

ノート

プラズマ浸炭処理時の排気分析による工程モニタリング

朝比奈 秀一*・金山 信幸**

1. 目的

プラズマ表面処理では、材料の処理進行に対して、雰囲気中の反応活性種(イオン, ラジカル)濃度が影響を及ぼす。プラズマ中の活性種の測定はプラズマ診断と呼ばれ、代表的な診断法として探針法, 分光法, 質量分析法などが挙げられる¹⁾。このうち, 質量分析法はプラズマ状態の気体をサンプリングした後, 質量数別の信号強度分布である質量スペクトルを計測し, 存在する反応活性種の種類と量を推定する方法である。この手法は, 比較的簡単に行える利点を持つが, プラズマ雰囲気の直接測定には, 特別な仕様のプラズマ処理装置と質量分析計が必要となる。

プラズマ雰囲気下で鉄鋼材料表面に炭素を侵入拡散させるプラズマ浸炭処理法においても, 炉内の反応活性種の状態把握はプロセス管理に有効と考えられるが, 実作業を目的としたプラズマ浸炭処理装置に対するプラズマ診断は難しい。このような場合, プラズマ浸炭処理後の排気に対して質量分析を行い, 排気の改質状況をプラズマ処理の指標とする手法が有効となる。

今回, プラズマ浸炭処理による処理ガスの改質に着目し, 排気中のガス分析による浸炭処理工程のモニタリングを試みたので, その結果について報告する²⁾。

2. 方法

プラズマ浸炭排気の質量分析を行うため, 試作した装置の概念図を図1に示す。プラズマ浸炭炉排気管にサンプリングガス導出管(直径1/4インチ)を設置し, ドライポンプ(BUSCH製 Type F0)を用いてプラズマ浸炭炉排気のサンプリングを行った。サンプリングされたガスを, 質量分析計サンプリング用細管(直径0.5mm, 長さ約6m)により質量分析計(日本電子(株)製 JMS-GCmate II)に導き, サンプリングガスに含まれる化学種の質量数に対する信号強度を得た。

また, プラズマ浸炭処理は以下の方法で行った。プラズマ浸炭処理装置(中日本炉工業(株)製多室型プラズマ熱処理装置 in-situ 制御室)にSCM420鋼(直径30mm×高

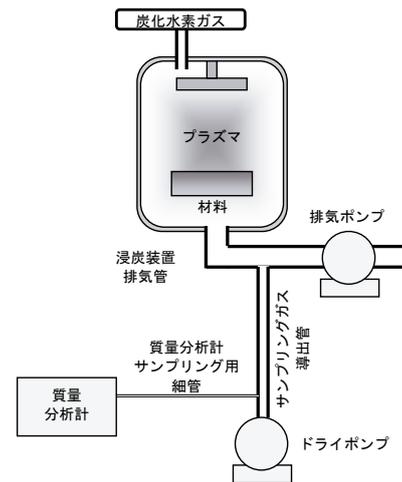


図1 浸炭装置付設質量分析計概念図

さ10mm)を設置し, 真空中で900℃に昇温した。昇温後, H₂流量0.3L/min, Ar流量0.3L/min, 炉内圧160Paの雰囲気において, 印加電圧400V(直流連続), 電流値0.2~0.3A, 処理時間30分でプラズマスパッタリングを行い, 材料表面の清浄化を行った。プラズマスパッタリング処理を施した後, 引き続きCH₄流量0.5L/min, 炉内圧300Paの雰囲気において, 印加電圧400~630V(直流連続), 電流値0.1~0.2A, 処理時間30分でプラズマ浸炭処理を行った。被処理材であるSCM420鋼に対して浸炭処理前後で重量測定を行い, 重量差を浸炭処理量とした。

質量分析計による測定は以下の方法で行った。ドライポンプをしばらく作動させた後, 浸炭処理開始10分前のプラズマスパッタリング工程中にサンプリングガス導出管入り側のバルブを開放し, 浸炭処理排気のサンプリングを開始した。質量分析は浸炭終了時までに行い, 質量数6~200の化学種に対して, 1分間に86回の頻度で強度信号を取得して積算した。

3. 結果及び考察

Ar-H₂プラズマスパッタリング時及びCH₄プラズマ浸炭処理時にサンプリングされた排気の質量スペクトルを図2(a), (b)に各々示す。図2(a), (b)共に質量数18, 28, 32においてピークが観測された。これらはそれぞれH₂O,

