

# 誘導結合型大気圧マイクロプラズマジェットによる酸化膜の高速還元

High-Speed Reduction of Oxide Film Using Atmospheric-Pressure Inductively Coupled Microplasma Jet

松 森 正 史  
Masashi Matsumori

中 塚 茂 樹  
Shigeki Nakatsuka

小 塩 哲 平  
Teppei Kojio

光 嶋 隆 敏  
Takatoshi Mitsushima

森 迫 勇  
Isamu Morisako

## 要 旨

波線形状の平板アンテナ、定在波調整回路、整合回路を熱伝導性に優れたセラミック基板上に構成することにより、小型軽量のため移動可能で、低電力、少ガス流量ながら必要な領域を高速に還元することが可能な、環境に優しい誘導結合型大気圧マイクロプラズマジェットを開発した。銅酸化膜のφ12 mmの領域を、低電力40 W、少ガス流量260 cm<sup>3</sup>/minで、14 nm/sの高速で還元でき、良好なはんだ濡れ性が得られた。さらに、はんだの酸化膜についても高速還元が可能であり、チップのはんだバンプと銅電極の接合において、フラックスレスでの良好な接合を実現した。

## Abstract

We have developed an environment-friendly atmospheric-pressure inductively coupled microplasma jet. This small and lightweight unit can locally modify the material surface at high speed with low power and low gas consumption since this unit has a wave-like plain antenna, a matching circuit and an adjusting circuit for standing waves on the ceramic substitute of a good thermal conductor. At a low power of 40 W and low gas consumption of 260 cm<sup>3</sup>/min, a copper oxide film can be reduced within a 12-mm area in diameter at a high speed of 14 nm/s. Good wettability of solder was observed on the plasma-treated copper. This unit can also reduce solder oxide films to connect the solder bumps to the copper electrodes, resulting in good connections without using flux.

## 1. はじめに

銅は、優れた電気伝導性や熱伝導性を有し、かつ加工が容易なため、電子部品材料として非常によく使用される金属である。しかしながら、加熱工程や空気中の保管によって銅表面に容易に酸化膜が形成され、はんだの濡れ性不足による接触不良や、リードフレームのモールド樹脂の剥離（はくり）による湿気の侵入といった問題を引き起こす。また、はんだも加熱工程や空気中の保管によってはんだ表面に容易に酸化膜が形成され、接合強度不足や未接合の原因となる。

酸化膜の除去のために、従来、研磨をはじめとする機械的な方法や、酸をはじめとする化学的な方法が用いられてきた[1]。しかしながら、洗浄などの後工程を必要とせず、廃液やVOC（揮発性有機化合物）の心配のない、環境に優しい新たな除去方式が望まれている。

## 2. 大気圧プラズマ装置

大気圧プラズマ装置は、ドライエッチング装置やCVD（Chemical Vapor Deposition）装置を代表とする真空プラズマ装置と異なり、大気圧のもとでプラズマ処理を行う。したがって、真空チャンバや真空ポンプといった高価な装備を必要とせず、ラインに組み込んだ形で連続処理が

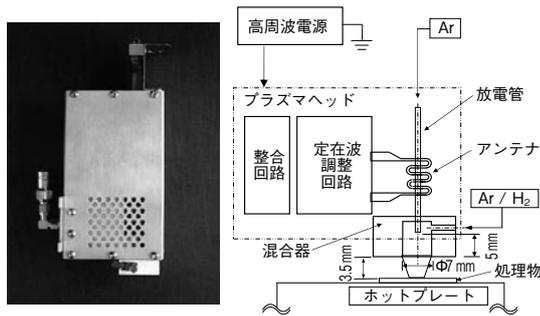
可能であるため、近年、多くの生産工程で活用されてきている。

しかし、一般的な大気圧プラズマ装置は、プラズマ電子密度が $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ と低いため、有機物除去や親水性付加といった適用は可能であるが、酸化膜を実運用に耐える速度で還元できない。また、ラインに組み込んだ形で使用できるものの、大電力を使用し、水冷方式を用いている。そのため、ヘッドが大きくなり、冷却水配管のため可動させることができず、既存設備への搭載は難しい。さらに、設備導入コストは真空プラズマ装置に比べ安いのが、大気中でガスを吹き出す方式のためガス使用量が多く、ランニングコストが高くなることに加え、環境への配慮が必要である。

