

# イオンプレーティング法による金-銀合金被膜の形成

上條 幹人 有泉 直子

## Deposition of Au-Ag Alloy Films by Ion Plating Method

Mikito KAMIJO Naoko ARIIZUMI

### 要 旨

高周波イオンプレーティングを用いて、単一蒸発源から金-銀合金被膜の形成を試みた。金-銀合金の蒸発初期には、銀濃度の高い白い被膜が得られ、蒸着時間の経過に伴い、被膜の色相は、黄色から黄金色に変化した。イオンプレーティング法により得られた被膜は、結晶性が高く高純度な組成のため、膜厚の増加に伴い、良好な耐食性が得られた。

### 1. 緒 言

イオンプレーティング法は、真空蒸着法の一つであるが、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被膜の形成が可能<sup>1)</sup>となる。これらの特徴から、主にドリル、ダイス、プレス型等の工具材料の耐摩耗性皮膜として利用<sup>2)</sup>されている。また最近では、時計の外装、眼鏡フレーム等の装飾品の分野に、適用領域を拡大<sup>3)</sup>してきている。このイオンプレーティング法を用いて、著者らは、装飾用有色皮膜の、形成及び皮膜の諸特性について検討<sup>4)</sup>してきた。

装飾用有色皮膜は、装飾面の耐食性を要求されるため、変色せずに、いつまでも光沢を維持できる膜特性が期待<sup>5)</sup>される。

そこで本研究では、高周波イオンプレーティング法により、各種金合金の中で銀を割金とした二元合金を用いて、形成皮膜の有色性と耐食性について検討を行った。すなわち金-銀合金を蒸発材料として、蒸発材料の組成、及び蒸発時間の変化により、得られた皮膜の緒特性を実験により求めた。

### 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(RF)タイプのイオンプレーティング装置(DRP-6D)を用いた。この装置の概要は、前報<sup>4)</sup>に記したとおりである。蒸着実験は、図1に示す手順で行った。

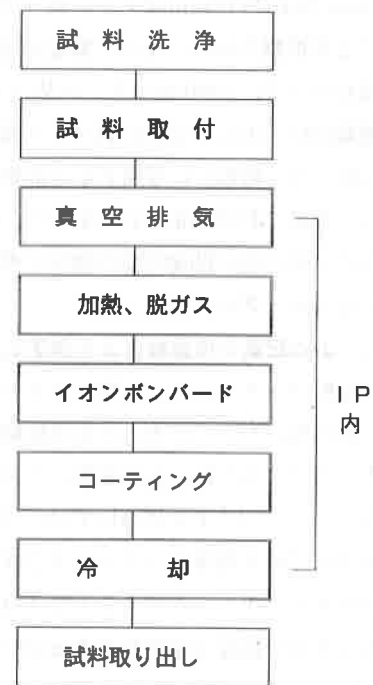


図1 コーティングプロセス

基板試料は、 $\phi 30\text{cm}$ の基板治具に取り付け、装置内を $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ の真空にした。その後、基板を $250^\circ\text{C}$ に加熱して、基板表面の清浄化の目的<sup>6)</sup>で、アルゴンガスを $2 \times 10^{-2}\text{Pa}$ まで導入し、高周波出力 $250\text{W}$ 、バイアス電圧 $200\text{OV}$ 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、一定の目的とする基板温度にするため、60分間加熱保持の後、表1の蒸発条件で金-銀合金を蒸着した。

表1 蒸発条件

蒸発金属	Au 99.99% Ag 99.99%
蒸発源使用料	11g
基板温度	200°C
治具回転数	10rpm
高周波出力	150W
バイアス電圧	-500V
アルゴン圧	$6 \times 10^{-2}$ Pa
E B G電流	300mA

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 色彩の測定方法

本実験では、有色皮膜の色彩測定結果を分光反射率<sup>7)</sup>で表した。この測定には、クラボウCOLOR-710の測色計を使用した。

2-4 皮膜の耐食性試験

腐食液は、塩水噴霧試験液に比べ、腐食性が強く、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>8)</sup>を使用した。

その組成は、塩化ナトリウム9.9g 硫化ナトリウム0.8g、尿素1.7g、乳酸1.1mL、アンモニア水0.27mLをイオン交換水1L中に溶解したものである。

皮膜を40°Cに保持した腐食液に24時間浸漬し、皮膜表面のピット状態及び腐食進行状況を、めっきの耐食性試験方法（JIS H8505）に準じて、皮膜の評価を行った。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

皮膜組成の分析には、島津製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には、小坂研究所製表面粗さ計（SE3F）、およびセイコー電子製ケイ光X線膜厚計（SFT7200）をそれぞれ使用した。

