

# アルミ合金自動車部品耐久性向上のための 高密度プラズマ窒化技術開発（第2報）

河西 伸一・木島 一広・清水 章良・佐野 正明・早川 亮  
杉田 良雄<sup>\*1</sup>・長谷川 均<sup>\*1</sup>・関谷 英治<sup>\*1</sup>・中込 章公<sup>\*1</sup>  
相澤 龍彦<sup>\*2</sup>・Foo Jin Hoe<sup>\*2</sup>

## Development of the High-Density Plasma Nitridation Process for Durability Improvement of Aluminum Alloy Automotive Parts (2nd Report)

Shin'ichi KASAI, Kazuhiro KIJIMA, Akiyoshi SHIMIZU, Masaaki SANNO, Ryo HAYAKAWA,  
Yoshio SUGITA<sup>\*1</sup>, Hitoshi HASEGAWA<sup>\*1</sup>, Eiji SEKIYA<sup>\*1</sup>, Akimasa NAKAGOMI<sup>\*1</sup>,  
Tatsuhiko AIZAWA<sup>\*2</sup> and Foo Jin Hoe<sup>\*2</sup>

### 要 約

短時間でアルミ合金の高強度化，耐久性向上を実現するための高密度プラズマ窒化技術の確立を目指し，ガス種や圧力など様々な条件下においても瞬時にプラズマの発生を可能とする，自己整合特性を有したプラズマ装置の開発，および，DC（直流）バイアスや磁気レンズによりプラズマを集中させることにより，効率的なプラズマ制御を可能とするプラズマ窒化処理方法についての検討を行った．その結果，磁気レンズによりプラズマを高密度にすることが可能になった．また，プラズマの発光分光分析により，素材を窒化するために必要とされる NH ラジカルが存在が確認できた．

### 1. 緒 言

二酸化炭素による温暖化の影響が懸念されている昨今，自動車の軽量化は省エネルギーおよびエミッション低減対策の一つとして，解決すべき重要な課題となっている．

具体的な解決策の一つとして，使用部材の軽量化が挙げられ，各種のアルミニウム合金は，これらの有力な候補として注目されている．しかし，従来から用いられている鉄鋼材料部品と比較して，アルミニウム合金部品は強度，耐久性不足が問題となっている．耐久性に関しては，ケイ素を添加することにより高硬度化を図ることで，耐久性を向上させることが一般的に行われているが，強度や靱性との兼ね合いが問題となるため，それに変わる手法が求められている．その一つとして，表面処理や熱処理などの手法により，表面硬度を向上させる手法の確立が注目されている．中でも，窒化による耐久性の向上は，鉄鋼材料には多く利用され，ガス窒化，塩浴室窒化等の手法が用いられている．しかし，アルミニウムおよびその合金については，表面に生じる酸化被膜により不動態

が形成されるため，それらの処理の適用が困難となる．このような場合，プラズマ窒化が用いられる．プラズマ窒化は，イオン化された原子・分子によるスパッタリング効果，および試料表面に対する加速効果などにより，不動態を形成するステンレスやアルミニウム合金などに対しても適用することが可能とされている．

既存のプラズマ窒化では，DC（直流）プラズマを使用したものが主に用いられているが，これらにより生成したプラズマで，プレスパッタを行った後においても，アルミニウム合金表面には，酸化膜が残留しており，実際に窒化層の形成が開始されるまでには 10 時間程度の時間を要することが報告<sup>1)</sup>されている．また，表面に形成した窒化層中の窒素拡散係数の低さから，窒化層形成が律速され，結果として窒化層形成に 70 時間程度の長時間処理が必要となることも問題となる<sup>2)</sup>．

本報では，前報で報告した瞬時にプラズマの発生を可能とする自己整合特性を有する，小型高出力自励発振電源を活用した高周波プラズマ装置を用いて，磁気レンズによりプラズマを高密度化し，プラズマ発光の分光分析，及び，それによりアルミ窒化処理を行ったワークの分析評価を行った．