*プラズマ熱処理技術開発プロジェクトチーム(現:環境技術グループ), **プラズマ熱処理技術開発プロジェクトチーム

N_2 , O_2 に相当すると考えられ、炉体から質量分析計までの配管に侵入したものが、質量分析計で検出されたものと考えられる。

図 2 (a) のプラズマスパッタリング工程では、質量数 40 に大きなピークが観測された。これは Ar と考えられる。また、図 2 (b) のプラズマ浸炭処理工程では、質量数 16

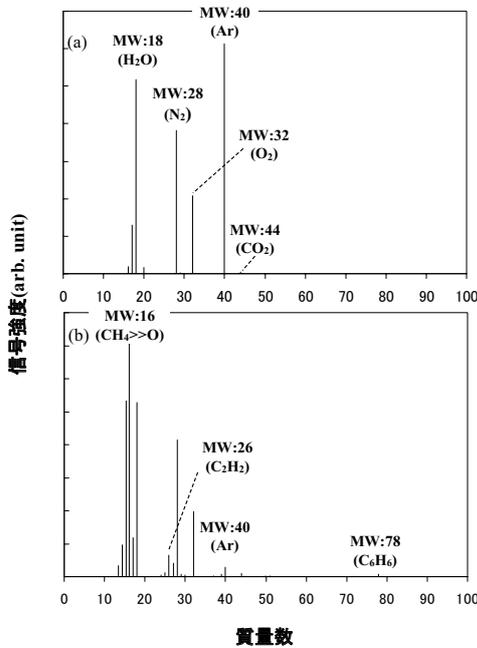


図 2 (a)アルゴン-水素スパッタリング工程でサンプリングされた排気の代表的な質量スペクトル (b)プラズマ浸炭工程でサンプリングされた排気の代表的な質量スペクトル

の位置に大きなピークが現れた。質量数 16 は O 及び CH_4 に相当するが、 CH_4 導入前の図 2 (a) のピークと比べて極めて大きなピークとなっており、大部分が CH_4 からの信号と考えられる。

プラズマ浸炭処理時には、質量数 26 及び 78 に新たなピークが現れた。これらは $Ar-H_2$ をプロセスガスとするプラズマスパッタリング工程では観測されなかったピークであり、各々 C_2H_2 , C_6H_6 と考えられる。

$Ar-H_2$ プラズマスパッタリング終了 10 分前から、30 分間の CH_4 プラズマ浸炭処理全工程における Ar, CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6 の信号強度変化を図 3 (a), (b) に示す。スパッタリング工程と比べてプラズマ浸炭工程では炉内圧が高いため、プラズマ浸炭開始とともにサンプリングされていた Ar が質量分析計側に押し出された。その結果、Ar の信号は一旦大きくなった後に減衰する挙動を示した。

一方、プラズマ浸炭処理時のプロセスガスである CH_4 の信号はプラズマ浸炭開始 5 分後頃から大きくなり、 C_2H_2 の信号も、わずかな遅れが見られるものの、 CH_4 とほぼ同時に大きくなった。一方、 C_6H_6 の信号は CH_4 , C_2H_2 より

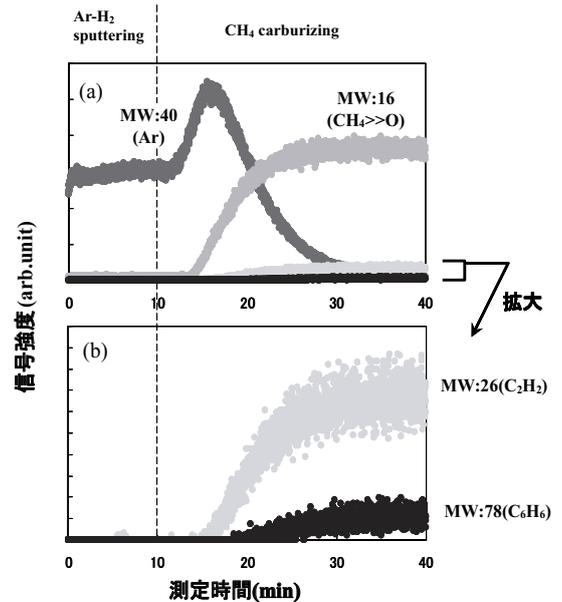


図 3 (a)アルゴン-水素スパッタリング工程終盤からプラズマ浸炭処理工程にかけての、排気質量分析の経時変化 (b)低信号強度部分の拡大図

も遅れて増加した。プラズマ浸炭においては、プロセスガスである CH_4 の一部が活性化し、イオンやラジカルになっていると考えられる。これらの活性種が被処理材表面に到達することで浸炭が進行するが、活性種の中には、プロセスガス中の他の CH_4 と会合し反応を起こすものも存在する。この反応では 2 炭素化合物が生成するが、水素の脱離が起こり、最終的に C_2H_2 が生成する³⁾。生成した C_2H_2 は一部環化重合を起こし C_6H_6 となる⁴⁾。環化重合は C_2H_2 の 3 分子会合であり、確率的には低いと考えられるが、生成する C_6H_6 が安定な芳香族であることから、 C_2H_2 が炉内に相当量生成した後、環化重合反応が遅れて進行したと考えられる。