皮膜表面の顕微鏡観察には、日本電子製走査型電子顕微鏡（JXA840AP）を用い、皮膜の結晶構造の同定には、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には、島津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

金-アルミニウム合金を蒸発材料として、合金皮膜を形成させると、金-アルミニウムの各元素の蒸気圧が、それぞれ異なる理由から、目的の組成を持った皮膜形成が容易

でないことを前報<sup>9)</sup>で報告した。従って、本実験における金-銀合金による皮膜形成も、蒸気圧の高い金属が優先的に蒸発する。

金および銀の飽和蒸気圧は、溶解温度が1400°Kとすると、金は $3.2 \times 10^{-4}$ mmHg、銀は、 $2.5 \times 10^{-1}$ mmHgであり、銀の蒸気圧が金に比べ3桁程<sup>10)</sup>高い。

金-銀合金のそれぞれの蒸発速度は、溶解温度における蒸気圧と合金組成比の積により求められる<sup>11)</sup>ことから、銀の蒸発速度は、金成分が70%、80%、90%では、金に対して約300、200、100倍になる。従って、蒸発の初期では銀成分比の高い皮膜の形成が示唆される。

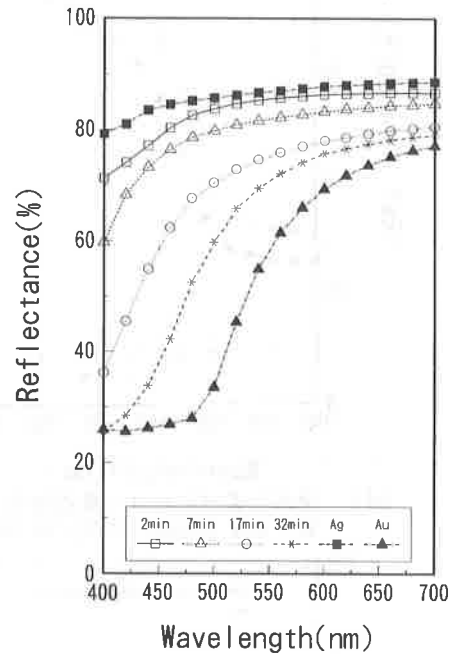


図2 金70%素材における蒸着時間変化による皮膜の分光反射率曲線

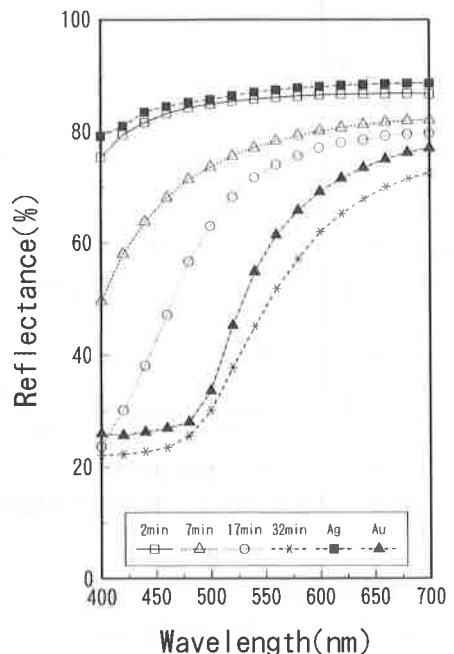


図3 金80%素材における蒸着時間変化による皮膜の分光反射率曲線

そこで、金-銀合金成分の金を70%、80%、および90%と変化させ、表1の蒸発条件により皮膜形成を行った。図2, 3, 4は、金成分がそれぞれ異なる合金材料を、蒸発直後から2分、7分、17分、および32分経過したときの、各皮膜面の分光反射率を測定した結果である。蒸発時間の経過に伴い、形成皮膜の色相は、銀白色から、黄色に変化し、その後黄金色を呈した。