\*1 ワイエス電子工業株式会社

\*2 芝浦工業大学

## 2. 自己整合特性を有する 高周波プラズマ発生装置

高周波放電によるプラズマ発生では、電源側からプラズマ負荷を見たときのインピーダンスに含まれるリアクタンス成分により、高周波電源-プラズマ負荷間に反射波が生じ効率の低下や電源の損傷を引き起こすことが問題となる。これらを防ぐにはインピーダンス整合を行う必要がある。高周波プラズマ装置の大半は、インピーダンス整合をとるために、可変コンデンサとコイルによって負荷リアクタンスを相殺することのできるインピーダンス整合器を用いる。この方法では、可変コンデンサの同調に機械的動作を伴うため、整合をとるためには数秒オーダーの時間を要する。また、電源出力が高出力になると、整合器に用いるコイルやコンデンサは、耐圧をとるために大型のものが必要となり、その結果、装置の大型化や高コスト化が問題となる。

そこで本研究では、ワイエス電子工業㈱が開発した小型自励発振電源を用いたプラズマ発生装置を使用した。自励発振器はプラズマ負荷を含めた全体の系の状態で発振条件が決定する。今回使用している自励発振電源は、MOS 形電界効果トランジスタを用いて 2MHz 帯の発振を可能としており、小型化されているのが特徴である。発振器が小型化することによって、電源と真空チェンバとの一体化が可能となり、省スペース化が図られている。また、チェンバと一体となることで、電磁遮蔽がしやすくなることも特徴となっている。装置の外観を図1に、チェンバ内部の概略図を図2に示す。

本研究で使用したものは、図2のとおり双極子電極を採用しており、給電に関しても平衡給電を採用している。このような電極の構成では、電極間に自己バイアスが印加されないため、独立した DC バイアス機構を付加してある。このことにより、高周波(RF)給電とは独立した直流バイアス制御を可能としている。

## 3. プラズマ窒化に適した 高密度プラズマ制御

プラズマによる処理効率を高めるためには、プラズマを高密度にして、ワーク表面の処理を行うことが求められている。そこで、我々は、双極子機構による高周波プラズマ(RF プラズマ)発生装置を用い、RF プラズマ電極とワークの間に図3に示すように磁気レンズ(マグネットリング)を配置し、DC バイアス電圧を印加することによりワーク表面にプラズマを集中させて高密度化を試みた。その結果、図4の様にプラズマがワーク付近に集中していることが目視により確認できた。また、この手法により、双極子電極と磁気レンズの位置制御により、装



図1 高周波プラズマ発生装置の外観

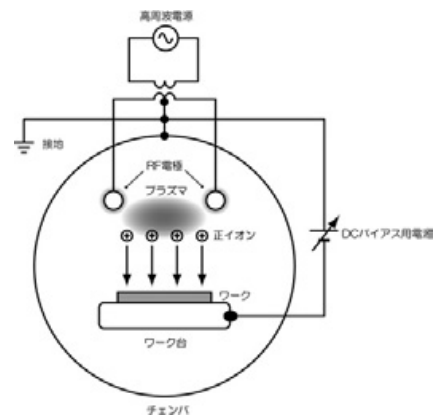


図2 チェンバ内部の概略図

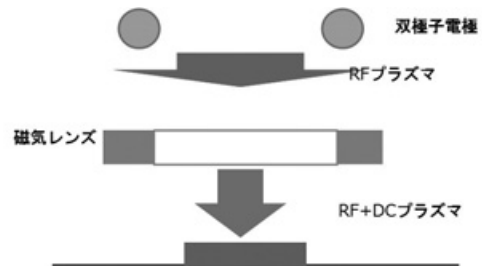


図3 磁気レンズの原理

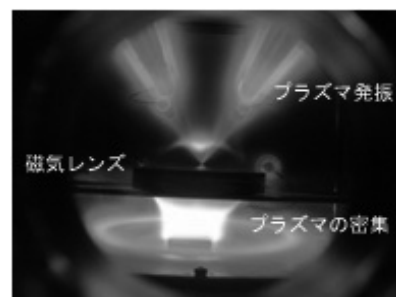


図4 高密度プラズマの様子

置内の反応場におけるプラズマ姿勢制御が可能と考えられる。

#### 4. ラジカル核種選択による プラズマ処理環境制御

このプラズマ窒化プロセスでは、窒素と水素の混合ガスをキャリアガスとしているため、プラズマ窒化プロセスのパラメータによるプラズマ内核種の評価を、分光装置を用いて診断した。プラズマ中に生成される核種は、その励起状態に応じて特徴的な波長ピークを有している。これらは振動パターンによるモードではなく、励起状態に対応したピークであり、これを分析することで、現在発生しているプラズマ中にどのような核種が生成されているかを理解することができる。

