evaporated weight	11 g
Substrate material	Soft glass
Substrate temperature	200~350℃
RF power	0~400W
Bias voltage	-500 V
N <sub>2</sub> gas pressure	$8 \times 10^{-2}$ Pa
Evaporated rate	3.6nm/min, 24nm/min
Thickness of film	0.5 μm

### 2-2 基板試料及び前処理

基板試料には、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、同洗浄に

よるアセトン脱脂を行い乾燥して使用した。

### 2-3 色彩の測定

有色皮膜の色彩測定は、クラボウCOLOR-710の測色計を使用し分光反射率曲線<sup>8)</sup>で表した。

### 2-4 皮膜の耐食性試験

腐食液は、時計ケース用の耐食性試験に用いられている、人工汗試験用溶液<sup>9)</sup>を使用した。溶液の組成及び評価方法は、既報で<sup>7)</sup>記述した。

なお、試験用皮膜の面積は、マスキングして1cm<sup>2</sup>に調整して実験に供した。

### 2-5 使用機器

皮膜組成の分析は、島津社製ICP発光分光分析装置(ICPS-1000II)を使用した。

表面皮膜の膜厚測定は、小坂研究所社製表面粗さ計(SE3F)を使用した。

また、皮膜の硬さ測定は、アカシ製ビッカース硬度計(MVK-G3)を、引っかき試験には新東科学製表面性測定器(HEIDON-14S)をそれぞれ使用した。

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)を用い、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)を用いた。また、最表面の成分同定は、島津社製表面物性測定装置(XSAM800cpi)を用いた。

## 3. 実験結果及び考察

### 3-1 皮膜の分光反射率曲線

硬質かつ化学的、熱的に安定であり圧電性誘電体等電子材料<sup>10)</sup>として用途の広いAlN薄膜は、イオンプレATING

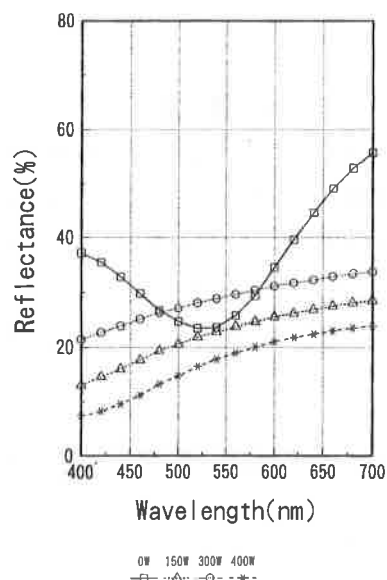


Fig.2 Spectral reflectance curves of films at various RF powers

グ等のPVD法によって形成される<sup>9) 10) 11)</sup>. すなわち, アルミニウムを蒸発源に, 窒素を反応ガスとした反応性イオンプレーティング法により, AlN皮膜が形成される. このAlN皮膜は, 形成条件によって, 皮膜の色相が黒色を呈する<sup>1)</sup>.

そこで, この方法により紫色を呈する金・アルミニウム合金を蒸発源とすれば, 親和力の大きいアルミニウムと窒素との反応により, 黒色のAlNと金との混合した, 黒系皮膜の形成が予想される.

図2は, 蒸発材料Au80%・Al20%, 基板温度200℃, バイアス電圧500V, 蒸着速度24nm/minで高周波出力を変化させた時の, 形成皮膜の色相を分光反射率曲線で表したものである.

高周波出力0W, すなわち窒素を高周波によりプラズマ状態とするイオン化の無い状態では, AuAl<sub>2</sub>の紫色の皮膜形成がみられ, アルゴンを導入して皮膜形成した色相と同じく, 550nm付近に吸収のある分光反射率曲線を示した.

高周波出力の増加に伴い, イオン化した窒素と親和力の高いアルミニウムとの反応により皮膜の色相が変化し, 灰色から反射率の低い黒い皮膜へと変化した. さらに, 黒色皮膜となるよう蒸着速度を24nm/minから3.6nm/minと低下させ, 窒素とアルミニウムとの反応効率を高めた. すなわち, 3.6nm/minの蒸着速度で高周波出力を150, 350W, 基板温度250, 350℃, 並びに蒸発材料の組成をAu80%・Al20%, Au85%・Al15%とそれぞれ変化させ皮膜形成を行った.

