

平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「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」

研究開発成果等報告書

平成22年 3月

委託者 関東経済産業局

委託先 財団法人やまなし産業支援機構

目 次

第1章 研究開発の概要

1－1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1－2	研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）	3
1－3	成果概要	6
1－4	当該研究開発の連絡窓口	7

第2章 本論

1	新しいプラズマ窒化装置に係る課題への対応	
1－1	自己整合特性を有する高周波プラズマ発生装置の開発	8
1－2	プラズマ窒化に適した高密度プラズマ制御法の開発	20
1－3	高密度プラズマによる標準窒化レシピの検討	29
2	高密度プラズマ窒化技術に係る課題への対応	
2－1	高密度プラズマ窒化能の検証	37

最終章	全体総括	45
-----	------	----

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

本事業の基礎技術は、アルミ合金中の析出相である Al_2Cu を窒化反応促進用のヘルパーとして利用し、比較的低温でも従来のプラズマ窒化速度を 500 倍以上に向上させることにある (T. Aizawa: U.S. Patent Application No. 10/543141)。実際、前述したDCプラズマ装置を用いても、673K (400℃) において、1.8 k s のプレスパター、14.4 k s のプラズマ窒化により、80 μm を超える厚膜 AlN 層を得ることに成功している (P. Visuttipitukul, T. Aizawa: Surface Engineering, 22 (3) 187-195 (2006))。これにより、400℃における窒化層形成速度は、6-7 $\mu\text{m}/\text{ks}$ に達する。この低温窒化特性をさらに促進し、高窒化形成速度を保持するには、アルミ合金部品表面の清浄化 (プレスパター)・AlN 核生成促進・AlN 層成長促進に適したラディカル核種をプラズマシースから供給する技術が必要となる。

本事業は、上記の基礎技術・基本特許を踏まえ、RF (高周波) 印加と DC 印加とを融合した、自励発振方式による新しいプラズマ発生装置 (特許出願中) により、プラズマ窒化プロセスの高密度化を進め、表面清浄化-AlN 核生成-AlN 成長の各段階に整合した核種制御を行う。具体的には、表面清浄化工程では、分子量が大きく、自然成長した酸化膜を有するアルミ合金部品表面へのスパッタリング能を増した N_2^+ などの核種濃度を増加させる。一方、 Al_2Cu と窒素との反応を促進させ、AlN 核生成・成長を増進するため、NH などプラズマシースからの表面に窒素ソースを大量に導入できるラディカル核種濃度を増加させる。これにより、低温窒化能を増大させ、窒化速度が 5 $\mu\text{m}/\text{ks}$ 以上の短時間処理、500℃以下での低温プラズマ窒化を実現する。その上で、微細化したアルミ合金部品に本技術を適合させ、結晶粒微細化効果に加え、粒内析出した微細 AlN 相の析出効果を利用してさらなる高強度化をはかるとともに、結晶粒微細化による窒化層形成速度の増進をはかる。

1. 新しいプラズマ窒化装置に係る課題への対応

【1-1】自己整合特性を有する高周波プラズマ発生装置の開発

- ・10kHz~300MHz における不要輻射強度目標値
3mの距離において 70dB $\mu\text{V}/\text{m}$ 以下
30mの距離において 2.5mV/m以下

【1-2】プラズマ窒化に適した高密度プラズマ制御法の開発

- ・インピーダンス整合時間
初期動作、追従時に 0.1sec 以下

【1-3】高密度プラズマによる標準窒化レシピの検討

- ・より広いプロセス実行領域：バイアス電圧：0~1000V、圧力：1Pa~100 kPa

2. 高密度プラズマ窒化技術に係る課題への対応

【2-1】高密度プラズマ窒化能の検証

- ・5 $\mu\text{m}/\text{ks}$ 以上の高速プラズマ窒化の実現

車の軽量化にはアルミ合金は大きな貢献をしている。強度や耐久性性能不足が大きな課題であり、母材の微細化組織と表面へのアルミ窒化層 (AlN) 形成が性能向上に有効とされ、

微細化熱処理研究を行い実用化レベルにきている。一方、AlN 層形成は既存の技術では窒化速度が著しく低く実用となっていない。そこであたらしい高密度のプラズマ窒化装置を開発し、微細化されたアルミ合金に短時間に AlN 層形成ができる技術を開発する。

1. 新しいプラズマ窒化装置に係る課題への対応

【1-1】自己整合特性を有する高周波プラズマ発生装置の開発

(ワイエス電子工業)

従来の高周波プラズマ装置では、ISM バンドで認められた特定周波数の範囲内の固定周波数で動作をおこなっていた。固定周波数での動作では、マッチングボックスを用いた機械的なインピーダンス整合制御を要するため、本研究のように短時間に様々に変化する条件下でのプラズマ発生においては、安定したプラズマを高速に発生させることは困難である。

これに対して、発振器の周波数を変化させ整合をとる方式を用いることで、整合動作の高速化を図ることが考えられるが、従前の発振器および周辺機器の構成では、不要輻射が問題となり、プラズマ発生の様な大出力を要する応用分野において用いることは不可能であった。

これらの課題を解決するため、ワイエス電子工業が開発してきた小型・大出力かつ低不要輻射の自励発振器技術を応用し、自己整合特性を有する高周波プラズマ発生装置の開発を行う。自己整合特性を有することから、ガス種、圧力等様々なパラメータを変化させても即座に安定したプラズマを発生させることが期待できる。また、発振器の小型な寸法を生かし、プラズマチャンバーと一体化し電磁遮蔽を行いさらに不要輻射対策を検討することにより、不要輻射の起こらない構造のプラズマ発生装置を開発することで、各種規格・規定における不要輻射強度許容値をクリアし、周波数変動が起こっても様々な場所に設置することが可能となるような画期的な高周波プラズマ発生装置の開発を目指す。

【1-2】プラズマ窒化に適した高密度プラズマ制御法の開発

(山梨県工業技術センター・ワイエス電子工業)

上述した自己整合特性を有するプラズマ装置に対し、さらに独立した直流バイアスを併用してプラズマ窒化に適した高密度プラズマの発生および高速制御方法を開発する。

直流バイアスの方式、電圧範囲等を決定するに際しては、真空度、使用ガス種、高周波電力、と、直流バイアスの関係と、発生するプラズマの状態、即ちプラズマ密度、強さ、活性ラジカル種などの特性を診断・評価することで検討を行い、窒化に最も適したプラズマの状態範囲を求め、この範囲で安定かつ高速、精密に制御できる方法を開発する。

【1-3】高密度プラズマによる標準窒化レシピの検討

(芝浦工業大学・ワイエス電子工業)

プラズマ電位（バイアス電圧）の調整と切り替えによる、アルミ合金部品の表面清浄化、窒化層（AlN 層）核生成、窒化層成長などを制御する標準プロセッシング・レシピを調査、考案する。

2. 高密度プラズマ窒化技術に係る課題への対応

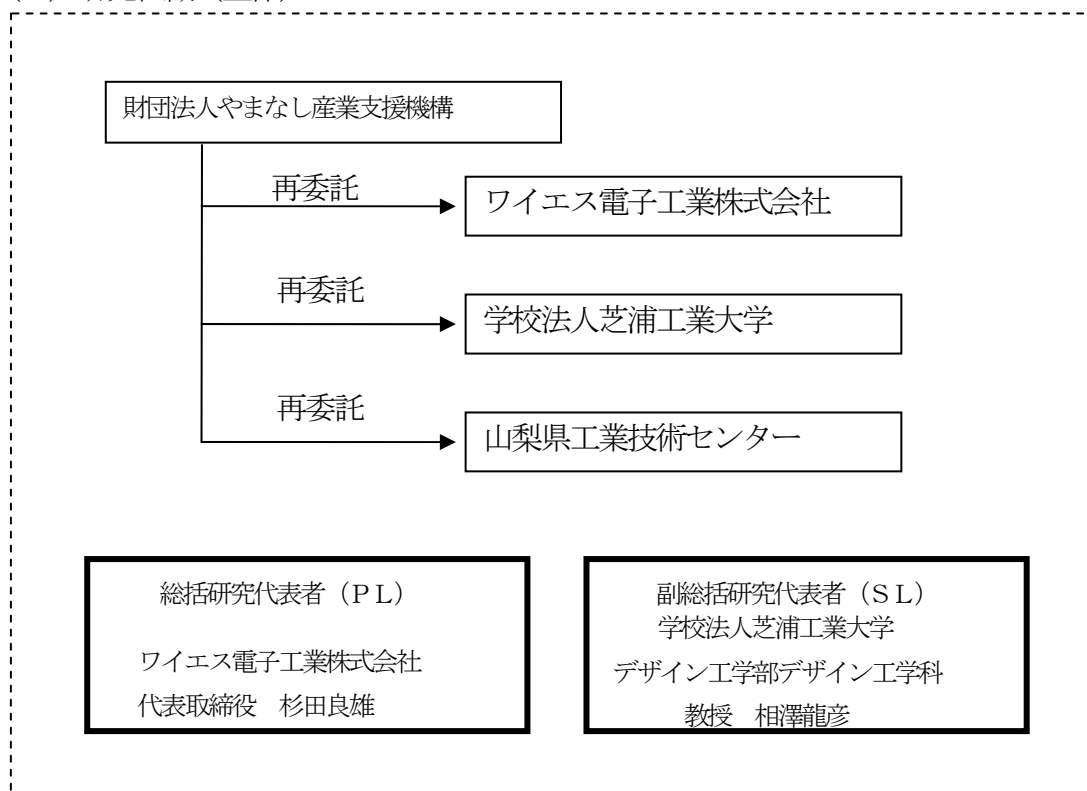
【2-1】高密度プラズマ窒化能の検証（芝浦工業大学・ワイエス電子工業）

高密度プラズマ生成範囲で、Al-Cu アルミ合金（ジュラルミンなど）に窒化実験を行い、高強度アルミ合金中の Al_2Cu と窒素との反応プロセスによる窒化促進プロセスを調査し、そ

の窒化速度の測定、窒化層成長プロセスの記述を通じて、本プラズマによる窒化能を増大させる技術を開発する。

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

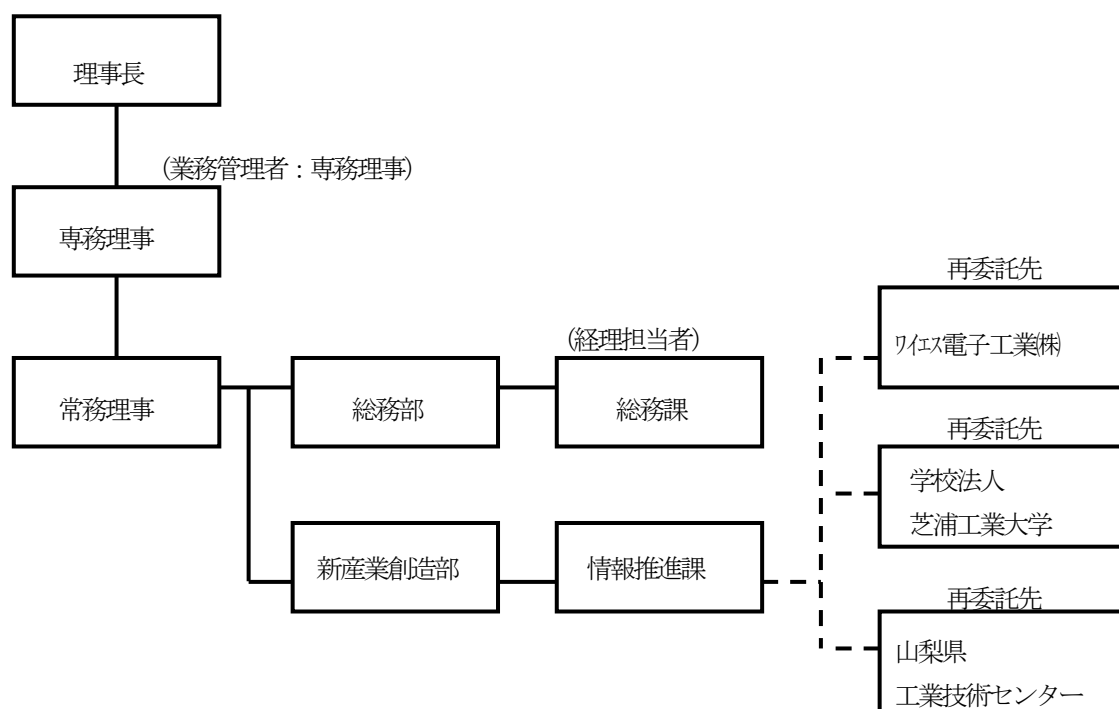
（1）研究組織（全体）



（2）管理体制

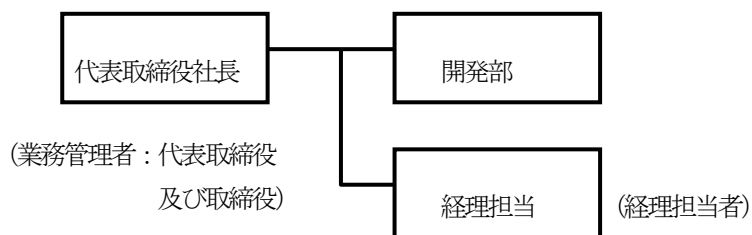
①事業管理者

[財団法人やまなし産業支援機構]

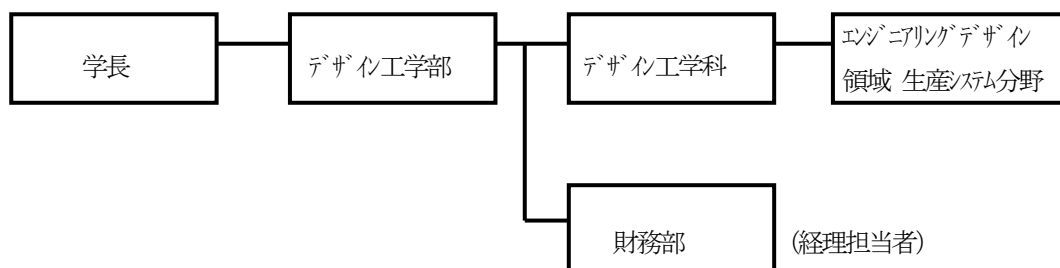


② (再委託先)

[ワイエス電子工業株式会社]

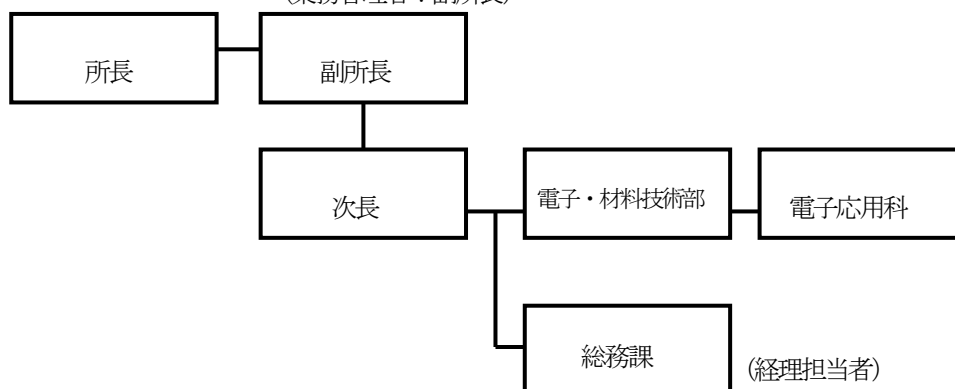


[学校法人芝浦工業大学] (業務管理者：デザイン工学部長)



[山梨県工業技術センター]

(業務管理者：副所長)



(3) 管理員及び研究員

【事業管理者】 財団法人やまなし産業支援機構

①管理員

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
廣瀬 正文	専務理事	3
市川 勝茂	新産業創造部長	3
天野 武志	新産業創造部情報推進課長	3
野本 大貴	新産業創造部情報推進課主査	3

【再委託先】

(研究員)

ワイエス電子工業株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
杉田 良雄	代表取締役	1-1 1-2 1-3 2-1
長谷川 均	開発部	1-1
関谷 英治	開発部	1-2 1-3 2-1
中込 章公	開発部	1-2 1-3 2-1

学校法人芝浦工業大学

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
相澤 龍彦	デザイン工学部デザイン工学科 エンジニアリングデザイン領域 生産システム分野 教授	1-3 2-1

山梨県工業技術センター

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
河野 裕	電子・材料技術部 電子応用科	1-2
木島 一広	電子・材料技術部 電子応用科	1-2
阿部 治	電子・材料技術部 電子応用科	1-2

(4) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

財団法人やまなし産業支援機構

(経理担当者)	総務部総務課長	木之瀬 久司
(業務管理者)	専務理事	廣瀬 正文

(再委託先)