##### 4-1 プラズマの分光計測

計測は、真空チャンバーの窓を、紫外領域から赤外領域まで光学的にフラットな、Fused-Silica 窓に代え、分光時の外乱影響を最小限になるように注意した。さらに、発光スペクトル強度を自動調整し、一定の精度を保ちつつ測定が実行できるように、分光器(浜松ホトニクス(株), PMA11)の取り込み角度を最適化し磁気レンズで高密度となっているプラズマの状態を観測した(図5)。核種ごとの基本分光データが必須となるが、ここでは NIST が提供している分光データベースを活用した。

プラズマの状態を観測した結果を図6に示す。これは、キャリアガスを窒素のみと、窒素と水素を混合したとき

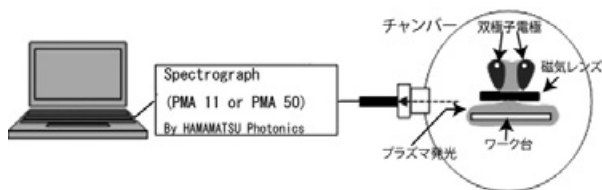


図5 分光測定概略図

の様子である。

一般に、単一ガス分子のプラズマ処理環境では、短波長側のスペクトルは分子のイオン化を含む励起各種による応答を、長波長側は原子状あるいは活性化原子による応答を示す。

窒素のみの場合には、窒素原子の励起スペクトルも観察されるが、それと同程度の窒素分子の励起核種のピーク群が、200–300nm 域に多く観察される(図6中の○印付近)、これは、窒素のみの高密度プラズマ処理環境が、窒素原子とともにイオン化した窒素分子から構成されていることを意味している。これまでの DC プラズマによるプラズマ窒化においても、原子状窒素とともに、 $N_2^+$ の重要性が認識されており、図6のスペクトルはまさにその事実に対応する結果である。一方、水素を含む場合には、窒素単独のプラズマ処理環境は一変する。図6に比較されるように、分子状の励起核種の強度は大幅に減少あるいは消失し、原子状窒素およびその活性種のピークとともに、水素固有のピークから構成される。すなわち、窒素・水素混合キャリアガスを用いたプラズマ窒化環境は、原子状窒素およびその活性種と窒素-水素の反応核種より構成されていると考えられる。

この処理環境場では、プラズマ中の電子とガス分子の反応とともに、窒素と水素との反応も進行するため、窒素分子あるいは水素分子に起因する核種は生成せず、原子状の窒素と窒素-水素反応種が主体になる。

窒素-水素ガスを混合することで、プラズマ処理環境が、原子状窒素とその活性種主体となる状態へ遷移することが明確となった。これは、分子状活性種を主体としたイオン衝撃による物理的反応場から、原子状窒素とサンプルとの反応を促進させる化学的反応場へと遷移したことを意味する。

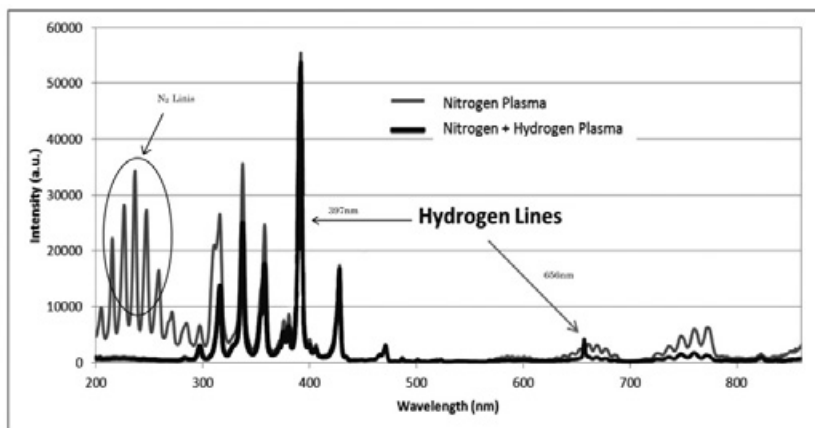


図6 キャリアガスによる比較

この処理環境場では、プラズマ中の電子とガス分子の反応とともに、窒素と水素との反応も進行するため、窒素分子あるいは水素分子に起因する核種は生成せず、原子状の窒素と窒素-水素反応種が主体になる。