図3は, 高周波出力の変化による皮膜の色相を分光反射率曲線で表したものを示す.

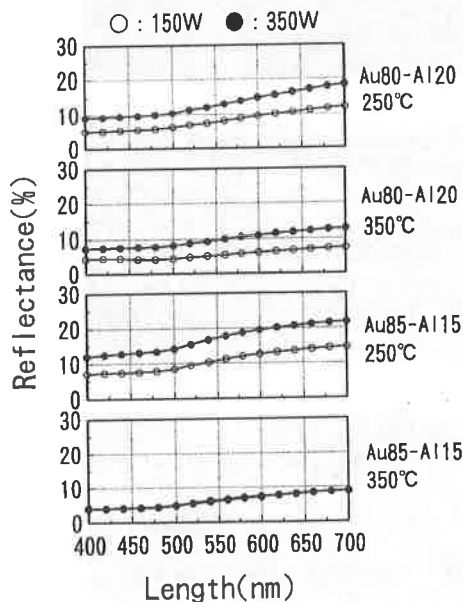


Fig.3 Spectral reflectance curves of films at various RF powers

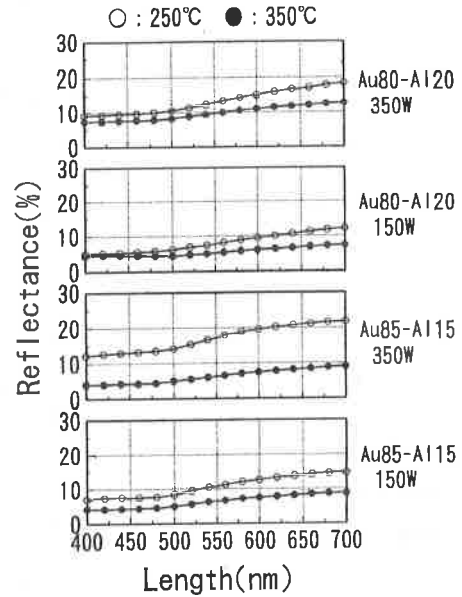


Fig.4 Spectral reflectance curves of films at various substrate temperatures

窒素ガス圧, バイアス電圧を一定とし, 基板温度, 蒸発材料組成を同一としたときの皮膜は, 高周波出力150Wで生成したものが, 350Wのそれに比べ, いずれも反射率が低くなっていた.

イオン化率は, 高周波出力を上げることにより高められるが, 3.6nm/minの蒸着速度においては, 窒素とアルミニウムとの反応は, 高周波出力150Wが適していた. また, 皮膜形成に影響を与える因子として基板温度がある. 一般に, より安定な皮膜を得るには, 基板温度が高いほど効果がみられる.

図4は, 基板温度の変化による皮膜の分光反射率曲線を

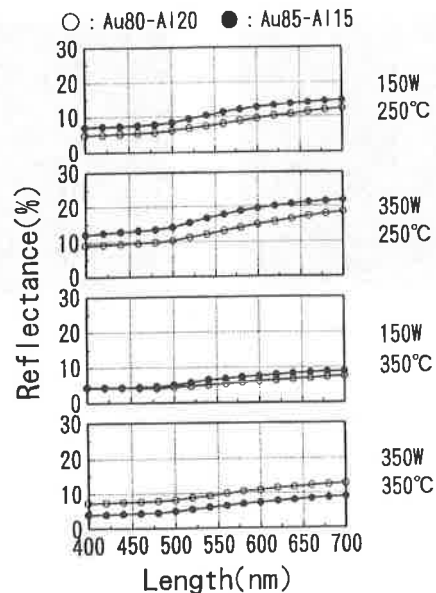


Fig.5 Spectral reflectance curves of films at various composition of source alloys