ワイエス電子工業株式会社

(経理担当者)	経理担当	相沢 和子
(業務管理者)	代表取締役社長	杉田 良雄
	取締役	杉田 秀子

学校法人芝浦工業大学

(経理担当者)	財務部	神谷 優子
(業務管理者)	デザイン工学部長	岡村 史紀

1-3 成果概要

1. 新しいプラズマ窒化装置に係る課題への対応

本研究により、RF（高周波）印加と DC 印加を融合、あるいは分離できる自励発振方式による新しいプラズマ装置を構築し、基本的機能、性能は確認できた。

【1-1】本装置の要となる不要輻射量は、目標としていた 10KHz～300MHz において、3m の距離で、70dB μ V/m 以下を達成できた。

3m測定法は、100m測定が困難なため至近距離での測定で換算される値である。換算にあたり、2MHz の 1 波長は 150mなので、技術的に近傍解の適用としたが、電波法の解釈上、遠方解を適用すると 60 dB μ V/mとなり、より一層の低減が必要である。

【1-2】プラズマ窒化に適した高密度プラズマ制御法の開発

高密度プラズマ制御の高速性としての、インピーダンス整合時間は、初期動作、追従時にも目標としていた 0.1sec 応答をはるかに下廻る制御を達成した。

【1-3】高密度プラズマによる標準窒化レシピの検討

・より広いプロセス実行領域：バイアス電圧：0～1000V、圧力：1Pa～100Pa

圧力は1～300Paの広い気圧でのプラズマにおいても、安定に制御、維持されている。DC600Vを超えると非常に危険となるので、バイアスに用いる直流電圧を600Vまでとし、これを超えるDC電圧は別途装置に“高圧取扱”の配慮をせねばならない。

アルミ合金のプラズマ窒化に関して、アルミ合金種を広く選択し、A1000、A6000、A2000系を対象に比較実験を行うとともに、プロセス温度をパラメータとしたプラズマ窒化実験を系統的に行い、プラズマ窒化が適切に実行できるプロセス温度として、500℃を選定し、それを一定した条件で、プラズマ窒化レシピを決定した。

2. 高密度プラズマ窒化技術に係る課題への対応

【2-1】高密度プラズマ窒化能の検証

・5 μ m/ks以上の高速プラズマ窒化の実現

Cu濃度をパラメータにA1000系、A2000系、A6000系のアルミ合金を対象にプラズマ窒化能を調査した。特にA2000系合金に関しては、500℃で均一なプラズマ窒化層を得ることに成功した。さらに、表面性状が及ぼす高密度プラズマ窒化現象への影響も評価し、実用化で課題となるアルミ合金部品へのプラズマ窒化を行う上での課題も明らかにできた。ただし、4時間、160Paでのプラズマ窒化において、全面窒化層は得られたが、成長速度は、目標の40%程度であり、より系統的な高密度条件探査が必要である。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

連絡先・連絡担当者	住所
ワイエス電子工業株式会社 代表取締役 杉田良雄	〒400-0043 山梨県甲府市国母5丁目19-18 TEL055-237-0600 FAX055-237-0603 E-mail y_sugita@ys.comlink.ne.jp
学校法人芝浦工業大学 デザイン工学部デザイン工学科 エンジニアリングデザイン領域 生産システム分野 教授 相澤龍彦	〒108-8548 東京都港区芝浦3-9-14 TEL03-6722-2741 FAX03-6722-2641 E-mail taizawa@sic.shibaura-it.ac.jp
山梨県工業技術センター 電子・材料技術部 電子応用科 研究員 河野裕	〒400-0055 山梨県甲府市大津町2094 TEL055-243-6111 FAX055-243-6110 E-mail hiro@yitc.go.jp
財団法人やまなし産業支援機構 新産業創造部情報推進課 主査 野本大貴	〒400-0055 山梨県甲府市大津町2192-8 TEL055-243-1888 FAX055-243-1890 E-mail nomo@yiso.or.jp

第2章 本論

1 新しいプラズマ窒化装置に係る課題への対応

1-1 自己整合特性を有する高周波プラズマ発生装置の開発

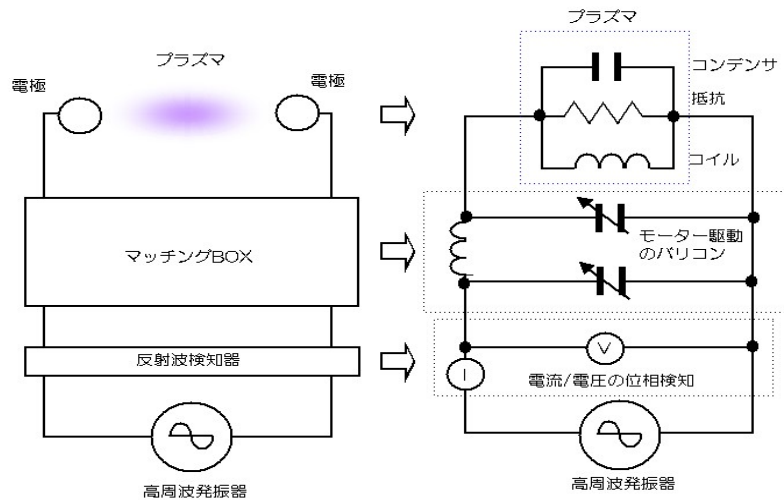


図1-1-1 プラズマ等価回路

1-1-1 はじめに

真空容器（チャンバー）内に発生するプラズマは放電現象であり、もちろん放電開始以前は、電極間はただの空間のみなので電気的には“オープン”状態で何も存在しない。放電開始とともに、プラズマが生成され空間は通電状態となり電気回路を形成する。通電状態を高周波の等価回路で表すと、図1-1-1に示すようにコンデンサと抵抗それにコイルの成分に分解される。このプラズマはガス種、気圧、温度、電圧、電流などの諸条件により電気的に様々に状態が変わる。すなわち等価回路で示される抵抗、コイル、コンデンサの値が、これらの諸条件により変化する。

一方、このようなプラズマに有効に高周波電力を注入するには、無効電力の排除あるいは負荷からの反射波を無くす操作が必要であり、この操作をインピーダンス整合（＝マッチング）操作と云う。具体的にはプラズマ等価回路のコンデンサ、コイル成分を打ち消すためのものであり、マッチングBOXはこのための装置であり、手動、自動のものがある。

従来の高周波プラズマ装置の一般的な状況は、刻々と変化するプラズマからの反射波（またはコンデンサ、コイル成分）を検知し、反射波（無効電力）が最小になるよう、バリエブルコンデンサをモーター、または手で動かし調整する。反射波（無効電力）が増大すると、プラズマへの有効な電力注入とうらはらに、発振器の負担が増え、ついに発振器は破壊に至る。反射波を検知してから機械的にコンデンサなどを動かす方法なので、応答には時間がかかりプラズマの急激な変化には追従し難い。それゆえ、できるだけ変化の少ない安定したプラズマ、即ち正規グロー領域（安定放電領域＝低密度）のプラズマでないと使えない。

さて、従来のプラズマ装置が、このようなことをあえてしなければならない理由は、妨害電波の輻射量にある。

それは高周波（電波）はもっぱら通信に多く利用され、特にSOSなどの通信を阻害してはならないことから、高周波を利用するすべての機器は、そこから発する電波の不要輻射量を

法律により規制されている。プラズマは放電現象であり、放電の際には必ずノイズ（妨害電波）を伴う。従来のプラズマ装置は、技術的にこの不要輻射量が規制値以下にできないため、産業、科学、医療などのために特別に規制のゆるめられた周波数帯、すなわちISMバンド（13MHz、27MHz帯など）を使用せざるを得ない。バンド（帯域）とは云っているが、実際には帯域幅が非常に狭く固定周波数である。

それで周波数が限定あるいは固定されると、技術的には

- ① インピーダンス制御を行うには、コンデンサなどの値を機械的に動かす方法とせざるを得ない。
- ② 用途に応じた、プラズマ発生の周波数を選ぶことができない。
- ③ 高い周波数でのプラズマは、広面積の処理には波長ムラが起きやすい。
- ④ 機械的なので、応答が遅く、しかも精密な制御とならない。
- ⑤ 応答が遅いので、変化の少ない安定領域（低密度プラズマ）の放電しか使えない。
- ⑥ 低密度プラズマは処理に時間がかかる。
生産性を上げるには、一括大量処理、即ち大型化の方向にあるが、③の制約が大きく立ちはだかる。
- ⑦ 反射波検知、コンデンサのモーター駆動、これらの制御、が必要なためシステムが複雑でコスト高になる。

などの問題がある。

逆に、周波数が限定されずに可動できると、上記の問題点がすべて解決される見通しがたつ。しかし、これには不要輻射の妨害電波量が、定められた規制値を超えないことが真っ先の条件となる。

1-1-2 不要輻射のない（規制値以下となる）プラズマ装置の考察

従来のプラズマ装置の問題点を解決するには、真っ先に不要輻射のないプラズマ装置を開発せねばならない。そこで不要輻射の起こる原因を考察する。

装置の不要輻射が起こる部位として

- ① チャンバー（真空容器・・・中でプラズマ発生）
- ② 給電線（電極に高周波のエネルギーを供給・・・同軸給電）
- ③ プラズマ発生電極・・・アンテナ＝チャンバーと片方の片側電極となっている
- ④ 発振器（直流電力を高周波電力に変換・・・低ノイズ・インバーター）
- ⑤ 電源線

である。

① チャンバーからの不要輻射

従来の装置は、チャンバーを片方の電極として利用しているので、これより不要輻射が起こっている。

しかし、チャンバーを電極とすることにより、“自己バイアス現象”と呼ばれるプラズマ処理で使われる最も重要な現象が生ずる。チャンバーともうひとつの電極が非対称（アンバランス）とすることで、プラズマに+イオンの偏在が起これ、このため片方の電極に負のバイアス電圧が発生する。この負のバイアス電圧をイオンの加速に利用し、イオン打ち込み、スパッター、エッチングなどプラズマ処理が行える。これは従来装置では、大きなメリット

といえる。

しかし、不要輻射の観点からみると

図1-1-2に示すように、内部に発生したプラズマはチャンバー内面金属に接し、電極としているので、内壁を帰路とする高周波電流が流れる。このためチャンバー金属自体がアンテナと同じ働きとなり、電波が輻射される。チャンバーのどこをアースしても防げない。つまりチャンバーを電極とすることが、不要輻射が原理的に起こることにつながっている。

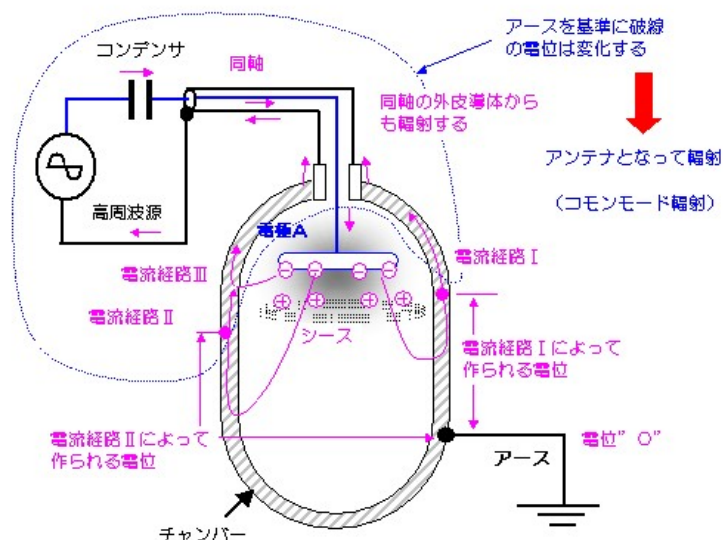


図1-1-2
チャンバーからの輻射

そこで図1-1-3のようにチャンバーを電極としない方法を考案する。

チャンバーをもっぱら金属遮蔽体（電磁シールド体）とする考えである。

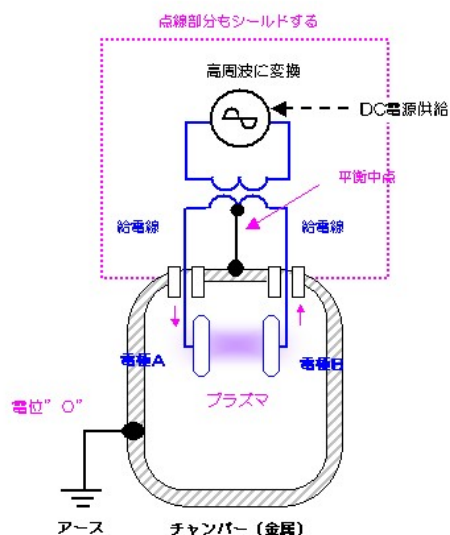


図1-1-3
チャンバーを電極としない

チャンバーを電極として利用していないので、プラズマからの電流帰路は発現せず、チャンバーからの不要輻射は原理的に起きない。しかし“自己バイアス現象”も起きない。

②給電線（同軸ケーブル）からの不要輻射

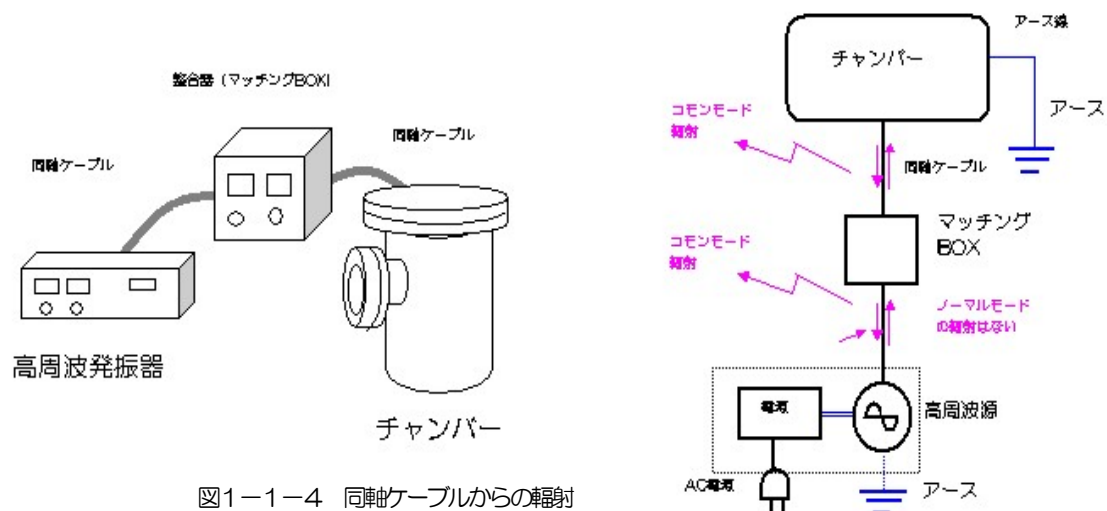


図1-1-4 同軸ケーブルからの輻射

従来のプラズマ装置は、高周波発振器とチャンバーは、図1-1-4のように同軸ケーブルでつながれている。途中に方向性結合器（検出器）やマッチングBOXがある。同軸ケーブルは外皮が導体で覆われている線なので輻射はないと考えられがちだが、チャンバーと外皮が電氣的につながっているので、チャンバーと同様、外皮がアンテナになる。チャンバーと同じくともにノイズを輻射する。

そこで発振器とチャンバーを直接に一体化し、同軸線を無くすようにする。これを実現するには、チャンバーに直接一体化できるような構造で、しかも小型の発振器が必要である。当然のことながら給電線（同軸ケーブル）がないので、ここからの不要輻射はない。副産物として、装置全体がコンパクトになる。

③プラズマ発生電極（双極子電極）

チャンバーを電極としないで、また発振器とチャンバーを一体化とすることで給電線を無くすようにしたが、プラズマの高周波エネルギー消費の構造を、より不要輻射の少ないバランス（平衡）負荷とする。すなわち対称（双極子）電極によるプラズマ発生とし、両電極の中性点はアースし、チャンバーと同電位とする。負荷のバランスがとれていないと、結局は発振から消費に至る高周波系のどこかに、廻り回路が生じそこから輻射する。

しかし、ますます自己バイアス現象は生じない方向に来ているので、“不要輻射はない”がプラズマ処理に必要な“イオン加速もない”ということになっている。

④発振器（低ノイズ・インバーター）

高周波の電力を得るには、直流から交流に変換するインバーターが必要である。一般的には、直流をスイッチング（ON/OFF する）することにより交流に変換している。しかしスイッチングを行うと高次の高調波が発生（矩形波になる）し、この高調波も輻射電波となるので規制対象である。それゆえ、高調波もできる限り低く抑える必要がある。そのためにはできるだけ正弦波発振を行う必要がある。

