高周波イオンプレーティングによる 金・アルミニウム合金薄膜の形成

上條幹人*, 有泉直子*, 日原政彦*, 児嶋弘直**

Deposition of Au-Al Alloy Films by RF Ion Plating

Mikito KAMIJO*, Naoko ARIIZUMI*, Masahiko HIHARA* and Hironao KOJIMA**

Purple Au-Al alloy films were deposited on glass substrates using a radio frequency ion plating method. Au-Al alloys were used as source materials. The effects on the film of the source alloy composition and the evaporation time were studied. The color tones of the deposited films were measured using spectral reflectance and their crystal structures were studied by X-ray diffraction. As a result, a composition of Au 80%-Al 20% was chosen as the most suitable source alloy. The color tone of a film deposited from a single evaporation source changed from white to purple as the evaporation time increased. The intensity of the X-ray diffraction pattern of the AuAl₂ sharpened as the color tone of the film became more purpler. The purple color of the film became brighter after 1 hour of heat annealing at 550°C in an atmosphere of Ar (8×10^{-3} Pa).

Key Words: Ion Plating, Au-Al Alloy, AuAl₂ Film

1. 諸 言

近年の貴金属製品は、消費者ニーズの多様化に伴い装身具の個性化、差別化を求めたオリジナルな商品開発が行われ、素材の一部をカラー化し、デザイン性を高めた製品も実用化されてきている。装身具のカラー化では、素材表面に貴金属めっきを施す方法^{1), 2)}が古くから用いられているが、これらの手法では、できうる色自体に制限があり消費者の要求に答えるところまで至っていない。最近、ち密で優れた密着性を有する、ドライプロセスによる新しい有色皮膜形成方法^{3)~5)}があり、中でもイオンプレーティングは、時計の外装部に、また眼鏡フレームなどへの応用があり、さらには有機顔料や色素を用いたカラー薄膜の形成ができるので、装飾品や液晶ディスプレイのカラーフィルターへの応用などが始まっている。

そこで本研究は、高周波イオンプレーティングを用いて、電気めっきでは得られない紫色皮膜の形成を目的とした。最近の装身具業界の動向に対する金合金として、さらに高貴な色として望まれている紫色に着目し、金・アルミニウム合金を蒸発金属として使用し、これら合金の有する紫色皮膜の形成について検討し、さらに皮膜の構造解析などを行った。真空蒸着における蒸発金属は、金、銀などの単一成分では比較的容易に皮膜の形成が可能で

ある。しかし単一蒸発源から合金皮膜の形成では、合金成分のそれぞれの蒸発速度が異なるため、一定組成の合金皮膜の形成が、単一成分の皮膜形成に比べ容易ではないと言われている。合金皮膜の形成を検討した Nimmagadda ら⁶⁾は、ニッケルクロム合金を蒸発材料として、単一蒸発源からの皮膜形成における蒸発組成の変化について実験している。また増井ら⁷⁾によって、チタン系合金について蒸発モデルを考察し検討しているが、金合金についての研究は行われていない。そこで高周波イオンプレーティング法により、単一蒸発源からの合金皮膜の生成、およびX線回折などによる物理的評価を行った。

2. 実験方法

2.1 皮膜の形成

皮膜形成は、日本真空技術(株)の高周波イオンプレーティング⁸⁾DRP-6Dを用いた。装置の概略図を図1に示す。この装置は、排気系に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ている。また蒸発物を溶解する加熱源は、225°偏向型の電子ビーム銃を用いた。予めアルゴン置換型高温加熱炉で溶解作製した種々の組成を持つ金・アルミニウム合金を、3 mLの水冷銅ハース上へ置き、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、赤外線ヒーターの抵抗加熱により行った。薄膜形成の前に、基板表面のクリーニングのため⁹⁾、Arガスによるイオンボンバードを行った。この条件は、装置内を 1×10^{-4} Paまで真空に引き、基板を250°Cに加熱して脱気後、アルゴンガス(2×10^{-2} Pa)を導入し、高周波電力250W、基

* 山梨県工業技術センター (〒400 山梨県甲府市大津町2094)
The Yamanashi Pref. Ind. Tech. Center (2094, Ootsu-cho, Kofu-shi, Yamanashi 400)

** 山梨大学 工学部 (〒400 山梨県甲府市武田4丁目3-11)
Dept. of Eng., Yamanashi Univ. (4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400)

Fig. 1 Schematic illustration of apparatus used for RF ion plating.

