ドライプロセスによる装飾めっき

黄 燕 清*

Decorative Plating by Dry Processes

Yen C. HUANG*

装飾めっきにおける湿式めっきとドライプロセスによるめっきの違いと、ドライプロセスとはどういう技術であるかについて説明する。最近のドライプロセスの反応性イオンプレーティングについて解説し、薄膜の色調の表示について述べる。

1. はじめに

一般装飾品、美術工芸品、アクセサリーや身近の日用品のようなものはほとんど装飾めっきが施されている。装飾めっきの目的はそれらの製品をより美しく見させ、耐久性を向上させ、その商品価値を大幅にアップさせることである。装飾めっきの技術はかなり古いが、同時に最先端の新技術が動員されている。また、この技術ほど我々の日常生活に深い関わりあいを持つ技術も少ないと思う。¹⁾

湿式法による金の装飾めっきは1840年代に発明されてから既に140年もたつが、未だに装飾めっきの王座を守り続けている。²⁾

装飾めっきの目的は、装飾面がさびず、変色せず、何時までも光沢を持ち続ける効果を期待するものであるが、この効用は感覚商品（装飾品）の生命である。

湿式法の装飾めっきに使用される金属は、金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、クロムのようになびにくい、電気化学的に貴な金属に限られている。一方、アルミニウム、チタンとかタンタルのような金属も装飾めっきに使用されてきているが、これらの金属は電気化学的に卑であるために湿式めっき法は適用できない。これらはドライプロセスを採用しなければならない。

ドライプロセスの技術的原理は、それらの金属を真空中で気化し、それを製品にめっきする技術である。この技術の特徴はめっきを水溶液中で行わない。そのためにこれを乾式法またはドライプロセスと呼び、従来の湿式法と区別している。この方法は近年急速な技術的進歩をとげ、かなり多方面で実用化されてきている。

2. ドライプロセスと装飾めっき

2. 1 ドライプロセスとは

ドライプロセスとは乾式法の総称である。つまり、被覆する物質の移動を水溶液中で行わない。被覆しようとする物質を加熱・気化し、このときの体積変化（約1000倍）による物質の分子運動エネルギーによってこれを基材（製品）に堆積させて被覆膜を形成する技術である。被覆物質の気化には減圧が有効であるので、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Torr 程度の真空度にするのが一般的である。しかし、方法によっては常圧で行うこともある。表1はドライプロセスの技術的内容を分類したもので、これを被覆法と拡散法の2方法に大別できる。³⁾

表1に見るようにドライプロセスには非常に多くの技術的手法である。しかしながら、装飾め

* 東海大学工学部 金属材料工学科

(〒259-12 神奈川県平塚市北金目 1117, ☎0463-58-1211)

* Department of Material Science & Metallurgy, Tokai University

(1117, Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-12)

きの目的が達成できる技術だけに限ると真空蒸着法と化学気相法の2方法しかない。

(1) 真空蒸着法⁴⁾

真空蒸着法は物理的色彩の強い方法なのでこれをPVD法(Physical Vapor Deposition Process)と呼んでいる。この方法は1920年代から行われてきているが、表2にみるようにこの間に多くの改良方法が出現してきた。

真空蒸着法の原理は、金属の蒸気圧と低い圧力(高い真空度)での気体分子の自由運動エネルギー

表1 ドライプロセスの技術内容

ドライプロセス		装飾	耐食	表面硬化
被覆法	溶融めっき	B	A	×
	溶射めっき	B	A	B
	真空蒸着法	A	A	A
	化学気相法	B	A	A
拡散法	イオンインプラネーション	A	A	A
	電子ビーム熱処理	B	B	A
	イオン窒化	B	B	A

表2 真空蒸着法の分類

基本型	モディファイドプロセス
蒸着 (プラズマを媒介 としない)	蒸着(通常の)
	反応性蒸着
	電界蒸着
	反応性電界蒸着
	フラッシュ蒸着
	ガス散乱蒸着
	イオンビーム蒸着
イオンプレーティング (プラズマを媒介 とする)	イオンプレーティング (通常のMattox法)
	反応性イオンプレーティング
	反応性HCD法
	ARE法
	高周波イオンプレーティング
スパッタリング (プラズマを媒介 とする)	クラスターイオンプレーティング
	スパッタリング
	反応性スパッタリング
	RFスパッタリング
	反応性RFスパッタリング
	高速スパッタリング

の利用である。従って、低い圧力の空間を作り出すことが必要である。これが真空装置である。真空装置は図1に見るように人工的に大気と隔離した空間を造る装置である。この空間(真空槽)の内容積は小さいもので数100cc、大きいもので数m³あり、これが数室連結された、いわゆるインライン装置が稼働している。

金属の蒸気圧と温度の関係を図2に示したが、蒸気圧の高い金属、例えば、Ag, Al : Cr, Au, Tiのようなものは蒸着し易いが、蒸気圧の低い金属、例えば、W, Taは蒸着が難しい。一方、気体分子の自由運動では、真空度が10⁻³Torrというのは、1気圧のときに比べて分子の数が2/3に減り、それだけ分子は遠くに飛べる。これが分子の自由行程である。⁵⁾