インピーダンス整合の高速化、制御のシンプル化、さらに正弦波発振とするため、自励発振の方式を採用する。

自励発振とは、共振回路の一部をフィードバックさせることで発振を起こさせる方式である。決して目新しい方法ではないが、共振回路が強力なフィルターとなって、高調波の発生が抑えられる正弦波発振方式である。しかもプラズマの電氣的諸量を共振回路に組み込めば、自然に（何も制御せず）周波数移動によるプラズマのインピーダンス整合も行われる利点がある。

従来のプラズマ装置でも自励発振の応用例はあったが、真空管（高電圧素子）による自励発振であったので輻射ノイズの低減が難かしかった。今回は低圧素子（半導体）による自励発振を適用しているので、プラズマ発生ための高周波高電圧を得るために、共振回路の電圧ステップアップ現象を利用している。このためプラズマから発生したノイズも、この共振回路に吸収され電源へ戻ってこない。ここが新しい着眼点である。

以上、不要輻射量を極力抑えるためのプラズマ装置を考察したが、これでは肝心のプラズマ処理に必要な“自己バイアス”に相当する機能はない。

⑤バイアス機能の付与

双極子電極により発生したプラズマは、平衡給電でしかも対称電極としているので、イオンの偏りは生ぜず、また中性点をアースするので、直流的に電位は“0”である。

そこで、チャンバーから絶縁したワーク台を設け、図 1-1-5 のように負のバイアス電圧を与える。別途可変 DC（直流）電源は用意せねばならないことは、デメリットになる。

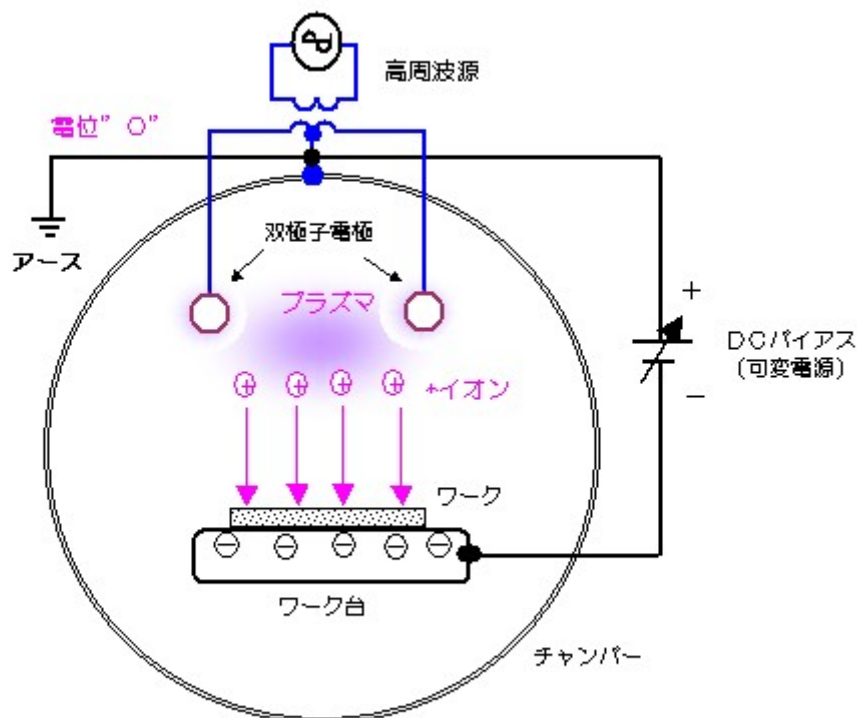


図 1-1-5 バイアス機能の付与

このようにすると、“自己バイアス現象”と同じように、ワーク台に+イオンを引き込める機能を付与できるばかりでなく、外部からこの電圧を可変できるので、イオンの加速を自由に制御できることになる。しかも、高周波の電力とは、関係なく調整できるので、プラズマ

発生量（密度）と、イオン加速を別々に制御できることになる。

このことはとても重要で、自己バイアス現象を利用する従来のプラズマ装置では、プラズマ密度とイオン加速電圧が分離できず、プラズマ密度を上げ処理速度を上げようとしても、イオン衝撃のダメージも一緒に増えてしまうという不都合が生ずる。このような不都合を避けるため、すなわち高密度プラズマとイオン加速制御を両方別々に得たいために、ECRやヘリコン波プラズマなどの研究が行われている。

以上、様々な不要輻射に配慮した工夫と、DC電源を余分に用意するデメリットはあるが、

- ① マッチングBOXがない
- ② 用途に応じた、プラズマ発生の周波数を選ぶことができる
- ③ 広面積の処理に適した波長ムラが起きない（2MHz）
- ④ 応答が速く、しかも精密な制御となる
- ⑤ 変化の大きい異常領域（高密度プラズマ）の放電が使える
- ⑥ 生産性を上げる短時間処理が可能
- ⑦ システムが簡単でコスト安になる。

などのメリットを備えた高周波プラズマ装置が期待できる

1-1-3 今回開発したプラズマ装置



写真1-1-1 開発したプラズマ装置

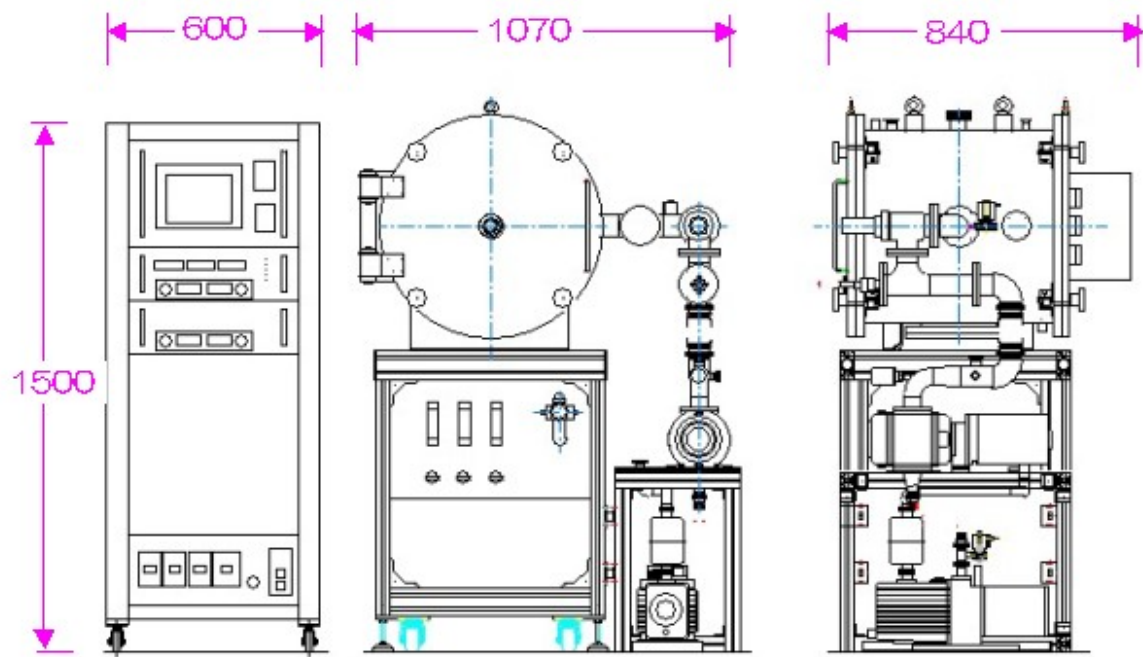


図1-1-6 開発したプラズマ装置の寸法

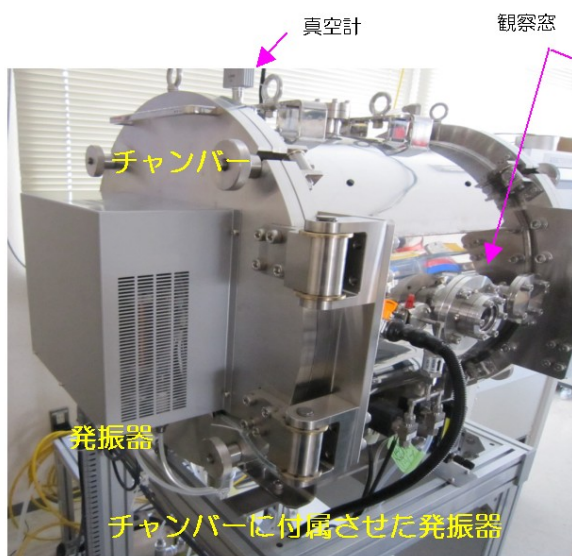


写真1-1-2 チャンバーと発振器が合体

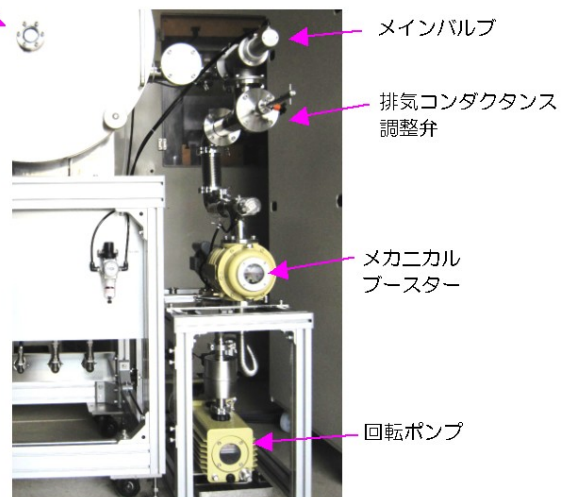


写真1-1-3 真空排気系

今回製作したプラズマ装置全体を、写真 1-1-1 に示す。大きさは図 1-1-6 に、またチャンバーと一体化した発振器の様子は写真 1-1-2 に示す。排気系は写真 1-1-3 に示す。また、双極子電極、およびワーク台などチャンバー内部の様子を写真 1-1-4 に示す。

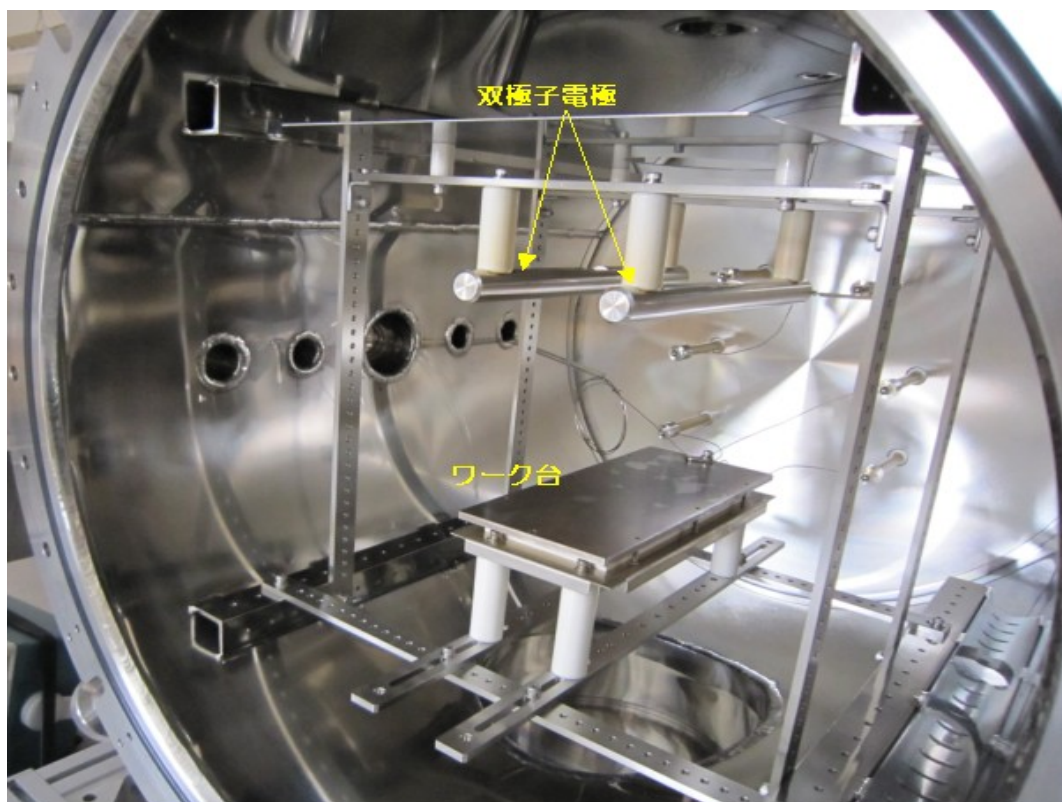


写真1-1-4 チャンバーの内部

発生させるプラズマも、電極も、高周波に変換する発振部もすべて金属で遮蔽し、またバランスのとれた高周波回路とし、極力装置より妨害電波を出さない構造としている。高周波の発生は、共振器に自ら同調する2MHz近辺の自励発振方式とし、プラズマの状態変化は、共振器に反映され、共振周波数の変化となって自然整合される。2MHz付近は、大気圧で放電し易い周波数である。

自励発振とすることで、反射波検知やマッチングBOX、それにこれらの制御部分が省かれ、非常にシンプルな形となるばかりでなく、高速、精密なプラズマ制御が可能となる。

1-1-4 不要輻射量の測定



写真1-1-5 ノイズ測定の様子

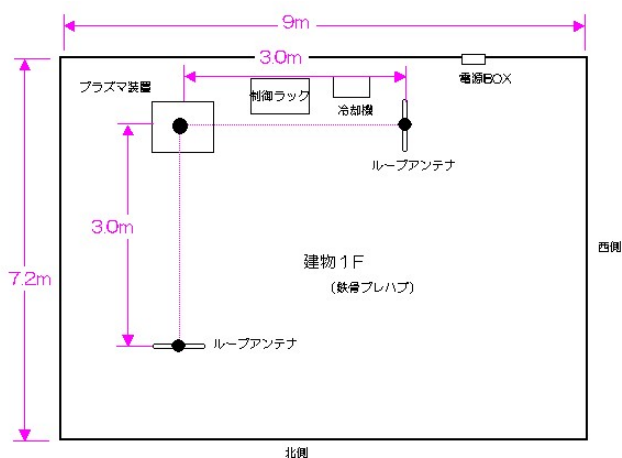
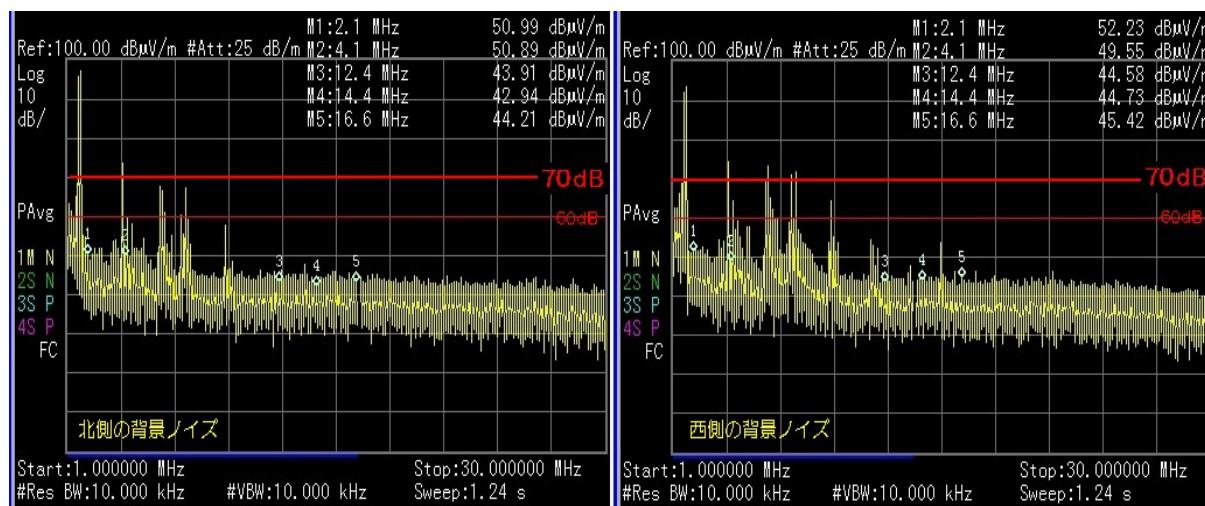


図1-1-7 測定の敷地、位置関係

さて、このように考察したプラズマ装置を実際に製作し、不要輻射の電波を測定した。
装置が大きく、至近の整備された電波暗室に入れることができなかったため、やむを得ず社内にて測定を行った。測定の様子を写真 1-1-5 に、また測定の看取り図を 1-1-7 に示す。