## 3. 誘導結合型大気圧マイクロプラズマジェット

課題を解決するため、高密度プラズマを発生でき、小型で可動できることから既存装置にも組み込み可能で、必要な部分だけに少ないガス流量で還元ができる誘導結合型大気圧マイクロプラズマジェットを開発した。

3.1 誘導結合型大気圧マイクロプラズマジェットの構成  
誘導結合型大気圧マイクロプラズマジェットは、第1図に示すように、プラズマヘッド、高周波電源、2系統



第1図 誘導結合型大気圧マイクロプラズマジェット  
Fig. 1 Atmospheric-pressure inductively coupled microplasma jet

のガス供給系からなり、以下の特徴がある。

#### 〔1〕高密度プラズマ

プラズマヘッドには、プラズマを誘導結合方式で発生させるため全長9.8 mmの波線形状の平板アンテナ、その上に外径1.2 mm、内径0.8 mmのセラミック製の放電管が装備されている。高周波電源からの電力をプラズマヘッドで最大限活用できるように整合回路を内蔵している。さらには、定在波の電流の腹が平板アンテナ上に来るように調整することでプラズマを高密度化する定在波調整回路を内蔵している。これにより、電子密度 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の高密度プラズマを発生できるので、高速で還元処理を行うことができる。

#### 〔2〕小型軽量可動

プラズマヘッドは、熱伝導性に優れたセラミック基板上に平板アンテナ、整合回路、定在波調整回路を構成し、水冷をしなくても熱が拡散するようにしている。その結果、平板アンテナ、回路の温度が比較的一定に保たれるため、整合回路のパラメータを調整するモータ類が不要である。また、整合回路のコンデンサも真空コンデンサではなく、小型のポリテトラフルオロエチレンコンデンサを用いることで、75 mm×32 mm×120 mm、質量450 gの小型軽量ヘッドを実現している。

また、プラズマヘッドと外部をつなぐ配線・配管は、 $\phi 5$  mmの同軸ロボットケーブル、 $\phi 3$  mmのAr、Ar/H<sub>2</sub>ガス配管のみであるため、プラズマヘッド部を自由に可動させることができる。

#### 〔3〕少ガス流量

プラズマヘッドには、内径 $\phi 7$  mm、深さ5 mmの混合器がついている。放電管に導入されたArガスは、アンテナ部で高周波電力により電離、励起、ラジカル化など活性化されて高密度プラズマとなり、混合器に導入されたAr/H<sub>2</sub>中のArガスを次に活性化してArプラズマを拡大する。さらに、そのArプラズマがH<sub>2</sub>ガスを活性化し、処理物の表面が活性化された水素によって還元される。

この種火拡散方式を採用することで、低電力と少ないガス流量で効率的に活性化された水素を生成できる。Ar、Ar/H<sub>2</sub>ガス使用量が総量260 cm<sup>3</sup>/分と少ないため環境にも優しく、24 h連続運転においても1箇月のガス代は1.5万円以下である。

#### 〔4〕低電力

プラズマ発生回路を高効率化できたことから、高周波電源は周波数162.72 MHz、最大出力50 W以下の構成が可能である。最大出力が50 Wを超えないことから、総務省地方総合通信局への高周波利用設備の申請は不要である。

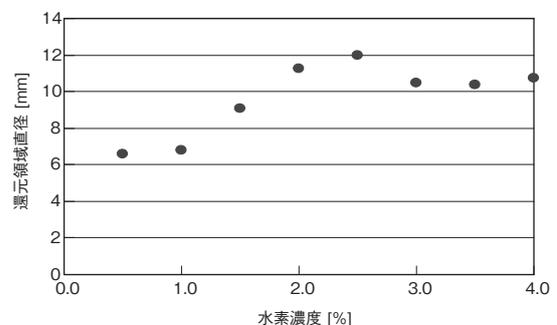
### 3.2 還元反応のために混合する水素の濃度

処理物の銅板表面では、たとえば、活性化された水素ラジカル (H\*) によって、



といった反応が起こり、銅酸化膜が銅に還元される。水素の混合量が少ないと、化学反応を起こす水素原子の数が少なくなり、水素の混合量が多いと、Arプラズマの強度が低下するため、Ar/H<sub>2</sub>中の水素濃度には最適値がある。

