

高密度プリント配線板技術のための非平衡大気  
圧プラズマの表面処理への応用に関する研究

岩田義幸

## 目次

### 第 1 章 序論

1.1 背景	1
1.2 高密度プリント配線板の代表的なプロセスフロー	5
1.3 プリント配線板製造工程におけるプラズマ技術の応用	7
1.4 本研究の目的と本論文の構成	10
参考文献	11

### 第 2 章 実験装置および評価方法

2.1 60 Hz 非平衡大気圧プラズマ	13
2.2 発光分光法 (Optical Emission Spectroscopy; OES)	14
2.2.1 OES の原理	14
2.2.2 発光スペクトルの計測	15
2.2.3 $N_2$ 2nd Positive System の発光スペクトルを用いたガス温度計測	18
2.2.4 $H_\beta$ のシュタルク拡がりより求める電子密度計測	23
2.3 真空紫外吸収分光法 (Vacuum Ultra Violet Absorption Spectroscopy ; VUVAS)	26
2.3.1 VUVAS の原理	26
2.3.2 VUVAS による酸素原子ラジカルおよび窒素ラジカルの絶対密度計	

測	27
2.4 イオン付着型質量分析法 (Ion Attachment Mass Spectrometry ; IAMS)	29
2.5 接触角度計測	32
2.6 X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)	33
2.7 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM)	36
2.8 ラマン分光法	39
参考文献	40
<b>第3章 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガスを用いた 60 Hz 非平衡大気圧プラズマによるソルダーレジストとドライフィルム表面改質</b>	
3.1 背景	43
3.2 実験方法	45
3.2.1 60 Hz 非平衡大気圧プラズマ処理	45
3.2.2 表面改質評価	48
3.2.3 VUVAS による酸素原子ラジカルと窒素原子ラジカルの絶対密度計測	49
3.3 結果および考察	51
3.3.1 表面改質評価結果	51
3.3.2 大気圧プラズマの気相診断結果	57
3.3.3 酸素原子ラジカル絶対密度および NO- $\gamma$ 発光強度と表面改質の相関関係	63

3.4	まとめ	66
	参考文献	67
<b>第4章 トリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル混合ガスを用いた 60 Hz 非平衡大気圧プラズマによるビア底残渣のドライデスマミア</b>		
4.1	背景	69
4.2	実験方法	72
4.2.1	60 Hz 非平衡大気圧プラズマによるドライデスマミア評価	72
4.2.2	OES によるプラズマ発光スペクトル分析	77
4.2.3	IAMS によるプラズマから排出されるガス分子の質量分析	78
4.3	結果および考察	80
4.3.1	60 Hz 非平衡大気圧プラズマによるドライデスマミア評価の結果	80
4.3.2	プラズマから照射される発光スペクトルの分析結果	86
4.3.3	プラズマから排出されるガス分子の質量分析結果	88
4.3.4	ビア底部の残渣成分の分析結果	92
4.3.5	ドライデスマミアの反応メカニズム	95
4.3.6	60 Hz 非平衡大気圧プラズマと $C_3F_6O$ による環境調和型ドライデスマミア	96
4.4	まとめ	97
	参考文献	98

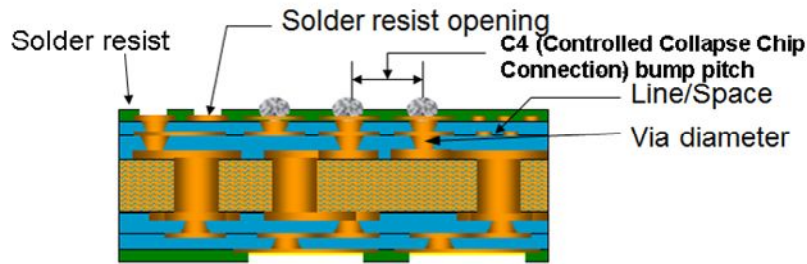
<b>第 5 章 結論および将来展望</b>	
5.1 結論	100
5.2 将来展望	102
<b>謝辞</b>	<b>104</b>
<b>研究業績</b>	<b>106</b>
原著論文	106
国際学会発表	106
国内学会発表	107

## 第1章 序論

### 1.1 背景

今日のネットワーク社会を迎えるにあたり、パーソナルコンピューター、タブレットPCやスマートフォンを初めとする電子機器の進歩はますます加速される傾向がある。これら電子機器の小型化や高機能化に伴い、プリント配線板の高密度化がますます進んでいる。最先端のパーソナルコンピューターに使われる高密度プリント配線板においては、すでに配線幅 $15\mu\text{m}$ 以下が使用され、現在では配線幅 $10\mu\text{m}$ 以下の微細配線形成技術の開発が進んでいる[1-5]。またビア径においては $50\mu\text{m}$ 以下になることが予想される[6-8]。図1.1に半導体のデザインロードマップと高密度プリント配線板のデザインロードマップを示す[3,9]。

プリント配線板製造には、リソグラフィ技術、配線形成技術、穴加工技術、積層技術、樹脂硬化技術、めっき技術、エッチング技術、洗浄技術などのプロセス技術のほか回路設計技術、評価技術、半導体実装技術など多岐にわたる技術が必要である[10]。



### 半導体デザインロードマップ

Unit: nm

	2003	2005	2007	2009	2011	2013
Gate width	90	65	45	32	22	16

### 高密度プリント配線板デザインロードマップ

Unit:  $\mu\text{m}$

	2003	2005	2007	2009	2011	2013
C4 bump pitch	170	160	150	140	130	120
Solder resist opening	$\phi 90$	$\phi 80$	$\phi 70$	$\phi 60$	$\phi 55$	$< \phi 55$
Line /Space (Build up)	23/23	18/18	15/15	13/13	11/11	8/8
Via diameter	$\phi 70$	$\phi 68$	$\phi 66$	$\phi 65$	$\phi 60$	$< \phi 60$

図 1.1 半導体および高密度プリント配線板のデザインロードマップと高密度プリント配線板の断面図

図 1.2 はプリント配線板の代表的な回路形成技術である。1994年まではほとんどのプリント配線板はサブトラクティブ法にて回路形成されていた[11,12]。サブトラクティブ法とセミアディティブ法 (SAP) のプロセスフローを示す[10-12]。サブトラクティブ法が銅を直接エッチングして回路形成するのに対し、セミアディティブ法においてはシードメタルとして化学銅めっきを施した後ドライフィルムレジストを露光現像することで回路形成部分のレジストを除去する。次にレジストを除去した部分に電解銅めっきにより銅を成長させて回路とする。最後にレジスト剥膜後シードメタル( $1\mu\text{m}$ 以下)をエッチングして、独立した回路を形成する。図 1.3 に各回路形成技術の適用できる膜厚と最小ライン&スペースの関係を示す。我々は1994年にセミアディティブ法の量産技術を開発し世界に先駆けて実用化した。図 1.4 にその配線板を示す。配線幅は $35\mu\text{m}$ であった。微細化に対するアプローチはエッチング量をいかに少なくするかが大きなポイントである。

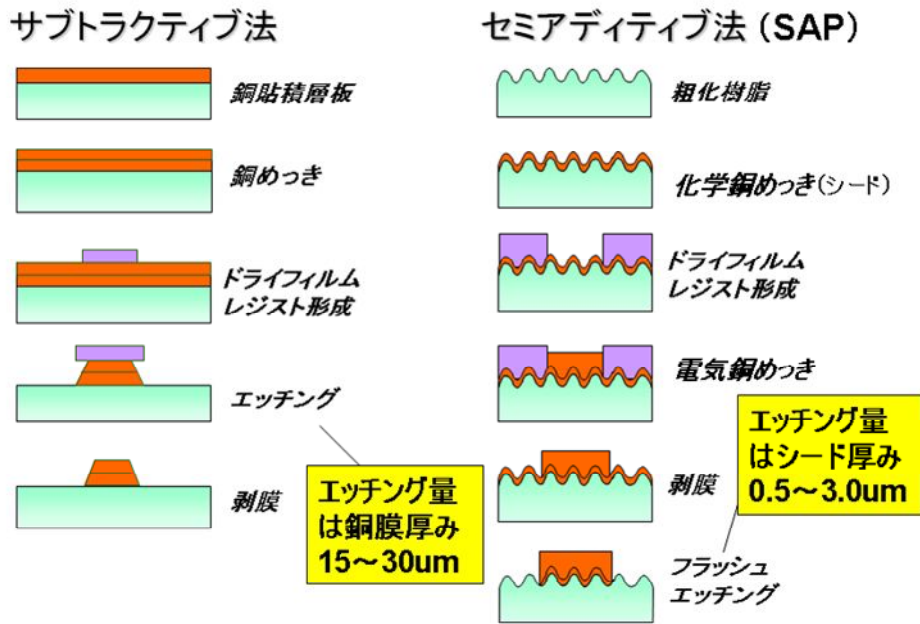


図 1.2 回路形成技術の比較

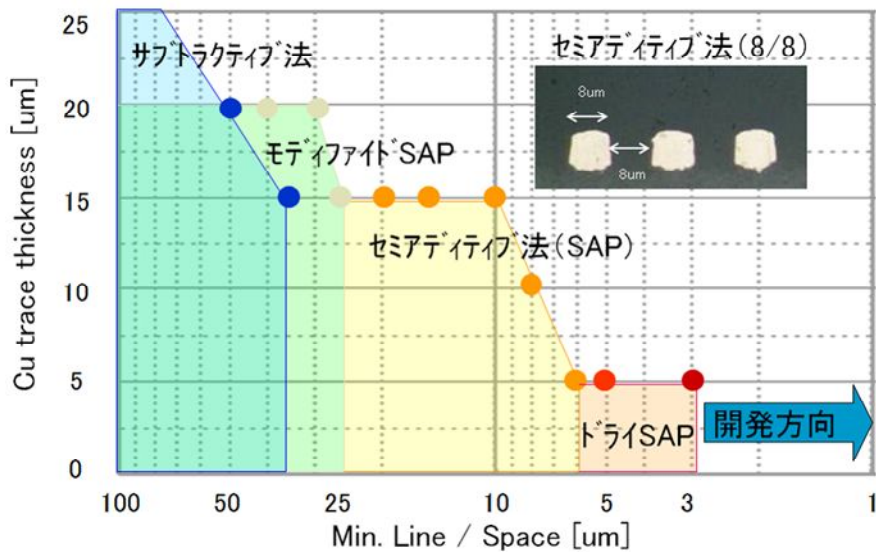


図 1.3 各回路形成技術の適用できる膜厚と最小ライン&スペースの関係

- ・ モディファイド SAP (シード厚みが 1.0~3.0um の銅箔)
- ・ SAP (シード厚みが 0.5~1.0um の化学銅めっき)
- ・ ドライ SAP (シード厚みが 0.5um 以下のスパッタ等のドライプロセスによる金属膜)



