

## 小特集

大気圧グロー放電の発生と応用

# 3. 大気圧グローの応用

## 3.3 表面改質装置“Aiplasma”の実用化事例

澤田 康志

(松下電工株式会社 制御機器分社)

Applications of Atmospheric-Pressure Glow Plasma  
Practical Uses of the Atmospheric-Pressure Plasma Processing Unit “Aiplasma”

SAWADA Yasushi

Automation Controls Company, Matsushita Electric Works, Co., Kadoma 571-8686, Japan

(Received 25 August 2003)

### Abstract

We have developed and marketed a unique plasma processing unit named *Aiplasma* which operates under atmospheric pressure, allowing the configuration of continuous processing lines suitable for mass production. In this unit, high density plasma is generated inside a vessel and active plasma species are emitted outside the vessel to make downstream plasma treatment. It has various potentials for modifying material surface such as increasing wettability, removing of organic contaminants to enhance bondability, and improving the adhesion strength of organic materials. *Aiplasma* has been used in many actual processes such as the production of LCD modules, electric components, and printed circuit boards. This report describes the process technology and its practical applications.

### Keywords:

atmospheric-pressure plasma, downstream, surface modification, cleaning, wettability, bondability, adhesion strength

### 3.3.1 はじめに

電子機器の小型化、高密度実装化に伴い、電子部品や液晶パネルの実装における接合強度向上や界面の密着性改善への要求が非常に大きくなってきている。従来は安定したプラズマを得るため減圧プラズマ処理が主流であったが、バッチ処理のため生産性に課題があり、また真空容器の制約から大型基板の処理が難しかった。当社では誘電体バリア放電を応用した、業界初の大気圧プラズマ表面改質装置 *Aiplasma* (アイプラズマ) を1999年よ

author's e-mail: sawada@vstd.mew.co.jp

り販売し、以来各方面で利用されてきている。*Aiplasma* は大気中で操作できるため、装置の小型化およびインライン・連続処理を実現できる。本稿では、その実用化事例として、液晶パネルおよび電子部品の接合性改善効果、プリント回路基板のめっき密着性の改善、および樹脂の接着強度改善について概説し、実装分野への応用を展望したい。

### 3.3.2 誘電体バリア放電を利用した大気圧プラズマ技術

誘電体バリア放電では対向する電極表面にガラスやセラミックなどの誘電体を配設し、電極間に高周波電界を印加して放電ギャップ1-5 mm程度の空間に放電を発生させる。小駒らは誘電体バリア放電を応用し、希ガスを希釈ガスとして大気圧下で安定したグロー放電を発生できることを見いだした[1]。堀池らはフッ素系ガスをヘリウムに添加した大気圧プラズマをノズル内で高密度に生成させ、ノズル先端よりジェット状に吹き出すことにより、プラズマ活性種がダウンストリームでも有効に作用し、減圧プラズマと同様にシリコン基板表面がエッチングできることを示した[2]。前者は電極間に被処理物を送入し放電空間でプラズマ処理を行うもので、処理効果が大きくまた処理面積も大きく取れるが、サンプル厚みや形状に制約を受け、また直接プラズマに晒されるため、サンプルへのダメージも大きい。後者は形状に制約を受けず、装置構成が単純である。サンプルダメージも小さい。反応ガスとして酸素を用いると、有機汚染物が酸素ラジカルと反応して二酸化炭素となり除去される。水素を使用すると金属表面に形成された酸化物が還元除去される。大気圧プラズマでは減圧プラズマにおいて発現されるスパッタリング等の物理的な効果がほとんど見られず、洗浄機構として化学的な作用が支配的である。

#### (1) Aiplasma 装置の特徴

筆者らは反応器を独自に開発し、アルゴンを主体としたガスを用いて大気圧下で高密度プラズマを安定して発生させる技術を完成した[3]。この高密度プラズマを反応器先端よりジェット状に吹き出し、活性なラジカルを死滅させずに基板に高速に吹き付けることにより基板表面を瞬時に洗浄できる。Fig. 1, 2に装置構成および大面