プラズマ浸炭処理時の印加電圧が、排気の質量分析で得られた CH_4 の信号強度に対する C_2H_2 の信号強度の比率(以降「信号強度比」と略記)に及ぼす影響を調査した。結果を図 4 に示す。印加電圧が 400V 近傍を除き、信号強度比は印加電圧に対して直線的に増加した。印加電圧の増加によりプラズマ生成が活性化され、それに伴いプロセスガスの改質がより進行したと考えられる。

SCM420 鋼に対する浸炭処理量を信号強度比に対してプロットした結果を図 5 に示す。信号強度比が 0 ~ 0.025 の領域で浸炭処理量は急激に増加し、それ以上の領域では、浸炭処理量が信号強度比に対して微増の傾向を示した。図 4 に示したように、印加電圧に対して信号強度比は直線的に増加しており、浸炭雰囲気中の活性種濃度も単調増加していると推察されるが、浸炭処理量は比較的低い信号強度比の領域で飽和した。今回の実験では被処理材が試験片 1 個のみであり、浸炭処理中に発生する活性種量に対して材料面積が小さいため、信号強度比が低い領域において浸炭処

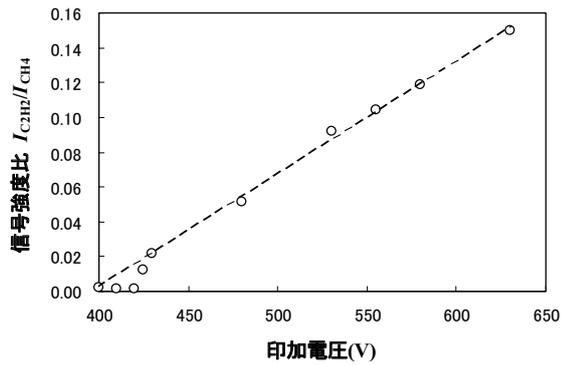


図4 印加電圧が信号強度比に及ぼす影響
(点線は印加電圧 430V 以上の信号強度比を直線で回帰分析したもの)

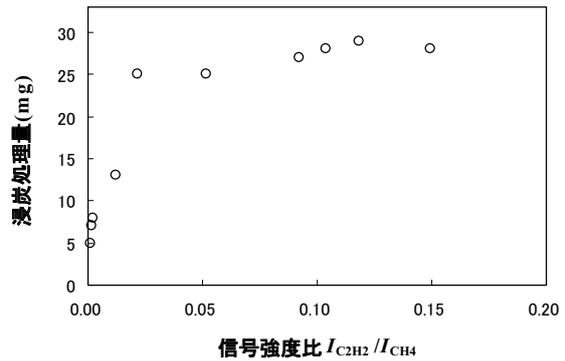


図5 信号強度比に対する SCM420 試験片の浸炭処理量の変化

理量の飽和が現れたと考えられる。

以上の結果より、プラズマ浸炭処理排気の信号強度比は、プラズマ浸炭処理中の活性種量を反映し、プラズマ浸炭処理の工程モニタリングの指標として応用が期待できると考えられる。

文 献

1) 例えば、長田義仁、入山裕、高瀬三男、山田勝幸、鏡好晴。“2.6 プラズマ診断”。低温プラズマ材料科学。第1版、産業図書、1994、p23-27。

2) 島根県。プラズマ浸炭処理の制御方法及び装置。特開 2007-126740。2007-05-24。

3) Asahina, Shuichi; Sakamoto, Akemi; Kitahara, Kuninori; Kanayama, Nobuyuki. Properties of amorphous SiC thin layer fabricated by plasma enhanced CVD with liquid alkylsilane source. Proceedings of the 12th International Federation of Heat Treatment and Surface Engineering Congress. 2000, vol.2, p.17-21.

4) 化学辞典。大木道則、大沢利明、田中元治、千原秀昭、第1版、東京化学同人、1994、p.23。