### 高密度プリント配線板の外観写真

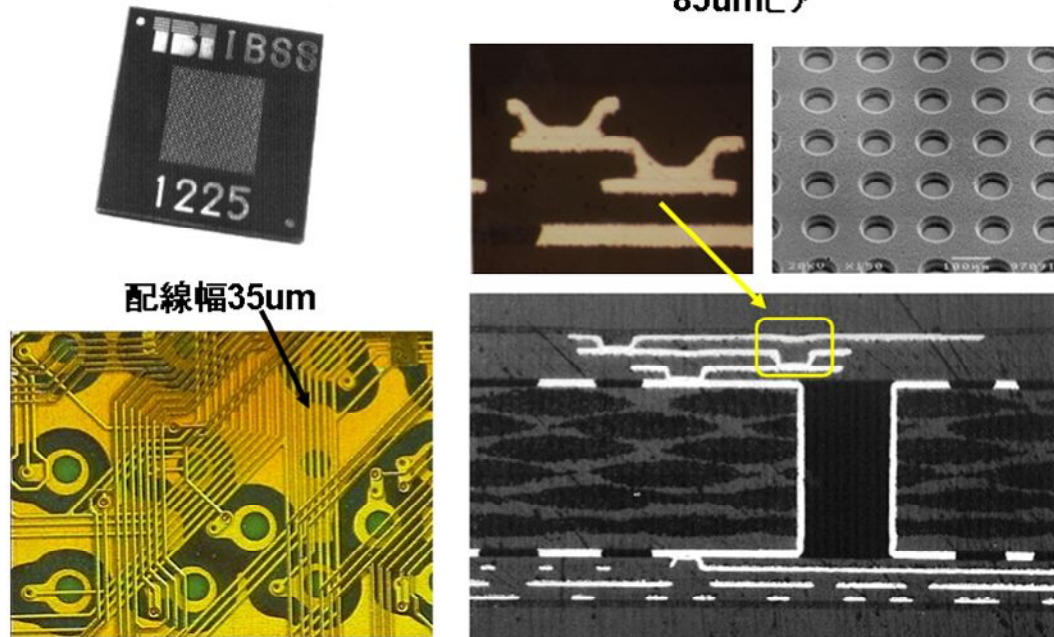


図 1.4 セミアディティブ法で最初に実用化された高密度プリント配線板

高密度プリント配線板のもう一つの特徴は積層技術である。従来のプリント配線板は全層を積層プレスした後、ドリル加工を施し、化学銅めっき・電解銅めっきで各層の接続を一括して行うのに対して、高密度プリント配線板ではビルドアップ工法が使われている。ビルドアップ工法では、コア基板に対し上下に1層ずつ、逐次積層にて回路を形成する[10-12]。

本研究では高密度プリント配線板の回路製造プロセスへプラズマ技術を応用し低コストドライ SAP 技術を開発することを目的に、我々のグループが開発した60Hz非平衡大気圧プラズマ[13-16]を用いた実用化研究を行った。研究は主として、①高密度プリント配線板製造工程における、ウェットプロセスの課題である処理液と基板の表面濡れ性の改善に関する研究と、②ビルドアップ工法におけるビア底残渣の除去技術に関するものである。

## 1.2 高密度プリント配線板の代表的なプロセスフロー

図 1.5 に高密度プリント配線板の代表的なプロセスフローを示す[10-12]。コア基板を形成後、順に層間材の形成→レーザーによるビア形成→セミアディティブ法による回路形成というプロセスを繰り返してビルドアップ基板が製造される。

コア基板は従来のドリル加工とサブトラクティブ法による回路形成が主体である。樹脂による穴埋め工程後に層間材が上下同時にラミネートによって形成される。層間材樹脂硬化後レーザー加工にて層間接続に必要なビアが形成される。ビア底にはレーザー加工による樹脂残渣があるため過マンガン酸カリウム溶液 ( $\text{KMnO}_4$ ) にて層間材の粗化と同時に残渣除去を行う。

ビア径が小さくなると均一に粗化できなくなる問題が発生している[17,18]。解決する手段としてプラズマを用いたドライプロセスの研究が行われている[17,18]。また、セミアディティブ法において、配線幅が狭くなると銅めっき液の濡れ性が課題となっている。電解銅めっき工程において銅めっき液と基板の濡れ性を向上するために、各種の前処理が検討されている。図 1.6 は、銅めっき液に基板を浸漬したときの気泡の付着例を示している。100  $\mu\text{m}$  以下の微細な気泡の除去は大変困難をきたしており、濡れ性改善により気泡の付着を防止する研究が進められている[17,18]。

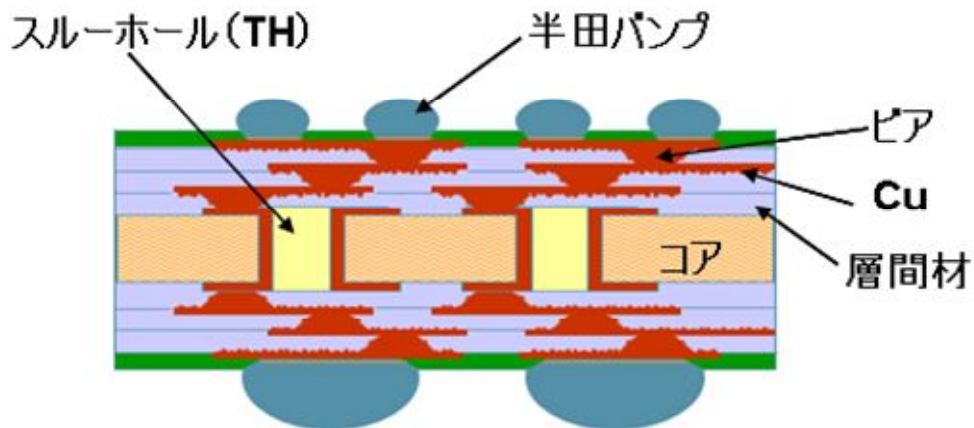
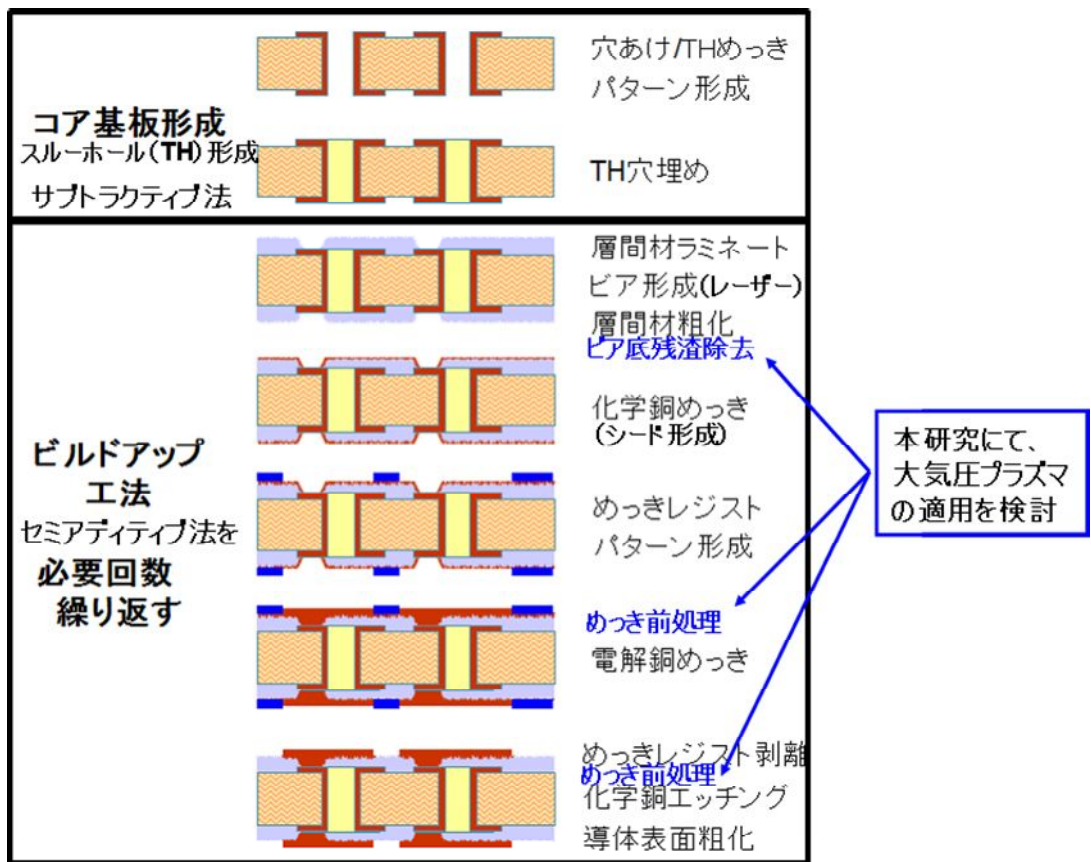