200 °Cで加熱し、酸化膜を成長させた銅板を用意し、水素濃度を0.5%～4%の範囲で変化させてプラズマを照射し、ディップ槽につけることで、はんだが濡れる領域を測定した。第2図に示すように、水素濃度2.5%のときに最も還元領域が大きかった。水素の空気混合での爆発限界は4%、Ar混合での爆発限界は2.9%である。したがって、あらかじめ2.5%にArで希釈したAr/H<sub>2</sub>混合ガスボンベを購入することで、非可燃性ガスとして、生産ラインにおいても比較的容易に管理することができる。



第2図 水素濃度と還元領域

Fig. 2 Concentration of H<sub>2</sub> and reduction area

## 4. 銅酸化膜の還元

銅酸化膜は、加熱温度が高いほど、加熱時間が長いほど厚くなる。また、酸化膜によりはんだの濡れ性が悪化する。

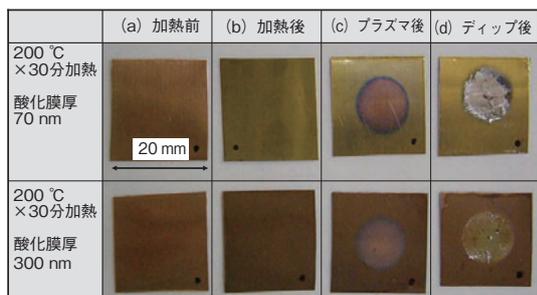
### 4.1 銅酸化膜とはんだ濡れ性

20 mm×20 mm×0.1 mmの銅板を、大気中で200℃、あるいは、250℃で30分加熱し酸化膜を成長させた。続いて、プラズマを5秒照射し、5秒間はんだ槽にディップした。第3図は、それぞれの (a) 加熱前の自然酸化膜の状態、(b) 加熱後の酸化膜が成長した状態、(c) プラズマを5秒照射して表面の酸化膜が還元された状態、(d) 5秒間はんだ槽にディップした状態を示す。

200℃で加熱された銅板は、酸化膜が薄いため、5秒のプラズマ照射で、下地の銅まで完全に還元され、プラズマ照射部のみはんだが濡れている。

一方、250℃で加熱された銅板は、酸化膜が厚いため、同じプラズマ照射時間でも、表面は銅に還元されるが下層には酸化膜が残っている。ディップ槽では、銅は100 nm/秒の速さではんだに食われ[2]、現れた酸化膜層がバリアとなって、プラズマ照射部も未照射部と同様にはんだが濡れない。

銅酸化膜のディップはんだの濡れ性を改善するには、酸化膜を下地の銅まで完全に還元する必要がある。

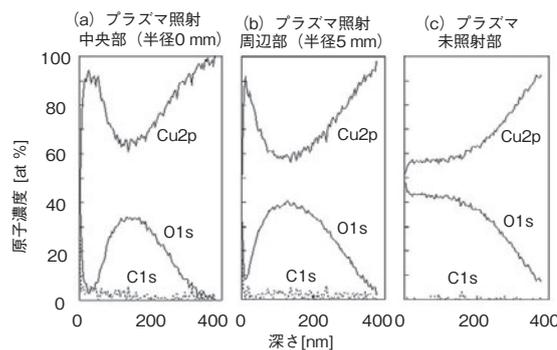


第3図 銅酸化膜とディップはんだ濡れ性  
Fig. 3 Copper oxide film and dip solder wettability

### 4.2 銅酸化膜の還元の挙動

プラズマ照射面での変化を見るため、XPS (X線光電子分光分析装置) で、表面から深さ方向に順次化学組成を測定した。第4図で縦軸は、Cu2pが銅の、O1sが酸素の、C1sが炭素の原子濃度を示している。横軸は深さであり、分析装置がArでエッチングしながら、その表面の原子濃度を測定する。