Table 1 Condition of Ion Plating.

Evaporation source	Au-Al alloy
Au-Al alloy evaporated quantity	11g
Substrate temperature	250°C
Holding time	60min
Rotation rate	10rpm
Argon gas pressure	2×10^{-2} Pa
E. B. G. current	350mA
RF power	0 W, 250W
Bias voltage	0 V, -2000V

板バイアス電圧1000Vにて15分間である。用いた基板試料への皮膜形成条件を表1に示す。

2. 2 基板と前処理

基板試料には、軟質ガラス板（40×100×2 mm）を使用し、クリーンエースを用いた超音波洗浄によるアルカリ脱脂を行い、乾燥の後、さらに超音波洗浄によるアセトン脱脂を行い乾燥して用いた。

2. 3 膜物性測定

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¹⁰⁾で表わした。

皮膜表面の観察には、日本電子（株）製（JXA 840AP）の走査型電子顕微鏡を用いた。皮膜組成の分析は、ガラス上の皮膜を王水に溶解し、（株）島津製作所製 ICP発光分光分析装置（ICPS-1000 II）により測定した。また皮膜の結晶構造の同定は（株）リガク製（RAD-3C）のX線回折装置を用いた。最表面の分析は、（株）島津製作所製 表面物性測定装置（XSAM 800cpi）を用いた。

2. 4 X線回折測定条件

X線管は銅を使用して、管電圧40kV、管電流30mAとし、フィルターにはニッケル板を用いた。スキャン速度は2θ/minで走査した。

2. 5 蒸発材料

紫色を有する金属として、金アルミニウム合金が知られている¹¹⁾。これは、金とアルミニウムの重量比が

78%, 22%の金属間化合物（AuAl₂）で、一般の貴金属に比べ硬度が高く、また金合金（K 18=Au 75%）に近い金が含まれ、貴金属としての価値がある。この合金材料を蒸発源として、イオンプレーティングにより単一蒸発源から皮膜形成を行うには、真空蒸着における合金の蒸発と同等と考えてよく、各元素の蒸発量は蒸気圧と組成の積と考えることができる⁷⁾。金の融点を1064.3℃以上として、1126.8℃における金、アルミニウムの蒸気圧は、それぞれ金 4.2×10^{-2} Pa、アルミニウム1.8 Paであり¹²⁾、合金の組成比との積から、アルミニウムの蒸発量は金に対して約10倍となる。従って、紫色を示す金属間化合物（AuAl₂）を蒸発すれば、蒸発時間が経過し、膜厚が増加することにより、アルミニウムの多い皮膜から、次第に金が多い皮膜へと変化するもので、色相はアルミニウムの白色から、紫色に変化するものと予想される。そこで金・アルミニウム合金の金含有量を75, 78, 80, 85, 90%の5種類の合金を作製し、これを蒸発源として皮膜を形成した。

3. 結果および考察

3. 1 蒸発母材と膜の組成比

金・アルミニウム合金の組成の異なる5種類（金含有量75, 78, 80, 85, 90%）を用い、2.1に述べた実験方法により5分間の蒸着を行い、形成した皮膜の色相を分光反射率曲線により表した。この結果を図2に示す。

組成の異なる金・アルミニウム合金から形成した皮膜は、金含有量が80%および85%において540nm付近に吸収があり、低波長側（400nm）で反射率が上昇して

Fig. 2 Spectral reflectance curves of films at various composition of source alloys.

Table 2 Composition of deposited films at various composition of source alloys.

Source alloys		Deposited films	
Au (%)	Al (%)	Au (%)	Al (%)
90	10	96.6	3.4
85	15	73.6	26.4
80	20	59.1	40.9
78	22	50.9	49.1
75	25	42.0	58.0

Evaporated time : 5 min

いる。これは表面の色相が、紫色を呈していることを示している。金75%と78%では、アルミニウムに近い白い表面となり、金90%では、金色に近い黄色の皮膜となった。この皮膜の金およびアルミニウム含有量を測定した結果を表2に示す。