窒素-水素ガスを混合することで、プラズマ処理環境が、原子状窒素とその活性種主体となる状態へ遷移することが明確となった。これは、分子状活性種を主体としたイオン衝撃による物理的反応場から、原子状窒素とサンプルとの反応を促進させる化学的反応場へと遷移したことを意味する。

#### 4-2 高精度分光評価測定器による特徴ピークの定量的検討

プラズマ核種の同定および状態評価を定量的に行う事を目的として、プラズマ分光結果の解析を行った。

前述の真空チャンバー内を減圧し、いくつかの混合比で水素と窒素を混合し、プラズマを発生させ、高精度分光評価測定器(浜松ホトニクス㈱, PMA50)で測定を行った。中心波長を 318nm に設定した詳細分光スペクトルを図7に示す。

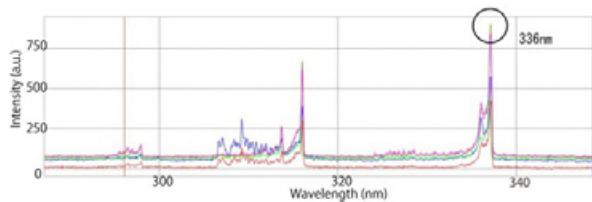


図7 318nmを中心とした分光スペクトル

今回は、窒化における重要度の大きい、NH ラジカルに注目し解析を試みた。各種文献を参照した結果、一般的に NH ラジカルからの特徴的な発光は 336nm に現れるとされており、今回の測定においても、水素混合比が上昇するにつれて、336nm 付近の発光強度が増加する現象が見られた。

また、定量的な評価を行うため、スペクトル計算ソフトウェアである SPECAIR を用いて解析を行った。解析設定条件は、電子温度 7,000K、回転温度 100K、並進温度 1,000K、振動温度 4,000K で行った。

図8に解析結果の一例を示す。上部が実際の測定スペクトル、下部が解析スペクトルとなっている。解析スペクトルと測定スペクトルの極性が反対になっているのは、計算時の装置関数の設定によるものである。

測定スペクトルと計算スペクトルを比較すると、強度比は異なるものの、波長に関しては比較的一致している。これらのパラメータをさらに検討していくことで、分光スペクトルから、分子の電子温度、回転温度、振動温度、並進温度や、密度比などの目安をつけることができ、プ

ラズマ状態の詳細な解析が可能となる。今後、これらを応用して、プラズマ処理環境の最適化を図れば、新たなプラズマ窒化挙動の実現が図られると思われる。

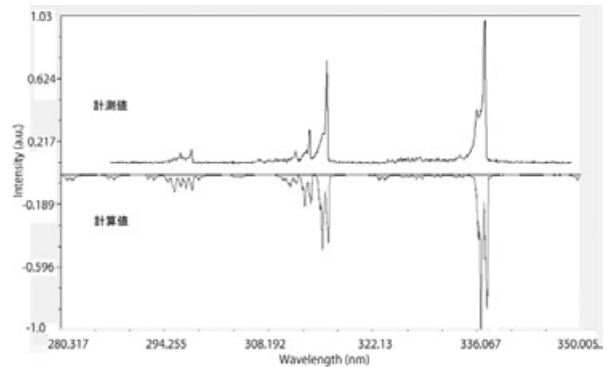


図8 SPECAIRによるスペクトル計算

## 5. 高強度、高耐久性のあるアルミ合金部品の評価に係る課題への対応

ここでは、アルミ合金部品の高強度化・高耐久性化を目指して、A2000 クラスのアルミ合金のプラズマ窒化を行うとともに、より広範囲なアルミ合金部品創成を目指した実験と評価を行った。

### 5-1 レシピ(処理条件) 自動運転によるアルミ合金部品サンプル作製

低温プラズマ窒化プロセスでは、アルミ合金部品サンプル中の Cu およびその析出相  $Al_2Cu$  を利用するため、合金種としては、Cu を含む高強度アルミ合金が最適と考えられる。ここでは、A2000 クラスのアルミ合金として A2024 材と A2017 材に注目し、その高密度プラズマ窒化できるレシピを探索しつつ、プロセスの高度化を検討した。