分析結果は、第3図の250℃で30分加熱した銅板を電



第4図 銅酸化膜の還元の挙動  
Fig. 4 Reduction behavior of copper oxide film

源電力30 W、ホットプレート80℃で5秒プラズマ処理を施した場合を示しており、(c) プラズマ未照射部では、深さ300 nm程度まで銅酸化膜が成長していることがわかる。(a) プラズマ照射中央部 (半径0 mm) では、プラズマ還元により、表面より100 nm程度まで、銅酸化膜が銅に還元されていることがわかる。その下は、再び銅酸化膜の層となり、深さ300 nmで酸化されなかった下地の銅となる。(b) プラズマ照射周辺部 (半径5 mm) では、同様に表面より50 nm程度が還元されている。

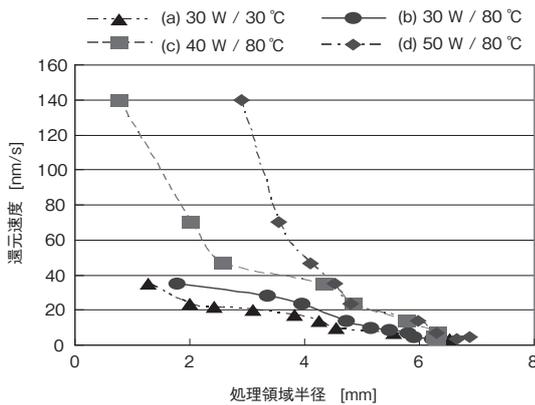
第3図の200℃で30分加熱した銅板では、XPSで測定したところ、元々銅酸化膜の厚さが70 nm程度しかない。そのため、同じ条件で処理しても、プラズマ照射周辺部 (半径5 mm) 近くでも、下地の銅まで完全に酸化膜が還元され、プラズマ照射面にはんだが濡れている。また、第4図より、同じようにはんだが濡れている照射面でも、プラズマ照射中央部と周辺部ではかなり還元速度に差があることがわかる。

さらに詳細に、CuOとCu<sub>2</sub>Oの変化まで還元の挙動を分析した結果は[3]、[4]を参照されたい。

### 4.3 銅酸化膜の還元速度

プラズマ照射時間を変化させた場合はんだ濡れ領域から還元速度を評価した。200℃で30分加熱した銅板上の銅酸化膜の膜厚は70 nmで一定であることから、はんだが濡れる下地の銅まで還元されたことは、その照射時間で境界部でも70 nmの処理能力があることを示している。

第5図は、処理領域半径を横軸に、還元速度を縦軸にプロットしたものである。還元速度は、銅酸化膜厚70 nmを還元時間で割って求めている。処理条件として、(a) 電源電力30 W、ホットプレート30℃、(b) 電源電力30 W、ホットプレート80℃、(c) 電源電力40 W、ホットプレート80℃、(d) 電源電力50 W、ホットプレート



第5図 銅酸化膜の還元速度  
Fig. 5 Reduction speed of copper oxide film

80 °Cのものを比較した。

ホットプレートを80 °Cに設定しているのは、補助加熱としては、温度は高いほうが還元処理そのものは早く進むが、100 °Cを超えるとその熱のために、還元処理前後で反って熱酸化が進んでしまうためである。(a)と(b)のグラフによりホットプレート加熱は効果があり、(b) 30 W/80 °Cでは、半径5 mm以内で還元速度10 nm/秒である。

また、(b)、(c)、(d)を比較することで、電源電力を上げるにつれて還元速度が上がるのがわかり、(c) 40 W/80 °Cでは、半径6 mm以内で還元速度14 nm/秒、(d) 50 W/80 °Cでは、半径3 mm以内で還元速度140 nm/秒の高速で銅酸化膜の還元が可能である。