図 1.5 高密度プリント配線板の代表的なプロセスフロー



図 1.6 エアトラップの例

### 1.3 プリント配線板製造工程におけるプラズマ技術の応用

プリント配線板製造工程へプラズマ技術を適用する目的は、主に3つで①有機物の除去、②表面改質による濡れ性向上、③密着強度の向上である。それぞれ具体的に述べると、①有機物の除去は、レーザーによるビア加工後のビア底部の残渣除去と、レジスト現像後のレジスト残渣の除去である。②表面改質による濡れ性向上は、セミアディティブ法のレジスト現像後の表面改質により濡れ性を向上させて銅めっき液の付き回りを良くすることである。③密着強度の向上は、カバーレイヤの密着性、アンダーフィルやモールド樹脂とプリント基板の密着性、ワイヤーボンディングの密着性向上である。

プリント配線板の更なる高密度化の要求に対し、ウェットプロセスだけでは限界があり、プラズマ技術を応用したドライプロセスの導入が真剣に議論されている。表 1.1 にプリント配線板製造工程で使われると考えられるプラズマドライプロセスの例を示す。

レジスト残渣の除去や表面改質には、一般的に酸素プラズマが使われる [17,18]。また、プラズマプロセスには、真空、低真空、大気圧と3つのタイプがあり、装置の低価格化や高生産性などトータルコストを下げるには、大気圧のプラズマシステムが有望である。

また、レーザー加工されたビア底の残渣除去、いわゆるドライデスマ技術はその研究のほとんどが、地球温暖化係数 (Global Warming Potential: GWP) が高い CF<sub>4</sub>(GWP=5210) が用いられているが [19]、本研究では GWP が 1.2 x 10<sup>-3</sup> のトリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル (C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O) [20] をアルゴンに混合したものをプロセスガスとして用い、プリント配線板のビア底残渣の除去に応用した結果について報告する。表 1.2 に代表的なガスの GWP を示す [20,21]。

表 1.1 プリント配線板製造工程で使われると考えられるドライプロセスの例

Type	Gas	Purpose	Application	Work object	Theory	Energy	Application process
Vacuum	O <sub>2</sub>	Wettability improvement	Permeation improvement of plating solution	Cu, DFR	• Cu oxidation (Cu+O→CuO) • Disconnection of resist C-C, and functional group	Chemical Physical	Pre-treatment of Cu plating Pre-treatment of Cu etching
		De-scum (Ashing)	Removal of resist remaining	Cu, SR	• Oxidation of resist remaining, Removal by etching. C+O <sub>2</sub> →CO <sub>2</sub> , H+O→H <sub>2</sub> O	Chemical Physical	Pre-treatment of Au plating
	Ar N <sub>2</sub>	Surface modification (Roughening)	Adhesion improvement	PI	• Surface roughening by physical energy of plasma (physical etching)	Physical	Pre-treatment of chip connection (wirebonding)
				Au, SR PI			Pre-treatment of sputtering
	CF <sub>4</sub>	De-smear	Smear (Resin remaining) removal	Insulator resin	• Filter (SiO <sub>2</sub> ) Si removal by Fluorine. O <sub>2</sub> removal by carbon. (Si→SiF <sub>4</sub> ↑, C+O <sub>2</sub> →2CO↑)	Chemical	After laservia
	CF <sub>4</sub> C <sub>4</sub> F <sub>6</sub>	Etching	Fine patterning	SiN, SiO <sub>2</sub>	• Insulator removal (Si→SiF <sub>4</sub> ↑, N→NO <sub>2</sub> ↑, O <sub>2</sub> →2CO↑)	Chemical	Semiconductor (fine patterning)
BCl <sub>3</sub> +Cl <sub>2</sub>	Al			BCl <sub>3</sub> +Al→BCl <sub>2</sub> +AlCl↑	Chemical	Semiconductor (Al patterning)	
Low pressure	O <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Ar	Wettability improvement	Permeation improvement of plating solution	Cu, DFR	• Cu oxidation (Cu+O→CuO) • Disconnection of resist C-C, and functional group	Chemical	Pre-treatment of Cu plating Pre-treatment of Cu etching
	H <sub>2</sub>	Flux less	De-oxidation of oxide layer	Sn (Solder)	• Solder surface oxide activation by H <sub>2</sub> plasma de-oxidation. (Flux coating, cleaning are not necessary)	Chemical	Reflow after bump forming (solder printing, solder plating process)
Atmospheric	CDA N <sub>2</sub> : 100%	De-scum (Cleaning) Surface modification (Roughening)	Adhesion improvement	Film substrate	Removal of substrate surface organic by oxide plasma in CDA	Chemical Physical	Pre-treatment of FOB, COG assembly
				Au, SR			Pre-treatment of bump formation
	O <sub>2</sub> Ar			Resin (Substrate)	Disconnection of resist C-C, and functional group. Asing organic matter by Ar plasma physical energy.	Chemical Physical	Pre-treatment of LPSR coating
				PI, others			Pre-treatment of mold resin coating Pre-treatment of PI-Cu lamination

CF<sub>4</sub> 本研究にて大気圧プラズマの適用を検討

表 1.2 主なガスの地球温暖化係数 (GWP) [20,21]

ガス	GWP(20年)
CO <sub>2</sub>	1
CHF <sub>3</sub>	12000
CF <sub>4</sub>	5210
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	8630
C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	6310
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	7310
C <sub>5</sub> F <sub>12</sub>	6510
C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> O	1.2 x 10 <sup>-3</sup>
NF <sub>6</sub>	16300
SF <sub>6</sub>	24900

## 1.4 本研究の目的と本論文の構成

前節までに述べたように、高密度化が要求されるプリント配線板、特に高密度プリント配線板製造工程において、ドライプロセスの導入が重要課題となっている。

本研究では我々のグループが開発した60 Hz 非平衡大気圧プラズマ[13-16]に着目し、表面改質と有機物の除去のメカニズムの解明により、より実用化を促進することを目的とした。

第2章では、本研究で用いた60 Hz 非平衡大気圧プラズマ源、プラズマ計測および表面分析の各手法について述べる。

第3章では、 $O_2/N_2$  ガスを用いた60 Hz 非平衡大気圧プラズマによるソルダーレジストとドライフィルムレジストの表面改質について述べる。表面改質に影響を及ぼす因子を解明するために、酸素原子ラジカルおよび窒素原子ラジカルの絶対密度、ガス温度、電子密度、 $NO-\gamma$  発光強度の系統的な計測を初めて実現し、表面改質特性に対する相関関係を解明した結果を報告する。

第4章では、レーザー加工されたビア底の残渣除去について述べる。本研究では地球温暖化係数 (Global Warming Potential: GWP) が  $1.2 \times 10^{-3}$  のトリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル ( $C_3F_6O$ ) とアルゴンの混合ガスを用いた非平衡大気圧プラズマをプリント配線板のビア底残渣の除去に応用した結果について報告する。

第5章では、本論文の結論と本研究の将来展望について述べる。

参考文献

- [1] H. Utsunomiya: J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 62, 366 (2011).
- [2] 宇都宮久修: JPCA NEWS (Dec. 2009).
- [3] Jisso 技術ロードマップ委員会: 2011 年度版 日本実装技術ロードマップ (JEITA 2011) .
- [4] K. Takagi: J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 59, 570 (2008).
- [5] R. Haruta ; J. Jpn. Inst. Electronics Packaging, 13, 327 (2010).
- [6] O. Kuze: J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 62, 372 (2011).
- [7] O. Kuze ; J. Jpn. Inst. Electronics Packaging, 13, 405 (2010).
- [8] 久世修、道上典男: 第 24 回エレクトロニクス実装学会講演大会、 p.384 (2010) .
- [9] 国際半導体技術ロードマップ 2009 年版概要, INTERNATIONAL TECHNOLOGY ROADMAP FOR SEMICONDUCTORS (2009 EDITION) .
- [10] 高木 清; よくわかるプリント配線板のできるまで 第 2 版 (日刊工業新聞社, 2007).
- [11] Y. Takazaki ;J. Jpn. Inst. Electronics Packaging, 2, 450(1999).
- [12] 村木健志; 電子材料、10 月、 p.6-10 (1998) .
- [13] H. Inui, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, H. Kano, N. Yoshida, and M. Hori: Appl. Phys. Express, 3, 126101 (2010).
- [14] M. Iwasaki, H. Inui, Y. Matsudaira, H. Kano, N. Yoshida, M. Ito, and M. Hori: Appl. Phys. Lett., 92, 081503 (2008).
- [15] Y. Iwata , H. Sakamoto, H. Inui, and M. Hori: J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 62, 311 (2011).



- [16] F. Jia, N. Sumi, K. Ishikawa, H. Kano, H. Inui, J. Kularatne, K. Takada, H. Kondo, M. Sekine, A. Kono, and M. Hori: *Appl. Phys. Express.*, 4, 026101 (2011).
- [17] T. Hirogaki, E. Aoyama, R. Minagi, K. Ogawa, T. Katayama, T. Matsuoka, and H. Inoue ; *JSME Int'l J. Series C*, 47, 105 (2004).
- [18] T. Hirogaki, E. Aoyama, K. Ogawa, R. Minagi, T. Murakami, and N. Doi ; *JSME Jpn.*, 55, 335 (2006).
- [19] 岩根和良; 特開 2004-115731 (2004) .
- [20] M. Mashino, M. Kawasaki, T.J. Wallington, M.D. Hurley: *J. Phys. Chem. A.*, 104, 2925 (2000).
- [21] IPCC- 4 次評価報告書 (2007) .