示す。基板温度の変化による皮膜は、同一条件下では、250℃より350℃のものが、いずれも反射率の低い黒い色相を呈した。金・アルミニウム合金を蒸発材料とする場合、組成を変化させることにより形成される皮膜が異なる。そこで組成の異なる蒸発材料により皮膜形成を行った。図5は、その皮膜の分光反射率曲線を示す。図より同一条件では、組成がAu80%・Al20%の皮膜が、やや反射率の低い傾向がみられた。

これらの分光反射率曲線の結果から、より黒色皮膜の得られるための蒸着条件は、蒸着速度3.6nm/min, 高周波出力150W, 基板温度350℃であり、蒸発材料は、Au80%・Al20%の組成のものが優れていた。

### 3-2 皮膜の表面観察

イオンプレATINGにより形成されたAINの色相は、皮膜の表面状態や膜構造によって変化し、これらは皮膜の形成条件によって顕著に影響される。中でも、表面状態が粗い皮膜ほど、黒色皮膜となることが明らかとなっている。そこで、各蒸着条件で形成した皮膜表面を、電子顕微鏡により観察した。

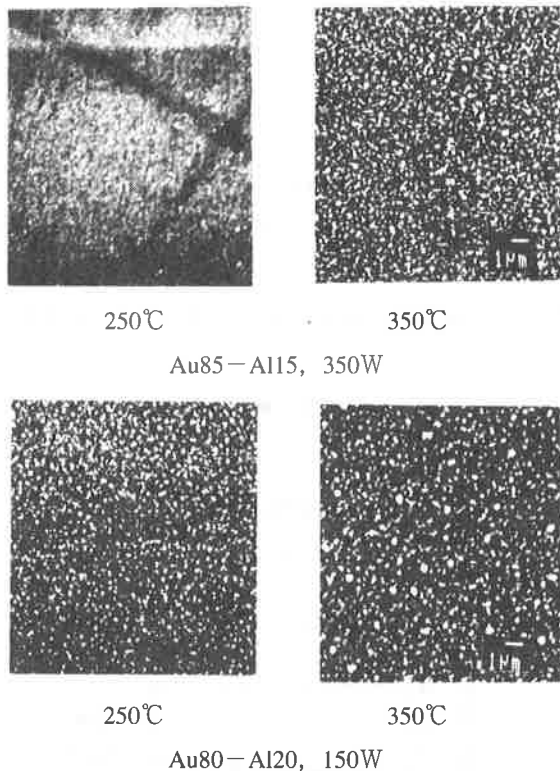
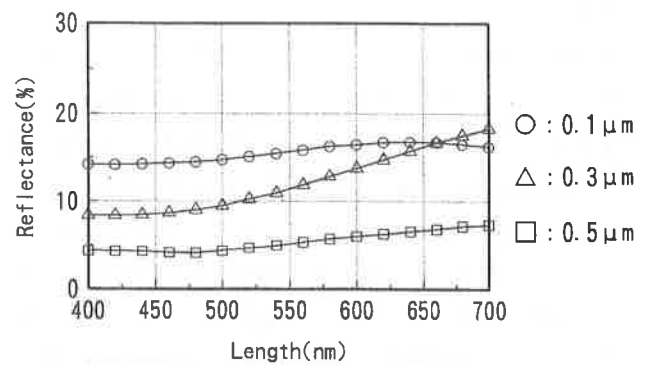


Fig.6 SEM observations of surface of films

図6は、図4のAu85%・Al15%, 350W及びAu80%・Al20%, 150Wの条件における基板温度変化による皮膜の分光反射率曲線と対比して表面観察したものである。皮膜は、非常に細かい粒子状で、基板温度が高くなると、同一条件では粒子が粗くなり、分光反射率の低い黒色皮膜とな

った。逆に、表面の平滑な皮膜ほど反射率が高くなっていた。黒色皮膜が得られた蒸着条件 (Au80%・Al20%, 150W, 350℃, 3.6nm/min) での皮膜の形成過程を、分光反射率の測定と表面観察から検討した。図7に皮膜の分光反射率曲線を、また図8に走査電子顕微鏡による表面写真をそれぞれ示す。皮膜形成の初期段階では、皮膜が粒状となりつつある状態から、膜厚が増加するにしたがい粒子化し、さらに、その粒子が粗大化している。皮膜の分光反射率は、表面状態と対応し、より黒色皮膜になるほど反射率が低下している。これらの結果から、皮膜の色相は、表面の粒子の大きさに影響されることが明らかとなった。



