反応性イオンプレーティング法による 金・窒化アルミニウム複合薄膜の形成

上條幹人*, 有泉直子*, 日原政彦*, 児嶋弘直**

Au・AlN Composite Films Formed by Reaction Ion Plating Method

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

Deposition of black-colored films whose major component is gold using the RF ion plating method was investigated, and the results were evaluated. Au-Al alloys were used as the evaporation source material. AlN was first produced by the reactive ion plating method using nitrogen gas as the reactive gas and the evaporation conditions of Au and AlN composite black films were then studied. Black Au-AlN composite films with high corrosion resistance were obtained on the substrate under conditions of an RF power of 150W, a bias voltage of 500V and an evaporation rate of 3.6nm/min. To examine the potential for commercial use, the same lustrous black composite films were produced on post earrings (K18 and K14) under the same conditions as mentioned above. These results open up new possibilities for design of ornaments and production of value-added goods.

Key Words . Reactive Ion Plating, Au・AlN Compositied Film, Black Film

1. 緒 言

装飾用の有色皮膜は電気めっきが主流であったが、近年ではドライプロセスによる有色化が大きく発展している。これらには、イオンプレーティング法によって、時計、眼鏡などに応用されている例もある。

著者らは、貴金属上の装飾用皮膜の個性化、高級化さらには本物志向に応える有色皮膜について、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およびその物理的特性について検討してきた¹⁾。本報では、金を主成分とする黒色の皮膜形成について、反応性高周波イオンプレーティング法により、金と窒化アルミニウム（以下、AlN）からなる複合皮膜の形成を目的とした。AlNは熱伝導性、圧電性が高く電子材料として、また光学素子などへ活用が期待されている^{2), 3)}。PVD法によるAlN皮膜はスパッタリング法^{4), 5)}、イオンプレーティング法など^{6)~8)}によって蒸発材料にアルミニウム、反応ガスに窒素を用いて形成される。セラミックスの一種であるAlNは、形成条件により黒色皮膜が得られることから、本実験では金・アルミニウム合金を蒸発材料として、合金成分のアルミニウムを反応性高周波イオンプレーティング法によってAlNを生成させ、金とAlNの複合した黒色皮膜の最適成膜条件を明らかにすることと

Table 1 Experimental conditions.

Evaporation source	Au 80wt%・Al 20wt% Au 85wt%・Al 15wt%
Au・Al alloy evaporated quantity	11g
Substrate temperature	200～350℃
RF power	0～400W
Bias voltage	－500V
N ₂ gas pressure	8×10 ⁻² Pa
Deposition rate	3.6nm/min, 24nm/min
Film thickness	0.5μm

した。また黒色皮膜の化学的、物理的評価を行った。

2. 実験方法

2. 1 皮膜の形成

皮膜形成には、通常の高周波イオンプレーティング装置を用いた。装置の概要およびイオンボンバードの条件は、前報¹⁾同様である。

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の成膜条件で行った。

2. 2 基板試料および前処理

基板試料には、軟質ガラス板（40×100×2mm）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、乾燥後、さらに超音波洗浄によるアセトン脱脂後、乾燥器で60℃に乾燥して用いた。

2. 3 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⁹⁾を使用した。溶液の組成は、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をそれぞれイオン交

* 山梨県工業技術センター（〒400 山梨県甲府市大津町204）
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4-3-11）
Dept of Eng., Yamanashi Univ. (4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400)

換水1L中に溶解したものである。40℃に保持した試験溶液に皮膜を24時間浸せし、皮膜表面の腐食進行状況をめっきの耐食性試験方法 (JIS H 8505) に準じて評価を行った。

なお、試験用皮膜の面積は、マス킹して1cm²に調整した。

2. 4 使用機器

有色皮膜の色彩測定は、測色計を使用し分光反射率曲線¹⁰⁾で表わした。

皮膜組成の分析はICP発光分光分析装置を使用し、表面皮膜の膜厚測定は、表面粗さ計をそれぞれ使用した。

皮膜表面の顕微鏡観察は、走査型電子顕微鏡を用い、皮膜の結晶構造の同定は、X線回折装置を用いた。また、表面の成分同定は、表面物性測定装置を用いた。

3. 実験結果および考察

3. 1 皮膜の分光反射率特性

反応性イオンプレーティング法によるAlN皮膜の形成は、成膜条件によって、皮膜の色相が黒色を呈する⁶⁾。

そこで、本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、電子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と金との複合した黒色系皮膜の形成が予想される。