## 第 2 章 実験装置及び評価方法

本研究で用いた大気圧プラズマ源、プラズマ計測及び表面分析の各手法を説明する。

### 2.1 60 Hz 非平衡大気圧プラズマ

本研究に用いた 60 Hz 非平衡大気圧プラズマ源を図 2.1 に示す。本大気圧プラズマ源は、ガスを均一に分散させるガス拡散領域と 60 Hz 交流電圧を印加してプラズマを生成させる放電領域で主に構成されている。プラズマ源上部からプロセスガスが導入され、ガスの流れ道が多段に施されたガス拡散領域によりガスが全体に均一に流れるように分散させる。均一に分散されたガスは放電領域に到達し、電極間に印加された 60 Hz 交流電圧によりプラズマが生成される。本大気圧プラズマ源は本研究室で開発された超高密度（電子密度  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ）大気圧プラズマ源である [1-4]。

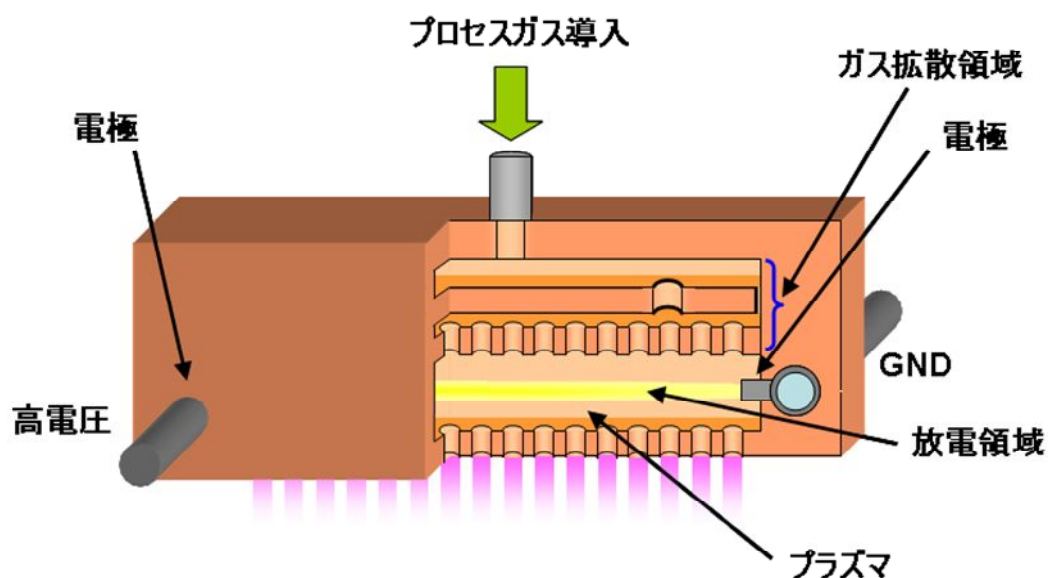


図 2.1 60Hz 非平衡大気圧プラズマ源の概要図

## 2.2 発光分光法 (Optical Emission Spectroscopy; OES)

### 2.2.1 OES の原理[5-13]

一般的に、プラズマ中の励起種からの発光によりプラズマを光学的に観測することができる。発光分光測定は簡便であり、プロセスプラズマ中の計測に広く用いられている。電子衝突などで電子励起準位に励起された原子、分子、ラジカルは特定の周波数の光を放出して下準位に遷移する。プラズマ内部では電子-中性粒子や電子-イオンといったプラズマ中に存在する粒子同士の衝突が非常に高い頻度で起こっている。衝突の前後で、衝突した粒子の運動エネルギーの合計が保存される衝突は弾性衝突、保存されない衝突は非弾性衝突と呼ばれる。非弾性衝突前後の運動エネルギー変化分は、衝突した粒子の内部エネルギーの変化に当てられる。その結果、衝突した粒子に励起、解離、または電離等が生じる。非弾性衝突の結果、励起状態となった粒子では電子が脱励起し光学遷移則が許す下準位に遷移し、上準位と下準位のエネルギー差に等しいエネルギーをもつ光子を放出する。OESはこの発光を分光器で観測することでプラズマの変動をモニターし、気相中の励起された原子、分子の振る舞いを明らかにできる。

プラズマからの発光は、プラズマ中で起こる電子・イオン衝突等の直接目で見ることのできない様々な微視的過程の結果により起こるため、プラズマ内部の多くの情報を含んでいる。従って、この発光を分光計測することで、プラズマ中に存在する粒子はもちろん、それらの密度、電子密度、ガス温度等多くのプラズマ内部パラメータを測定することができる。

一般的に、式(2.1)に示すように電子衝突によって頻繁に励起が起きる。



ここでXは任意の原子もしくは分子である。ここで生じたX\*は励起状態から光子の放出を起こし脱励起を起こす。

$$X^* \rightarrow X + h\nu \quad (2.2)$$

この脱励起過程の光が、プラズマの発光として観測される。

プラズマに含まれる粒子 X からの発光強度  $I_X$  は以下の式で与えられる。

$$I_X \propto n_e n_X \int_{\varepsilon_{th}}^{\infty} \sigma_X(\varepsilon) v(\varepsilon) f_e(\varepsilon) d\varepsilon = k_{eX} n_e n_X \quad (2.3)$$

ここで  $n_e$  は電子密度、 $n_X$  は基底状態にある粒子 X の密度、 $\sigma_X(\varepsilon)$  は電子衝突励起による衝突断面積、 $v(\varepsilon)$  は電子の速度、 $f_e(\varepsilon)$  は電子エネルギーの分布関数 (EEDF: Electron Energy Distribution Function) である。また、 $k_{eX}$  は  $X^*$  への電子衝突励起の速度係数で、EEDF に強く依存する。 $k_{eX}$  及び  $n_e$  が一定という条件の下で任意の種の密度  $n_X$  は発光強度に比例する。しかし、通常発光強度は  $n_e$  及び  $f_e(\varepsilon)$  に強く依存するため、単純な発光分光計測の結果からは  $n_X$  に関する定量的な情報は得られない。

### 2.2.2 発光スペクトルの計測

発光分光スペクトルは一般的に分光器を用いて計測される。光電子増倍管 (Photo Multiplier Tube, PMT) 付きの単色光分光器、もしくは電荷結合素子 (Charged Coupled Device, CCD) 配列付きのマルチチャンネル分光が用いられる。図 2.2 (a) で示す単色光分光器では、光強度は単色光分光器により分光された後に出口スリットを通して PMT によって観測される。一方、図 2.2 (b) で示すマルチチャンネル分光器では、光強度は CCD の各々のピクセルによって検出される。

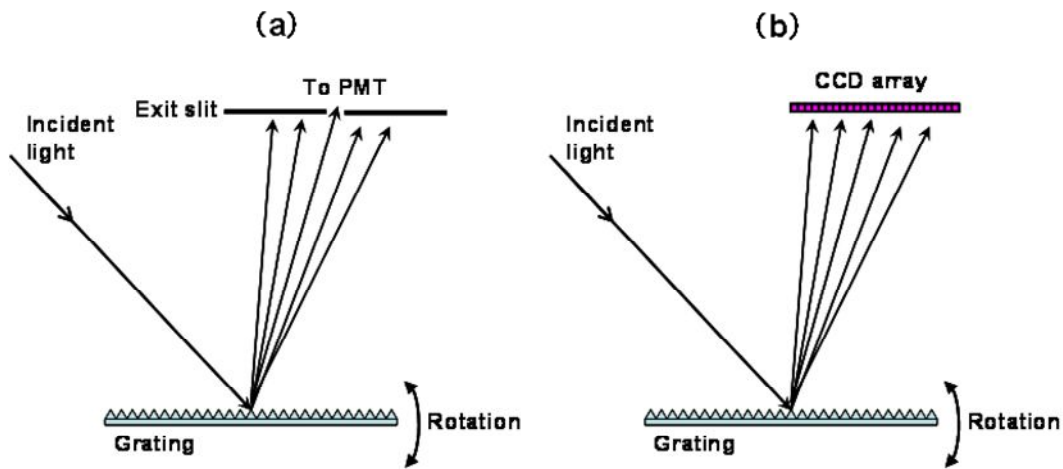


図 2.2 分光後の光検出 (a) 単色分光器 (b) マルチチャンネル分光器

マルチチャンネル分光器の利点は、一度の計測で同時に広い波長範囲の光強度を観測することができる点にある。しかし、波長解像度は CCD の素子数に依存することにつながり、CCD 素子がマルチチャンネル分光の性能に大きく寄与する。分光器の分解能が計測の正確性を狂わせることもありスペクトル幅の広がりには注意が必要である。

線スペクトルはある幅をもって分光器により観測される。スペクトル線の半値全幅 (Full Width at Half Maximum, FWHM) は以下に述べる要因により影響を受ける。それらは自然広がり、ドップラー広がり、圧力広がり、シュタルク広がり、装置広がり (装置関数) である。自然広がり、励起原子の寿命時間内に自然放出によって下位準位へ遷移することによって生じる。これはローレンツ形プロファイルをもって表され、一般的にきわめて小さいため無視できる。ドップラー広がり、共鳴角振動のドップラー効果によって生じ、対象の原子・分子の温度による。ガウス形プロファイルをもつドップラー広がり、以下の式で表される。

$$f_D(\nu) = \exp \left[ - \left\{ 2\sqrt{\ln 2} \frac{(\nu - \nu_0)}{\Delta \nu_D} \right\}^2 \right] \quad (2.4)$$

また、

$$\Delta v_D = \frac{2v_0}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}} \quad (2.5)$$

ここで  $f_D(v)$  はドップラー拡がりの半値全幅、 $v_0$  は中心波長、 $c$  は光速、 $R$  はガス定数、 $T$  はガス温度、 $M$  は質量を示す。圧力拡がりは、任意の原子・分子をとりまく圧力に依存し、ローレンツ関数をもつ以下の式で表される。

$$f_P(v) = \frac{\Delta v_P}{2 \left\{ 4(v - v_0)^2 + \left( \frac{\Delta v_P}{2} \right)^2 \right\}} \quad (2.6)$$

また、

$$\Delta v_P = \frac{1}{\pi} z = \frac{1}{\pi} \cdot n \cdot \sigma \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \quad (2.7)$$

ここで、 $f_P(v)$  は圧力拡がり、 $z$  は衝突頻度、 $n$  は任意種の密度、 $\sigma$  は衝突断面積、 $\mu$  は質量である。シュタルク拡がりは、電子やイオンのような荷電粒子によって生じる電場により生じる。それゆえに、電子密度は後述する 2.2.4 章に示すとおりシュタルク幅から求めることができる。