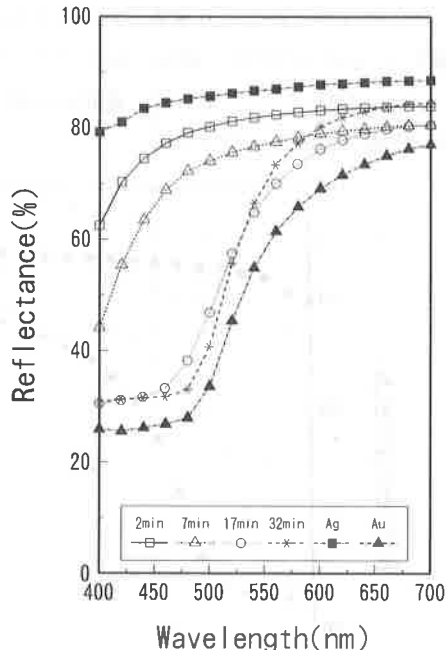


図4 金90%素材における蒸着時間変化による皮膜の分光反射率曲線

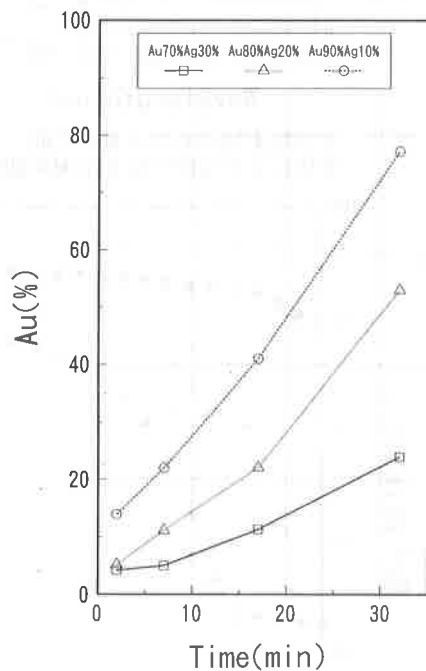


図5 蒸着時間による皮膜中の金濃度

### 2-2 皮膜の組成

図2, 3, 4で示した各皮膜を酸溶解し、ICPにより成分分析した結果を図5に示す。時間の経過に伴い、70%、80%および90%の各金の組成割合が共に増加している。

Nimmagadda<sup>10)</sup>らによると、蒸発時間が長くなれば、蒸着物の組成は、蒸発材料の組成と同じになり、それ以前の組成の大きく変化する過程を変動期としている。したがって、皮膜の成分分析から32分の蒸発時間は、いずれも変動期の過程に対応するものと考えられる。

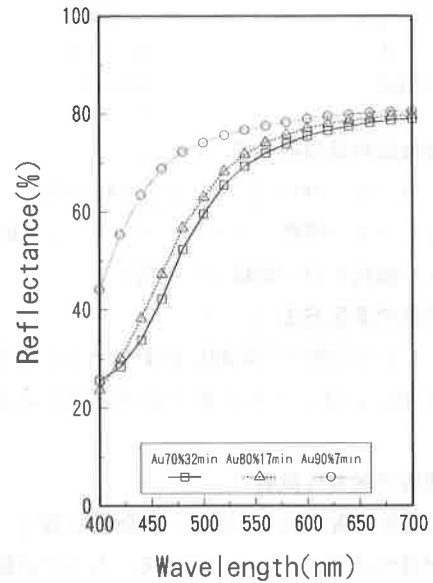


図6 組成の同じ皮膜による分光反射率曲線

また、図中で、蒸着皮膜の金組成のほぼ同じとなった、蒸発材料の金成分70%における32分、同80%17分、同90%7分経過したときの皮膜の色を、分光反射率で測定した。その結果を図6に示す。これより同一組成の皮膜であっても、皮膜の形成状態によって、色相が必ずしも一致せず、皮膜が厚いほど黄金色に近づくことが分かった。

### 3-3 蒸着皮膜の耐食性

各成膜条件により形成した皮膜の、耐食性について検討した結果を表2に示す。

表2 耐食性試験結果

蒸発時間 (分)		2	7	17	32
蒸発材料の組成 (%)	Au <sub>70</sub>	×	×	×	△
	Au <sub>80</sub>	×	△	○	○
	Au <sub>90</sub>	×	△	○	○

×: 変色及び剥離 △: 僅かな腐食点 ○: 変化なし

蒸着時間が長く、膜厚が厚いほど耐食性が向上する傾向を示した。これは、腐食液に硫化ナトリウムを用いているため、蒸着初期の銀成分の多い皮膜では、銀と硫化物とが反応して硫化銀の生成による変色<sup>12)</sup>と、さらに反応の進行により密着力が低下し剥離したものと考えられる。安全な組成は、図5から考察すると、装飾用の皮膜として、金含有量が少なく20%以上が必要であり、更に膜厚も厚いことが必要であることが分かった。また、各合金組成における32分経過時のそれぞれの皮膜について、接触式の表面あらさ計により、膜厚を測定した。その結果、金成分70%、80%及び90%では、膜厚が0.55、0.5、0.45 $\mu\text{m}$ となり、蒸気圧の高いアルミニウムの成分の多い試料(金70%)程、皮膜が厚くなる傾向を示した。