## 5. はんだバンプへの応用

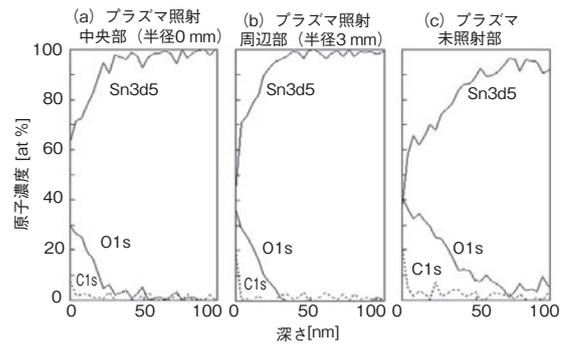
はんだバンプも加熱工程や空気中の保管によって、はんだ表面に容易に酸化膜が形成される。一般には、酸化膜があっても、フラックスの次の効果により接合が行われる。

- 基板、はんだの酸化膜の除去
- 基板、はんだの界面張力低下
- リフロー中の基板、はんだの再酸化防止

したがって、空気中の保管による自然酸化膜や、前工程での熱酸化膜を、あらかじめ誘導結合型大気圧マイクロプラズマジェットにより還元して減少させることによって、接合時間の短縮や接合信頼性の向上が図れる。さらには、酸化膜を完全に除去できれば、環境に優しいフラックスレスでの接合への応用が期待される。

### 5.1 はんだ酸化膜の還元の挙動

はんだ酸化膜に対する還元は、たとえば、活性化され



第6図 はんだ酸化膜の還元の挙動  
Fig. 6 Reduction behavior of solder oxide film

た水素ラジカル (H\*) によって、



といった反応で行われる。還元能力を検証するため、20 mm×20 mm×0.1 mmの銅板上に2 μmのはんだをめっきした基板で実験した。基板はあらかじめ150 °Cで1時間大気中で加熱した後、5秒プラズマを照射した。XPSで、(a) プラズマ照射中央部 (半径0 mm)、(b) プラズマ照射周辺部 (半径3 mm)、プラズマ未照射部を測定した。第6図で縦軸は、Sn3d5がスズの、O1sが酸素の、C1sが炭素の原子濃度を示している。(a) プラズマ照射中央部 (半径0 mm) の酸化膜20 nm程度、(b) プラズマ照射周辺部 (半径3 mm) の酸化膜25 nm程度と、ともに(c) プラズマ未照射部の酸化膜40 nm程度より酸化膜厚が減少している。

銅酸化膜の還元と異なり、表面からスズに還元されていないのは、スズは銅より酸化しやすいため、表面に近い熱酸化膜SnO<sub>2</sub>がスズSnにいったん還元されたものの、測定前に自然酸化膜SnOに酸化されてしまったと考えられる。しかしながら、はんだ酸化膜の濡れ性は、銅酸化膜と異なり、熱酸化膜SnO<sub>2</sub>が支配的で自然酸化膜SnOの影響は少ないことが実験によりわかっている。