真空蒸着による製品の例としてプラスチックに

図1 パッチ式真空蒸着装置の排気系統図

図2 金属などの飽和蒸気圧 (700~3500°C)

アルミニウムやクロムを蒸着して一見金属に見せ掛けている装飾した日用品を多くみることができる。

(2) 化学気相法^{6, 7)}

化学気相法はCVD法 (Chemical Vapor Deposition Process) と呼ばれ、古い歴史を持つドライプロセスである。工具へのセラミックス皮膜の形成では独特な得意性を持ち、工具の分野には大きな経済効果をもたらした。しかしながら、装飾めっき技術としての役割では余り現実味がない。この原因は、この方法では処理温度が高く、装飾用の光沢面が得にくいからである。しかしながら、技術的には多くのユニークさがあり、今後の技術内容の改良によっては、装飾めっきの分野に入り込む可能性のある技術である。

2. 2 最近のドライプロセス装飾めっき

ドライプロセスによる装飾めっきの新技术は基本的には真空蒸着法を改良したものである。技術的にも新規性があり、経済性もあって急速に普及している。そして装飾を目的とした湿式めっきの代替技術として定着しつつある。

(1) 反応性イオンプレーティング法^{3, 4, 5, 8)}

金属または非金属基材に乾式めっき法で金属を被覆する方法は真空蒸着法が最適でありかつ、古い経験に支えられている。しかしながら、真空蒸着法で得られる薄膜は膜質も膜厚も不均一でその密着性も良くない。イオンプレーティングはこの欠点を克服せんとして登場した方法である。この

方法は図2に示したように真空槽の真空度を 10^{-2} Torr 台に落とし、基材をマイナス、蒸発源をプラスとし、この間に1000~1500Vの電位を掛け、グロー放電でプラズマを発生させておく。基材に移動する被覆材の気体分子を電位で加速し、基材へのつきまわり性と密着性の向上を図ると言うのがこの技術の骨子である。この方法はまず1963年 Mattox に⁹⁾ よって提唱され、耐食皮膜、金の固体潤滑皮膜などの形成に応用して成果を収めた。イオンプレーティングは密着性の向上に役立った。

次いで1972年Bunshah¹⁰⁾ はイオンプレーティング中に反応性ガスを導入して、炭化物系のセラミックス薄膜を作成した。これらの方法には色々違った名称、例えば、ARE法、HCD法、LPPD法などがあるが、現在ではこれを一括して、反応性イオンプレーティングと呼んでいる。¹¹⁾ その技術原理は、真空槽中での被覆材の気化蒸発、気化したガス分子のイオン化、これが空間的なプラズマを形成し、そこでセラミックスの合成が容易に起こる。これはプラズマ中の活性種の存在によって化学反応が進むからであろう。

また、形成したセラミックスは直進運動のエネルギーと電位の引力効果によって基材に密着性よく堆積して被覆膜を形成する。被覆したセラミックス薄膜は光沢を持ち、これが装飾めっきに応用できるためにこの方法は非常に新規性のある技術としての認識が広まってきた。

例えば、筆者が行っているHCD法 (Hollow

Cathode Discharge Process) では、電源費用も安く、真空槽内に特別な仕掛けをしなくてもそのイオン化率は約30%位である。¹²⁾

以下HCD法について紹介しよう。図3は90°偏向型HCD電子銃をつけた蒸着装置である。

マイナス極の電子銃はタンタルパイプ(6φ×80mm長さ、肉厚1.0mm)で、これから毎分15～100ccのアルゴンガスを流し、プラス極のルツボと放電をしている。その時の電圧は、30～40V、電流は100～600A位である。その他に反応ガス

として窒素ガスを30～100cc流す。真空度は 10^{-2} ～ 10^{-4} Torr 台である。

HCD法の特徴は低電圧、大電流の電力であるので同じ電力量でも蒸発源からの金属イオン、電子の数が多い。それによって、高密度のプラズマ空間を形成できることにある。

図4に本方法で得た実験結果を示した。図にみるように容易にチタンナイトライドとクロムナイトライドの薄膜を形成することができる。そしてその表面光沢も、明度も良い。

(2) イオンインプラントーション法¹³⁾

蒸着法は被覆法であるので、薄膜と基材との密着性が常に問題となる。それに対して、拡散法で表面を改質したイオンインプラントーション法ではこの欠点が防止できるが、大量のイオンを発生し、能率よく基材に注入(インプラントーション)することがこの技術のポイントである。今後の技術的発展に期待したい。この方法に関しては文献を参照されたい。