装置拡がりは計測系で用いられる分光器のパフォーマンスで決定される。装置拡がりを求めるために、低圧水銀ランプが校正光源として一般的に利用される。水銀のスペクトルは非常に鋭く、装置拡がりとは比べて小さい。そのため、水銀スペクトルのスペクトル幅を装置拡がりとするすることができる。実際のスペクトル波形は、以上述べた要因から生じる拡がりのコンボリューションから決定される。ガウス関数とローレンツ関数のコンボリューションは、以下に示すフョークト関数で表される。

$$f_V(v) = \frac{a}{\pi} \int \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (\omega - y)^2} dy \quad (2.8)$$

また、

$$a = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_G} \sqrt{\ln 2} \quad (2.9)$$

$$\omega = \frac{2(\nu - \nu_0) \sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_G} \quad (2.10)$$

$\Delta\nu_L$ はローレンツ拡がりにおける半値全幅であり、 $\Delta\nu_G$ はガウス拡がりにおける半値全幅である。

### 2.2.3 N<sub>2</sub> 2nd Positive System の発光スペクトルを用いたガス温度計測

N<sub>2</sub>分子の回転温度は、N<sub>2</sub>の電子遷移による発光スペクトル(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> - B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>)を解析し計算することができる。電子遷移は、ある電子準位内の様々な振動準位における回転準位から、その他の電子準位における回転準位や振動準位へと遷移することで起きる。N<sub>2</sub>分子の発光スペクトルの一つに 2nd Positive System と呼ばれ、たくさんの回転準位と振動準位をとることが可能な C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> 準位から B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> 準位へと電子遷移する遷移スペクトルがある。C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> と B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> 準位における回転準位に存在する電子がボルツマン分布していると仮定することで、ある振動準位における発光スペクトルが回転温度に依存する。そのため、N<sub>2</sub>分子の回転温度は、理論値から計算される計算スペクトルと実測スペクトルを比較することにより求めることができる。

本研究では、波長 380.4 nm 付近において観測される N<sub>2</sub>の発光スペクトル (0-2)バンドを計測した。0-2 バンドとは電子遷移における振動バンドを示しており、上準位である C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> 準位の振動量子数が 0 で、下準位である B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> 準位の振動量子数が 2 であることを表す。スペクトル強度と電子遷移に要する電子準位が分子構造に依存しているため、計算によって理論スペクトルを決定する必要がある。計算の手順は以下の通りである。

1.  $C^3\Pi_u$  と  $B^3\Pi_g$  準位のエネルギー準位を計算する。
2. 選択則に従いそれぞれの枝における遷移波長を計算する。
3. Hönl-London 因子を用い遷移波長ごとの線強度を計算する。
4. スペクトル波形とボルツマン密度分布を線強度からスペクトル幅と回転温度の関数により決定する。
5. スペクトル幅と回転温度をパラメータとして最小二乗法により計算スペクトルと計測スペクトルをフィッティングする。

回転温度は、大気圧中での中性分子および励起分子との衝突により運動温度と平衡状態になる。それゆえ、 $N_2$ 分子の回転温度はガス温度の算出に用いることができる。

分子エネルギーは3つのパラメータ、電子エネルギー  $T_e$ 、振動温度  $G_v$  及び回転エネルギー  $F$  の和で表され、

$$E = T_e + G_v + F \quad (2.11)$$

である。 $C^3\Pi_u$  準位と  $B^3\Pi_g$  準位における  $T_e$  と  $G_v$  は Herzberg により報告されている[14,15]。非調和振動の振動項の値は、

$$G_v = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (2.12)$$

と表され、振動量子数  $v$  は 0、1、2... と値を取り得る。第一項は調和振動項である。 $\omega_e$ 、 $\omega_e x_e$  及び  $\omega_e y_e$  は波数単位 ( $\text{cm}^{-1}$ ) における振動周波数定数である。回転項の値は回転量子数  $J$  と回転定数の関数として与えられる。 $C^3\Pi_u$  と  $B^3\Pi_g$  準位の回転エネルギー準位はスピンの三重項であり、回転項の値は回転多重項成分により与えられる ( $\Omega=0, 1, 2$ )。  $\Pi$  準位 ( $\Lambda=1$ ) において、回転項の値は以下の式で表される[16]。



$$F_0(J) = B_v [J(J+1) - Z_1^{1/2} - 2Z_2] - D_v \left( J - \frac{1}{2} \right)^4 \quad (2.13a)$$

$$F_1(J) = B_v [J(J+1) + 4Z_2] - D_v \left( J + \frac{1}{2} \right)^4 \quad (2.13b)$$

$$F_2(J) = B_v [J(J+1) + Z_1^{1/2} - 2Z_2] - D_v \left( J + \frac{3}{2} \right)^4 \quad (2.13c)$$

であり、

$$Z_1 = Y(Y-4) + \frac{4}{3} + 4J(J+1) \quad (2.14a)$$

$$Z_2 = \frac{1}{3Z_1} \left[ Y(Y-1) - \frac{4}{9} - 2J(J+1) \right] \quad (2.14b)$$

$B_v$  と  $D_v$  は回転定数であり、 $Y$  は、核間軸方向へのスピン結合度を示すスピン軸結合定数である。回転定数は Hartmann らによって報告されている[17]。上下準位間の回転-振動線の遷移エネルギーは、以下のように算出する事が出来る。

$$E = (T_e' - T_e'') + (G_v' - G_v'') + (F' - F'') \quad (2.15)$$

ここで、回転遷移の波数は、選択則により、 $v^2 \nu$  バンドから求められる。

$$\text{R 枝} \quad \nu_{\Omega;J}^R = F_{\Omega;J+1}' - F_{\Omega;J}'' \quad (\Omega = 0,1,2) \quad (2.16a)$$

$$\text{Q 枝} \quad \nu_{\Omega;J}^Q = F_{\Omega;J}' - F_{\Omega;J}'' \quad (\Omega = 1,2) \quad (2.16b)$$

$$\text{P 枝} \quad \nu_{\Omega;J}^P = F_{\Omega;J-1}' - F_{\Omega;J}'' \quad (\Omega = 0,1,2) \quad (2.16c)$$

発光において回転強度分布は線強度に従い、線強度は枝と回転量子数に依存する。Hönl と London による古典量子理論の基礎により、線強度の正確な公式が求められた[18]。Hönl-London 因子の様々な公式は分子において異なった角

モーメントにて与えられている。角モーメントは電子スピン、電子軌道角モーメント及び核回転角モーメントから構成される。 $N_2$ の第2正帯( $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ )において、強度分布はHund's case(a)に従う。このHund's caseにおいて、電子運動(スピン及び軌道も含む)自体は原子核結合と非常に強く結合しているのに対し、電子運動と核回転との相互作用は非常に弱い[19]。 $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ 遷移間の回転エネルギー多重項の差はおよそ  $39\text{ cm}^{-1}$  であり、その値はスピン-軌道結合定数  $A$  ( $Y=A/B_v$ )により表される。 $A$ の値は回転線間の差より非常に大きい。Hund's case (a)におけるHönl-London因子は、ある軸に対しての角モーメント  $K$ として $\Omega$ と対称点にある因子である[20]。上準位の統計的重みを含んだHönl-London因子を用いたライン強度  $S$ は、

$$S_{\Omega}^R(J) = \frac{(J+\Omega)(J-\Omega)}{J} \quad \text{for } \Delta J=+1 \text{ (R 枝)} \quad (2.17a)$$

$$S_{\Omega}^Q(J) = \frac{(2J+1)\Omega^2}{J(J+1)} \quad \text{for } \Delta J=0 \text{ (Q 枝)} \quad (2.17a)$$

$$S_{\Omega}^P(J) = \frac{(J+1+\Omega)(J+1-\Omega)}{J+1} \quad \text{for } \Delta J=-1 \text{ (P 枝)} \quad (2.17c)$$

である。ライン強度  $S$ は上準位の振動準位における回転の密度を与える。回転準位の強度は、下式で示されるように、熱分布により与えられる[21]。

$$I_{em} = \frac{C_{em.}}{Q_r} S_j \exp\left(-\frac{F'hc}{k_B T_r}\right) \quad (2.18)$$

ここで  $C_{em.}$ は上準位の双極子モーメントと分子数に依存する定数、 $F'$ は(2.13a, b及びc)式での上準位の回転項の値、 $h$ はプランク定数、 $T_r$ は回転温度、 $Q_r$ は回転分配関数である。それぞれの回転遷移と回転温度における回転分布は、(2.13)式から(2.18)式を用いることで決定される。

回転分布は、その回転構造によって、それぞれの回転線における温度と線幅により影響される。有限な線形状は

$$g(\Delta\lambda) = \frac{a - (2\Delta\lambda/W)^2}{a + (a-2)(2\Delta\lambda/W)^2} \quad (2.19)$$

と近似され、ここで  $a$  は線形状のテイル、 $W$  は半値半幅であり、 $\Delta\lambda$  は中心波長からの相対波長である[21]。 $a$  の値が大きい時、線形状はローレンツ関数形状とみなせる。

図 2.3 に計算された  $N_2$  の発光スペクトル( $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ )を示す。発光スペクトルはそれぞれ回転温度 300、400、500 K として計算された。計算された発光スペクトルは波長 380.4 nm の 2-0 バンドのヘッドで規格化されている。

ある振動バンドの発光強度の分布は回転温度に依存し、バンドヘッド 380.4 nm の短波長側での相対強度は回転温度の増加に伴い増加する。スペクトル中の小刻みな波形は P、Q および R 枝の三重項分裂に起因するバンド構造によるものである。回転エネルギー準位の相対位置は高回転準位においてより広くなる。そのため、小刻みな波形は一つの振動準位において短波長領域でよりはっきりと見られるようになる。