目標：10KHz～300MHzにおける不要輻射強度

3mの距離において、70 dB μ V/m 以下（30mの距離において 2.5mV/m 以下）



北側位置

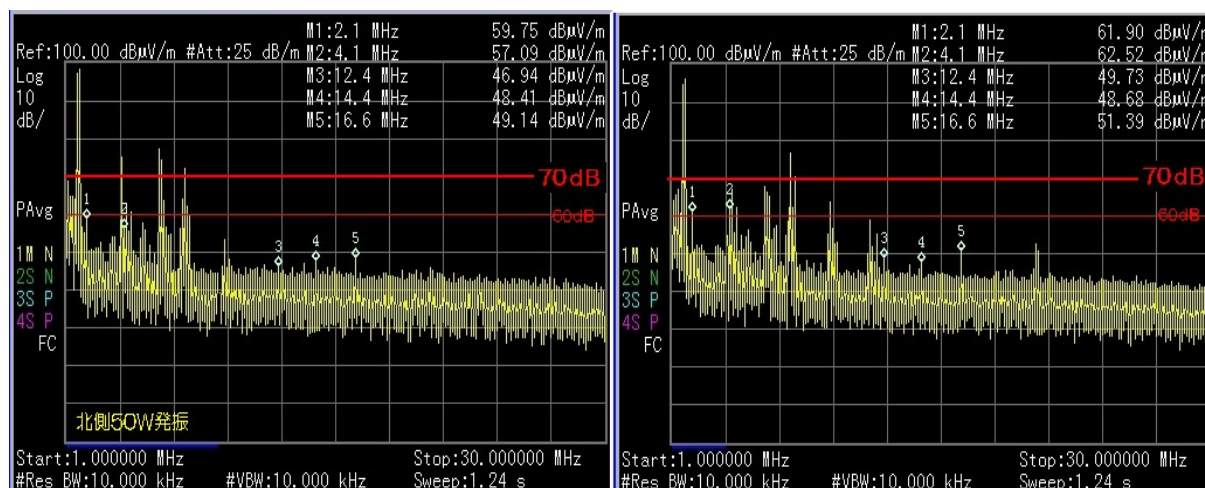
西側位置

図1-1-8 測定位置の背景ノイズ

赤い横線（70 dB ライン）が目標値である。これを超えてはならない。

図中マーカー（No1～5）は、あらかじめプラズマ装置より輻射される妨害電波（高調波を含む）の予想周波数位置を示している。グラフ左端は1MHz、右端は30MHzである。

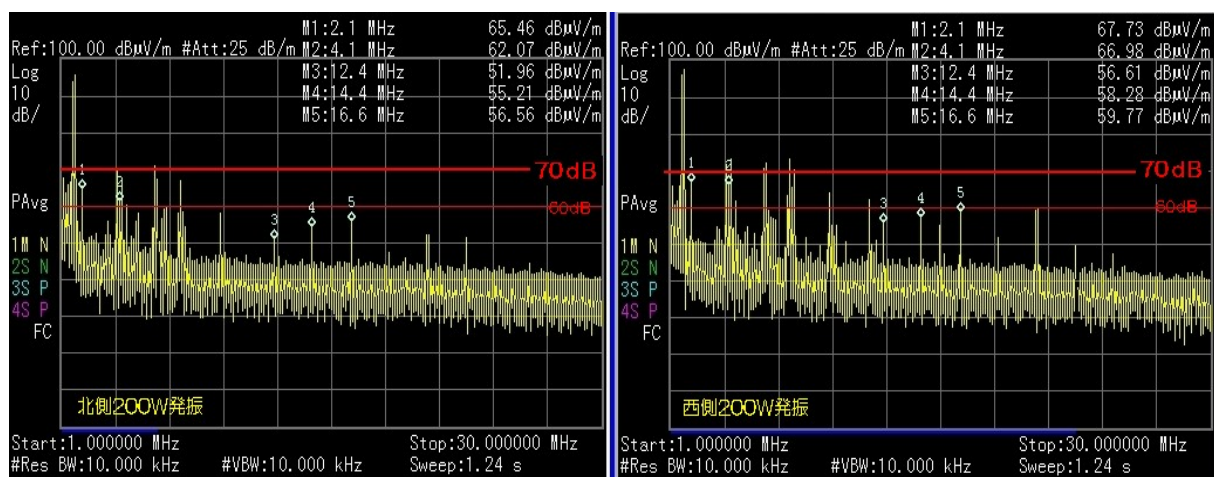
1-1-5 測定結果



北側位置

西側位置

図1-1-9 50W出力時ノイズ測定



北側位置

西側位置

図1-1-10 200W出力時ノイズ測定

プラズマ気体：エア 気圧：100Pa

発振器入力：115V400mA（出力 50W 相当）、230V800mA（出力 200W 相当）

200W 出力は、ほぼ本装置のフルパワーである。

プラズマ発生（出力時）のデーターをみると、50W, 200W 出力時いずれも 70 dB ラインを越えていない。20MHz 以上は、何も現れず測定できない量である。（30MHz 以上 300MHz、および 1MHz 以下 10KHz は、測定したものの、何も輻射量が観測できないのでデーター表記を省略している。）

本来ならば、原理的に外部へ輻射が起こってはならない構想であるが、実際の測定結果では外部への輻射が現れている。この発生原因は、チャンバーからの輻射ではなく、発振器の電源線、各種信号線などからの漏洩輻射であることが確認できている。70 dB ラインは超えていないが、より一層のノイズ低減を図るため、現在この部分の漏洩対策に取り組んでいる。

一般市街地での不要輻射電波測定は、背景測定の結果が示しているように、様々な輻射があり、時間とともに変化している。建物や金属構造物での反射、吸収が十分に考えられるので、電波サイトなどでの精密な測定を待たねば、“クリアしている”とはっきりと説明はできないが、これまでの測定の結果は、ほぼ、妨害電波輻射量は電波法規制値をクリアしているといえる。

1-1-6 外部バイアス付与による機能の確認

さて、このようにして妨害電波輻射量の規制値をクリアするプラズマ装置を提案したが、従来装置と同じようなプラズマ処理機能が発揮できなければ何の意味もない。

本装置は電極構造を、バランスがとれた一対の双極子電極としているが、不要輻射を生じにくいかわりに、電極への偏りが生じないので自己バイアス現象が起きない。

そこでチャンバーとは、電気的に絶縁したワーク台を設け、これに別途直流電源を用意し、負の電圧をかけると、+イオンはこのワーク台めがけて吸引され、従来プラズマ装置と同じ機能となるハズである。自己バイアス現象と違い、別途電源は必要だが、プラズマ発生とイオン加速電圧が別々に制御できるという大きな利点が生じる。

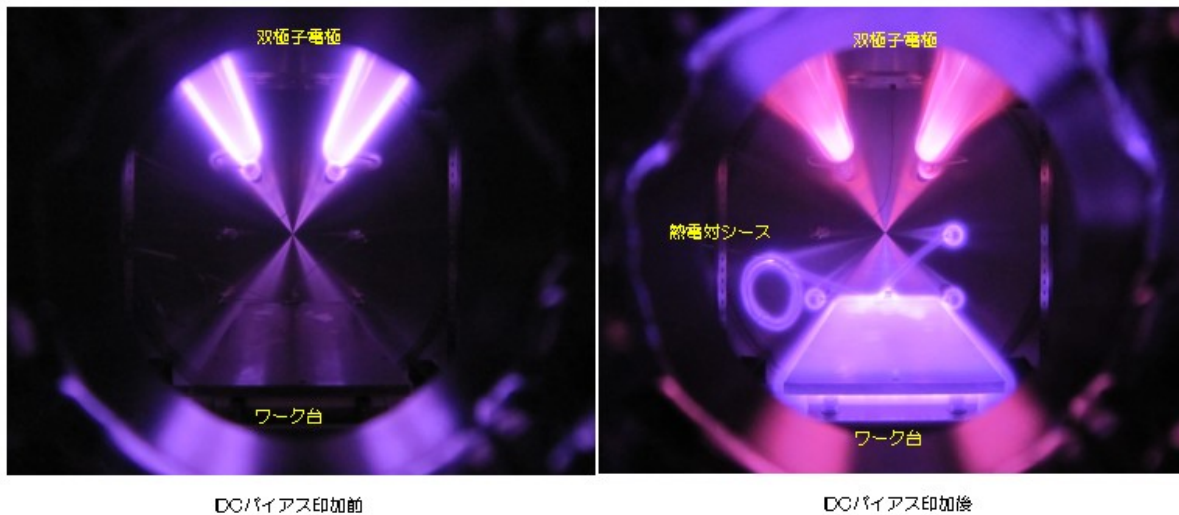


写真1-1-6 バイアス印加時の様子

条件 気体：エア 気圧：100Pa RF200W 出力 バイアス：-500V

写真 1-1-6 に DC バイアス印加前後の様子を示す。バイアス印加後は、ワーク台が光って見える。双極子電極によって作りだされたプラズマの+イオンが、負バイアスを付与することにより吸引され、ワーク台に向かって加速され、衝突する。この衝突により叩き出された2次電子が、ワーク台周辺の+イオンと再結合する際に光を放つ現象と説明できる。

RF の電力は 200W とし、DC バイアスは-500V を印加しているが、この値はどちらも個別に調整ができる。DC バイアス印加後、RF のみを OFF すると、写真 1-1-7 のように DC プラズマのみの現象が残る。

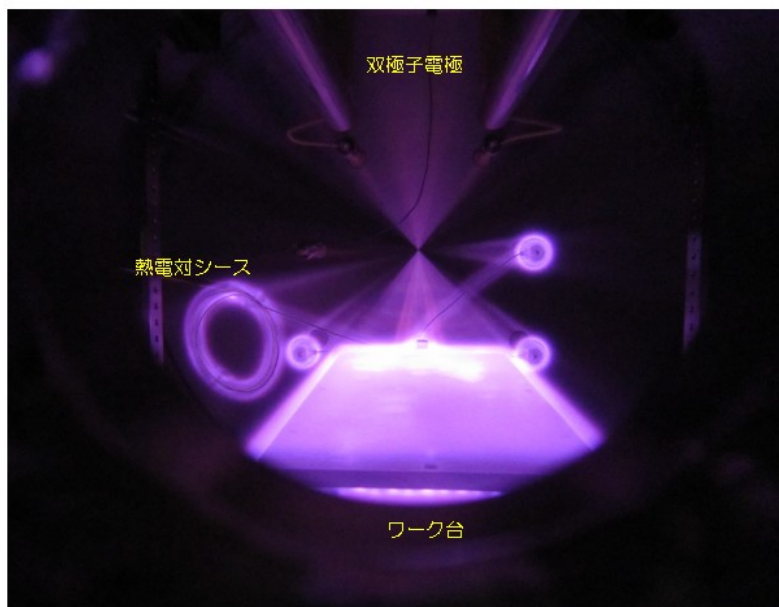


写真1-1-7 DCプラズマのみの様子

これは、従来の DC プラズマ装置と全く同一のものであり、RF 放電を初期に用いれば、放電開始電圧が低くて済む DC プラズマ装置となるものと考ええる。

さらに、このように外部より RF 電力、バイアス電圧印加をスイッチ操作 (ON/OFF) を行うことは、チャンバー内部のプラズマにあつては、インピーダンスは、短時間 (瞬時といつてよい) に“劇的変化”を起こしていることになる。このことは、後述する“プラズマの高速制御”が行われていることに他ならない。

1-1-7 Ar ガス・プラズマによる DLC 膜の除去実験

外部バイアス付与によってほんとうに、プラズマ処理効果が得られるのかが、この実験の目的である。DLC 膜は、#1000 程度の紙やすりでは全く研磨、除去することのできない硬質膜である。DLC 膜を除去するには、イオンを叩きつけ、DLC 成分をはじき飛ばすことが必要である。即ちプラズマのスパッター効果があれば、DLC 膜は除去される。

写真 1-1-7 に除去実験に供した試験片を示す。黒い部分が DLC 残存膜であり、除去部位を確定するため、被除去部位をカプトンテープでマスクする。

試料片をワーク台にのせ、高真空中に一旦引いたのち、アルゴンガスを 30mL/分、60Pa の気圧保ちながら、100W のプラズマを発生、バイアス-500V を印加する。

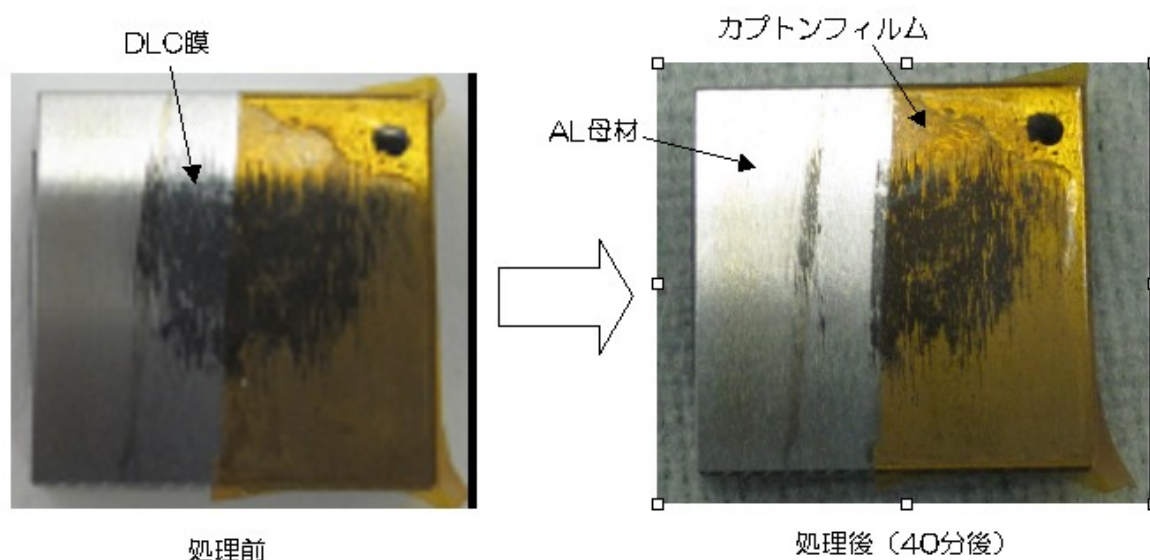


写真 1-1-7 DLC 膜の除去

条件 Ar 流量 : 30ml/min 気圧 : 60Pa 出力 : 100W バイアス電圧 : -500V
結果 : Ar ガスの適切な分圧により、40 分の処理時間でほぼ完全に DLC 膜が除去できることがわかった。この実験により、バイアスの印加電圧や RF 電力、ガス種、ガス分圧などに依存性はあるものの、スパッター効果が確認でき、外部バイアス付与によるプラズマ処理効果の確認が得られた。

1-2 プラズマ窒化に適した高密度プラズマ制御法の開発

(目標：インピーダンス整合時間 初期動作、追従時に 0.1sec 以下)

1-2-1 初期動作

プラズマの状態が変化した時、これにどのように応答しているかを調べる実験である。

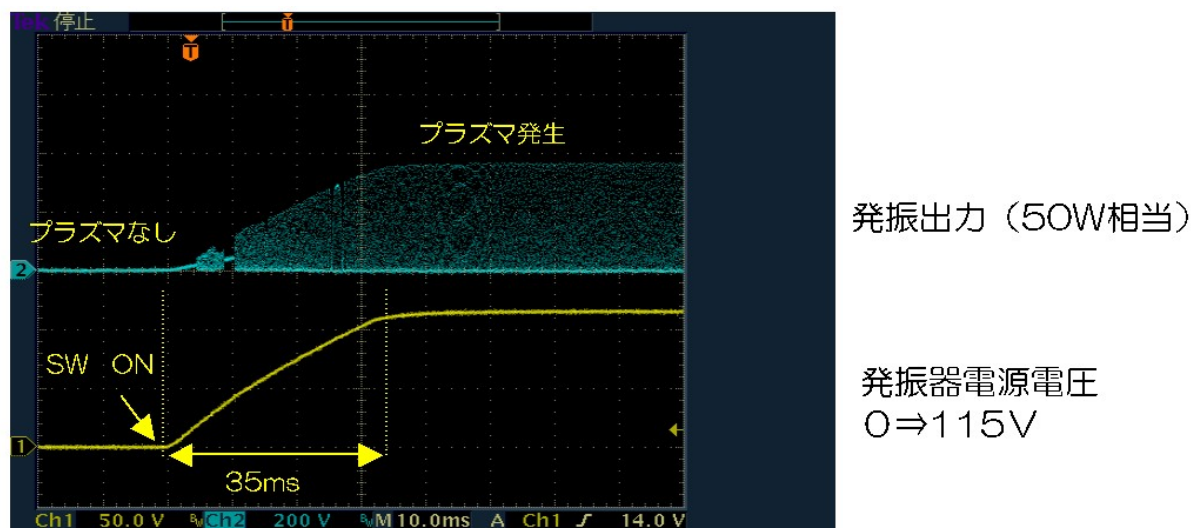


図1-1-11 初期動作の応答測定

プラズマの初期、即ち点火時が最も状態の変化が大きく、また時間的にも短時間である。図 1-1-11 は、SW-ON の位置で発振器に、直流電圧を印加し、発振を起こさせ、プラズマ発生に至る様子を時間経過で示している。