Au80%・Al20%, 150W, 350℃

Fig.7 Spectral reflectance curves of films at various thicknesses

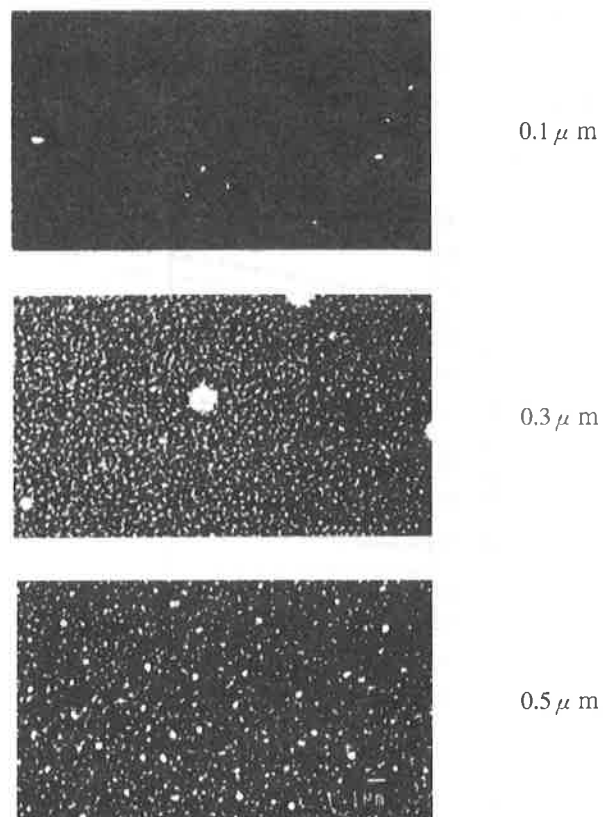


Fig.8 Surface observation for each film thicknesses

3-3 皮膜の構造

図9は、図2の高周波出力150Wにおける皮膜（蒸着速度24nm/min, 200℃）、また蒸着条件3.6nm/min, 150W, 350℃における蒸発材料Au80%, 並びに85%の皮膜の3種類についてのX線回折図形をそれぞれ示した。また参考までに金、金・アルミニウム合金 (AuAl<sub>2</sub>), AlN, 及びアルミニウムの場合についても示した。

- a) の24nm/minの皮膜については、AlNの存在を示す回折線ピークは現れず、AuAl<sub>2</sub>の(111)面及び(220)面の回折線ピークが強く現れた。
- b) の3.6nm/min, Au80%・Al20%の皮膜は、AlNの(002)面とAuの(111)面の回折線ピークが強く現れた。
- c) の3.6nm/min, Au85%・Al15%の皮膜は、b)に比べAlNの(002)面の回折線ピークが弱い。

以上の結果、蒸着速度の速い24nm/minの条件では、窒素に対してアルミニウムが過剰であり、AlNの形成がみられず、AuAl<sub>2</sub>の形成であることが明らかとなった。しかし、AuAl<sub>2</sub>であれば、皮膜は紫色を呈するはずであるが、灰色となった。この理由として、窒素が皮膜中に巻き込まれ、色相が変化したものと考えられる。