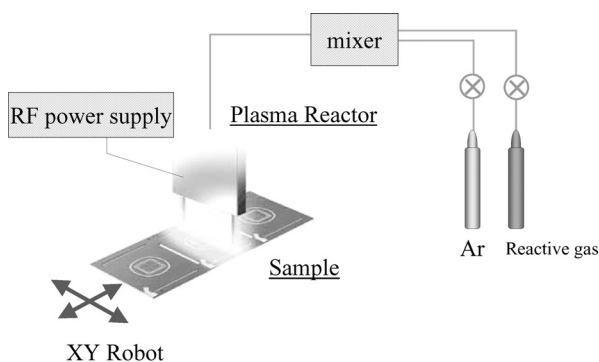


Fig. 1 Schematic Diagram of Aiplasma.

積用の装置外観を示す。装置はガス混合・制御部、プラズマジェットを発生させる反応管および搬送コンベアもしくはXYテーブルより構成される。反応器は2種類あり、スポット型では約5-10mm幅程度の小領域を、ワイド型では最大約100mm幅の領域が処理できる。処理速度および均一性は極めて高い。被処理物は連続的に搬送、もしくはあらかじめプログラミングされた場所へ移動して必要部分のみ洗浄される。大気中で処理できるため真空ポンプや大型チャンバが不要、システム構成が極めて単純である。ヘッド部分の装置サイズはスポット型の場合135(W)×300 mm(D)程度と極めてコンパクトである。

### 3.3.3 応用事例

#### (1) 液晶パネルへの応用

液晶パネルやプラズマディスプレイでは端部の透明電極に駆動回路が異方導電性フィルム (Anisotropic Conductive Film; ACF) を介して熱圧着される (Fig. 3)。ACFは、直径3-15 μmの導電性微粒子を15-35 μm厚の絶縁性接着フィルムの中に分散させたものである。この場合、透明電極部をAiplasmaにて前洗浄することにより、ACF接合性を飛躍的に高めることができる。表面に付着した有機汚染物が除去され、その効果が長期間持続されることがX線光電子分光 (XPS) 分析により確認できた。Fig. 4に液晶パネルとポリイミド製フィルムをACFによりTCP接合した場合の接合強度 (未処理を1とする) を示すが、およそ60%強度が向上することがわかる。処理にはスポット型を使用した。剥離も未処理がガラスとACF界面で生じるのに対して、処理後はACF



Fig. 2 Aiplasma for large-size LCD panels and PC boards.

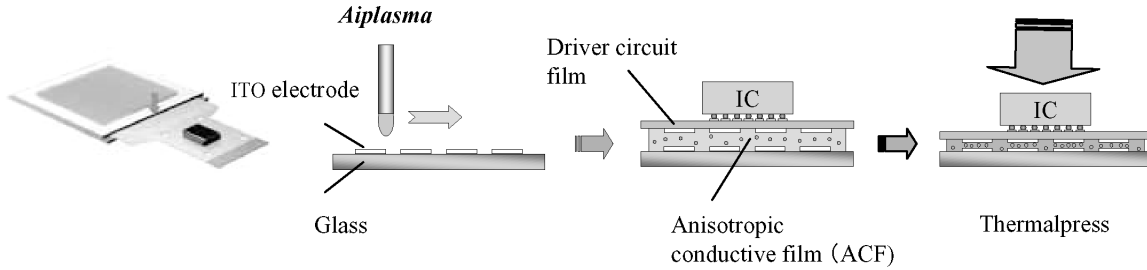


Fig. 3 Diagram of LCD module fabrication.