3. 装飾めっきとしての皮膜の問題点

装飾めっきの皮膜は先ず金属が利用され、多くの製品を提供してきた。現在の装飾めっき皮膜に多くのセラミックス薄膜が登場している。セラミックス薄膜の特徴は、色彩が豊富なことと、抜群に硬さが高いことである。これは従来の金属には期待できないことである。皮膜の硬さの高いことは、装飾めっき皮膜としての効用を何倍にも向上させる。しかしながら、被覆膜の物性には未だ多くの問題が解明されていない。これは工学的にも、またサイエンスの問題としても重要である。以下これらの諸問題について重要なポイントだけを提起しておく。

(1) 皮膜の巨視的組織

金属またはセラミックスの装飾めっき薄膜の厚みは約0.1～3μm程度である。膜組織は、蒸着条件によって著しく変化しこれが皮膜の効用を支配してしまう。蒸着薄膜の組織に影響する蒸着圧力と基材の温度の関係を図5に示したが、これ以外の支配因子もある。薄膜の組織は、全ての性質に大きい影響を与えるので、これらを明らかにす

図3 HCD法の装置図

図4 HCD法によるTiN及びCrN膜の形成

図5 蒸着膜組織と基板温度，ガス圧の関係¹²⁾

表3 セラミックスの硬さと色調

セラミックス	硬さ (Hv)	色 調
TiC	3,200	明るい灰色
ZrC	2,700	灰色
VC	2,900	灰色
NbC	2,400	明るい褐色
TaC	1,800	金褐色
WC	2,400	灰色
TiN	2,000	黄ブロンズ色
ZrN	1,500	明るい黄色
HfN	1,640	黄褐色
TaN	1,100	灰色
AlN	1,200	灰色

る必要がある。¹⁴⁾

(2) 膜の機械的性質

セラミックス薄膜の硬さは、表3に示したように高い。しかしながら、薄膜の硬さの測定には充分注意しなければならない。それは、マイクロビッカース硬さ計の負荷の大きさを適当に選ぶ必要がある。図6にその関係を示したが、X線回折によって形成相の確認を行うだけでも良いことがある。また、薄膜表面の凹凸や膜厚は表面粗さ計で、その摩擦係数はトライボロジイーターで測定する。

(3) 膜の化学的性質

金属またはセラミックスの薄膜は非常に薄いので薄膜自身が多孔質である。従って、薄膜と基材

図6 膜の微小ビッカース硬さを測るために必要な膜厚(軟鋼下地面へのクロム蒸着膜)

の間に局部電池が形成されて腐食しやすい問題がある。その防止方法として基材表面の前処理、蒸着後の製品の後処理は重要な技術である。

(4) 膜と基材の密着性

反応性イオンプレーティング技術は、真空槽の中に入るものであれば、どんな材料でも基材になるが、形成する薄膜の材質と基材の組み合わせは大事なことである。このことについては未だ系統的な研究はないが、それぞれ違った組み合わせでは違った結合力があると思う。また密着性のテストについてはしっかりした方法がないが、(a) 引っ張り試験、(b) 引っ掻き試験などの方法が採用されている。この問題は基材の清浄度と絡み、工学的にも、学術的にも重要な問題である。

(5) 膜の光学的性質

図7に示したように金属は、金と銅の他は色彩がない。それに対してセラミックスは非常に多様性のある色彩を持つ。

例えば、金属は可視光線(380～780nm)の波長領域において高い反射率を示す。有彩色の物質は反射率がある波長領域で吸収を起こす。これが金属固有の有色光沢になる図7に2～3の金属の可視光線域における反射率の変化を示した。金と銅はそれぞれ違った波長域で吸収が見られる。両者ともに有色金属である。

セラミックス薄膜が装飾めっき膜として使える

- 11) 黄 燕清 ; 日本工業新聞社技術講座, 1977年 4 月
~7月連載記事
- 12) 松村義人, 黄 燕清 ; 金属表面技術, 35(1984)39,
289
- 13) ZYMET技術資料 ; 金属用イオン注入装置技術資

料 (1985)

- 14) J. A. Thornton ; Soci. of Automotive Engineering, May 1973
- 15) 川上元郎 ; 色の常識, 日本規格協会 (1974)
- 16) 未発表 ; 黄 燕清

現場の知恵

陽極ブスバーと 陽極フック間の通電性をよくする方法

全自動亜鉛めっきラインにおいて、陽極フックと陽極ブスバー間の接触不良による通電不良には大変な悩まされていました。ひどい時にはフックが赤熱して焼き切れることもあります。めっきにおける接触不良による通電不良はめっき膜厚を減少させるだけでなく、電圧を高め電気の浪費となります。当社では、この問題を次のような工夫で解決しました。

従来陽極ブスバーには銅の丸棒が使用されていましたが、これを肉厚の銅パイプにかえ、このパ

イプに冷水（地下水）を通しました。その結果、ブスバーは常に冷却されるため、冷水と大気との温度差が大きい場合には銅ブスバー表面に水滴がつき、陽極フックとブスバー間の電気的接触を常に良好に保ってくれます。

この時のブスバーとブスバー間の接続には塩ビパイプを使用し、また使用した水はめっきの水洗水として再利用しています。

＜静岡 X生＞