HCD (Hollow Cathode Discharge) 法による 窒化チタン膜の色彩

松 村 義 人*, 黄 燕 清**

Color Characterization of Titanium Nitride Films Prepared by the HCD Process

Yoshihito MATSUMURA* and Yen C. HUANG**

Titanium nitride has very high hardness and resistivity to corrosion and abrasion, and its color is very similar to that of gold. However, little quantitative work has been done on the colors of titanium nitride films. Present paper aims at the quantitative evaluation of the colors of titanium nitride films prepared by the hollow cathode discharge (HCD) process, and color changes due to variations in Hue as a function of nitrogen partial pressure. A comparison is also made between the golden color of such films and gold films prepared by the electroplating. An integrating sphere with specular cap was used as the optical instrument and CIE chromaticity coordinates as defined by JIS Z 8701 and the Munsell renotation system as defined by JIS Z 8721 were employed to indicate film color. The titanium nitride films showed $2Y \sim 3.5Y$ for hue, $7 \sim 7.5$ for value and $3.5 \sim 7$ for chroma by Munsell renotation, while the gold films showed $2Y \sim 7.5Y$ for hue, $8 \sim 8.5$ for value and $2 \sim 6$ for chroma. Comparing the golden color of the two films, the titanium nitride films were a little lower in color value, but since they are much higher in hardness, they show an extensive potential for decorative applications.

1. 緒 言

窒化チタンは高い硬さを持ち、高温においても安定な金属間化合物であり¹⁾、近年超硬バイト、高速度鋼ドリル等の耐摩耗コーティングに用いられるようになった^{2), 3)}。

窒化チタンは、また、金に類似した色彩を持ち、耐蝕性も高いため耐摩耗性を兼ねた装飾コーティングとしての応用が考えられている^{4), 5)}。しかしながら、窒化チタンコーティングを含め、装飾被覆の色彩についての定量的な研究はほとんど行なわれていない。それは色というものが他の物理的性質に比べてあまりにも身近にありすぎるためであったことによるものと思われる^{6), 7), 8)}。

一方、従来の窒化チタンコーティングの方法としては、CVD (Chemical Vapor Deposition : 化学蒸着法) があるが^{9), 10)}、この方法を装飾コートに用いる場合、使用できる素地に制限があり、かつ、形成された膜の光沢が不十分であるために皮膜の再研磨が必要になる。また、形成の際に排出される未反応ガスや副生成ガスの処理対策が必要になる。

CVD法は皮膜形成原料としての金属源を化学的な金属塩蒸気という形で供給するものであるのに対し、PVD (Physical Vapor Deposition : 物理蒸着法) では、皮膜形成原料の金属または、化合物の固体を物理的手段によってこれを蒸気として供給する方法である。これによって窒化チタンのコーティングを行うことが、スパッタリングおよび^{11), 12)}、イオンプレーティング法^{13), 14)}等によって実現し、実用化されている。

これら多くのPVD法の中でHCD (Hollow Cathode Discharge : 中空陰極放電法) は、プラズマ電子銃を用いた反応イオンプレーティング法であって、蒸着物質のイオン化率が高く、広い均一な放電空間をつくることができることから、容易に窒化チタン膜の形成を行うことができる。従って、工業的利用価値の高い方法として考えられている^{15), 16), 17)}。

本研究は、HCD法を用いて窒化チタン膜を形成する場合、形成条件と形成した窒化チタン膜の色彩を定量的に評価し、それらの相関関係を調べることを目的とした。

また、HCD法によって形成した窒化チタン膜の色彩を、湿式電気めっき法によって作成した金めっき膜の色彩と比較して検討を行なった。

2. 実験方法

2-1 窒化チタン膜の形成方法

*東海大学大学院 (〒259-12 平塚市北金目117)
Graduate School, Tokai Univ. (1117 Kitakaname,
Hiratsuka-shi, Kanagawa, 259-12)

**東海大学工学部 (同上)
School of Eng., Tokai Univ. (ditto)

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental arrangement for the HCD process.

Fig. 2 CIE standard observer and coordinate system.