発振器の電源は、商用電源 (50/60Hz) から直流に整流されるが、この時、平滑コンデンサに充電する様子が、黄線で示されている。35ms かかり所定の電圧 115V になっている。この 115V は単に 50W 出力相当にするための電圧である。

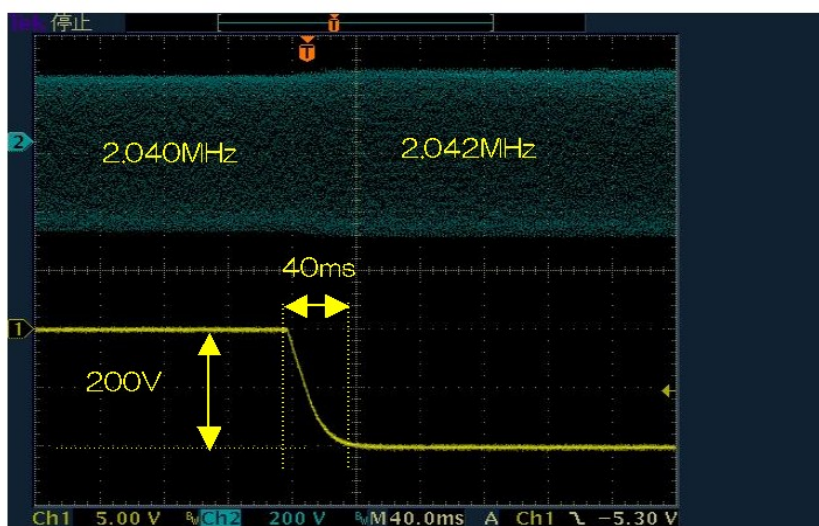
35ms 以降は、写真 1-1-6 に示されるように双極子電極 2 本が光るのみである。双極子電極が放電開始電圧に到達すると、直ちに放電が始まるが、すぐ電圧は下がり放電は維持される。この間、プラズマは、電気的に見れば、全くの“絶縁物”から“負性抵抗体”、“リアクタンスを持った導体”と急激に変化を遂げる。この負荷変化は共振器の定数に織り込まれているので、自励発振器は、あまりに短い時間なので詳しい観測は難しいが、複雑に応答している。発振器の出力の様子が青線で示されている。立ち上がり直後に何かあるように見えるが不明である。

この結果で云えることは、35ms の間でも、刻々と発振器は応答し、負荷及び電源電圧の変化に応答しているといえる。自励発振なので、自然とインピーダンス整合がなされている。逆に云うと、インピーダンス整合がなされないと自励発振は持続できない。

1-2-2 追従自動作

つぎに、プラズマの状態の変化にどのように追従するか調べてみる。

写真 1-1-6 のように、同じチャンバー内で発生させた RF プラズマに、DC バイアスを印加させると、プラズマは大きく変化する。その時の応答を観察する。



発振出力（50W相当）

DCバイアス印加

0⇒-200V

図1-1-12 バイアス印加時の追従応答測定

発振器の電源と同じように、スイッチで ON した時、平滑コンデンサの影響があり、40ms の応答遅れ（黄線）があることがわかる。ON して 0⇒-200V に電圧が変化している最中（40ms の間）にも、プラズマは刻々と変化しているはずであり、図 1-1-12 の上段図は、これに周波数が応答していることを示し、2.040MHz から 2.042MHz に変化している。

また周波数が応答ともに、発振器の振幅幅が若干増えている。発振器の電源は定電圧電源なので、この振幅増大は、バイアス印加によりプラズマが低インピーダンス化し、電流増加による発振強度が増した現象と思われる。このプラズマ装置は、このような微細でしかも速いプラズマの変化にも、周波数、出力とも瞬時に精密に応答し、安定しているといえる。これが従来のプラズマ装置とくらべ、どのように違ってくるのかは、詳しい比較実験を待たねばならない。

いずれにしても目標としていた、インピーダンス整合時間が、初期動作、追従時ともに 0.1sec（100ms）以下は、問題なく達成されたといえる。

1-2-3 窒素プラズマの分光測定

開発した自己整合特性を有するプラズマ装置に対し、さらに独立した DC バイアスを併用してプラズマ窒化に適した高密度プラズマの発生および高速制御方法を開発するために、窒素プラズマの分光測定を行った。減圧した真空容器内に窒素ガスを導入し、容器内圧力、高周波電力、DC バイアスを変化させたときのプラズマの発光状態を、マルチチャンネル分光器 PMA-12（浜松ホトニクス社製）により測定した。測定箇所を図 1-2-1 に示す。

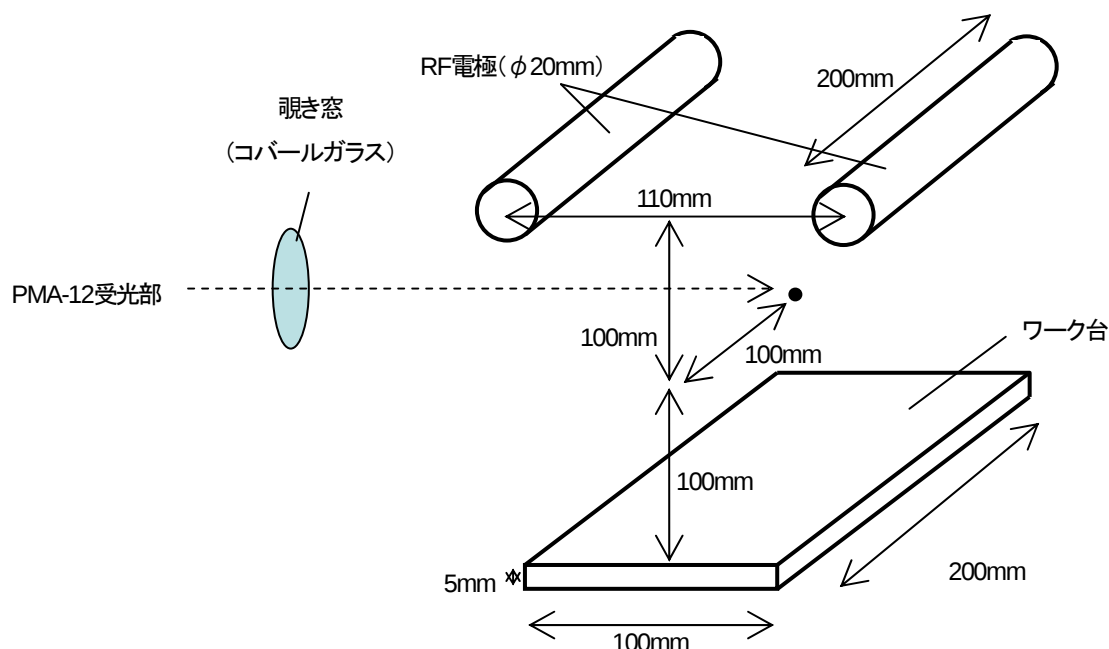


図 1-2-1 分光測定の測定箇所

はじめにリファレンスとして、窒素のスペクトルランプ（エドモンドオプティクス社製 60911-K）の測定を行った。図 1-2-2 にスペクトルを示す。また NIST Atomic Spectra Database Lines Form (http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html) でのデータも参考とした。

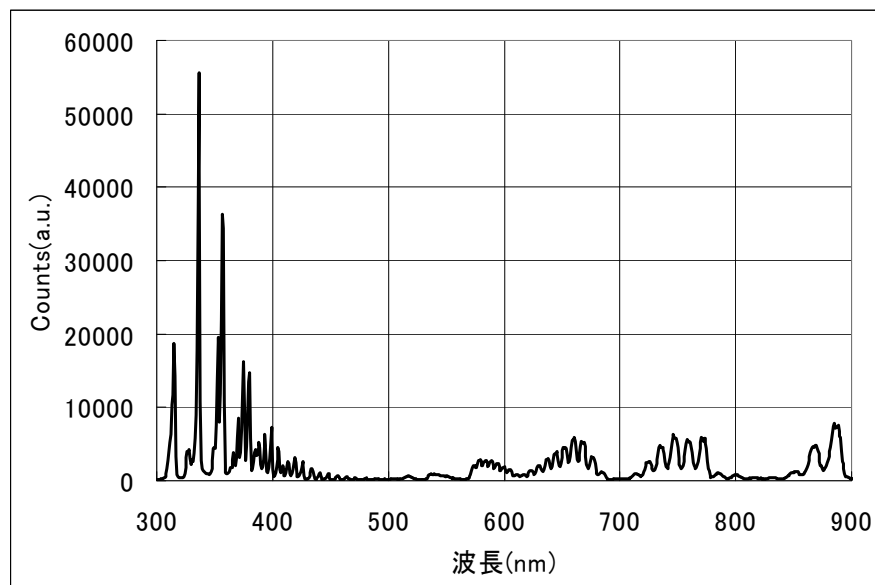


図 1-2-2 スペクトルランプの分光測定結果

次に真空容器内を減圧してから、窒素を導入し容器内圧力の調節を行い、プラズマを発生させて測定を行った。測定を行ったプラズマ発生条件は次の通りである。なお DC バイアスは 400V 固定とし、その ON, OFF を行った。

	容器内圧力	RF 電圧	DC バイアス
①	56Pa	200V	OFF
②	56Pa	200V	ON
③	58Pa	100V	OFF
④	63Pa	100V	ON

これらの測定結果のうち、波長域 300～400nm の結果を図 1-2-3 に、波長域 600～800nm の結果を図 1-2-4 に示す。窒素プラズマに特有のスペクトルが見られるが、図 1-2-3 の 390nm 付近のピークおよび図 1-2-4 の 777nm 付近のピークは、残留している酸素のスペクトルである。それ以外のピークを見ると、発光強度は②>④>①>③となっており、DC バイアスを On することにより、プラズマをワーク台中心部に集中させることができ、効率的にプラズマを制御できることがわかった。以降の測定では、DC バイアスは常に ON の状態で測定を行うこととした。

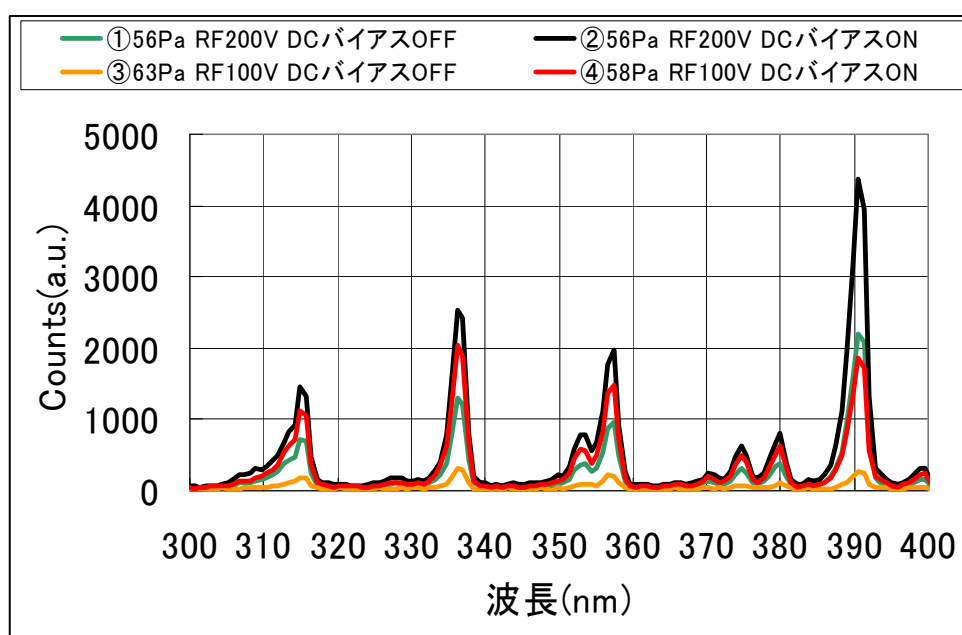


図 1-2-3 50Pa 前後での窒素プラズマの分光測定結果 (波長 300nm～400nm)

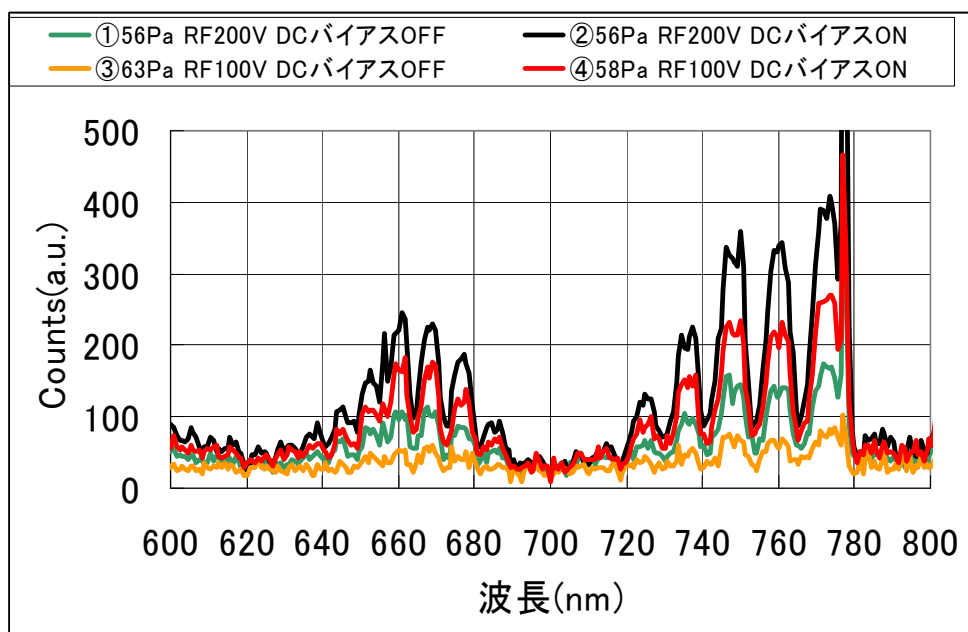


図 1-2-4 50Pa 前後での窒素プラズマの分光測定結果（波長 600nm～800nm）

次に、窒素ガスを導入して容器内圧力を 300Pa とし、RF 電圧 200V を印加したところ、プラズマは発生しなかった。減圧し、200Pa にしたところ、僅かに発光する状態となったため、容器内圧力を 200Pa、150Pa および 100Pa とした後、RF 電圧を印加して窒素プラズマを発生させ、測定を行った。測定を行ったプラズマ発生条件は次の通りである。

	容器内圧力	RF 電圧	DC バイアス
⑤	200Pa	100V	ON
⑥	200Pa	200V	ON
⑦	150Pa	100V	ON
⑧	150Pa	200V	ON
⑨	100Pa	100V	ON
⑩	100Pa	200V	ON

これらの測定結果のうち、波長域 300～400nm の結果を図 1-2-5 に、波長域 600～800nm の結果を図 1-2-6 に示す。⑤、⑥および⑦の条件においては、僅かに発光する状態であり、発光強度も弱いことがわかる。RF 電圧 200V または 100V を印加し窒素プラズマを発生させるためには、容器内圧力をそれぞれ 150Pa または 100Pa 以下とする必要があることがわかった。

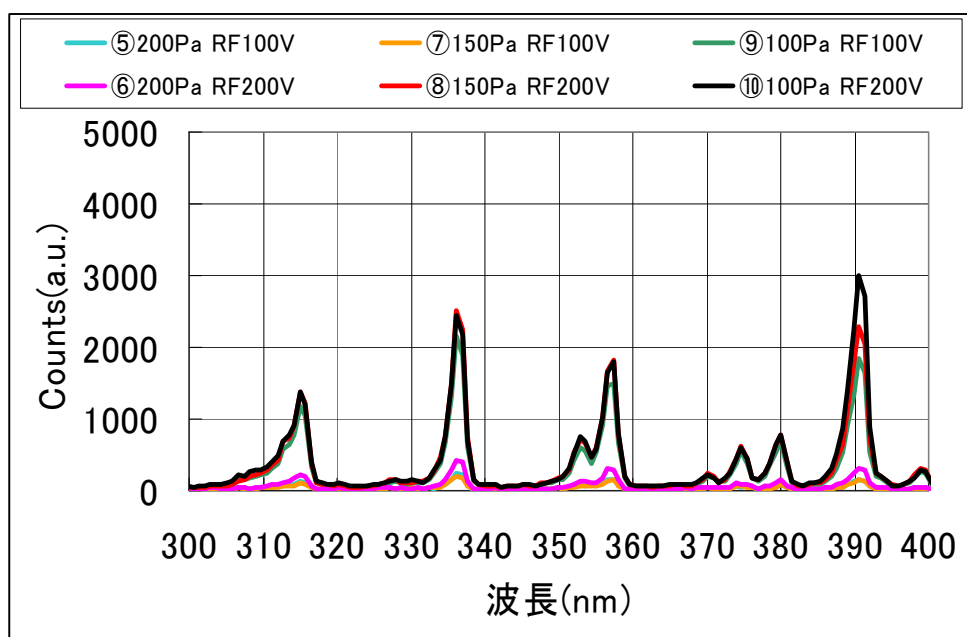


図 1-2-5 200Pa,150Pa 及び 100Pa での窒素プラズマの分光測定結果 (波長 300nm~400nm)