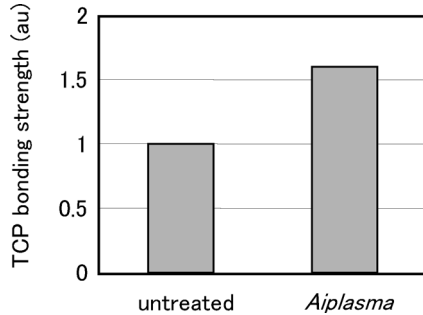


Fig. 4 TCP bonding strength of LCD panel and PI film (Untreated: 1.0).

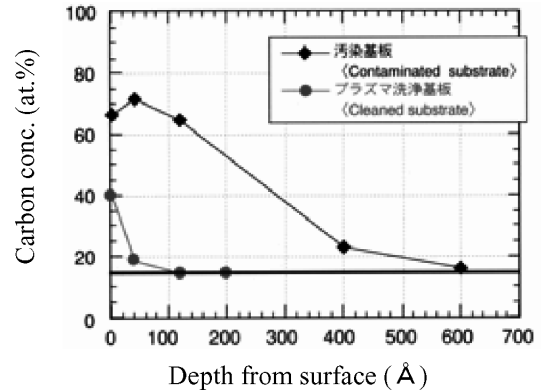


Fig. 5 XPS C(1s) depth profile on the surface of Au pad of the Ball Grid Array (BGA). Depth from the surface is calculated by Au sputtering rate.

とポリイミドフィルム界面で生じ、剥離モードの変化が見られた。さらに、透明電極のみならず、液晶用カラーフィルタ全面の表面改質へも実用している。Aiplasmaは液晶パネル製造工程においてインラインで使用できるため生産性にも優れている。

(2) 半導体実装部品への応用

(a) 電極部洗浄による接合信頼性の改善

半導体実装プロセスにおいては種々の要因により電子部品が汚染され、ボンディング特性が低下する。Aiplasmaは、BGA (Ball Grid Array) やリードフレームなど半導体実装基板において、IC 接合前にボンディングパッド部分に付着した有機汚染物を洗浄することにより接合信頼性を飛躍的に向上させることができる。OMPAC (Over Molded Pad Array Carrier) 型 BGA 基板を使用し、実チップと同様にICチップ表面に市販のエポキシ系樹脂を塗布し、ガラス容器内で175℃-1.5時間の加熱硬化を行い、表面を汚染させたものについてAiplasmaの洗浄効果を検討した。処理はワイド型でプラズマ出力700 W、走査速度40 mm/secで行った。また反応ガスとしては、アルゴンに酸素を添加したものを使用した。洗浄前後の金パッド部分のXPSによる炭素C(1s)の深さ分布をFig.5に示す。処理前の基板にはおよそ600Å(60 nm)の領域にわたって炭素成分が確認されるが、Aiplasma

Table 1 Results of wire-bonding test. (RF power : 700 W, scanning speed : 40 mm/sec)

Substance	Pull strength (g)	C <sub>pk</sub> <sup>a</sup>	Number of bad detachment mode
Clean substrate	9.0	3.7	0/1000
Contaminated substrate	8.9	2.4	30/1000
Plasma-treatment substrate	8.9	4.0	0/1000

<sup>a</sup> Process capability index calculated in lower standard limit of 5g.

処理により有機物はほぼ完全に除去される。基板にワイヤボンディングし、プルテストによる接合強度を測定した結果をTable 1に示す。ここで不良ボンディングモード (bad detachment mode) とはボンディング時もしくは強度測定時にワイヤが基板表面で剥離する不良ボンディングモードを意味する。また、30/1000とは1000本のワイヤ中、不良ボンディングモードが30本発生したことを示す。この表より有機物除去と対応して接合強度バラツキおよびボンディングの不良モードが低減されることがわかる。

半導体実装基板においては封止樹脂との密着性を確保することも重要な課題である。特にBGAにおいてはソルダーレジストに配合されたシリコーン系化合物が硬化

Table 2 Results of  $Q_{bd}$  life time.