また、蒸着速度3.6nm/minでは、AlNの(002)面が確認され、基板に平行に優先配向した、いわゆるc軸配向の結

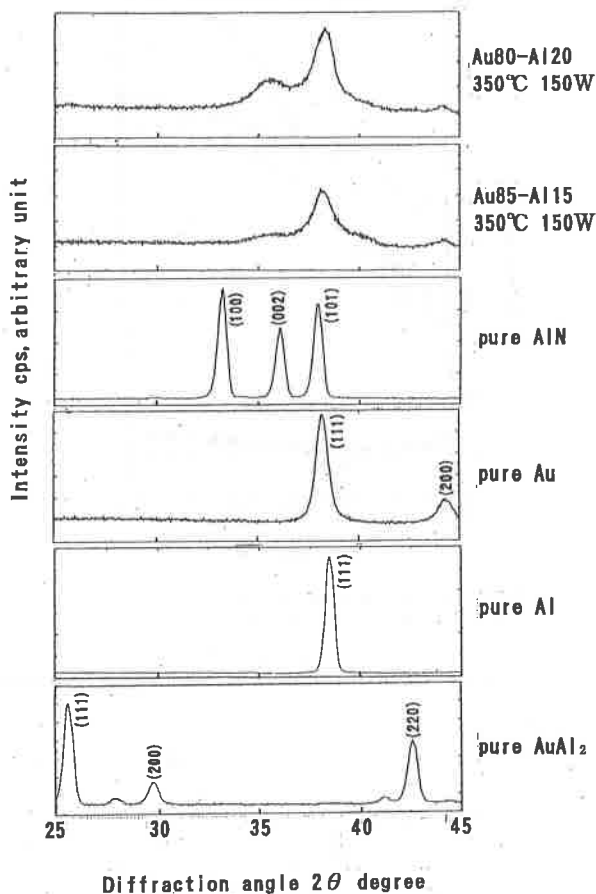


Fig.9 X-ray diffraction profiles

晶成長した膜構造を持っていることが確認できた。蒸発材料の組成が金80%の皮膜は、85%の皮膜に比べ、皮膜中のアルミニウム成分が多いためAlNの形成が高い。

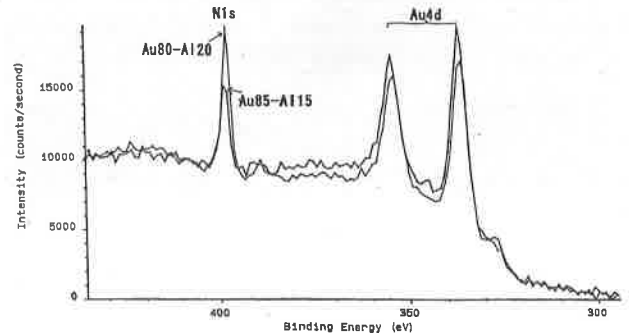


Fig.10 XPS analysis of black colored film

したがって、黒色皮膜の中でもAlNの形成の高い、Au80%・Al20%, 150W, 350℃, 蒸着速度3.6nm/minがより安定であることが予想される。

蒸着速度3.6nm/minにおけるAu80%並びに85%の皮膜の表面をXPSにより元素分析を行った。その結果を図10に示す。Au80%の皮膜は、Au85%に比べ窒素の検出がピークが高く、X線回折図の結果と対応している。

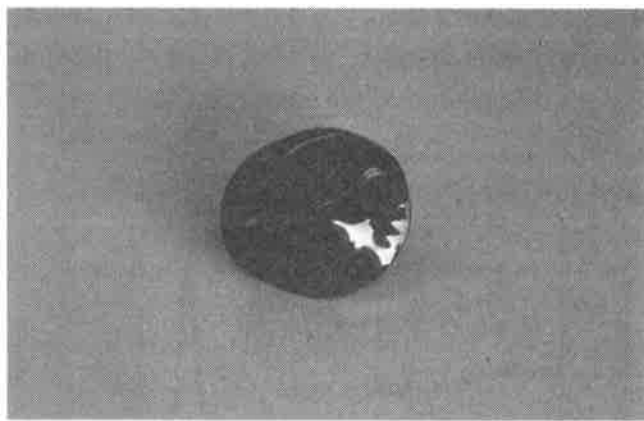
3-4 皮膜の耐食性

3-3で行った3種類の皮膜について、人工汗試験溶液による浸漬試験を行った。その結果、蒸着速度24nm/minの皮膜は、表面が黒く変色かつ溶解し、24時間経過後に、剥離が認められた。これに対し蒸着速度3.6nm/minの皮膜は、組成がAu80, 85%共に変色せず安定していた。特にAu80%の皮膜は、同一膜厚(0.5μm)の金、アルミニウム皮膜が王水(20℃)に3分以内には完全に溶解するのに対し、24時間浸漬後でも多少の変色するのみで、高い耐食性を示した。