図1に本研究に用いた実験装置の概略図を示す。排気系はロータリーポンプ、メカニカルブースターポンプおよび油拡散ポンプから構成されたいわゆるウェット排気系を用いた。

蒸発物加熱源としては90°偏向型HCDプラズマ電子銃を用いた。これには陰極として内径4mm、外径5mmのタンタル製のパイプを使用し、プラズマ発生用ガスとして半導体用の超高純度アルゴンガスを使用した。

陽極である水冷銅ハース表面中央に約3cm³の半円球の窪みを設け、そこに蒸発物であるチタンを20~25g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。

基板加熱はタンタル板ヒーターの抵抗加熱によって行ない、基板温度はシース型クロメル・アルメル熱電対により測温した。

Fig. 3 CIE 1931 (x, y) chromaticity diagram.
Dominant wave length (λ_d): point S_1
Excitation purity (Pe): S_1W/S_1W

蒸着基板には京セラ社製グレーズアルミナ基板（表面粗さRmax=0.1 μ m）を用いた。反応ガスとしては5Nの高純度窒素ガスを使用した。

蒸着操作としては蒸着槽内を1.3 $\times 10^{-8}$ Pa以下の圧力まで排気し、基板温度を設定した後、電子銃を作動させ、蒸発物を加熱、蒸発させる。そして、電子銃が所定の出力で安定したところで予め分圧を設定しておいた反応ガスをバリアブルリークバルブを開けて導入し、蒸着を開始する。

2-2 色彩の表示方法

物体色の分光反射率曲線からその物体の色彩を判別することは容易ではない。そこで、色感覚を記号や数値で表わすことが試みられ各種のものが体系づけられており、これを表色系と呼ぶ^{18), 19)}。

表色系は大きく分けて2つに大別できる。加法混色の原理から、試料の色刺激の3種の原刺激の量が測定できれば色感覚を数量的に表わせるという考えに基づく物理的な表色系としての混色系がその一つである。他方、色の三属性に従って感覚的に等歩度な尺度に決めた色標に基づき物体表面の色感覚を表わす心理的な表色系としての顕色系である。

本研究では、表色方法として混色系ではJIS Z 8701に規定されている“2度視野XYZ系による色の表示方法”と、JIS Z 8721に規定されている“三属性による色の表示方法”を採用した。

次に2度視野XYZ系による色の表示方法の概略を以下に示す¹⁸⁾。

CIE (Commision International de l'Eclairage: 国

際照明委員会) 表色系で定められた, 統計的測定による標準的なヒトの目の赤色, 緑色および, 青色部分の応答特性は図2に示したような $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ で表わされる。そして, 入射光のエネルギー分布を P_λ とし, 物体の分光反射率を $R(\lambda)$ とすると, 次式により,

$$X = \int P_\lambda \bar{x} R(\lambda) d\lambda$$

$$Y = \int P_\lambda \bar{y} R(\lambda) d\lambda$$

$$Z = \int P_\lambda \bar{z} R(\lambda) d\lambda$$

のいわゆるスペクトル三刺激値 X, Y, Z が得られる。

この結果から,

$$x = X/S$$

$$y = Y/S$$

ただし, $S = X + Y + Z$ の x, y を求め, 以上の結果から実用上便利な変換値である Y, x, y の三量を用いて物体の色を表わす。

これらの数値のうち (x, y) 平面で表わされる図3のような図形を色度座標と呼び, その物体色の色味に関する特性を表示する。また, Y によってその物体色の明るさの程度を表わす。

なお, この色度図から, それらがどのような色知覚を与えるかを推定するためには, さらに皮膜の主波長とその刺激純度を求めた¹⁹⁾。

これは, 図3において, 直線 WS を延長し, スペクトル軌跡との交点 S'_1 に対応する波長の $\lambda_d = 580\text{nm}$ を主波長といい, 直線 S'_1W に対する直線 S_1W の比の百分率, すなわち, 図3において,

$$Pe = S_1W/S'_1W \times 100\%$$

の Pe を刺激純度と呼ぶ。

三属性による色の表示方法は修正マンセル記号を用いた表色方法であり, 色を色相(Hue: 記号H)すなわち, 「いろあい」と, 明度(Value: 記号V)すなわち, 「明るさ」, そして, 彩度(Chroma: 記号C)すなわち, 「あざやかさ」の三属性によって表わそうとするものである。

ここで, 色相Hは10色相に分類され, これをさらに, 0~10の等歩度(感覚的に等間隔)になるように尺度化されている。明度Vは完全黒を0, 完全白を10として明るさの順に等歩度で尺度化されている。また, 彩度Cも色のあざやかさを同様に等歩度に尺度化する。