### 5.2 チップ、銅電極のフラックスレス接合

銅、はんだともに酸化膜を還元できることがわかったので、次に示すチップと基板で接合を試みた。

#### ①チップ

材質：Si サイズ：6 mm×6 mm×0.11 mm

はんだバンプ：

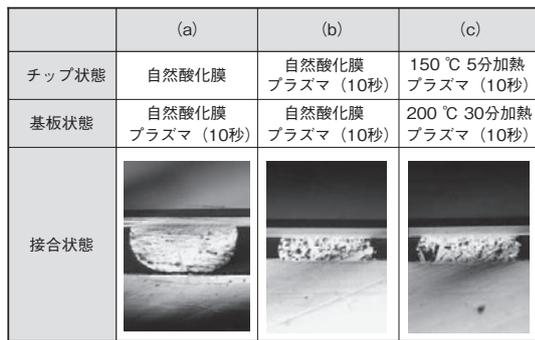
材質：Sn/Ag/Cu サイズ：φ120 μm×60 μm

ピッチ：300 μm 個数：289個

#### ②基板

材質：Cu サイズ：20 mm×20 mm×0.1 mm

チップは、自然酸化膜、自然酸化膜にプラズマ10秒照



第7図 銅電極とはんだバンプの接合断面

Fig. 7 Connecting cross-section between copper and solder

射、150℃/5分加熱後プラズマ10秒照射の3通りを用意した。基板は、自然酸化膜、自然酸化膜にプラズマ10秒照射、200℃/30分加熱後プラズマ10秒照射の3通りを用意した。接合は、フラックスレスで、真空リフローで200 Paに真空引きした後、250℃に加熱して行った。接合に当たってチップに0.05 Nの荷重をかけた。結果を第7図に示す。チップが自然酸化膜状態では、基板が自然酸化膜の場合も (a) 自然酸化膜にプラズマ10秒照射した場合も接合できなかった。はんだバンプの製造工程で元々熱酸化膜が付いていると考えられる。一方、チップ、基板とも、(b) 自然酸化膜にプラズマ10秒照射や (c) 熱酸化膜生成後にプラズマ10秒照射の場合は、熱酸化膜が還元できて良好な接合が得られた。今回は、真空リフローで行ったが、リフロー時に酸素を遮断することができるN<sub>2</sub>リフローでも同様な結果が期待できる。

## 6. まとめ

波線形状の平板アンテナ、定在波調整回路、整合回路を熱伝導率に優れたセラミック基板上に構成することにより、小型軽量のため移動可能で、低電力、少ガス流量ながら必要な領域を高速に還元することが可能な、環境に優しい誘導結合型大気圧マイクロプラズマジェットを開発した。銅酸化膜のφ12 mmの領域を、低電力40 W、少ガス流量260 cm<sup>3</sup>/分で、14 nm/秒の高速で還元でき、良好なはんだ濡れ性が得られた。さらに、はんだの酸化膜についても高速還元が可能であり、チップのはんだバンプと銅電極の接合において、フラックスレスでの良好な接合を実現した。

開発した誘導結合型大気圧マイクロプラズマジェットを実装設備に組み込むことで、金バンプ-金電極に代わって銅バンプ-銅電極での超音波接合や環境に優しいフラックスレスでのはんだバンプの接合の実用化が今後

期待される。

本研究は、東京大学大学院 工学系研究科バイオエンジニアリング専攻 一木研究室との共同研究によるものである。ここに記して感謝の意を表す次第である。

## 参考文献

- [1] 大澤直, “電子材料のはんだ付技術-その科学と技術-,” 工業調査会, 東京, 1983.
- [2] 竹本正 他, “高信頼度マイクロソルダリング技術,” 工業調査会, 東京, 1991.
- [3] S. Tajima et al., “Reduction of copper oxide films by an atmospheric-pressure inductively coupled plasma microjet,” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, vol.35, no.3, pp.621-625, 2010.
- [4] S. Tajima et al., “High-rate reduction of copper oxide using atmospheric-pressure inductively coupled plasma microjets,” *Thin Solid Films*, In Press, Corrected Proof, Available online 25 January 2011.

## 執筆者紹介



松森正史 Masashi Matsumori  
パナソニック ファクトリーソリューションズ (株) R&Dセンター  
R&D Center, Panasonic Factory Solutions Co., Ltd.



中塚茂樹 Shigeki Nakatsuka  
パナソニック ファクトリーソリューションズ (株) R&Dセンター  
R&D Center, Panasonic Factory Solutions Co., Ltd.



小塩哲平 Teppei Kojio  
パナソニック ファクトリーソリューションズ (株) R&Dセンター  
R&D Center, Panasonic Factory Solutions Co., Ltd.



光嶋隆敏 Takatoshi Mitsushima  
パナソニック ファクトリーソリューションズ (株) R&Dセンター  
R&D Center, Panasonic Factory Solutions Co., Ltd.



森迫 勇 Isamu Morisako  
パナソニック ファクトリーソリューションズ (株) 新規事業推進室  
New Business Incubation Office, Panasonic Factory Solutions Co., Ltd.