Thickness of Gate oxide (nm)	$Q_{bd}$ life time (sec)	
	Untreated	Plasma-treated for 30 sec.
3	664	633
5	784	814
10	1176	1162
20	1440	1454

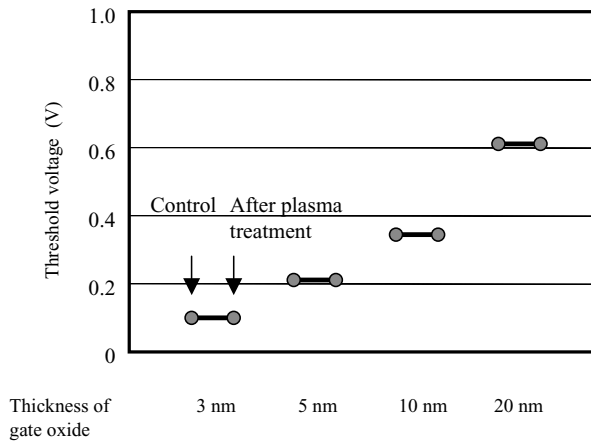


Fig. 6 Initial threshold voltage.

時に表面にブリードアウトし、封止樹脂との密着性を低下させると考えられている。BGA基板のエポキシ系レジストの表面をAiplasma処理することにより封止樹脂と基板との剪断強度が約1.5倍向上することが確認できた。プラズマ処理し、室内で4日間放置した後成形したのも、強度の低下はほとんど見られず、経時劣化は小さい。レジスト表面がプラズマにより化学的にも物理的にも改質され、密着性が向上するものと推察できる。

#### (b) ICのチャージアップダメージ評価[4]

チャージアップダメージとは、プラズマ中の荷電粒子がICのゲート電極に蓄積され、それが原因となってゲート酸化膜に電位差が発生して酸化膜がダメージを受け、IC特性が低下する現象であり、半導体素子の微細化に伴い特性変動や信頼性低下が懸念される。そこで、BGAなど半導体実装基板の洗浄を想定して、現在量産されている1 GDRAM相当のMOSFETダメージ評価素子を設計・試作し、Aiplasma照射による素子の特性劣化評価をおこなった。具体的には、3 nm–20 nm厚のゲート酸化膜を有する素子を作成し、(1)しきい値電圧(MOSFETがオフ状態からオン状態に変わる時のゲート電圧)、(2)

ゲート酸化膜降伏電圧、(3)プラズマ照射による界面準位密度の増加量、および(4)ゲート酸化膜の信頼性寿命( $Q_{bd}$ 寿命計測)を評価した。いずれの試験においても、Aiplasmaで設定される通常のプラズマ照射時間(0.3秒程度)と比較して、100倍相当の照射時間(30秒)でも絶縁膜劣化が発生しなかった。(1)、(4)の結果をそれぞれFig. 6, Table 2に示す。処理はワイド型を使用し、700 Wの電力を印加した。またICの電極アンテナ比は10000のものを使用した。

#### (3) プリント配線板めっき前処理への応用検討[5]

携帯電話やICパッケージに使用されるビルドアップ配線基板およびチップサイズパッケージ(CSP)等を使用されるポリイミド系のフレキシブルプリント配線基板において、Aiplasmaでバイアホール内のスミア(フォトレジストの残留物、レーザ加工時の残渣など)を除去することにより、基板とめっき膜との密着性を向上させることができる(Fig. 7)。レーザ残渣の除去例として、YAGおよび炭酸ガスレーザーで加工したバイアホールの未処理とAiplasma処理後の走査型電子顕微鏡(SEM)写真をFig. 8に示す。