ここでは、窒素ガス単独ならびに窒素-水素混合条件での高密度プラズマ実験を行い、プラズマ反応サンプルを作製した。

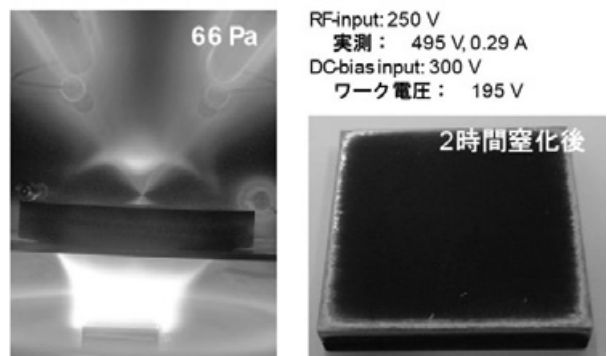


図9 窒素ガス単独での高密度プラズマ窒化実験結果

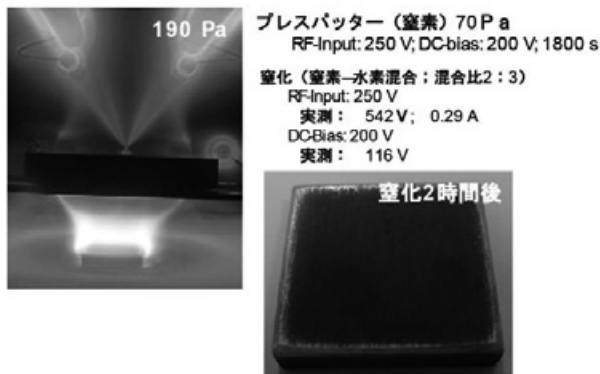


図10 窒素-水素混合状態での高密度プラズマ窒化処理結果

図9に、窒素ガス単独でのプラズマ窒化プロセス結果をまとめて示す。

ほぼ標準条件(66Pa,RF;250V,DC-bias;300V)でのレシピで高密度プラズマ窒化を行い、保持時間2時間でのサンプルを作製した。サンプル角部・エッジ部を除き黒色の反応層をもつサンプルが得られた。

同様に、窒素-水素混合状態における高密度プラズマ窒化条件で、アルミ合金サンプルを作製した。結果をまとめて図10に示す。圧力を変化させても、2時間保持条件で得られるアルミ合金サンプルの反応層の外観は、ほぼ同じであった。

次にDCバイアスの最適化のために、3種類にバイアス電圧を変化させたサンプルを作製し、図11で比較を行った。

バイアスを100V以上で、明瞭な反応層が得られることがわかった。外観的には窒化アルミニウム(AIN)と想定されるサンプルが得られたので、XPSを用いて詳細な成分分析を行った。代表的な分析結果をまとめて図12に示す。表面における酸素コンタミが多いが、窒素も存在し、AIN形成の可能性が示唆された。

図12のXPS解析の結果、アルミの存在が確認できなかった。そこで、処理条件を変化させると、図13に示すように、XPS解析結果は大きく変化し、Alピークは明瞭になっているが、窒素ピークが見えない。