このことは、X線回折測定の結果が示すように、安定なAlNが形成されていることから、この皮膜の耐食性が得られたものと考えられる。

3-5 皮膜の組成

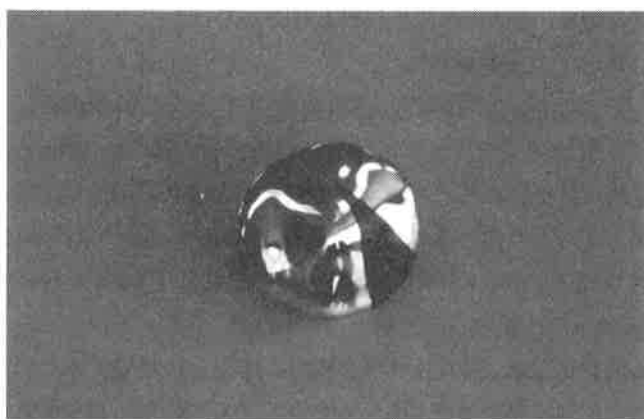
黒色皮膜を評価するため、皮膜を王水で加熱溶解し、ICP-AESにより金、アルミニウム成分を分析した。皮膜中の金、アルミニウムの成分は、蒸発材料の組成によって異なり、Au80%・Al20%の皮膜は、各蒸着条件で形成した皮膜の平均で金67.6%, アルミニウム32.4%であり、またAu85%・Al15%からの皮膜は、同様に平均で金79.8%, アルミニウム20.2%となった。皮膜には、金、アルミニウムの他に、AlNの成分である窒素も含まれており、アルミ



WG



18K



14K



WG

Fig.11 Products deposited black colored film

ニウムと窒素が化学量論的に結合したと仮定して計算すれば、Au80%・Al20%からの皮膜は、K14 (Au58.5%)、またAu85%・Al15%からの皮膜は、K18 (Au75.0%)以上の含有率を示すことから、貴金属製品としての品位を保持していることが確認された。

### 3-6 装身具製品への皮膜形成

各種実験結果から、より優れた黑色皮膜の得られた条件で、装身具製品上へ皮膜形成を試みた。蒸発条件は、蒸着速度3.6nm/min、蒸発金属の組成Au80%、Al20%、高周波出力150W、基板温度350℃、バイアス電圧500Vである。この条件により、ピアス (K18, K14, K14ホワイトゴールド (WG)) 上に0.5 $\mu$ mの皮膜を形成した。図11は、皮膜形成した製品の一例を写真に示す。図に示すように製品全体をカラー化、あるいはマスキングをして、一部カラー化することで、デザイン性を高めることができる。これらの黑色皮膜について、評価試験を行った。すなわち、皮膜の色相を分光反射率曲線により表した。その結果を、図12に示す。図より製品上の皮膜は、各波長が10%の反射率で黑色となった。比較のため、製品と共に形成したガラス上の皮膜の分光反射率曲線を示したが、これに比べ製品上の皮膜は、やや反射率が高い。

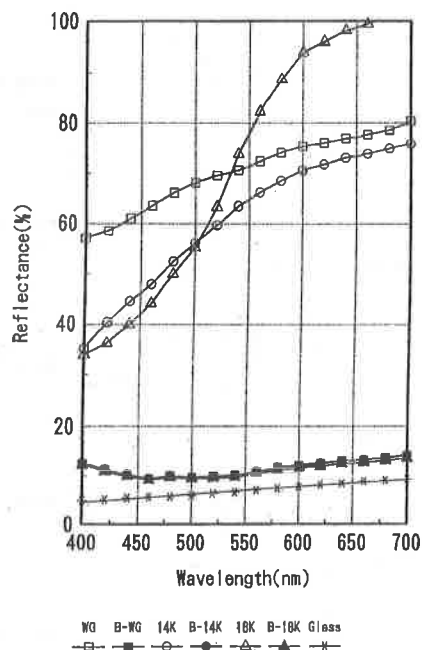


Fig.12 Spectral reflectance curves of precious metals and films

反射率の違いは、電子顕微鏡による表面観察の結果から、皮膜を形成している粒子の大きさであることが分かった。この粒子の形状の違いについては、絶縁体のガラスと導電体である製品とのバイアス電圧の影響によるものと考えられるが、今後の検討課題としたい。