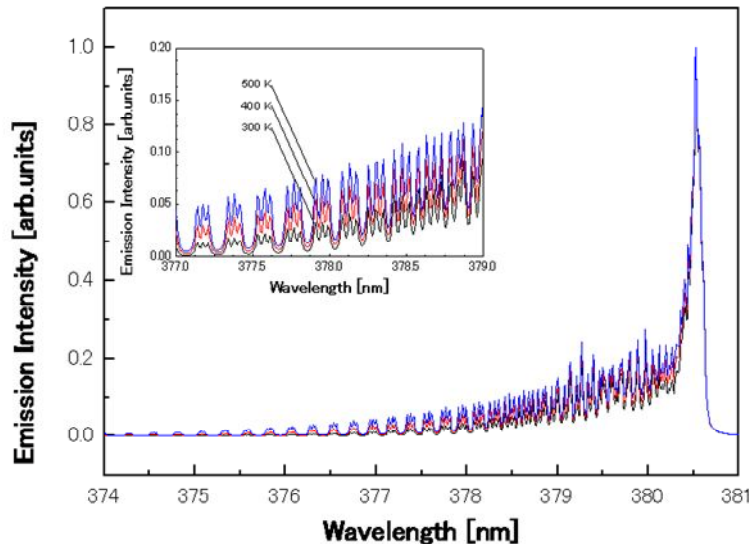


図 2.3  $N_2$   $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$  (0-2)遷移の計算スペクトルにおける回転温度依存(300 K、400 K、500 K)

## 2.2.4 H $\beta$ のシュタルク拡がりより求める電子密度計測

シュタルク効果による電子密度の計測手法は、大気圧プラズマにおいては高電子密度であるため非常に有効である。電子密度はシュタルク効果によって拡がりをもった水素のバルマーベータ線 (H $\beta$  486.13 nm) のプロファイルを、焦点距離 50 cm の分光器と 2400 線/mm の平行グレーティング板を用いて観測し計算される。

水素の H $\beta$ 線は、電場に非常に強く影響を受けるのでシュタルク効果を利用した電子密度計測に適している。電子密度が 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> オーダーであれば、H $\beta$ ラインのシュタルク拡がりの半値全幅は 0.2-0.8 nm であり、一般的な研究用分光器においても容易に計測することができる。図 2.4 に水銀(Hg)ライン (435.83 及び 546.07 nm)の発光スペクトルと装置関数をガウス関数と仮定し 486.13 nm を中心波長として計算したスペクトルを示す。なお、すべてのスペクトルは 0 nm が中心波長になるようシフトさせている。これらの波長の水銀の発光ラインは他の発光ラインが存在せず重なりあうことがない。また、480 nm 付近の波長帯において装置拡がりの半値全幅は 26 pm であった。

図 2.5 は実際にプラズマ発光から観測された H $\beta$ 線のシュタルク拡がりを示す。その半値全幅は図 2.4 の装置拡がりの半値全幅に比べてずっと大きいことが分かる。

電子と一価のイオンがシュタルク拡がりの半値全幅の計算で考慮されるとき、電子密度  $n_e$  は以下の式で与えられる[22,23]。

$$n_e = C(n_e, T_e)(\Delta\lambda_s)^{3/2} \quad (2.20)$$

ここで  $\Delta\lambda_s$  は H $\beta$ 線のシュタルク拡がりの半値全幅であり、 $C(n_e, T_e)$  は電子密度  $n_e$  と電子温度  $T_e$  を関数としてわずかにそれらパラメータにより変化する係数である。表 2.1 は、水素のシュタルク拡がりのプロファイルから決定させる場合に必要、nm<sup>-3/2</sup>cm<sup>-3</sup> を単位にもつ係数  $C(n_e, T_e)$  をまとめたものである[22]。電子

密度  $n_e$  が  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  であり、電子温度  $T_e$  が 5000-40000 K であるとき、 $C(n_e, T_e)$  は  $1.16 \times 10^{16}$  から  $1.11 \times 10^{16}$  の間の数値をとり、この変化量は全体の 5% にも満たず、また、電子温度  $n_e$  は  $C(n_e, T_e)$  と比例関係にあるため同じく変化量は 5% に満たない。以上の理由と表 2.1 から、本研究では  $C(n_e, T_e)$  の値は電子温度が低く、最も高電子密度に計算される条件である  $1.16 \times 10^{16}$  に固定して計算を行った。以上のように、ドップラー広がり、圧力広がり、装置広がり、シュタルク広がり の存在を考慮したフォークト関数と仮定した発光スペクトルプロファイル を理論計算し、シュタルク広がり の半値全幅から電子密度を計算した。

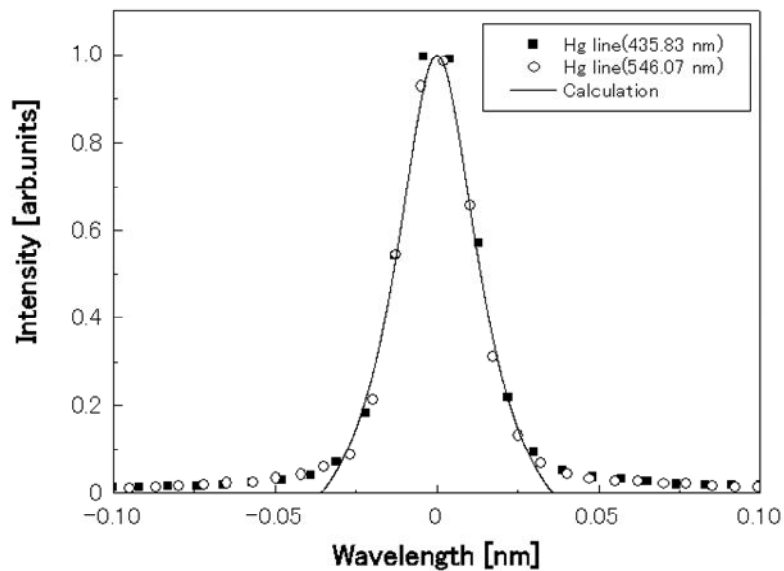


図 2.4 水銀(Hg)の発光スペクトルと計算に利用した装置関数スペクトル算出例

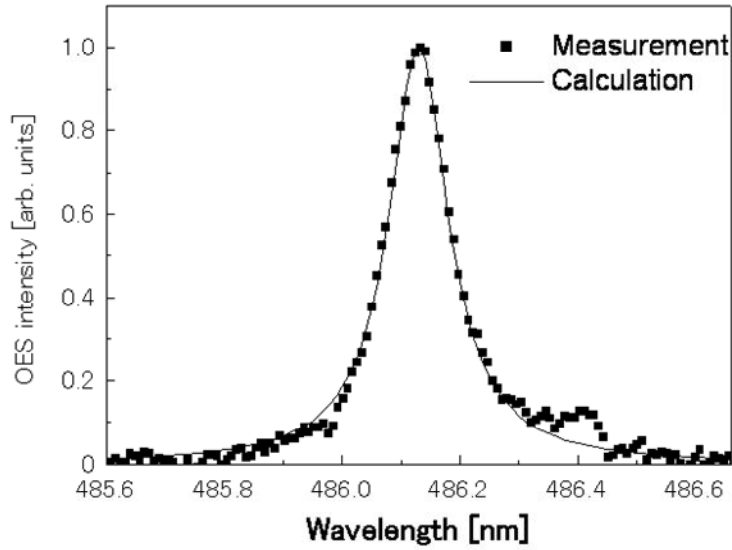


図 2.5 H<sub>β</sub>線の発光スペクトルと、ドップラー拡がり、圧力拡がり、装置拡がり、シュタルク拡がりで構成されると仮定した場合の計算スペクトルのフィッティング例

表 2.1 シュタルク拡がりの半値全幅から電子密度を決定する際の係数  $C(n_e, T_e)$  [ $10^{16} \text{ nm}^{-3/2} \text{ cm}^{-3}$ ] [22]

Line	$T_e$ [K]	Electron density $n_e$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]				
		$10^{14}$	$10^{15}$	$10^{16}$	$10^{17}$	$10^{18}$
H <sub>α</sub>	10000			19.5	11.4	10.2
	20000			22.5	12.3	8.82
	40000			113	19.0	8.44
H <sub>β</sub>	5000	1.21	1.16	1.09		
	10000	1.20	1.13	1.04	0.942	
	20000	1.18	1.12	1.02	0.958	
	40000	1.19	1.11	1.04	0.908	
H <sub>γ</sub>	10000		1.39	0.917	0.863	
	20000		2.11	0.906	0.109	
	40000		1.19	1.09	0.727	
H <sub>δ</sub>	10000	0.430	0.373	0.329		
	20000	0.427	0.383	0.310		
	40000	0.338	0.386	0.319		

## 2.3 真空紫外吸収分光法 (Vacuum Ultra Violet Absorption Spectroscopy ; VUVAS)

### 2.3.1 VUVAS の原理

VUVAS とは、プラズマを透過した光強度の入射光に対する減衰の程度から、プラズマに含まれる粒子の絶対密度を計算する方法である。吸収分光法の原理を以下に示す[24-27]。

下準位の原子密度  $N_1$  と吸収係数  $\kappa(\nu)$  は以下の関係式で結びつけられる。

$$\int \kappa(\nu) d\nu = \frac{c^2}{8\pi\nu_0^2} \frac{g_u}{g_l} A_{ul} N_1 \quad (2.21)$$

ここで  $c$  は光速、 $\nu_0$  はスペクトル線の中心周波数、 $g_u$ 、 $g_l$  はそれぞれ上準位、下準位の統計重率、 $A_{ul}$  は吸収スペクトル線のアインシュタイン A 係数(遷移確率)である。光源からの平行光がプラズマ中を透過すると、Lambert の法則から、

$$\kappa(\nu) = -\frac{1}{L} \ln \left[ \frac{I_o(\nu) - I_A(\nu)}{I_o(\nu)} \right] \quad (2.22)$$