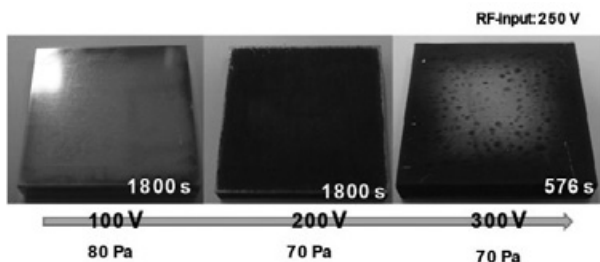
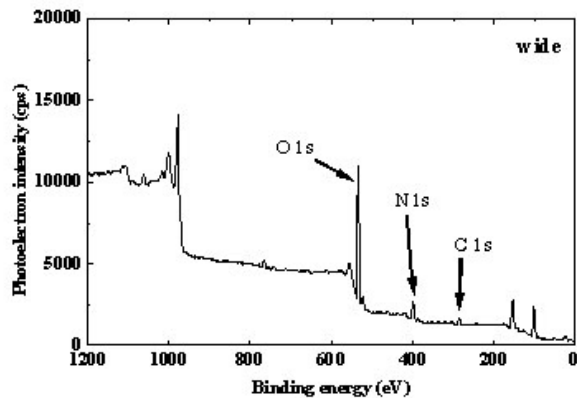
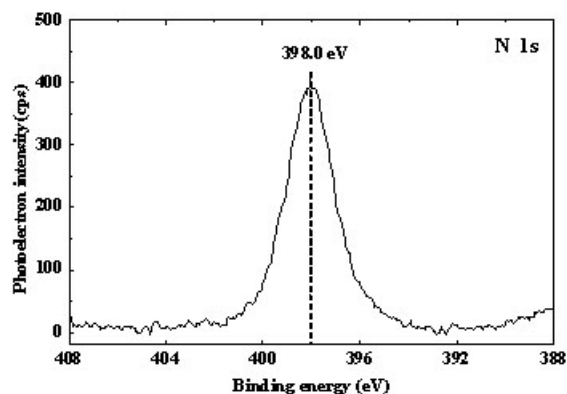