図1は、蒸発材料Au 80wt%・Al 20wt%、基板温度200℃、バイアス電圧-500V、成膜速度24nm/minで高周波電力を変化させた時に得られた皮膜の色調を分光反射率曲線で表わしたものである。

高周波電力0W、すなわち窒素雰囲気中で成膜されたものは、AuAl₂と思われる紫色の皮膜形成がみられ、

Fig. 1 Spectral reflectance curves of the films formed at various RF powers.

アルゴンを導入し、高周波電力を印加しないで皮膜形成した色調と同じく¹⁾、550nm付近に吸収のある分光反射率曲線を示した。

高周波電力の増加に伴い、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調が変化し、灰色から反射率の低い黒色皮膜へと変化した。さらに、黒色を呈するよう成膜速度を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を促進させた。

すなわち、3.6nm/minの成膜速度で高周波電力を150、350W、基板温度250、350℃、並びに蒸発材料の組成をAu 80wt%・Al 20wt%、Au 85wt%・Al 15wt%とそれぞれ変化させ皮膜形成を行った。

図2は、高周波電力の変化による皮膜の色調を分光反射率曲線で表わしたものを示す。

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、高周波電力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。

アルミニウム蒸気や窒素ガスのイオン化は、高周波電力を上げることにより高められるが、3.6nm/minの成膜速度においては、高周波電力150Wで窒素とアルミニウムとの反応が活発化していることが明らかとなった。また、皮膜形成に影響を与える因子として基板温度が考えられる。一般に、基板温度と皮膜構造との関係は、高温度になるほどピンホールなどの欠陥の少ない皮膜が得られている。図3は、基板温度の変化による皮膜の分光

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

Fig. 3 Spectral reflectance curves of the films formed at various substrate temperatures.

Fig. 4 Spectral reflectance curves of the films formed at various composition of source alloys.

反射率曲線を示す。基板温度の変化によって得られた皮膜は、他の成膜条件が同一の場合、250℃より350℃の方が、いずれも低い反射率を有する黒色を呈していた。

金・アルミニウム合金を蒸発材料とする場合、それぞれの組成を変化させることにより形成される皮膜の組成が異なってくる。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4は、その皮膜の分光透過率曲線を示す。図4より同一成膜条件下では組成がAu80wt%・Al20wt%の皮膜が、他の組成により得られた皮膜より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成膜条件は、成膜速度3.6nm/min、高周波電力150W、基板温度350℃の時であり、蒸発材料は、Au80wt%・Al20wt%の

組成のものが適していた。

3. 2 皮膜の表面観察

イオンプレーティングにより形成されたAINの色調は、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⁸⁾。そこで、各成膜条件で形成した皮膜表面を、電子顕微鏡により観察した。

図5は、図3のAu80wt%・Al20wt%、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。皮膜表面は、1000Å程度の細かい粒子状で、基板温度が高くなると、同一条件ではそれよりも粒子径が大きくなって粗くなり、分光

Fig. 5 SEM observations of surface of films Au80wt%・Al20wt%, 150W, 350°C.

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成膜条件 (Au 80wt%・Al 20wt%, 150W, 350℃, 3.6 nm/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6に皮膜の分光反射率曲線を、また図7に走査電子顕微鏡による表面写真をそれぞれ示す。皮膜形成が始まり、膜厚が0.1μm程度になると、皮膜表面は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、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、皮膜の色調は、表面に形成され

Fig. 6 Spectral reflectance curves of the films formed at various thicknesses.

Fig. 7 Surface observation for each film thicknesses.

る粒子の大きさに影響されることが考えられる。

3. 3 皮膜の構造

図8は、図1の高周波出力150Wにおける皮膜 (成膜速度24nm/min, 200℃), また成膜条件が3.6nm/min, 150W, 350℃における蒸発材料 Au 80wt%, 並びに85 wt%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AlN, 金, アルミニウムおよび金・アルミニウム合金 (AuAl₂) の場合についても示した。

a) の成膜速度が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、AuAl₂の(111)面および(220)面の回折線ピークが強く現れた。

b) の成膜速度が3.6nm/min, Au 80%・Al 20%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, Au 85%・Al 15%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、本実験条件下では成膜速度の速い24nm/minの場合、窒素原子に対してアルミニウム原子が過剰であり、AuAl₂の形成であることが明らかとなった。しかし、AuAl₂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。そこで、XPSによりN 1sの結合状態を分析した結果、AlNの検出¹³⁾が認められ、窒

Fig. 8 X-ray diffraction profiles.