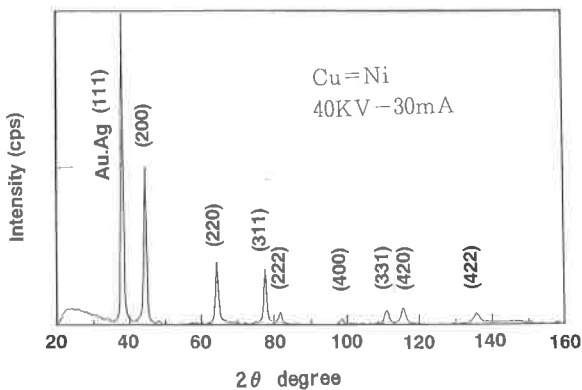


図7 金、銀合金皮膜のX線回折図形

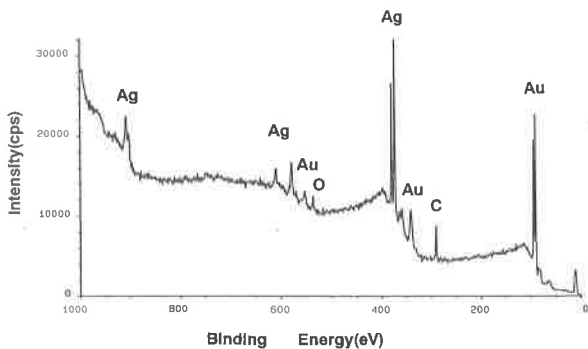


図8 金、銀合金皮膜のXPSによる表面分析

しかし、金銀合金めっきによる皮膜は、人工汗試験による結果から、5 $\mu\text{m}$ 程度の膜厚<sup>13)</sup>を必要としている。

従って、イオンプレーティング法による皮膜は、めっき皮膜に比較して高い耐食性が得られることが分かった。

### 3-4 皮膜のX線分析

皮膜の結晶性について、X線回折の測定により検討した。図7は、金80%の蒸発材料を17分間蒸着した皮膜の回折図形を示す。

金銀合金は、状態図<sup>14)</sup>から全率固溶体であり、しかも、両金属ともfcc(面心立方晶)を持ち、原子半径も共に0.144nmである。したがって、金および銀の回折線ピークプロファイルは、ほぼ同一な状態となる。図より(111)面、および(200)面に、わずかに配向性が認められるが、他の全ての回折線も存在し、結晶性の良いことを示した。このことが金成分の少ない皮膜であっても、耐食性が優れた結果になったと考えられる。

また、この皮膜の表面をX線光電子分光法(XPS)によって分析した結果を図8に示す。不純物としては、炭素、酸素がわずかに検出された。めっき皮膜の不純物(S, H, C I等)の混入に比べ、イオンプレーティング法により形成した皮膜は、高純度な組成であることが明かとなった。このことも耐食性向上に大きく寄与したものと考えられる。

## 4. 結 言

イオンプレーティング法を用いて、単一蒸発源から金銀合金皮膜の形成を試み、次のことが明らかとなった。

- 1、金-銀合金からの蒸発は、蒸発初期には銀リッチな白い皮膜が得られ、時間の経過により金組成が増加し、皮膜の色は黄色から黄金色に変化した。
- 2、金-銀合金皮膜の耐食性は、皮膜厚さと金の濃度に関係し、金の濃度は少なくとも20%以上なければ低下する。
- 3、イオンプレーティング法による皮膜は、結晶性が良く、不純物の少ない被膜の形成ができる。

今後これらの実験結果に基づき、貴金属用装身具の有色被膜の応用技術と、適用領域の拡大を図ってゆきたいと考えている。

本実験における評価試験において、研究第2部、工博日原政彦主任研究員に多大なご教示を頂き感謝いたします。

参考文献

- 1) 上田重朋; ドライブプレーティング, 槇書店, 244 (1989)
- 2) 沖 猛雄; 表面技術, 41,462 (1990)
- 3) NIKKEI MECHANICAL 1987, 5. 4, 49
- 4) 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)
- 5) 黄 燕清; 実務表面技術, 33, 40, 8 (1986)
- 6) 網沢栄二, 山中久彦; 金属表面技術, 32, 2 (1981)
- 7) 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)
- 8) 古藤田哲哉; 貴金属めっき, 槇書店, 67 (1992)
- 9) 増井孝実, 辻裕一朗, 石田 章, 武井 厚; 表面技術, 43, 227 (1992)
- 10) 日本真空技術(株) 訳; 真空技術, アグネ, 12 (1978)
- 11) R. Nimmagadda, A.C.Raghuram, R. F. Banshah; J. Vac. Sci. Technol, 9, 1406 (1972)
- 12) 丸山清, 毛利秀明; 機能めっき, 槇書店, 168 (1986)
- 13) 古藤田哲哉; 貴金属めっき, 槇書店, 68 (1992)
- 14) 金属, アグネ, 92/10, 特別臨時増刊号, 34 (1992)