このように、金成分が75～85%の蒸発材料による5分後の形成皮膜は、いずれも蒸発材料に比べアルミニウム含有量の多い皮膜が得られた。これらの皮膜の厚みは、 $0.1\mu\text{m}$ 未満と薄く、実用上としては $0.1\mu\text{m}$ 以上の厚い皮膜が求められている。合金材料を単一蒸発源から蒸発させれば、形成される蒸着皮膜の組成は、蒸発時間の経過とともに蒸発材料の組成に近づき、さらに異なる組成に変化する^{6), 7)}。本実験の5分の蒸着皮膜は、金85%・アルミニウム15%の材料が紫色を呈しているが金80%以下の材料は紫色を呈していない。従って金80%以下の材料を5分以上蒸発させれば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の厚みの皮膜が紫色を呈することが予想される。蒸発材料の金80, 78, 75%の中では、金80%の材料が短時間で紫色を呈する皮膜が得られるので、本実験では金80%・アルミニウム20%の合金材料を用いることにした。

3. 2 蒸発時間による皮膜特性

単一蒸発源から合金材料を蒸発すれば、合金成分のそれぞれの蒸発速度が異なるため、蒸発時間の経過により、その組成が変化し形成された皮膜の組成も変わってくる⁶⁾。そこで2.1に述べた蒸発条件によって皮膜を形成し、母材の蒸発時間変化により得られた皮膜の色相を分光反射率曲線によって表わした。その結果を図3に示す。

このように蒸発時間が1分(a), 8分(b), 13分(c), 20分(d)と経過するに従い(膜厚が増加), 得られた皮膜表面の色相が変化し、白色から紫色、そして灰色(紫がかった)に変化した。これは母材料の蒸発の進行により、膜形成課程で膜表面に含まれる金含有量が変化したことによるものであり、ガラス基板上にそれぞれの時間毎に蒸着して、得られた皮膜中に含まれる金の含有量をICP-AESにより分析した。その結果、膜内に含まれた金含有量は、(a) 42%, (b) 68%, (c) 73.6%, (d) 79.7%となった。皮膜の厚みが厚くなるに従い、金とアルミニウムの

Fig. 3 Spectral reflectance curves of films at various evaporated time. **Fig. 4** XPS analysis of coating film (c) and AuAl₂ alloy.

組成が変化することは、皮膜表面の色相が紫色であっても、裏面がアルミニウムの白色となっていることから確認された。従ってこの分析値は、ガラス基板上の皮膜の平均的な金の含有量を示すもので、表面の金含有量は、分析値より高くなり、紫色を呈する(c)皮膜表面の金含有量は、78%に近い値と考えられる。そこで、(c)皮膜表面と、紫色を呈する金78%・アルミニウム22%合金の表面をXPSにより分析した。その結果を図4に示す。このように(c)皮膜表面と金78%・アルミニウム22%合金表面の検出元素(Au, Al)の結合エネルギーと強度比がほぼ同じであり、(c)皮膜表面が紫色を呈する金78%・アルミニウム22%合金に近い組成となっていることが明らかとなった。蒸発時間経過により、形成された皮膜の表面観察を行った写真を図5に示す。

図5のように、形成初期の微細な粒子状の表面から、

時間経過とともに多孔質な皮膜となり、図3の結果から紫色を呈する皮膜である13分の皮膜(c)で、より多孔質な表面となっている。さらに時間の経過した20分では、蒸発初期と同様に微細な粒子へと変化していた。

3. 3 皮膜の結晶構造および物性

真空蒸着（高周波出力0W，バイアス電圧0V）およびイオンプレーティングによる2種類の皮膜を表1の条件で作製し，皮膜の結晶構造をX線回折により測定した。AuAl₂ 素材および，真空蒸着，イオンプレーティングによる皮膜のX線回折図を図6に示す。

すなわち a) は金78%・アルミニウム22%のAuAl₂ 合金粉末を，b) は真空蒸着によって得られた皮膜，c) はイオンプレーティングによって得られた皮膜のX

Fig. 5 Scanning electron micrographs of surface of Au-Al alloy films at various evaporated time.

Fig. 6 X-ray diffraction profiles of Au-Al alloy films at various evaporated time.

a) AuAl₂ diffraction profiles

b) Vacuum evaporation c) Ion plating

Fig. 7 Spectral reflectance curves of films by heat annealing.

a) Vacuum evaporation

b) Ion plating

Fig. 8 X-ray diffraction profiles of Au-Al alloy films by heat annealing.