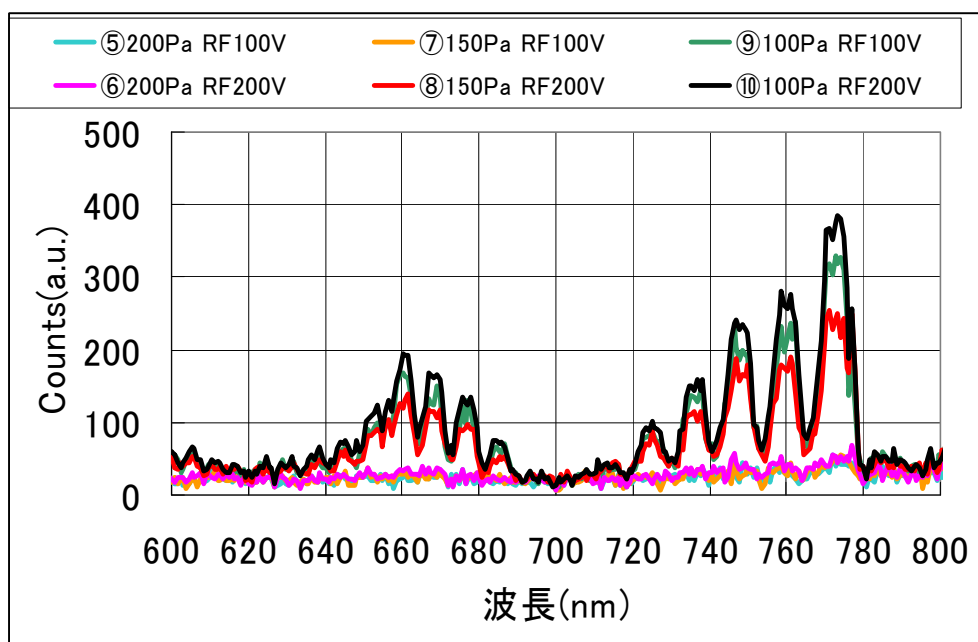


図 1-2-6 200Pa,150Pa 及び 100Pa での窒素プラズマの分光測定結果 (波長 600nm~800nm)

次に、容器内圧力 100Pa の状態で RF 電圧 200V を印加しプラズマを発生させた後、RF 電圧を印加し続けたまま窒素ガスを導入して容器内圧力を上げていった場合について測定を行った。測定を行ったプラズマ発生条件は次の通りである。

	容器内圧力	RF 電圧	DC バイアス
⑪	200Pa	200V	ON
⑫	300Pa	200V	ON
⑬	300Pa	100V	ON
⑭	500Pa	200V	ON
⑮	500Pa	100V	ON
⑯	620Pa	200V	ON
⑰	620Pa	100V	ON
⑱	700Pa	200V	ON
⑲	700Pa	100V	ON

これらの測定結果のうち、波長域 300～400nm および 600～800nm の結果を図 1-2-7～10 に示す。

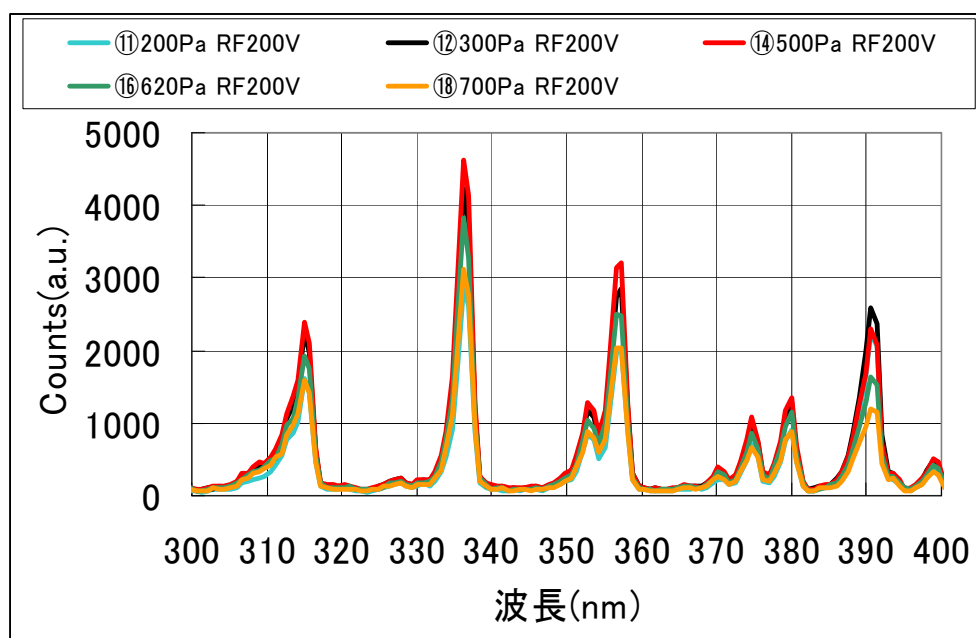


図 1-2-7 200Pa から 700Pa での窒素プラズマの分光測定結果
(波長 300nm～400nm, RF 電圧 200V)

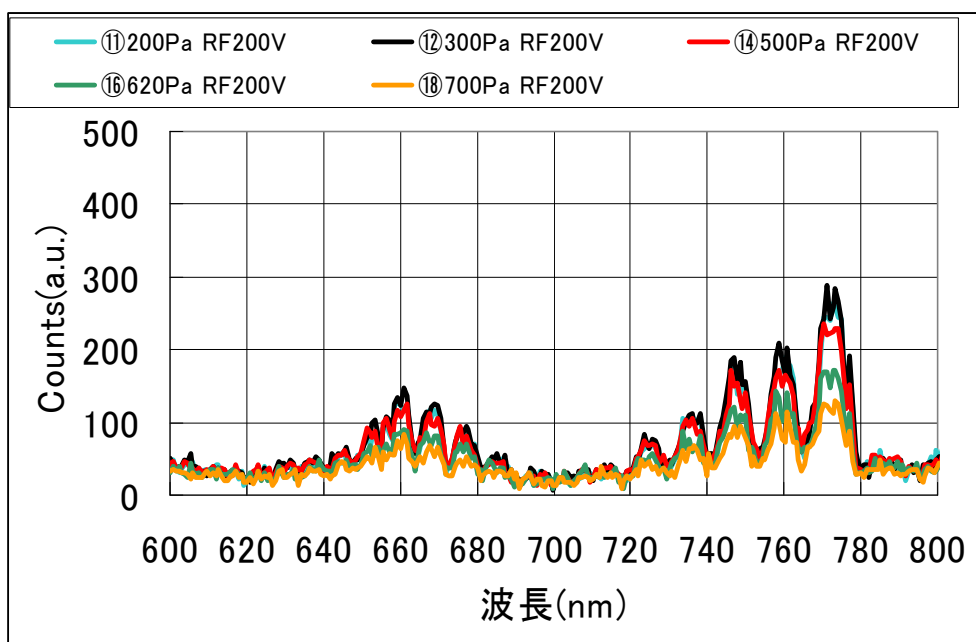


図 1-2-8 200Pa から 700Pa での窒素プラズマの分光測定結果
(波長 600nm～800nm, RF 電圧 200V)

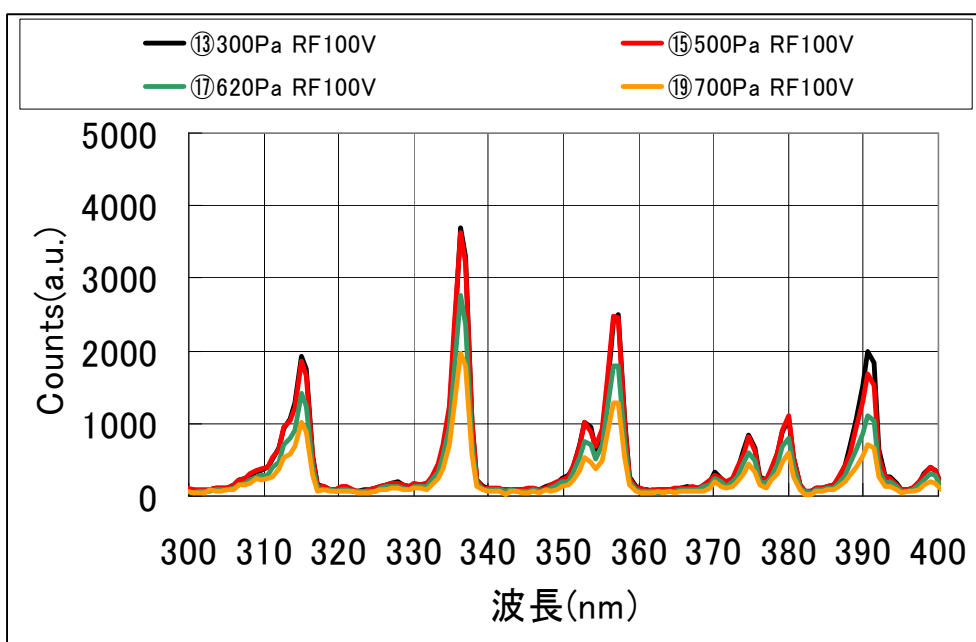


図 1-2-9 300Pa から 700Pa での窒素プラズマの分光測定結果
(波長 300nm～400nm, RF 電圧 100V)

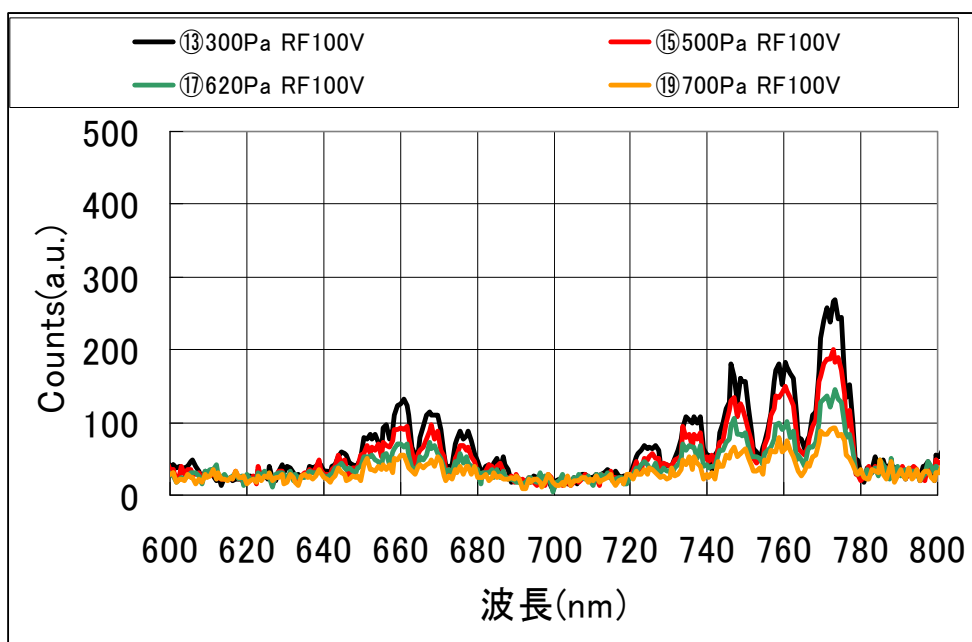


図 1-2-10 300Pa から 700Pa での窒素プラズマの分光測定結果
(波長 600nm～800nm, RF 電圧 100V)

図 1-2-7～図 1-2-10 の結果をまとめると次のようになる

RF 電圧	波長域	発光強度
200V	300～400nm	500Pa > 300Pa > 200Pa > 620Pa > 700Pa
200V	600～800nm	300Pa ≥ 200Pa > 500Pa > 620Pa > 700Pa
100V	300～400nm	300Pa ≥ 500Pa > 620Pa > 700Pa
100V	600～800nm	300Pa > 500Pa > 620Pa > 700Pa

いずれの場合においても発光強度が最大となる容器内圧力が存在しており、300Pa～500Pa の間にあると思われる。

以上をまとめると、発光強度の大きい窒素プラズマを発生させるためには、以下の手順で行えばよい。

1. 真空引きを行った後に窒素ガスを導入して容器内圧力を 100Pa 以下にする
2. RF 電圧および DC バイアスを印加しプラズマを発生させる
3. さらに窒素ガスを導入し、容器内圧力を 300Pa～500Pa にする

1-3 高密度プラズマによる標準窒化レシピの検討

1-3-1 はじめに

純アルミニウムあるいはアルミニウム合金の窒化に関する研究開発事例は、鉄鋼材料のそれに比較してきわめて少ない。これは、既存の陽極酸化（アノダイジング）による表面処理が普及していることに加え、アルミ素材そのものが窒化されにくいことに大きく依存している。

この窒化しにくさには、2つの原因がある。第1は、アルミ素材の表面状態である。通常アルミ素材表面は、その酸化物（γ-アルミナ）相に被覆されており、これを除かなければ、ガス窒化もプラズマ窒化も進行しない。この膜は脆弱なため、プラズマ窒化の場合には、プレスパターンによって除くことができるが、アルミ素材の新生面は活性なため、窒化相の核生成が、残留ガス成分（例えば酸素）との反応との競合になり、なかなか進行しない。加えて、窒化相の核生成が温度敏感であり、また圧力などのプロセスパラメータ依存性が高い。しかし、 $Al + N \rightarrow AlN$ 生成反応は正であり、アルミ素材内部に十分な窒素原子が供給され続ければ、核生成サイトからの窒化相の伝播は確保される。

第2の問題は、十分な窒素原子のアルミ素材内部への補給である。内部窒化が窒素の拡散挙動で律速となるため、AlN 中の窒素の拡散係数の低さは、鉄鋼材料中の窒化挙動とは大きく異なる点である。この拡散現象支配型の窒化挙動を制御する、あるいは変革しなければ、工業的な時間でのプラズマ窒化は不可能といわざるを得ない。

すでに、相澤ら¹⁻⁵⁾は、結晶粒界が窒素拡散パスの1つであることを見出し、結晶粒を微細化することで、窒化速度が高速化することを発見している。さらに後述するように、アルミ合金素材中の代表的な第2相である Al_2Cu 相とアルミマトリックスとの界面も同様に窒素拡散パスとなることも見出している。したがって、これまでの技術的な難題もクリアできる技術を構築できる可能性が出てきている。

最近の特許を調査しても、上述した技術的課題の大きさゆえに大きな技術的な前進はなく、事例は、トヨタの特許(2009)と相澤・桑原(2005)が主である。前者は、プラズマ窒化に加えて、窒素ビームを打ち込み、窒素原子の活性化をはかることで、アルミ素材の窒化の高速化、低温化をはかっている⁶⁾。後者は、既存のDCプラズマ技術に立脚して、 Al_2Cu 相を触媒的に利用するアルミ素材内の固相反応を利用した窒化メカニズムを利用して、アルミ素材の高速低温窒化を実現している⁷⁾。

本プロジェクトでは、前者のアプローチが有効であっても、コスト面、処理サイズ面、技術展開などにより産業展開が難しく、特殊なプロセスにならざるを得ないという欠点と窒素プラズマの活性化の有用性を考慮して、高密度窒素プラズマによる窒化を目指す。さらに後者のアプローチに関しては、設計開発するプラズマ窒化処理がDCプラズマ処理を包含することから、アルミ合金種を選択、すなわち Al_2Cu 相を多く含む合金種、同相を含む合金種、全く含まない合金種など、アルミ素材の選択性を調査することで、その窒化メカニズムを利用することとした。

本年度における実験研究では、改良したDCプラズマを用いて、プロセス温度の影響の調査を系統的に行うとともに、A1000系、A2000系、A6000系のアルミ合金材を用い、プラズマ窒化に及ぼす合金種の影響を調査した。この調査により、改良DCプラズマによっても500℃でプラズマ窒化できるプロセス条件を見出した。

1-3-2 プロセス温度の影響

プラズマ窒化における最も重要なパラメータは、プラズマによる加熱効果と独立に制御する、試料のプロセス温度である。ここでは、プラズマ窒化の標準プロセス条件として、これまでのDCプラズマをベースにした相澤らの研究成果に基づき、表1-3-1の条件設定を標準プラズマ窒化レシピとした。ここで、プラズマ温度は、400-550℃の範囲で一定にする。

表1-3-1：初期の選択したプラズマ窒化の標準レシピ

プロセス工程	プロセス条件
前処理	エタノール洗浄を基本
プレスパッター	N ₂ のみによるスパッター1時間 窒素圧：60 Pa
プラズマ窒化 温度 ガス比 全圧 時間	外部加熱ヒーターで制御 窒素1：水素3 160 Pa プログラム制御