#### (a) ビルドアッププリント配線基板のBVH底面への無電解Ni-Auめっき前処理効果の検討

ビルドアッププリント配線基板にフォトリソグラフィにより、ブラインド・バイア・ホール(BVH)を形成し、過マンガン酸カリウム溶液による湿式デスミア処理あるいは大気圧プラズマ処理を行った後、無電解ニッケル/金めっきを行った。Table 3にめっき不良率の結果を示す。BVHの径が小さくなると未処理基板ではめっき性が低下し、 $\phi 100 \mu\text{m}$ 径では0.8%、 $\phi 50 \mu\text{m}$ 径では12.5%のめっき不良が発生した。しかし、大気圧プラズマ処理を施した基板は湿式デスミア処理基板と同様めっき不良率が0%となった。めっき前に大気圧プラズマ処理を施すことにより、通常の水洗では除去しきれない汚染物が除去され、また親水性が向上し、小径のBVH内部までめっき液が回り込み、めっき付着性が向上したと考えられる。さらに、湿式デスミア処理では、サイドエッチングが生じやすくBVHの開口径が15%拡大したのに対し、大気圧プラズマ処理では6%の拡がりに留まった。

#### (b) フレキシブルプリント配線基板のBVHへの電解銅バンプめっき前処理効果の検討

ポリイミド製フレキシブルプリント配線基板に、YAGレーザーにより $\phi 50 \mu\text{m}$ のBVHを形成し、過マンガン酸カリウム溶液による湿式デスミア処理、大気圧プラズマ処理、あるいはそれらを組合せて処理を行った後、電解

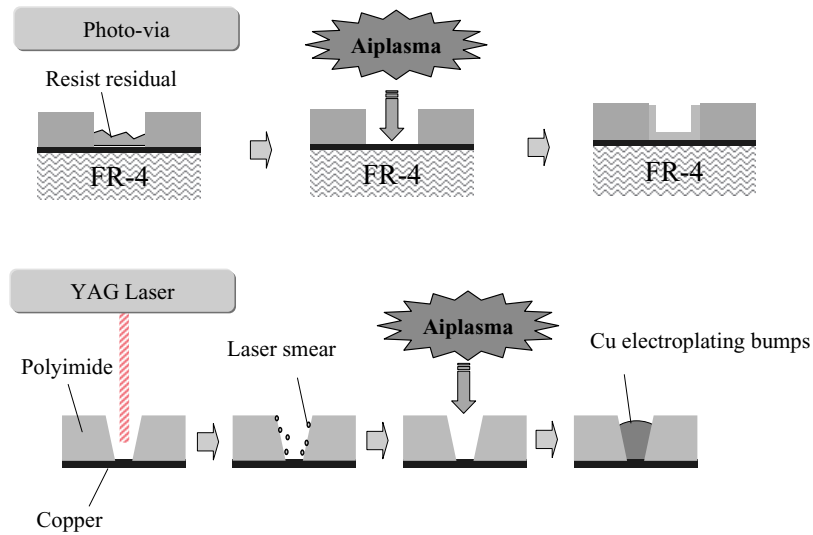


Fig. 7 Application of *Aiplasma* to Printed Circuit Boards (PCB) fabrication.

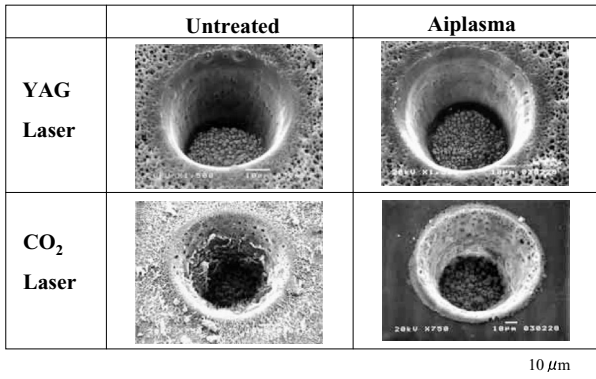


Fig. 8 SEM photograph of laser-via holes before and after plasma treatment.

Table 3 Deposit failure rate of Ni/Au electroless plating (RF power : 700 W, scanning speed : 100 mm/sec).