(a) Vacuum evaporation (b) Ion plating

線回折図である。イオンプレーティングによる膜は、(111)面および(220)面の配向性が高く、一方の真空蒸着膜は、(111)面の配向性が高い。両者の比較では、イオンプレーティング膜が一部配向性があるものの AuAl_2 合金とほぼ同じ配向面を持つ回折線が得られ、 Au-Al の合金性を保ちつつ結晶性の良い膜が形成された。また両者とも膜厚の増加に伴い、紫色が鮮明になり AuAl_2 合金の回折線ピークプロファイルがシャープになった。金・アルミニウム合金は、状態図から¹³⁾ 紫色を呈する AuAl_2 の他に、 AuAl , Au_2Al , Au_5Al_2 , Au_4Al_2 があり、金・アルミニウムの薄膜拡散対について検討した富岡ら^{10), 15)} は、金・アルミニウムの薄膜を熱拡散させると、 AuAl_2 以外の金属間化合物の生成が見られると報告している。しかし、今回の単一蒸発源からの形成では、時間経過とともに皮膜には AuAl_2 のピーク以外は検出されなかった。

AuAl_2 以外の金属間化合物は、金含有量が88%以上において生成するため¹³⁾、本法で用いたイオンプレーティングによる皮膜形成では、皮膜中の金含有量が母材の蒸発時間経過とともに増加することが予想されるが、本実験では、基板上に形成した皮膜の色相は紫色であり、ICP-AES分析結果から金含有量は73.6%であった。

3. 4 熱処理効果

図7は、イオンプレーティング法(IP)および真空蒸着法により形成した皮膜を、酸化による変色を防ぐた

め、アルゴンガス雰囲気 ($9.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$), 550°C , 1時間で熱処理したときの色相を、分光反射率の測定から求めた結果を示す。両者の皮膜とも、紫色の吸収を示す540nm付近での吸収が大きくなり、鮮明な紫色に変化していることが分かる。さらに、この皮膜についてX線回折の測定を行った結果を図8に示す。

熱処理前と後のX線回折図から、 AuAl_2 のそれぞれの回折線ピークが熱処理後に増加しており、 AuAl_2 本来の金属間化合物としての皮膜組織の安定化による結晶性の向上から、紫色がより鮮明になったものと考えられる。

4. 結 言

高周波イオンプレーティング装置を用いて、紫色を有する金アルミニウム合金皮膜の形成について検討した。

また形成した皮膜についてX線回折による解析を行い、次のことが明らかとなった。

- (1) 単一蒸発源から合金皮膜の形成は、蒸発当初ではアルミニウム成分の多い白系の皮膜が形成され、時間経過とともに金成分の多い皮膜となり紫色に変化した。
- (2) 真空蒸着膜は、(111)面の配向性が高く、イオンプレーティング膜は、(111)面、および(220)面の結晶成長に伴う配向性が高い。
- (3) 真空蒸着膜およびイオンプレーティング膜は、ともに母材の蒸発時間経過とともに、 AuAl_2 の結晶化が進み、より鮮やかな紫色となり、両者による比較では、イオンプレーティング膜の方が、真空蒸着膜に比べ、 AuAl_2 により近い回折線を示している。
- (4) 真空蒸着膜とイオンプレーティング膜の両者の皮膜とも、 550°C , 1時間の熱処理により AuAl_2 の回折線ピークが増加し、さらに鮮明な紫色に変化した。

(Received August 2, 1995; Accepted October 24, 1995)

文 献

- 1) 鶴飼義一, 岸 松平, 豊永 実, 三田郁夫; 表面技術総覧, p. 346 (広信社, 1983)
- 2) 古藤田哲哉; 貴金属めっき, p. 64 (積書店, 1992)
- 3) 岸 松雄, 渡辺 昭, 下山良造; 金属表面技術, 35, 50 (1985)
- 4) 黄 燕清; 実務表面技術, 33, 408 (1986)
- 5) NIKKEI MECHANICAL 1987, 5・4, 49
- 6) R. Nimmagadda, A. C. Raghuram, R. F. Bunshah; J. Vac. Sci. Technol., 9, 1406 (1972)
- 7) 増井孝美, 辻裕一郎, 石田 章, 武井 厚; 表面技術, 43, 227 (1992)
- 8) 大塚寿次; 金属表面技術, 35, 25 (1984)
- 9) 網沢栄二, 山中久彦; 金属表面技術, 32, 2 (1981)
- 10) 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)
- 11) 為政博司; 金属, p. 30 (アグネ, 1984)
- 12) 日本真空技術解説; 真空技術, p. 12 (アグネ, 1978)
- 13) 金属; アグネ, 92/10特別臨時増刊号, 53 (1992)
- 14) 富岡秀徳, 北村英男, 上田重朋; 金属表面技術, 38, 199 (1987)
- 15) 富岡秀徳, 北村英男, 上田重朋; 金属表面技術, 38, 279 (1987)