1-3-3 高温でのプラズマ窒化

ここでは、アルミ合金の表面処理では限界温度と想定される、550℃でのプラズマ窒化実験（表1-3-1の標準レシピ使用）を行い、表面観察を行った。工業用純アルミ材として使用される、A1050材を用いた場合の、処女材（未窒化材）、2時間保持、4時間保持、8時間保持でプラズマ窒化処理したサンプルを比較する。4サンプルの表面状態を図2.1にまとめて示す。

1-3-4 550℃プラズマ窒化したA1050試料

2時間では、プラズマが集中する角部で窒化が開始しているが、全体としてはまだ金属色を有している。4時間、8時間経過するにつれて、窒化アルミ形成に対応する黒色層の面積が増大していることがわかる。これにより、不完全ではあるが、550℃では、工業用純アルミ材であっても窒化が進行することがわかった。

次にA6000系のサンプルとして典型的なA6061材を用いて、同様に550℃でのプロセス窒化実験を行った。他の条件は、上記と全く同一である。処女材、2・4・8時間後の各サンプルの表面状態を図1-3-1で比較する。A1050材と比較すると、時間経過に伴う黒色を帯びた面積が増加する速度が速く、プラズマ窒化速度が増加していることがわかる。特に8時間後のサンプルでは、全面が窒化層でおおわれており、A6061材は550℃という高温表面処理では、比較的容易にプラズマ窒化できることがわかる。



図 1-3-1 550℃プラズマ窒化したA6061 試料



図 1-3-2 550℃プラズマ窒化したA2017 試料

最後に、Cu 含有量が大きく、これまでの相澤らの研究では、窒化時の固相反応 ($Al+N \rightarrow AlN$) が急速に進行することが予想され、高強度化のため Cu 含有量の高い A2000 系のサンプルを高温プラズマ窒化の対象とする。

A2017 材を用いた 550℃でのプラズマ窒化サンプルを図 1-3-2 に示す。同図において、2 時間保持、4 時間保持において、ほぼ全面窒化が実現しており、上記した理由で、窒化層の形成が加速したことが推察される。しかし同時に、内部からガス噴射による突起物も形成されており、特に 4 時間保持のサンプルでは、窒化反応に寄与する窒素原子が固体内部で再結合し、気体として膨張したような痕跡が見えている。これは、相澤らの DC プラズマによる窒化でも経験がなく、また今回再実験しても 4 時間保持の場合に再現されたことから、高温プラズマ窒化における異常現象の可能性が高い。

一方、8 時間保持では、この異常現象は観察されず、表面から窒化層が形成されており、A6061 材と比較しても、より窒化が進行した表面性状となっている。

保持温度が 550℃という高温プラズマ窒化では、アルミ合金種による差異はあるが、長時間の保持により窒化進行すると思われる。ただし、Cu を含む合金種では高温保持故の異常現象も生じるなど、プロセス温度として 550℃は限界値に近いと考えられる。

1-3-5 低温でのプラズマ窒化

表面処理プロセスとしての省エネルギーを考えると、プロセス温度の低温化は大きな魅力である。すでに相澤らは Cu を含むアルミ合金系でその可能性を見出しており、その下限値である 400℃をプロセス温度として選択し、上記と同様に、3つの合金種についてプラズマ窒化実験を行った。用いたプラズマ窒化プロセスレシピは表 1 である。

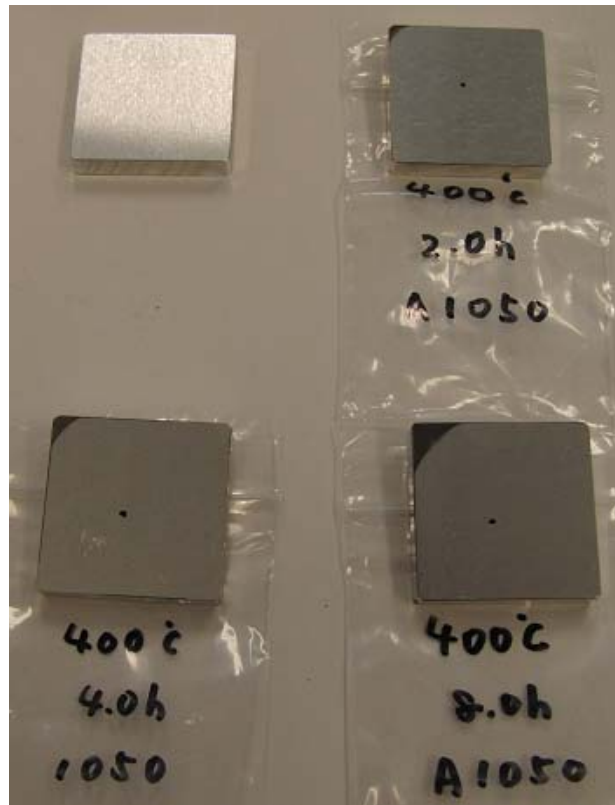


図 1-3-3 : 400°Cプラズマ窒化したA1050 試料

A1050材を用いた場合の、保持温度 400°Cにおけるプラズマ窒化後のサンプルを図 1-3-3 に示す。プラズマが集中するサンプル角部において窒化一部進行しているが、ほとんどが未反応部であり、工業用純アルミ材料では、改良型であるとは言え、DCプラズマのみでは、ほとんど窒化反応は進行しないことがわかる。

次に、A6061材を用いた場合の、保持温度 400°Cにおけるプラズマ窒化後のサンプルを図 1-3-4 に示す。8 時間後の表面は全般に黒色になりつつあることから、工業用純アルミよりは、低温でも窒化が進むことはわかった。しかし、全面窒化することはない。さらに、A2017材についても同様の評価を行った。図 1-3-4 と図 1-3-5 において、A6061材と比較すると、8 時間後のサンプル表面はほぼ全面に窒化層が確認された。各保持時間における窒化反応の進行も、A2017材がもっとも速いことがわかる。このことから、前述の Cu 濃度が高いアルミ合金のプラズマ窒化は低温でも進行し、低温プラズマ窒化を実現するには、 Al_2Cu 相を利用した窒化プロセスが有用であることが推察される。

改良型DCプラズマ装置によるプラズマ窒化では、プラズマ点火と独立して制御するプロセス温度の影響が大きい。既に述べたように、アルミ合金の窒化反応では、AlとNとが新生面を介して直接的に接触すれば固相反応は進む。



図1-3-4 400°Cプラズマ窒化したA6061 試料。

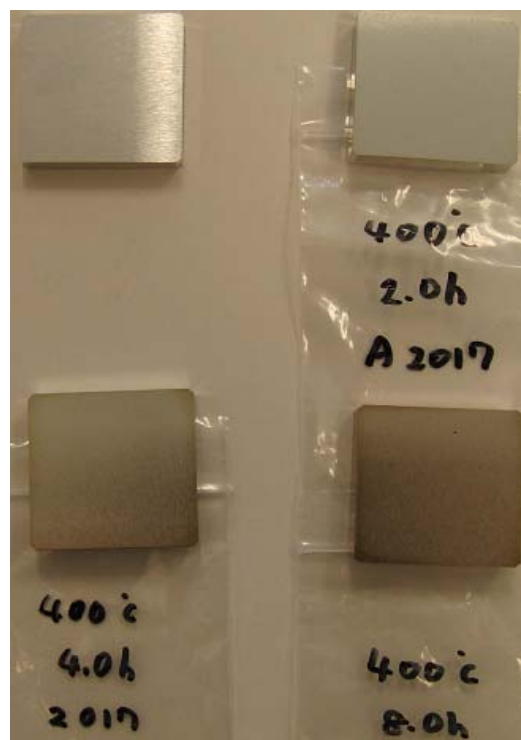


図1-3-5 400°Cプラズマ窒化したA2017 試料。

しかし、そのためには、

- 1) 反応場に十分な窒素原子が供給されること、
- 2) Al 新生面が保持されていること、

などが必要であり、アルミ合金のプラズマ窒化では、1)、2)とも自明ではなく、プロセス条件あるいは合金種の選択により、窒化プロセスの進行を維持する仕組みを考える必要がある。

プロセス温度を高温にすると、界面が活性化するため、本実験で見たように反応速度は大きくなる。しかし、合金内部での反応も同時に活性化されるので、安定な窒化、すなわち表面からの窒素原子供給による拡散支配型の反応になりにくくなる。さらに高温条件下では、表面荒れも大きくなり、窒化まま材での製品化は難しくなる。これは、窒素分子イオンやラディカルによる直接スパッタリング効果に加え、気相中で合成されるAlNの再蒸着による表面荒れも起因している。この点が、改良型といえどもDCプラズマプロセスの限界を示している。

一方低温化に関しては、上記の1)、2)を、 Al_2Cu という第2相活用によるプロセスで窒化する方法に加え、プラズマの高密度化、高エネルギー化で補完する方法が考えられ、プラズマ側の制御性が大きく作用するものと考えられる。

改良型DCプラズマ装置を用いて、プラズマ加熱とは独立にプロセス温度を制御し、そのプラズマ窒化特性に与える影響を調査した。その結果、400°Cにおける低温窒化には、プラズマ特性制御性を有するプラズマが必要で、改良型DCプラズマではほとんど窒化は進行しないこと、550°Cにおける高温窒化では安定した窒化反応進行を得るのが難しいことがわかった。すなわち、プラズマ窒化が工業的に安定して行えるプロセス温度(T)は、 $400^{\circ}C < T < 550^{\circ}C$ となり、より低温、より高温へ移行できるかは、プラズマ装置およびアルミ合金種に大きく依存することがわかった。

1-3-6 各種アルミ合金におけるプラズマ窒化

ここでは、上記のプロセス温度の影響調査結果を受け、プロセス温度を 500℃とした改良型DCプラズマによる窒化実験を、A 6 0 0 0系、A 2 0 0 0系の合金種を対象に系統的に行った。プラズマ特性の制御に関しては、表 1-3-2 と表 1-3-3 に示す、標準プラズマ窒化レシピとより高圧側にシフトさせた高密度プラズマ窒化レシピの2つで検討した。

表 1-3-2 合金種の影響探索用のプラズマ窒化標準レシピ

プロセス工程	プロセス条件
前処理	エタノール洗浄を基本
プレスパッター	N ₂ のみによるスパッター1 時間 窒素圧：60 Pa
プラズマ窒化 温度 ガス比 全圧 時間	外部加熱ヒーターで 500℃一定 窒素 1：水素 3 160 Pa プログラム制御で 4 時間一定

表 1-3-3 高密度化を目標とした高圧プラズマ窒化レシピ

プロセス工程	プロセス条件
前処理	エタノール洗浄を基本
プレスパッター	N ₂ のみによるスパッター1 時間 窒素圧：160 Pa
プラズマ窒化 温度 ガス比 全圧 時間	外部加熱ヒーターで 500℃一定 窒素 1：水素 3 540 Pa プログラム制御で 4 時間

1-3-7 A 6 0 6 1材のプラズマ窒化

表 1-1-2 に示した標準レシピを用いて、A 6 0 6 1材のプラズマ窒化実験を行った。図 1-3-7で、窒化前のサンプルと 4 時間後のサンプルとの比較をする。サンプル中心部分がまだ黒色がすくないが、ほぼ全面黒色の窒化相が形成されていることがわかる。実際、窒化後サンプルの上下面の電気抵抗を測定すると完全には絶縁状態になっていないことから、表面全体が絶縁性の AlN 相にはなっていないことが推察される。しかし、高温ならびに低温でのプラズマ窒化プロセスと比較しても、安定した窒化層が形成されており、実用化に向け、第 1 歩を踏み出せる条件が見いだせた。



図 1-3-7 A6061 材のプラズマ窒化：左が窒化前、右が窒化後

1-3-8 A2017材のプラズマ窒化

ここでは、Cu を含む高強度アルミ合金としてまず、A2017材を対象にし、先のA6061材とのプラズマ窒化条件で実験を行った。図1-3-8に結果を示す。



図1-3-8 A2017材のプラズマ窒化：左が窒化前、右が窒化後。

A6061材と異なり、4時間のプラズマ窒化により表面はAlN固有の黒色に変化しており、全面窒化されたことがわかる。実際、上下面の電気抵抗を測定すると、絶縁性が確認できている。これにより、A2000系に関しては、改良型DCプラズマにより窒化することを実証できた。

Cu を含まない、言い換えれば Al_2Cu 相を有しないアルミ合金では、A1000系合金のように、高温8時間の窒化条件でも、窒化層の生成はほとんど見られない。A6061系合金のように若干でもCuを含む合金では、500℃において、窒化層の核生成から初期成長までは、8時間の窒化時間で達成できる。このことは、高密度プラズマ条件で、かなりの広い合金種に対して、プラズマ窒化が可能となることを示唆している。ただし、Cuを3.5%以上含むA2017系合金では、AlN相の核形成から成長まで、比較的厚い窒化層として得ることができており、 Al_2Cu 相はただ単に核生成を促進するだけではなく、窒素原子の拡散パスにも成りえるという材料科学的知見が、実用上も重要であることを示している。

1-3-9 おわりに

アルミ合金のプラズマ窒化に関しては、特許事例も少なく、また学術的にも研究例が乏しい。その理由の1つが、通常のプラズマ条件では、生成されるAlN層の厚さも薄く、またプロセス時間は長くなるという実用上の制限による。またプロセス条件によって生成反応も変化し、均一な窒化層を得ることが難しいことも障害となってきた。その上、アルミ合金種によっては、さらにプラズマ窒化が困難になるなど、研究開発を総合的に進める足枷になってきた。

補正予算による本研究では、アルミ合金種を広く選択し、A1000、A6000、A2000系を対象に比較実験を行うとともに、プロセス温度をパラメータとしたプラズマ窒化実験を系統的に行った。特にプラズマ窒化が適切に実行できるプロセス温度として、500℃を選定し、それを一定した条件で、プラズマ窒化レシピを探索した。

A6061材ならびにA2017材において、全面がAlN相形成を示す黒色表面を得ることに成功し、特にA2017材では電氣的にも絶縁相となる窒化層形成に成功した。これにより、高強度アルミ合金へのプラズマ窒化の実用化の可能性を実証できた。高強度化をはかっている合金をプラズマ窒化により、さらに表面硬度を増強できる方法を見出したことで、

今後自動車部品などでしばしば課題となる、高強度アルミ合金部品の耐摩耗性向上に、開発した高密度プラズマ窒化プロセスが展開できる。

またA6000 系のアルミ合金に関しても、プラズマ窒化できることから、より広い視点からアルミ合金のプラズマ窒化を考察する方法論を提示できたと考えている。

[参考文献]

- 1) P. Visuttipitukul, T. Aizawa, H. Kuwahara: Mater. Trans. 44 (7) (2003) 1412-1418.
- 2) P. Visuttipitukul, T. Aizawa, H. Kuwahara: Mater. Trans. 44 (12) (2003) 2695-2700.
- 3) P. Visuttipitukul, T. Aizawa, H. Kuwahara: Trans. Mater. Heat Treat., 25 (5) (2004) 334-337.
- 4) P. Visuttipitukul, T. Aizawa: Wear. 259 (2005) 482-489.
- 5) P. Visuttipitukul, T. Aizawa: Surface Engineering, 22 (3) (2006) 187-195.
- 6) 川崎重工、トヨタ学園、トヨタ自動車：特開 2004 - 190055 (2004)。
- 7) T. Aizawa: US Patent Application No. 10/543141.