Pre-treatment	Deposit failure rate (%)	
	50 m	100 m
Untreated	12.5	0.8
Wet desmearing	0	0
<i>Aiplasma</i>	0	0

Table 4 Number and rate of bump forming (RF power: 700 W, scanning speed: 100 mm/sec).

Pre-treatment	Number and rate of bump forming	
Untreated	0/266	0 (%)
Wet desmearing	10190/10201	99.9
<i>Aiplasma</i>	10184/10201	99.8

めっきにより BVH に銅バンプを形成した。めっきを施した時のバンプ形成率を Table 4 に示す。未処理品には全くめっきできなかったのに対し、過マンガン酸カリウム溶液による湿式デスマリア処理、大気圧プラズマ処理、あるいはそれらを組み合わせて処理を行った場合は、いずれの基板においてもほぼ100%銅バンプを形成することができた。内部にボイド等は観察されずバンプ形状は良好であった。

(4) 樹脂の表面改質による接着性の改善 [6]

*Aiplasma* はさらに樹脂の接着性改善への応用も期待でき、信頼性向上を狙いとした各種センサや電子部品の表面改質に利用されている。PPS を始めとして、代表的な樹脂についての効果を詳述する。

(a) PPS 樹脂の接着強度評価

ポリフェニレンサルファイト (PPS) 樹脂について、2

枚の板を一液性エポキシ接着剤で接着し JIS K 6850 に則した剪断剥離接着強度を評価した (Fig. 9)。未処理品では接着界面で簡単に剥離したが、プラズマ処理品はどれも凝集破壊または母材破壊になっている。*Aiplasma* 処理したものは 30 mm/s で処理しても大きな効果があり、同じく母材破壊を起こした減圧アルゴンプラズマ処理300秒間のものに比べて、はるかに短い処理時間で接

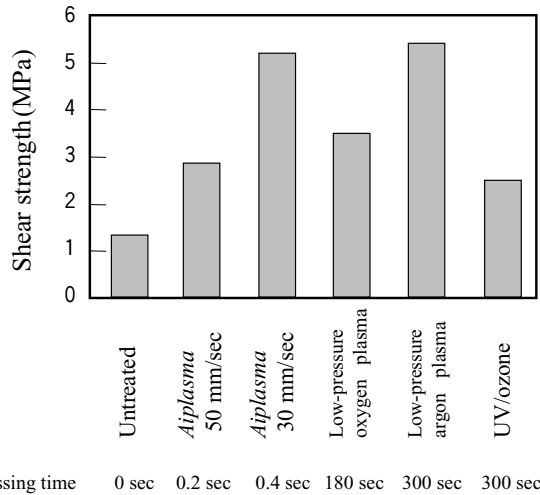


Fig. 9 Results of shear test for PPS.

着性を改善できる。

#### (b) PPS 樹脂の表面化学状態分析

樹脂表面の化学結合状態を、光電子分光分析 (XPS) を用いて分析した (Fig. 10)。PPS 樹脂自身に含まれる -C-C-, -C-H, -C-S- の 3 つの化学結合以外に、-COOH や -C=O といった親水性の化学結合が新たに生成している。Aiplasma 処理品では、-COOH や -C=O の生成量が減圧プラズマ処理品に比べて多い。PPS 樹脂において -COOH が生成するには、化学構造式中のベンゼン環の結合が破壊されなければならないが、ベンゼン環は 151.4

kcal/mol という強い結合エネルギー (-C-S- は 71.2 kcal/mol) をもっており、これを秒のオーダーで改質できる Aiplasma の処理効果が非常に大きいことがわかる。

XPS 分析の結果では、Aiplasma 処理の方が親水性結合の生成量が多かったが、接着強度は減圧アルゴンプラズマ処理とほぼ同等であった。この原因として表面形状の影響が考えられる。PPS 樹脂の表面を SEM で観察した結果、Aiplasma 処理よりも減圧プラズマ処理の方が微細な凹凸がより多く形成されて接着面積が増加している。Aiplasma 処理では親水性の化学結合を付与する効果、減圧プラズマ処理では表面形状を変える効果が支配的と考えられ、異なる接着機構を有すると推察される。