2-3 測色方法

本研究では, 金属面の反射光というものはほとんどが鏡面反射光であることから, 測色に用いた機器の光学系には鏡面反射光を受光部に入れるスペキュラーキャップの付いた積分球方式を採用して行った¹⁹⁾。

そこで, 分光反射率の測定には, ダイアノ・セイコー社製のマッチスキャン可視分光光度計を, 測色にはスガ試験機社製のカラーコンピューターSM3-MCH型を用いた。

分光反射率の100%補正は標準白色板としての酸化マグネシウム(Mg_2O)を基準とした硫酸バリウム(BaSO_4)を参照白板として用いた。

3. 結果および考察

3-1 金めっき皮膜のサンプル

金めっきのサンプルとして, 日本エレクトロプレーティングエンジニアーズ社製, (1)テンペレックス401, (2)ウルトラクラッドP630, (3)カラットクラッド528S, (4)セルレックス16カラットの4種類のサンプルを用いた。

図4に金めっき試料の分光反射率曲線を示した。金めっき膜は金と同様に波長が約400~500nm付近で吸収が起り, 金色を呈することが分る。

ほぼ純金に近いテンペレックス401の分光反射率曲線では, 短波長側の吸収が大きく, 長波長側での反射率が高い。そして, 分光反射率曲線の立ち上がりの勾配が大きいことから色は鮮やかであろうということが予想できる。

ウルトラクラッドP630やカラットクラッド528Sの分光反射率曲線では, 短波長側の吸収が余り小さくなく, 長波長側の反射率も低い。また, 分光反射率曲線の立ち上がりの勾配も小さい。このことからこれらの合金はテンペレックス401に比べてやや鮮やかさがなく, 白みがかっていることが予想される。

セルレックス16KTは低カラットの装飾用厚付け合金めっきであるが, 分光反射率曲線が全体的にテンペレックス401等と比べて短波長側に移動しており, やや緑がかっているだろうということが予想できる。

Fig. 4 Spectral reflectance curves of electroplated gold films.

Fig. 5 Chromaticity coordinates with Munsell renotation system of electroplated gold films.

- a: Temperex 401 b: Ultra Clad P630
 c: Karat Clad 528S d: Sel-Rex 16KT
 e: Autronex CI f: Karat Clad 368
 g: Karat Clad 2N 18 h: Karat Clad 3N
 i: Aurobond j: Karat Clad 528

3-2 金めっきの色彩

日本エレクトロプレーティングエンジニアーズ社製金めっき試料の色彩を分光反射率曲線で示したもののも含めて一括し、それらを図5の色度図上に表わした。

分光反射率曲線から予想されたように、テンペレックス401は44%と高い刺激純度を示し、また、修正マンセル記号の彩度で6程度と、かなり鮮やかであることが表わされている。一方、カラットクラッド528Sは刺激純度が14.4%と白色に近く、修正マンセル記号の彩度で2程度である。また、ウルトラクラッドP630はやや赤みが強く、主波長はこれらの金めっきの中で最も長波長側の580nm付近となり、修正マンセル記号の色相ではほぼ2Y程度である。そして、セルレックス16KTは緑みが強く、主波長は最も短波長側の570nmとなり、修正マンセル記号では色相で7.5Y程度である。

以上の結果と金めっきの組成の関係を考えると、テンペレックス401の組成は99.99%以上のほぼ純粋な金であり、色彩は普通イエローゴールドと言われる色彩と言える。ウルトラクラッドP630の色彩は普通ピンクゴールドと言われるものであり、主に銅が合金元素として含まれた合金めっきであろうと思われる。またカラットクラッド528Sの色彩はハミルトン色であり、主にニッケルが合金元素として含まれているものと思われる。そしてセルレックス16カラットの色彩はいわゆるグリーンゴールドと呼ばれているものであり、主に銀が合金元素として含まれるものと考えられる^{20),21)}。

金めっきの色彩は、図5に示したようにめっき液組成

Fig. 6 Spectral reflectance curves of titanium nitride films by HCD process

によって、かなり広範囲にその色彩を変化させることができるが、同じめっき液組成でもその電解条件によってその色彩が大きく変化することが知られている²²⁾。

3-3 窒化チタン膜の分光反射率曲線に及ぼす窒素ガス分圧の影響

電子銃出力 9kW、基板温度 573K、窒素ガス分圧を $2.7 \times 10^{-2} \text{Pa}$ ~ $5.3 \times 10^{-1} \text{Pa}$ の間で変化させて形成した窒化チタン膜の分光反射率曲線を図6に示す。