となる。ここで  $I_o(\nu)$  は透過光強度、 $I_A(\nu)$  は吸収強度、 $L$  は吸収長である。観測された光の強度は周波数について積分した値となり、

$$I_o = \int e_o f_o(\nu) d\nu \quad (2.23)$$

$$I_A = \int e_o f_o(\nu) [1 - \exp\{-\kappa_o f_A(\nu)L\}] d\nu \quad (2.24)$$

と表される。ここで、 $f_o(\nu)$  は光源の発光ラインプロファイル関数で、光源がインコヒーレント光の場合、ガウス型となる。 $f_A(\nu)$  は原子による吸収ラインプロ

ファイル関数で、低圧においては原子の熱運動に起因するドップラー拡がりの寄与が最も大きく、同様にガウス型となる。また、 $\varepsilon_0$  は  $f_0(\nu)$  の中心周波数における光源の発光強度、 $\kappa_0$  は中心周波数での吸収係数である。式(2.22)から式(2.24)の3つの式より、

$$\int \kappa(\nu) d\nu = \kappa_0 \int f_A(\nu) d\nu \quad (2.25)$$

が得られる。式(2.21)と式(2.25)より、

$$N_1 = \frac{8\pi\nu_c^2}{c^2} \frac{g_1}{g_u} \frac{\kappa_0}{A_{ul}} \int f_A(\nu) d\nu \quad (2.26)$$

が求められる。

### 2.3.2 VUVAS による酸素原子ラジカルおよび窒素ラジカルの絶対密度計測

本研究では、酸素原子ラジカル絶対密度と窒素原子ラジカル絶対密度を、我々のグループで開発したマイクロホローカソードランプ (Micro discharge hollow cathode lamp: MHCL) を光源に用いて計測した。

酸素原子ラジカル絶対密度の計測は、図 2.6 に示す酸素原子の遷移線と一致した波長の真空紫外光をプラズマ領域に入射させた。プラズマ OFF 時とプラズマ ON 時の透過光強度を計測して、その差を吸収率として絶対密度を算出した [24,25]。窒素原子ラジカル絶対密度の計測においても、図 2.6 に示す窒素原子の遷移線と一致した波長の真空紫外光をプラズマ領域に入射させて、酸素原子ラジカルの場合と同様に絶対密度を算出した [26,27]。



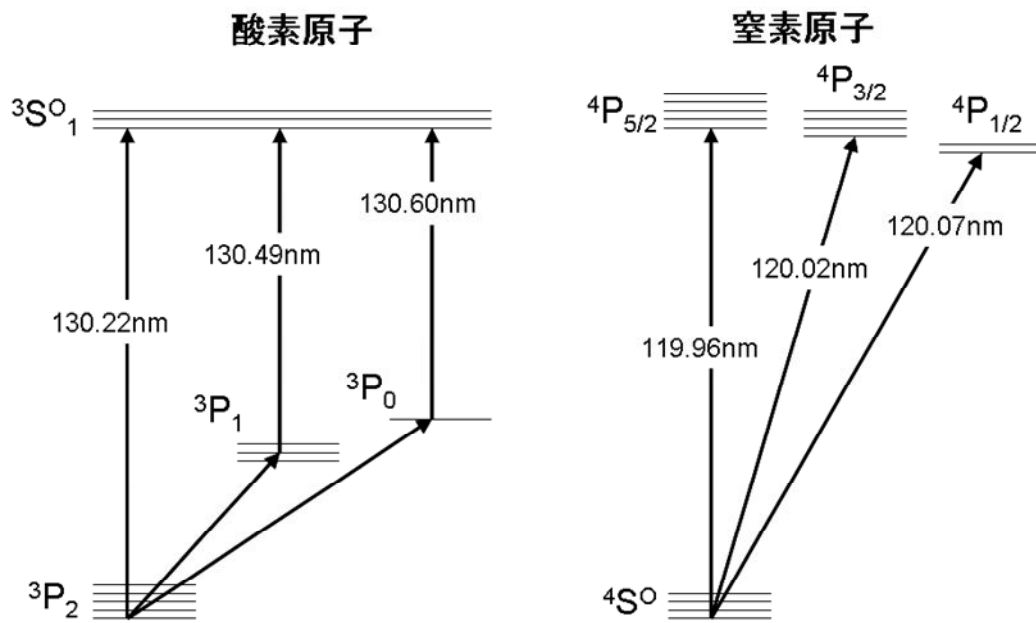


図 2.6 酸素原子と窒素原子のエネルギー準位と遷移波長

## 2.4 イオン付着型質量分析法 (Ion Attachment Mass Spectrometry ; IAMS)

一般的に、質量分析法という方法は、プラズマ中のラジカル等を熱したフィラメントから放出される熱電子によってイオン化させ、そのイオンを質量分析することによってプラズマ中のラジカルを計測する手法である。イオンの検出には、4本の双曲線断面形状を持った電極に高周波電圧を印加して特定の質量を持ったイオンを分離する四重極質量分析器 (Quadrupole Mass Spectrometer; QSM) が一般的である[28-30]。質量分析法は低圧プラズマ中の粒子の解析に広く用いられている。QMSを用いた検出において中性ラジカルやガスは電子衝撃によってイオン化される。しかしながら、電子衝撃によるイオン化は5~100eVの高い衝撃エネルギーによって多くのフラグメントイオンが生成されるため、プラズマ中の活性種の解析が困難である。そこで中村らがフラグメントイオンの生成なしにプラズマ中の中性ラジカルを測定するイオン付着型質量分析法 (Ion Attachment Mass Spectrometry; IAMS) を開発した[31-37]。

IAMSの原理を以下に示す[34]。IAMSは、試料分子 (M) にLi<sup>+</sup>などの金属イオンを付着させイオン化させる手法である。そのイオン化の際には、①金属イオンと分子の衝突、②金属イオンと分子の付着、③付着イオンの安定化の3つの過程を経る。

金属イオンの運動エネルギーが高くと、試料分子に衝突しても付着しにくいので、金属イオンの運動エネルギーを十分低く (0.1eV程度以下) する必要がある。そのためイオン化室に窒素など不活性ガスを100Pa程度導入し、平均自由行程を0.1mm以下にして金属イオンと衝突させ、電解による加速と減速を繰り返すドリフト運動とする。

運動エネルギーの十分に低い金属イオンが試料分子と衝突すると、クーロン力により付着する。



すなわち試料分子M内の電荷の偏りに起因する永久双極子モーメントの $\delta$ マ

イナスの部分と、プラスの電荷を帯びた金属イオンの間のクーロン力により付着イオンが生成される。さらに永久双極子モーメントを持たない分子でも金属イオンが接近することによって分子内に発生する誘起双極子や、分散力による分極によってもクーロン力が働く。そのため希ガス原子や等核二原子なども付着イオンを生成することができる。

しかしながら、クーロン力により生成した孤立系の付着イオンにおいて、付着により生じた内部エネルギーは余剰エネルギー $\Delta E$ となり、そのままでは有限時間内に元の金属イオンと分子に解離してしまうので、付着イオンを安定化するには余剰エネルギー $\Delta E$ を速やかに取り去る必要がある。そこで付着イオンを100Paの窒素ガス（第三体）と複数回衝突させることにより、余剰エネルギー $\Delta E$ を第三体の運動エネルギーや内部エネルギーに変換する。その結果、付着イオンから余剰エネルギー $\Delta E$ が除去され安定化する。反応式の視点から言い換えると、



上記反応式における余剰エネルギー $\Delta E$ を窒素ガスで取り除くことにより平衡反応を右側に移動させ、 $MLi^+$ を得る。

このように100Paの窒素ガスは金属イオンの運動エネルギーを低減させる効果と、付着イオンの余剰エネルギーを除去する効果を持っている。

イオン付着は中間体生成において原子や電子の授受を行うわけではないので活性化エネルギーが不要であり、かつ全ての種類の分子に対してエンタルピー変化 $\Delta H$ が負、すなわち発熱反応となるために、イオン付着は全ての種類の分子に対して自発的に進み、 $\Delta H$ とMと $Li^+$ の結合エネルギーDであるといえる。また余剰エネルギー $\Delta E$ のほとんどは付着エネルギーに伴うエンタルピー変化 $\Delta H$ である。そこでイオン付着は下記の式で記述できる。



$$\Delta H = -D(M - Li^+) \quad (2.30)$$

生成された付着イオンは熱エネルギーによって結合が切れ、再び元の試料分子と金属イオンに戻る場合もあるが、その発生頻度は結合エネルギーに依存する。すなわち結合エネルギーが低いほど元に戻りやすく、その付着イオンが少なくなる。

本研究で用いた IAMS は主にプロセスプラズマから排出される重合ガスを計測する目的で設計されており、大気圧下のガスにも使用することができるため、重合反応が活発に起こっている大気圧プラズマから排出される分子の診断にも非常に有効である。

## 2.5 接触角度計測

親水性・撥水性の指標として接触角度があり、接触角計にて計測できる。接触角度とは図 2.8 で  $\theta$  として表される角度である。接触角度を計りたいサンプルをライトで照らされているステージの上に置き、針先に水をためる。次に、ステージを動かしサンプルを針先の水に近づけ、水滴をサンプルに付着させる。針先はカメラで動画撮影が可能で、水滴の動きを検出し、サンプルに水滴が付いた瞬間から任意の時間にわたって動画撮影できる。その動画画像からパソコンにて自動で接触角度を求めることができる。

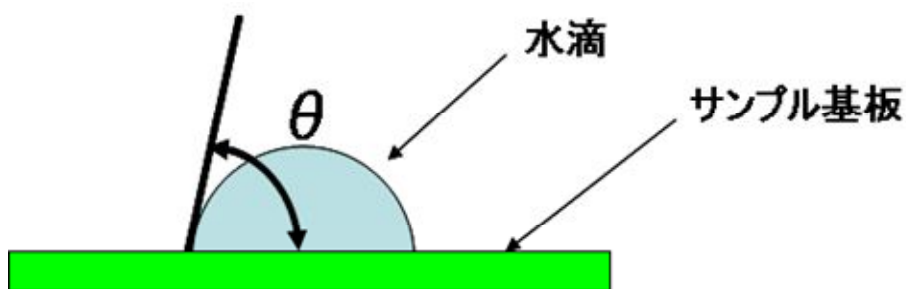


図 2.8 接触角度の概念図

## 2.6 X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)

XPSは、様々な材料の表面解析に広く用いられている。XPSの原理を以下に示す[38]。図2.9は光電子放出過程の模式図である。エネルギー $h\nu$ の入射光子が、K殻の電子をはじき出したとすると、出てくる電子のエネルギー $E_K$ は次式で表される。