#### (c) その他の樹脂の接着性改善効果

PPS 以外に、ポリエチレン (PE)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ナイロン 66 (PA66)、ポリプロピレン (PP) 樹脂についても同様の検討を実施した (Fig. 11)。いずれの樹脂についても、最適な条件は若干異なるが、Aiplasma により接着強度が大きく向上する。XPS による表面状態観察においても、-COOH や -C=O といった親水性の化学結合が生成している。SEM 観察より表面凹凸は樹脂により異なり、減圧プラズマと同等レベルに凹凸が形成されるものもある。詳細な改質機構の解明については今後の検討課題である。

### 3.3.4 あとがき

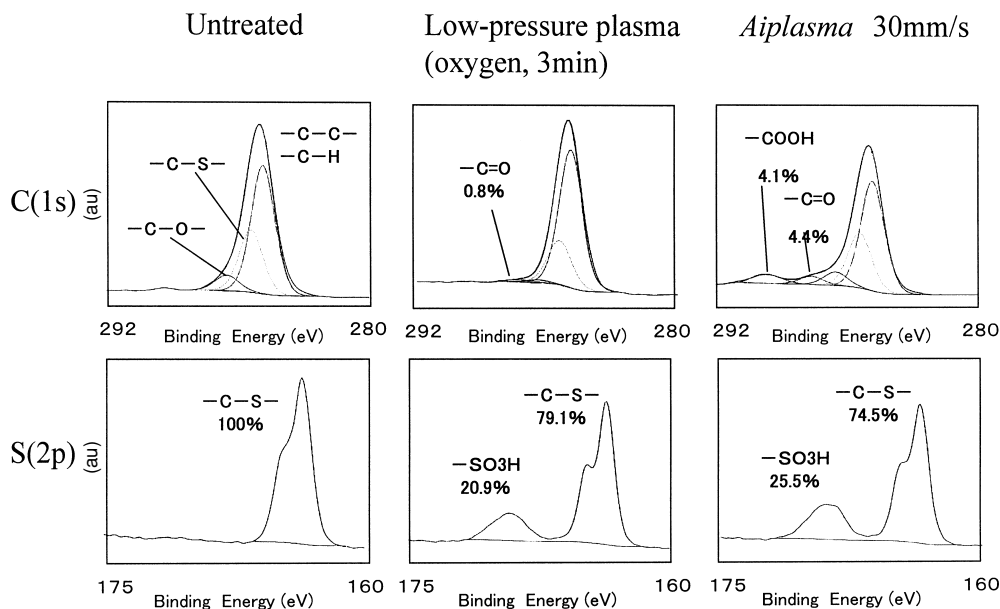


Fig. 10 XPS analysis of PPS surface.