Fig. 9 XPS analysis of black colored film.

素が皮膜中に拡散して反応し、色調が変化したことが明らかとなった。

また、成膜速度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80wt%の皮膜は、85wt%の皮膜に比べ、皮膜中のアルミニウム成分が多いため¹⁾ AlNが多く形成されたと思われる。

成膜速度3.6nm/minにおけるAu 80wt%並びに85wt%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9に示す。Au 80wt%の皮膜は、Au 85wt%に比べアルミニウムおよび窒素の検出ピークが高く、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せき試験を行った。その結果、成膜速度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、はく離が認められた。これに対し蒸発速度3.6nm/minの皮膜は、組成がAu 80, 85wt%ともに変色せず安定していた。特にAu 80wt%の皮膜は、同一膜厚(0.5 μ m)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時間浸せき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向上したものと考えられる。

3. 5 皮膜の組成

黒色皮膜の組成を評価するため、蒸発材料の組成Au 80wt%・Al 20wt%から得られた皮膜を、王水で加熱溶解を繰り返して溶解し、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

Fig. 10 Deposited black colored film on post earring.

比は、平均で金対アルミニウムが68対32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、金の含有量は58.3%となり、14金(K 14)相当で、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、より優れた黒色皮膜の得られた条件で、装身具製品上への皮膜形成を試みた。成膜条件は、成膜速度3.6nm/min、蒸発金属の組成Au 80wt%、Al 20wt%、高周波電力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(K 18, K 14)上に0.5 μ mの皮膜を形成した。図10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。これらの黒色皮膜について、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わした。その結果を、図11に示す。図より製品上の皮膜は、400~700nmの波長に対し11%の反射率を持ち黒色となった。比較のため、製品ととも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。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明らかとなった。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、今後詳細に検討して行く。

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AlNの混合した黒色皮膜の形成を目的とし、高周波電力、基板温度、蒸発材料の組成などの成膜条件の検討、形成皮膜の分光反射率測定、X線回折、およびXPS測定などにより膜物性の評価を行った。

Fig. 11 Spectral reflectance curves of precious metals and films.

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

- (1) 成膜速度は、窒素とアルミニウムとの反応を促進させるため、24nm/minより3.6nm/minが効果的であった。
- (2) 高周波電力150W、基板温度350℃、蒸発材料の組成が、金80wt%・アルミニウム20wt%のときの皮膜がより黒色となった。
- (3) 黒色皮膜は、1000Å程度の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、Au 80wt%・Al 20wt%の皮膜は、Au 85wt%・Al 15wt%の皮膜に比べAlNの回折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、Au 80wt%・Al 20wt%からの皮膜は、K 14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。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、ご協力賜りました当センター研究管理幹 生野静男氏に深く感謝いたします。

(Received July 5, 1996; Accepted October 1, 1996)

文 献

- 1) 上條幹人, 有泉直子, 日原政彦, 児嶋弘直; 表面技術, 47, 61 (1996)
- 2) 小松政男; 電子材料, (2), 112 (1995)
- 3) 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, p. 534 (産業技術センター, 1979)
- 4) 広畑優子, 阿部哲也, 山科俊郎; 応用物理, 45, (5), 402 (1976)
- 5) 上條栄治, 神代善正; 真空, 36, (3), 215 (1993)
- 6) 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)
- 7) 大竹輝徳, 真野 毅, 桑野三郎, 沖 猛雄; 表面技術, 42, 73 (1991)
- 8) 石原正統, 湯本久美, 土屋敏雄, 明石和夫; 表面技術, 47, 50 (1996)
- 9) 古藤田哲哉; 貴金属めっき, p. 67 (槇書店, 1992)
- 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) J. A. Taylor and J. W. Rabalais; J. Chem. Phys., 75, 1735 (1981)