2 高密度プラズマ窒化技術に係る課題への対応

2-1 高密度プラズマ窒化能の検証

2-1-1 はじめに

高密度プラズマ生成範囲で、標準窒化レシピを変更し、改良型DCプラズマも用いて、特にAl-Cu アルミ合金を中心に窒化実験を行った。これによりアルミ合金では高強度材で知られているジュラルミン系において、プラズマ窒化の可能性を発見した。

特にアルミ合金試料の窒化プロセス前の表面性状に留意し、アルミ合金の鏡面加工サンプルを用いて、プラズマ窒化実験を行った。表面粗度を制御することで、プラズマ窒化挙動が大きく変化することを見出した。

2-1-2 A2000系の高密度プラズマ窒化

ジュラルミンに代表される。A2000系におけるプラズマ窒化特性を調査するために、表 2-1-1 に示すような組成の合金を選択し、【1-3】で示した標準高密度プラズマ窒化レシピを改良し、表 2-1-2 のレシピで改良型DCプラズマ装置による窒化実験を行った。

表 2-1-1 A2000系の3種類の合金種の代表的な元素組成

アルミ合金種番号	Al への添加元素組成 (wt%)
A2017	Si (0.2-0.8) Cu(3.5-4.5) Mg(0.40-0.8)
A2021	Si (0.05-1.2) Cu(3.9-4.5) Mg(0.40-0.8)
A2024	Si (<0.50) Cu(3.8-4.9) Mg(1.2-1.8)

表 2-1-2 A2000系のプラズマ窒化特性評価用のレシピ

プロセス工程	プロセス条件
前処理	エタノール洗浄を基本
プレスパッター	N ₂ のみによるスパッター1時間 窒素圧：160 Pa
プラズマ窒化 温度 ガス比 全圧 時間	外部加熱ヒーターで500℃一定 窒素1：水素3+H ₂ 10%添加 540 Pa プログラム制御で4時間

図 2-1-1 に示すように、A2021の場合、4時間後のプラズマ窒化サンプルを示す。サンプルホルダー内（500Φ）に3試料を分布させて設置し、窒化を施したが、場所による差異はほとんどなく、全面窒化に成功した。ただし、固相反応による過剰な窒素原子導入・固体内再結合によると思われる突出が観察され、サンプル組成におけるCuリッチによる反応促進効果が見受けられる。



図2-1-1 A2021材のプラズマ窒化結果。場所による差異はないが、過剰な表面反応による突起が観察される。

さらにA2024材に関しても同様の条件でプラズマ窒化実験を行った。図2-1-2に示すように、A2021材と同様に、窒化用のホルダー位置による窒化状態の差異は見受けられる。ただし、A2021材に見られた過剰反応によると突起が観察されず、比較的平滑な表面を維持していることがわかる。



図2-1-2 A2024材のプラズマ窒化結果。

Cuを添加元素に含み、高強度化を目標に設計されたA2000系のアルミ合金において、500℃でのプラズマ窒化により、ほぼ全面を被覆する窒化層を得ることができた。Cu量、すなわちアルミ合金内に析出相として存在する Al_2Cu 相の体積率によって、プラズマ窒化に伴う固相反応の状態は大きく影響されることになる。特に過剰な窒化反応は、窒素原子・ラディカル供給サイドのプラズマシースの状態に依存しており、改良型と言えどもDCプラズマでは、反応制御が難しいことを示唆している。

次にA2000系合金を重点的に調査し、Cu濃度の影響を調査した。濃度に関係なくプラズマ窒化できるレシピを開発した。しかし、Cu濃度によっては過剰な窒化反応が生じることがあり、窒素原子あるいはラディカル供給サイドのプラズマ・シース制御がない、改良型DCプラズマでは限界がある。高密度プラズマを有用に展開するには、Cu濃度を变化させたアルミ合金に対してもプラズマ状態を制御していくプロセス技術が必要となる。

2-1-3 表面性状の影響

プラズマ窒化が、シースからの窒素原子、ラディカルが表面入射し、アルミ合金内のアルミ原子と反応、AlN核生成し、各核サイトが成長、層形成することで進行することを考えると、サンプルの表面状態（表面性状、表面酸化相など）によって、プラズマ窒化特性は影響を受けると考えられる。特に、エネルギーをもった窒素原子あるいはラディカルが表面入射する場合、反応生成が固体近傍の気相中で進行することも考えられ、表面性状の影響が想定される。

ここでは、標準レシピとして表3.3を用い、ダイヤモンド精密研削により#2000級の鏡面を作成し、その影響を調査した。特に平面鏡面と球面鏡面も比較し、アルミ合金部品への適用に際しての実用化する上での課題を検討した。

2-1-4 平面鏡面加工の影響

ここでは、A2017サンプルを用いて、全く同じプラズマ窒化レシピを用い、同じバッチ実験による窒化挙動を、標準表面粗さ材と平面鏡面加工材とで比較する。



図2-1-3 標準表面粗さをもつA2017材の8時間プラズマ窒化後の表面状態

異なる点は、アルミ合金の表面性状のみである。まず、図2-1-3に標準表面粗さをもつA2017材の8時間プラズマ窒化した後の表面状態を示す。ほぼ全面黒色になっており、これまでの結果による予測どおりの窒化材を得ることができる。次に、表面を鏡面加工したA2017材の8時間後の表面状態を図2-1-4に示す。



図2-1-4 表面鏡面研削したA2017材のプラズマ窒化8時間後の表面

表面には、 N_2^+ など比較的重い核種のスパッター痕が見られる同時に、内部反応による突起物などが見られ、過剰な窒化反応が進行したと考えられる。すなわち、アルミ合金材の表面を鏡面化し、アルミニウムマトリックスの新生面がエネルギーをもった窒素原子と結合しやすくなると、同一のプロセス条件でも、未研削材と比較して、窒化反応が異常に進行することがわかる。後段で議論するように、この異常な反応は、Cu濃度が高いA2000材のみで研著であり、A6000材では表面鏡面加工の影響は異なる。

2-1-5 球面鏡面加工の影響

当該プラズマ窒化を各種アルミニウム部材に応用する場合には、曲面あるいは自由曲面における窒化挙動も問題となる。ここでは、A2017材を用い、4.2 とほぼ同様な部分球面の鏡面加工を行い、形状変化と表面鏡面加工が及ぼすプラズマ窒化への影響を評価した。なお、曲面の鏡面加工法は平面鏡面加工と同一の工具、加工機は使用するが、曲面では、必ず現加工面から次の加工面へ工具を移動する際に、工具の逃げ工程が入る。また表面粗度にも一定のパターンが生じる。



図2-1-5 球面鏡面加工したA2017材と8時間プラズマ窒化の表面比較

図2-1-5に示すように、平面鏡面加工材と異なり、表面のスパッター痕は全く観察されず、曲面も窒化される。ただし、これまでのプラズマ窒化と異なり、透明な膜となっており、また曲面底部は干渉により青赤の色彩が見られる。これは透明な窒化層と深部との間の光干渉と考えられる。いずれにしても、平面鏡面加工と異なり、表面性状がパターン化した研削痕が残存する球面鏡面加工では、窒化反応速度も緩和し、安定した窒化を行うことができる。

A2017材の場合には、表面性状の影響が極端にプラズマ窒化挙動に影響するため、加工形状の差異と表面性状の差異とが混同し、両者を分離して検討することが難しい。ここでは、A6061材を用い、まず平面鏡面加工の影響を検討する。その上で、平面鏡面加工面と球面鏡面加工面とにおけるプラズマ窒化挙動の差異を議論する。

最初に表2-1-2に示したレシピで、標準粗さをもつA6061サンプルのプラズマ窒化8時間後の表面状態を、図6に示す。ほぼ一様に黒色となっており、全面窒化された表面となっている。この点に関しては、A2017材の方が、窒化層厚さが大きいことにより黒色度が増していること以外に、両合金種による差異は認められない。次に平面鏡面加工したA

6061材について、前述と同様に、図2-1-3に示す未加工材と同一のバッチで同一のレシピでプラズマ窒化を8時間行った後の表面状態を図7に示す。左の試料は左半分を鏡面仕上げにし、右半分を未研削にしている。そこでは研削面にスパッター痕が多く見られる以外に、全面研削した右の試料と窒化程度に差異はない。



図2-1-6 A6061の未研削材のプラズマ窒化8時間後の表面状態

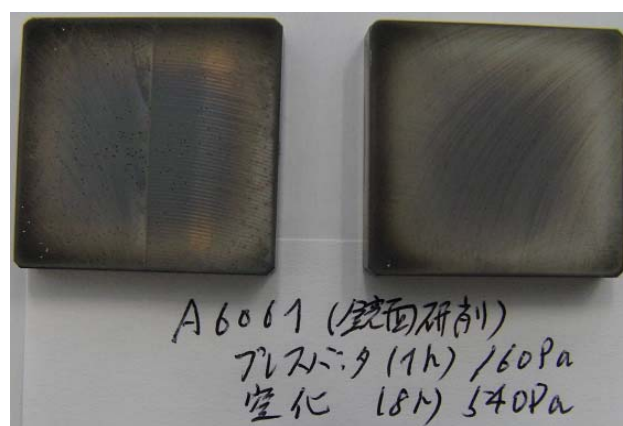


図2-1-7 A6061平面鏡面研削材のプラズマ窒化8時間後の表面状態

未研削材と研削材と最大の差異は、形成されている窒化層の色である。前者は、黒色、後者は透明感のある層になっている。これまでのプラズマ窒化に関する相澤らの結果から、前者で形成されているAlNは窒素リッチ層 (Al: 45 %, N: 55%) であり、後者は化学量論比に近い組成になっていると推察される。青赤色に見えるのは、後者で形成された膜が薄く、光の干渉が生じていることによる。

次に、平面鏡面研削材と球面鏡面研削材との比較を、A6061材で行ってみよう。図8に、A6061材に球面鏡面研削した出発材とプラズマ窒化8時間後の試料の表面状態を比

較する。球面鏡面研削した凹部と平面部は同じ加工によるが、前述したように、曲面ゆえに加工パスのパターンが、前者には残存する。平面部は、まま材と同様に黒色のAlN層が形成されているが、後者はほぼ平面鏡面加工部と同様の透明感のあるAlN層となっている。



図 2-1-8 球面鏡面加工した A 6 0 6 1 材のプラズマ窒化による変化

以上より、平面鏡面加工面と球面加工面とでは、ほぼ同じ影響をプラズマ窒化現象に与えている。すなわち、表面での反応が活性化され、化学量論比に近いAlN相が形成される。ただし、両加工法に起因する表面粗度パターンの相違により、球面鏡面部位は、一様に透明なAlN相が形成され、光学顕微鏡で観察されていた加工パス痕は観察されない。

このことは、実際のアルミ合金部品のプラズマ窒化では重要な知見であり、今後、プラズマから供給する窒素源の高密度化と合わせ、加工面の影響も加味した窒化レシピを考える必要がある。

最後に窒化後の組織観察結果を示す。図 2-1-8 において、黒色部に相当する部位でのSEM像を示す。低倍率の図 2-1-9 a) から明確なように、窒化の表面は、窒化前のアルミ合金粒界を残しており、AlN が気相中で合成され、それが表面に堆積した層ではないことがわかる。一方、高倍率の図 2-1-9 b) においては、研削痕とともに、生成したAlN相が明確に観察される。これより、窒化段階としては、核生成捨ステップから、各結晶粒ごとに生成したAlN核が合体とし、層として成長していることがわかる。このことから、プラズマ側からの十分な窒素源の供給と窒素原子の高速な拡散機構を保持することができれば、窒化速度をさらに上げたプラズマ窒化プロセスとすることも、十分可能である。

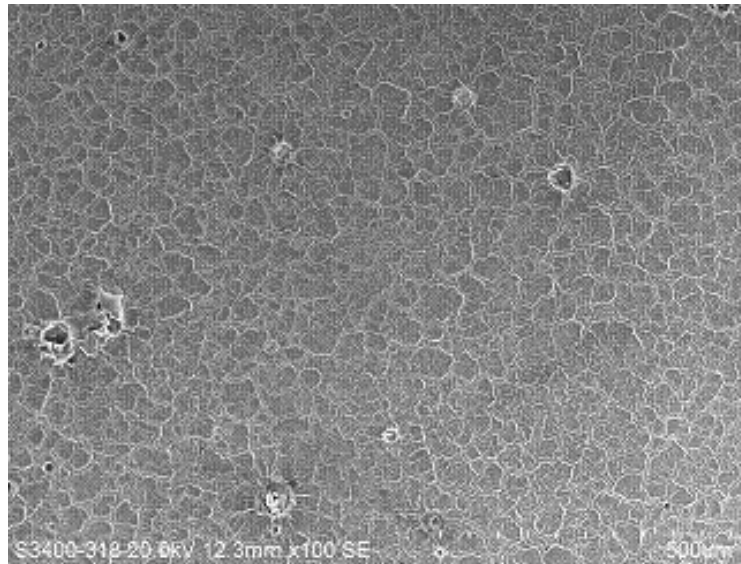


図2-1-9 a) 低倍率でのSEM像（平面研削したA6061 材のプラズマ窒化8時間後）



図2-1-9 b) 高倍率でのSEM像（平面研削したA6061 材のプラズマ窒化8時間後）

アルミ合金のプラズマ窒化現象では、これまで表面の酸化相の除去によるAlN核の効率的な生成機構と形成したAlN層の高速成長機構に留意点をおいて、研究開発がなされてきた。確かにこの2点は重要ではあるが、表面性状を制御することによっても、生成されるAlN相の構成物質組成比、AlN核生成速度、AlN核合体挙動が大きく変化することがわかった。後者は、プラズマ窒化を複雑形状の3次元部品に応用する場合にきわめて重要な因子となる。

2-1-6 おわりに

ジュラルミン、超ジュラルミンを含むA2000系の合金種に関しては、高密度プラズマ窒化が有効に作用し、表面処理材として利用できる可能性を実証した。ただし、Cu量が異なることに応じた窒化反応を適切に行うには、プラズマ姿勢制御性など、窒素源を与えるプラズマ側のコントロール技術を向上させる必要がある。

アルミ合金の表面性状の影響に関する調査から、表面性状の制御により生成するAlN相の組成比も変化することを見出した。ただし、その影響は、プラズマ窒化の初期→中期段階におけるAlN核生成段階および合体段階での検証であり、拡散支配型で進行するAlN相の内部窒化機構にも影響を与えるのかなどは、今後の研究課題である。また表面XPS測定などの定量的な窒化層の解析なども今後さらに進める必要がある。

最後に、電気自動車の足回り部品などの強度部品化、パワー・エレクトロニクスあるいはCPUの複雑形状のヒートシンク部品などを見据えた研究開発の道程を考えると、本プロジェクト成果はその基礎となり、高強度特性を求められる部位への選択的プラズマ窒化、複雑形状加工したアルミヒートシンクの部分あるいは表面のAlN化など、新しい技術の芽を育てることができると考えている。

最終章 全体総括

本事業は、RF（高周波）印加と DC 印加を融合、あるいは分離できる自励発振方式による新しいプラズマ装置を構築し、基本的機能、性能は確認できた。

本装置の要となる不要輻射量は、目標としていた 10KHz～300MHz において、

3m の距離で、70dB μ V/m 以下を達成できた。

3m測定法は、100m測定が困難なため至近距離での測定で換算される値である。換算にあたり、2MHz の 1 波長は 150m なので、技術的には近傍解の適用としたが、遠方解を適用すると 60 dB μ V/m となり、より一層の低減が必要である。

また、高密度プラズマ制御の高速性としての、インピーダンス整合時間は、初期動作、追従時にも目標としていた 0.1sec 応答をはるかに下廻る制御を達成した。また 100～300Pa の高分子密度（高密度）でのプラズマにおいても、安定に維持されているので、今後高密度プラズマによる処理の実験に基づき、共振器設計、発振器出力などの最適化の研究課題は残る。

アルミ合金のプラズマ窒化に関して、アルミ合金種を広く選択し、A1000、A6000、A2000 系を対象に比較実験を行うとともに、プロセス温度をパラメータとしたプラズマ窒化実験を系統的に行い、プラズマ窒化が適切に実行できるプロセス温度として、500℃を選定し、それを一定した条件で、プラズマ窒化レシピを決定した。

A6061 材ならびに A2017 材において、全面が AlN 相形成を示す黒色表面を得ることに成功し、特に A2017 材では電気的にも絶縁相となる窒化層形成に成功した。これにより、高強度アルミ合金へのプラズマ窒化の実用化の可能性を実証できた。高強度化をはかっている合金をプラズマ窒化により、さらに表面硬度を増強できる方法を見出したことで、今後自動車部品などでしばしば課題となる、高強度アルミ合金部品の耐摩耗性向上に、開発した高密度プラズマ窒化プロセスが展開できる。

ジュラルミン、超ジュラルミンを含む A2000 系の合金種に関しては、高密度プラズマ窒化が有効に作用し、表面処理材として利用できる可能性を実証した。

アルミ合金の表面性状の影響に関する調査から、表面性状の制御により生成する AlN 相の組成比も変化することを見出した。ただし、その影響は、プラズマ窒化の初期→中期段階における AlN 核生成段階および合体段階での検証であり、拡散支配型で進行する AlN 相の内部窒化機構にも影響を与えるのかなどは、今後の研究課題である。また表面 XPS 測定などの定量的な窒化層の解析なども今後さらに進める必要がある。

最後に、電気自動車の足回り部品などの強度部品化、パワー・エレクトロニクスあるいは CPU の複雑形状のヒートシンク部品などを見据えた研究開発の道程を考えると、本プロジェクト成果はその基礎となり、高強度特性を求められる部位への選択的プラズマ窒化、複雑形状加工したアルミヒートシンクの部分あるいは表面の AlN 化など、新しい技術の芽を育てることができると考えている。

本事業は、当初 3 カ年の計画を立て、できる限り集約を試みた。期間は限られていたが、主要な部分の成果は挙げられたと考えている。

リサイクル適性 (A)

この印刷物は、印刷用の紙へ
リサイクルできます。