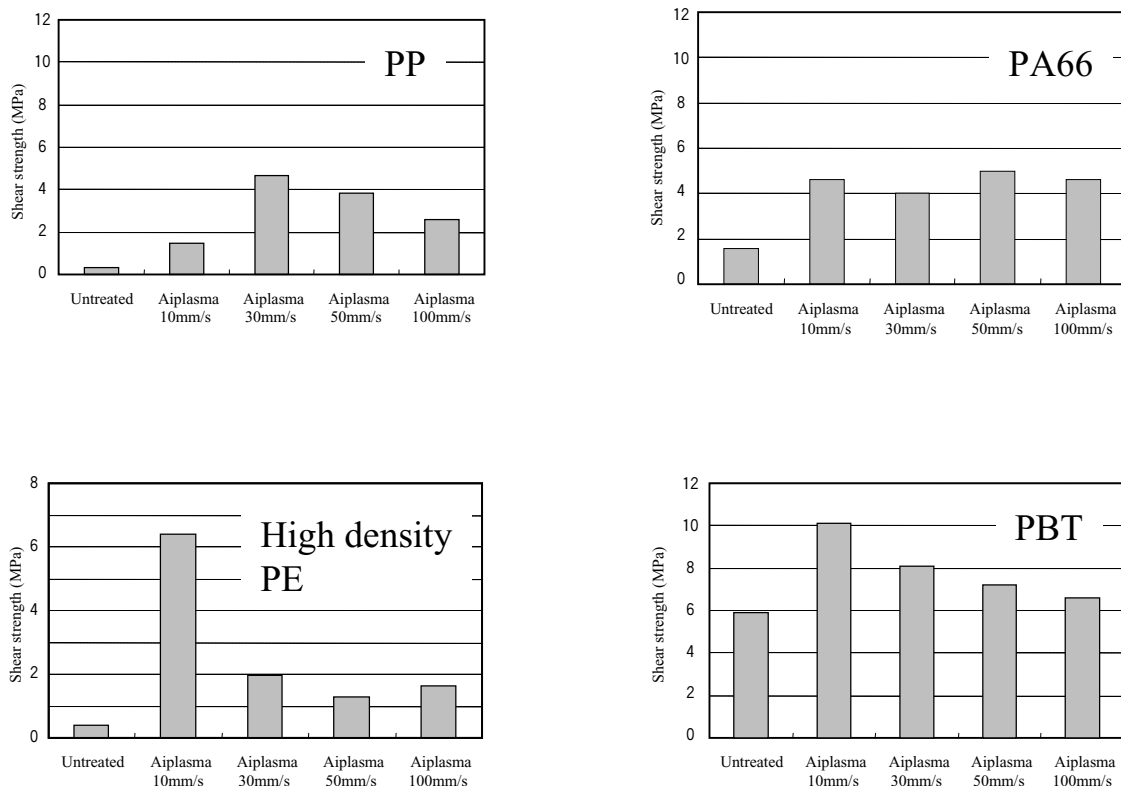


Fig. 11 Results of shear test for practical plastics.

大気圧プラズマ技術は表面改質，洗浄，接着性・密着性の改善など付与できる機能は多岐にわたり，応用分野もきわめて広い。環境問題が重要視される昨今，本技術に対する期待度は極めて大きく，国内だけでなく，欧米，韓国などでも研究開発が急速に広がってきている。Aiplasmaについては，現在1m以上のサンプルが処理できる装置も試作している。ガス量の低減，プラズマ密度アップによる処理速度の向上が今後の課題である。反応器や電源について一層の改良が必要と考えている。これらを達成することにより，液晶パネルや半導体実装基板のみならず，各種部品の製造プロセスにおける表面改質の有力な手段として，幅広い用途に今後ますます応用が広がっていくものと期待できる。

## 参考文献

- [ 1 ] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki, *J. Physics D* **21**, 838 (1988).
- [ 2 ] A. Nagata, S. Takehiro, H. Sumi, M. Kogoma, S. Okazaki and Y. Horiike, *Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem.* **2**, 109 (1989).
- [ 3 ] 澤田康志, 山崎圭一, 井上吉民: 第8回マイクロエレクトロニクスシンポジウム(JIEP, Ohmiya, 1998) p.213.
- [ 4 ] 高倉信之, 毛野拓治, 安田正治, 澤田康志, 井上吉民, 谷口研二: 電子情報通信学会 **101**, 37 (2001).
- [ 5 ] Y. Sawada, K. Yamazaki, N. Taguchi and T. Shibata, *Proc. Int. Conf. Electronics Packaging (IEMT/IMC Symposium, Tokyo, 2003)* p. 250.
- [ 6 ] 澤田康志, 中園佳幸: 日本接着学会第41回年次大会講演要旨集 (日本接着学会, 大阪, 2003) p.133.