チタンのみを蒸着した膜の分光反射率曲線は可視光線域においてはほぼ一定の反射率を示し、銀白色を呈する。しかしながら、HCD法によって窒素ガスを導入して蒸着した窒化チタンでは金色を呈する。これは400nm付近の吸収によるものである。

窒素ガス分圧が $2.7 \times 10^{-2} \text{Pa}$ で形成した窒化チタン膜の分光反射率曲線では、長波長側から短波長側にかけて反射率が減少している。この場合の窒化チタン膜は白っぽい金色を呈する。

窒素ガス分圧を $8 \times 10^{-2} \text{Pa}$ に増加させると、分光反射率曲線での400nm付近の吸収は少し大きくなり、600nm以上の長波長側の反射率が高くなって、曲線の立ち上がり勾配が大きくなる。そして、窒素ガス分圧をさらに $5.3 \times 10^{-1} \text{Pa}$ まで増加させると、分光反射率曲線における400nm付近の吸収は一層はっきりとしてくる。また600nm以上の反射率が増加し、曲線の立ち上がり勾配はさらに大きくなる。

以上のように、窒素ガス分圧が高い条件で形成した窒化チタン膜ほど紫から青の範囲での吸収がはっきり現れ、曲線の立ち上がり勾配が大きくなることから、より

Fig. 7 Chromaticity coordinates with Munsell renotation system of titanium nitride films.

Fig. 9 Variety of colors for titanium nitride films prepared by HCD process and electroplated gold films.

Fig. 8 Effect of nitrogen partial pressure on the dominant wave length and excitation purity of titanium nitride films by HCD process.

高い窒素ガス分圧で形成した窒化チタン膜の色彩ほど鮮やかになるものと予想される。

3-4 窒化チタン膜の色彩に及ぼす

窒素ガス分圧の影響

電子銃出力 9kW, 基板温度 573K, 窒素ガス分圧を $2.7 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 5.4 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ の範囲で形成した窒化チタン膜の色彩変化を図 7 の色度図に示した。

分光反射率曲線から予想されたように、窒素ガス分圧の増加と共に窒化チタン膜の色相はあまり変化しないが彩度はより高くなっており、より鮮やかになることがわかる。

図 8 は上記の測色値から求めた、窒素ガス分圧の増加に対する窒化チタン膜の色彩の主波長および刺激純度の変化を示したものである。この結果から、導入した窒素ガス分圧が増加すると主波長はほとんど変化しないが、刺激純度は増加している。このことを修正マンセル表色系によって表すと、窒化チタン膜の色彩は色相が 2.5 Y ～ 3.5 Y の間にあり、明度は 7 ～ 7.5 であって金めっきの 8 ～ 9 のそれに比べてやや暗く、その彩度は 3.5 ～ 7 と窒素ガス分圧の増加に従って鮮やかになると言える。

以上の結果から、本研究で得られた窒化チタン膜および金めっき試料の色味の変化範囲を図 9 の色度図上に示した。この図に見られるように色味については、HCD 法で形成した窒化チタン膜は金めっきの一部のものとほぼ同じ値を出すことが可能であり、かつ、これらの金めっき試料にはない高い彩度の色彩を持つものであることがわかる。

3-5 窒化チタン膜の結晶構造と色彩の関連性

窒素ガス分圧を増加させて形成した窒化チタン膜はその彩度が増加することがわかったが、これは主として窒化チタン膜の組成の変化によるものと推定した。

そこで窒化チタン膜の X 線回折による結晶構造の同定を行った。その結果を図 10 に示した。

窒素ガス分圧 $2.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ で形成した窒化チタン膜では、Ti の回折ピークの他に Ti_2N の回折ピークが現れており、これは Ti と Ti_2N の 2 相が共存しているものである。この Ti 相の介在のために窒化チタン膜の彩度が低いものと考えられる。このときの膜の硬さは、マイクロビッカース硬さで約 1200 程度である。

窒素ガス分圧 $8.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ で形成した窒化チタン膜では、 Ti_2N 相の回折像のみとなり、ほぼ Ti_2N の化学組成

Fig. 10 X-Ray diffraction patterns of titanium nitride films prepared by HCD process.