また装身具の機能として、傷のつきにくい硬さが要求される。

そこで素材及び皮膜の硬さを測定した。皮膜が $0.5\mu\text{m}$ と薄いため、測定荷重を10gとして測定した。その結果を、表2に示す。

Table 2 Hardness of precious metals and film

	(Load 10g)		
	K18	K14	WG
Metal	Hv220	Hv185	Hv135
Film	Hv378	Hv280	Hv175

いずれの製品においても、皮膜することよりの硬さは増加しており、また素材の硬さが高いものほど、それらの硬さも増加している。これは、皮膜は硬いが、膜厚が薄く素材が柔らかいため、素材の影響を受けたものと考えられる。また、この製品の傷つき易さを評価するため、JIS K 5400による引っかき試験を行った。引っかき針にはダイヤモンドの $0.05\text{mm}90^\circ$ を使用し、10倍の顕微鏡により表面の引っかき傷が出来るまで荷重を変えて測定した。その結果、各素材では荷重が14gに対し、いずれの黒色皮膜のそれは、15gと僅かな増加がみられた。

#### 4. 結 言

蒸発材料に金・アルミニウム合金を用い、反応ガスを窒素とした、反応性イオンプレーティング法により、AuとAINの混合した黒色皮膜の形成を目的とし、高周波出力、基板温度、蒸発材料の組成等の蒸着条件の検討、形成皮膜の分光反射率測定、X線回折、及びXPS測定等により評価を行った。

その結果、安定な黒色皮膜が得られる蒸着条件、並びに皮膜の特性について、次のことが判明した。

- 1) 蒸着速度は、窒素とアルミニウムとの反応効率を高めるため、 $24\text{nm}/\text{min}$ より $3.6\text{nm}/\text{min}$ が効果的であった。
- 2) 高周波出力150W、基板温度 $350^\circ\text{C}$ 、蒸発材料の組成が、

金80%・アルミニウム20%ときの皮膜がより黒色となった。

- 3) 黒色皮膜は、非常に細かい粒子状であり、皮膜の分光反射率は、表面の粒子の大きさに影響され、粒子の粗い表面ほどより黒色となった。
- 4) X線回折測定の結果、Au80%・Al20%の皮膜は、Au85%・Al15%の皮膜に比べAINの回折線ピークが強く認められた。
- 5) 黒色皮膜は安定で、王水に溶けにくいほどの耐食性を示した。
- 6) 皮膜の組成は、蒸発材料の組成によって異なり、Au80%・Al20%からの皮膜は、K14相当であり、またAu85%・Al15%の皮膜は、K18相当であった。
- 7) 製品上に黒色皮膜を形成した結果、デザイン性のある付加価値の高い製品が得られた。

#### 参考文献

- 1) 上條幹人, 金丸勝彦: 山梨県工業技術センター研究報告, 7, 83 (1993)
- 2) 上條幹人, 有泉直子: 山梨県工業技術センター研究報告, 8, 90 (1994)
- 3) 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, 38, 20 (1987)
- 4) 大竹輝徳, 真野 毅, 桑野三郎, 沖 猛雄: 表面技術, 42, 73 (1991)
- 5) 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)
- 6) 古藤田哲哉: 貴金属めっき, 槇書店, 67 (1992)
- 7) 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)
- 8) セラミックス材料技術集成編集委員会編: セラミックス材料技術集成, 産業技術センター, 534 (1979)
- 9) 表面技術協会編: PVD・CVD皮膜の基礎と応用, 槇書店, 264 (1994)
- 10) 広畑優子, 阿部哲也, 山科俊郎: 応用物理, 45, 5, 402 (1976)
- 11) 上條栄治, 神代善正: 真空, 36, 3, 215 (1993)