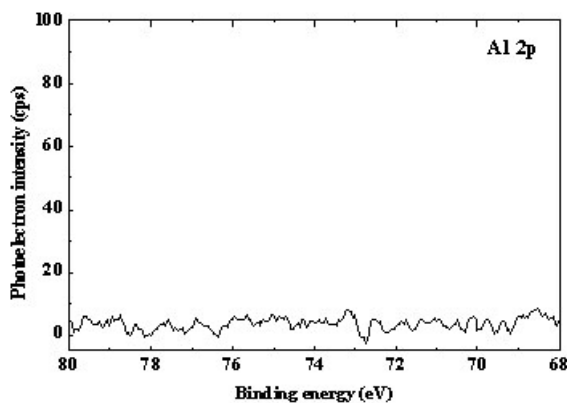
図11 高密度プラズマ処理におけるバイアス電圧依存性



(a) ワイドレンジ

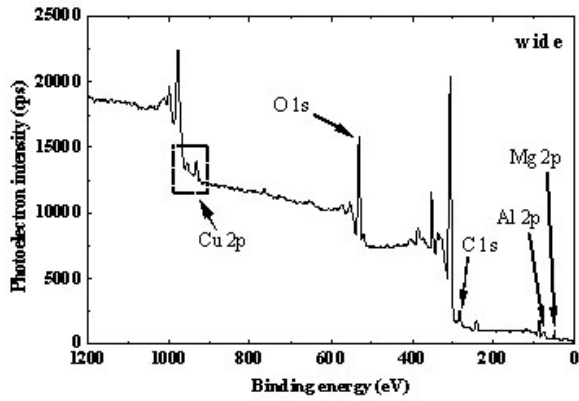


(b) N1sの光電子スペクトル

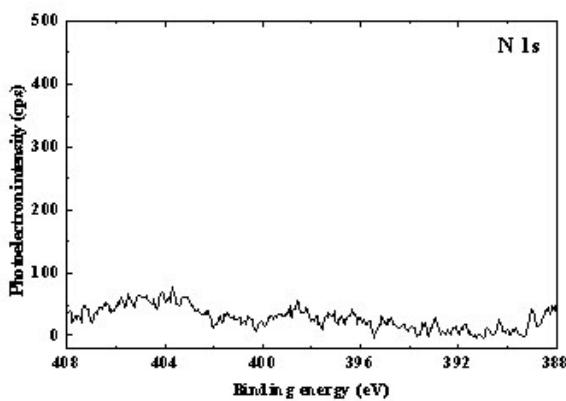


(c) Al2pの光電子スペクトル

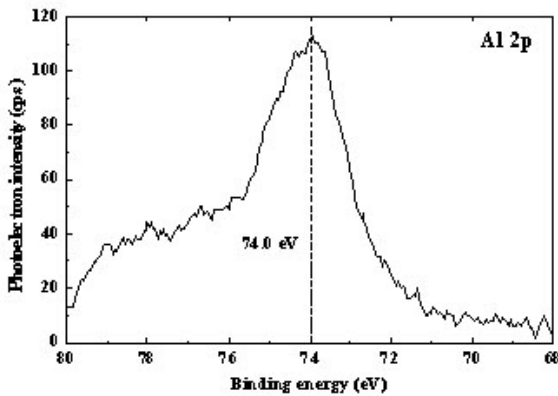
図12 A2024アルミ合金材の高密度プラズマ処理(2時間後)のXPS解析結果



(a) ワイドレンジ



(b) N1sの光電子スペクトル



(c) Al2pの光電子スペクトル

図13 プラズマ条件を変化させた場合の XPS解析結果

特に図 13 では、アルミのプロファイルが非対称化し、アルミニウム酸化物が存在していることがわかる。また、Mg も Cu も酸化物として表面層として存在しているものと考えられる。図 13(a)で測定された Cu, Mg は、チャンパー内の構造物あるいはガス種には含まれないことから、A2024 の構成成分に寄与すると考えられる。以上のことから、高密度プラズマ窒化中に、AIN への反応は

生じているが、残存するアルミニウム酸化物および成分中の金属 Mg と Cu が酸化反応を生じるために、主反応である窒化反応が大きく阻害されていることがわかる。

窒化中のチャンパー内での酸素反応は、チャンパー内圧力を 0.1Pa まで吸引し、窒素ガスは半導体プロセス用の高純度窒素を利用していることから、窒素プレスパッタおよび窒化中の分子状活性種のイオン衝撃によりサンプルから発生する酸素であると思われる。一方、A2014 中の Mg 成分は 0.4%以下であることから、イオン衝撃にたたかれたアルミニウム酸化物と Mg および Cu が気相中で反応し、複合酸化物として堆積して反応層となったことが想定される。ここでは、アルミニウムと窒素との直接反応機構は大きく阻害され、AIN の生成は部分的になる。

このような、阻害要因を除くために、さらに高密度プラズマ条件を探索する必要がある。

### 5-2 SKD 素材への窒化処理

アルミ材に対するプラズマ窒化処理を行った結果、XPS などの分析で、明確な AIN の存在が確認できなかった。そこで、本システムにおける窒化処理原理を確認するために、SKD11 素材をターゲットに窒化処理を行った。その結果、硬度約 1,000Hmv、また、X 線回折により分析を実施した結果(図 14)、(Cr,Fe)<sub>2</sub>N<sub>x</sub> のピークが確認できた。このことから SKD11 素材の表面に何らかの窒化物が生成されていると推測できる。

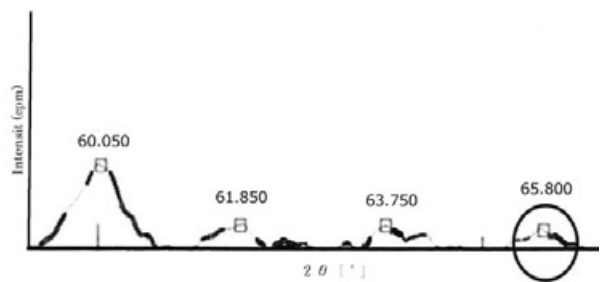


図14 SKD11のプラズマ処理後の X線回折による計測結果

## 6. 結 言

本報では、前報で開発を報告した、自己整合特性を有する高周波プラズマ発生装置を用いて、次の点に留意して各種条件下による窒化処理を試みた。

- (1) 高密度プラズマ制御
- (2) 窒化に必要なプラズマ発生時のNHラジカルの確認
- (3) 窒化処理後の金属表面分析

その結果、高密度プラズマ制御では、磁気レンズの使用により、双曲電極で発光したプラズマが、磁気レンズ中心部を通過し、ワーク台に集中していくことが目視で確認できた。また、プラズマ発光中に窒化に有効なNHラジカルの存在を、分光光度計により確認できた。

しかし、窒化層の生成は、各種パラメータを変更しながら処理を実施したが、アルミ合金表面に窒化アルミ層の確認は出来なかった。ただし、SKD11 素材においては、薄膜上の窒化層が確認できた。

今後は、本システムでの窒化層生成のためのレシピの確立と、立体形状ワークに対する窒化処理技術の確立のための手法の検討を進める。

## 参考文献

- 1) 河野 裕，他：山梨県工業技術センター研究報告，  
No.24, p.68-72 (2010)
- 2) P. Visuttipitukul, T. Aizawa : Mater.Trans, Vol.44,  
No.7, p.1412-1418 (2003)