に近いものが形成されたものと考えられる。このときの膜の硬さはマイクロビッカース硬さで約2000に近い。

そして、窒素ガス分圧を 5.3×10^{-1} Pa で形成した窒化チタン膜ではTiN相の回折像がみられる。バルクのTiNはかなり鮮やかな金色を呈する²³⁾。

4. 結 言

HCD法によって形成した窒化チタン膜および湿式めっき法によって形成した金めっき膜の色彩の測定を行い、両者を比較検討した。

色彩の表示方法には“二度視野XYZ系による色の表示法”および“三属性による色の表示方法”を採用した。また、測色方法としては、スペキュラーキャップ付積分球の光学系を備えた可視分光光度計と色彩計を用いて行った。

金めっき試料の色彩は、修正マンセル記号の色相で、2Yから7.5Y、彩度は2から6の範囲にあり、明度は8から8.5であった。

それに対して、HCD法で形成した窒化チタン膜の色彩は、修正マンセル記号の色相で、2Yから3.5Y、一方、彩度は3.5から7の範囲であった。また、明度は7から7.5と金めっき試料に比べてやや暗いという結果が得られた。それを表1に示す。

表1にみるように、HCD法で形成した窒化チタン膜の明度が金めっき膜のそれに比べてやや低いという難点があるが、色相は金めっき膜のそれに類似し、彩度はむしろ、金めっき膜のそれより若干高いものが得られる。

特に窒化チタン膜の硬さはマイクロビッカース硬さで約2000と高く、金めっき膜のそれは50~100であるのに対し耐摩耗性を具備した裝飾被覆膜として今後おおいに利用されるものと思われる。

なお、窒化チタン膜の色彩の支配的因子は窒化チタン膜中の窒素含有量の如何によるものと考えられる。

なお、本実験を遂行するに当って試料をご提供下さっ

Table 1 Colors of titanium nitride and electro-plated gold films.

	Titanium Nitride Films		Electro-plated Gold Films	
Hue	2Y	3.5Y	2Y	7.5Y
Value	7	7.5	8	8.5
Chroma	3.5	7	2	6

た日本エレクトロプレーティングエンジニアーズ社の柴田満氏および、日本真空技術株式会社、南二郎氏、そして、測定にご協力頂いた株式会社第二精工舎、岡本龍蔵氏および、スガ試験機株式会社の方々に感謝の意を表します。

また、有意義なご討論とご協力を頂いた東海大学工学部金属材料工学科多田政義助教授に感謝の意を表します。(1983-8-25 受理)

文 献

- 1) 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，(1979，産業技術センター)
- 2) 相浦正人，長野喜三郎；プレーティングとコーティング，2，290 (1982)
- 3) 貞廣孟史，長利明，山家 菱；日本金属学会誌，41，542 (1977)
- 4) 岡本重威；実技誌，28，2 (1981)
- 5) 南二郎；'81/2金属臨時増刊号，60，(1981，アグネ)
- 6) B.Zega, M. Kornmann, and J. Amiguet; *Thin Solid Films*, 45, 577 (1977)
- 7) 和田健二，松井良夫，堺正幸，内田健治；金表誌，31，141 (1980)
- 8) 和田健二，松井良夫，堺正幸，内田健治；金表誌，31，307 (1980)
- 9) W. Schinttmeister and O. Pacher; *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 743 (1975)
- 10) T. Takahashi and H. Ito; *J. Electrochem. Soc.*, 124, 797 (1977)
- 11) P.J. Clarke; *J. Vac. Sci. Technol.*, 14, 141 (1977)
- 12) 川田正国；精密機械，47，946 (1980)
- 13) Y. Murayama; *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 818 (1975)
- 14) H. Yoshihara and H. Mori; *J. Vac. Sci. Technol.*, 16, 1007 (1979)
- 15) Y.C. Huang, Y. Matsumura, and M. Tada; *Proc. 4th Int. Conf. Titanium*, 2453 (1980)
- 16) T. Sato, M. Tada, Y.C. Huang, and H. Takei; *Thin Solid Films*, 54, 61 (1978)
- 17) 小宮宗治；金表誌，29，166 (1978)
- 18) 川上元郎；色の常識，(1974，日本規格協会) 参照
- 19) 納谷嘉信；産業色彩学，(1980，朝倉書店) 参照
- 20) 山本勇三；貴金属の実務知識，(1970，東洋経済新報社) 参照
- 21) 長坂秀雄；金属のお化粧，(1981，全国出版) 参照
- 22) 野崎忠次郎，大和田健二，青谷 薫；金表誌，21，180 (1970)
- 23) 原 昭夫；特許公開 昭52-42809