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2.31)$$

ここで、 $E_B$ は電子の束縛エネルギーで、 $\phi$ は仕事関数である。原子核に比較的強く束縛されている内殻電子の束縛エネルギーは数百 eV~数 keV なので、この内殻電子を光電効果により真空中に放出させるためには数 keV の光子が必要になる。この数 keV の光子が X 線である。

電子の束縛エネルギーは原則的には元素固有の値であるから放出された電子のエネルギーを測定することによって表面に存在する元素の種類を知ることができる。さらに、固体中の同一元素で異なる結合状態を有する原子は異なる束縛エネルギーの位置に内殻ピークを生じさせる。この束縛エネルギーの差は核磁気共鳴 (NMR) のアナロジーから“ケミカルシフト”と呼ばれることとなった。一般的に、結合する原子あるいは官能基の電気陰性度（電子を引き込む力）が増加するにつれ、中心原子の内殻準位の束縛エネルギーが大きくなる。したがって、異なる結合状態にある例えば C 原子では、C-C、C-CF<sub>x</sub>、C-F、C-F<sub>2</sub>、C-F<sub>3</sub> 結合にある C 原子を分離できる。

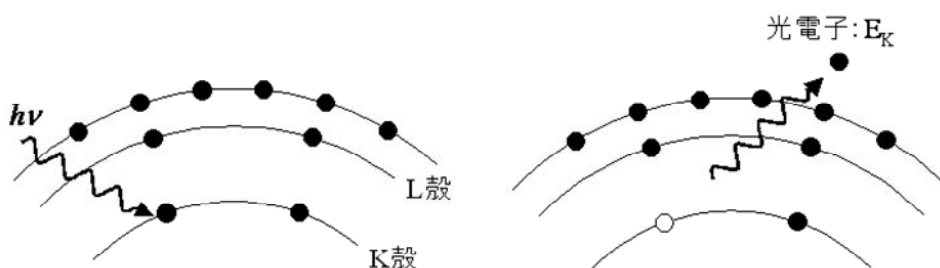


図 2.9 XPS の光電効果による電子放出

XPS 測定により得られたスペクトルは、光電効果により生じた光電子のエネルギーから元素の結合エネルギーを測定したものであり、その強度は光電子の量に比例している。しかし、光電効果により得られる光電子の量は各元素で一定ではないため、強度のみに着目して膜中の元素の含有量を論ずることはできない。元素の含有量を論ずるためには、光イオン化断面積を考慮する必要がある。

照射 X 線強度を  $I_0$ 、単位面積あたりの原子 A の数を  $N$ 、光電子を発生する原子 A の殻を  $nl$  とすれば、発生する光電子  $M$ （単位時間、単位面積当たり）は次式で表される。

$$M = I_0 N \sigma^{A_{nl}} \quad (2.32)$$

ここで、 $\sigma^{A_{nl}}$  は原子 A の  $nl$  殻の光イオン化断面積である。

原子 A から生じた光電子数は A のピーク面積、すなわちスペクトルの積分値で与えられる。つまり、

$$M_A = \int I_A dE. \quad (2.33)$$

以上の 2 式より単位面積あたりに含まれる原子 A の数  $N$  は、

$$N = \frac{\int I_A dE}{I_0 \sigma^{A_{nl}}} \quad (2.34)$$

で表される。

従って、原子 A の濃度  $X_A$  は次式で表される。

$$X_A = \frac{\int I_A dE / I_0 \sigma^{A_{nl}}}{\sum_j \int I_j dE / I_0 \sigma^{j_{nl}}} = \frac{\int I_A dE / \sigma^{A_{nl}}}{\sum_j \int I_j dE / \sigma^{j_{nl}}} \quad (2.35)$$

各元素に対する光イオン化断面積は既知であるので、試料中に存在するすべての元素のスペクトルを測定すれば、元素の組成比を容易に求めることができる。



## 2.7 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM)

走査型電子顕微鏡(SEM)による観察は、試料作製が容易であるばかりか低倍率から高倍率まで観察できるため、試料の表面状態の観察には非常に多く用いられている。

SEMの原理を以下に示す[39]。試料に加速された電子を照射すると、図 2.10 に示されるとおり電子と試料の相互作用が起これ二次電子、反射電子、X線、カソードルミネッセンスなどが試料から放出される。図 2.11 に試料から放出される電子エネルギー分布を示す。二次電子が 50eV 以下のエネルギーを持つのに対して、反射電子は入射エネルギーから下の極めて広いエネルギー範囲に分布している。

試料に電子が入射したときに、試料を構成する原子の価電子が放出されたものが二次電子である。エネルギーが極めて小さいため試料表面の極近傍(~10 nm)で発生したものだけが表面から真空中に飛び出すことができる。さらに、入射電子と試料表面のなす角に二次電子放出量が最も少なく、ビームの入射角が小さくなるほど大きくなる。したがって、二次電子を検出することにより、表面の凸凹を忠実に示す情報となりうる事が分かる。

反射電子は入射電子が試料中で散乱していく過程で後方に散乱し、試料表面から再び放出されたものである。二次電子に比べて高いエネルギーをもつため比較的試料の深い部分の情報を持ち、試料の組成に敏感である。試料を構成する物質の原子番号が大きいほど反射電子が多く放出されるので、原子番号が大きいほど明るくなるため組成の違いを見ることができる。

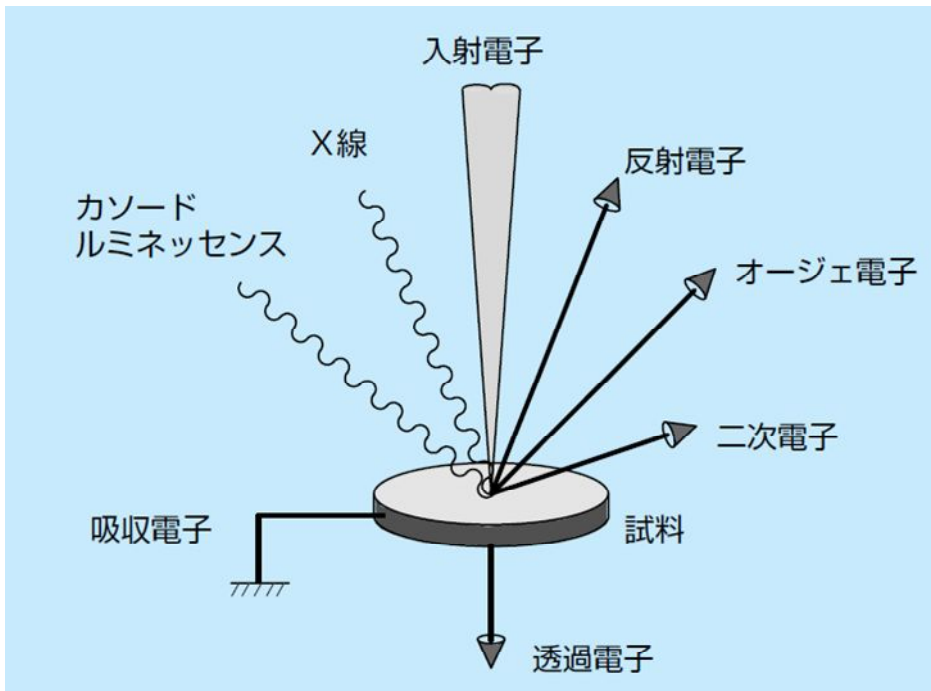


図 2.10 試料からの電子・電磁場の放出[39]

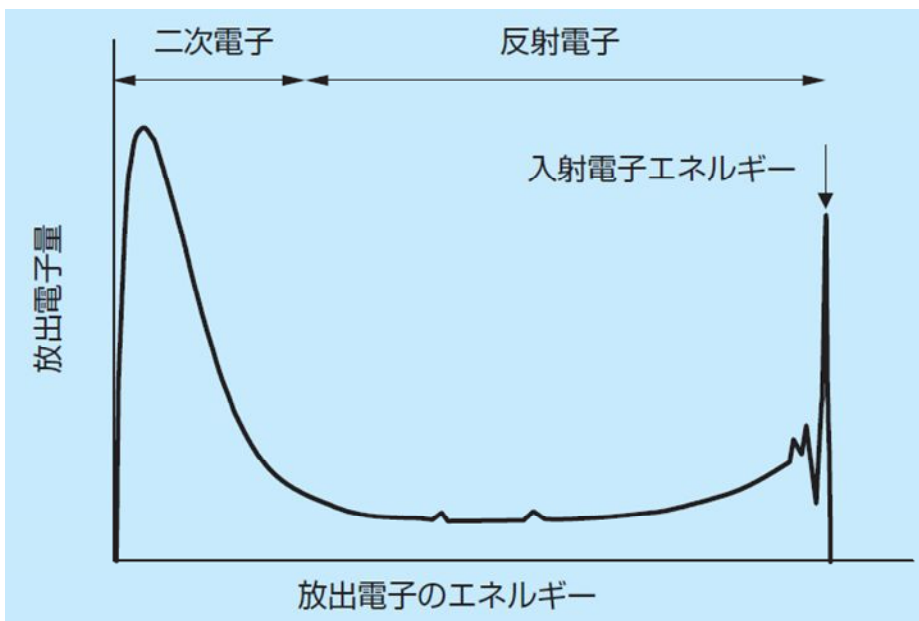


図 2.11 放出される電子のエネルギー分布[39]

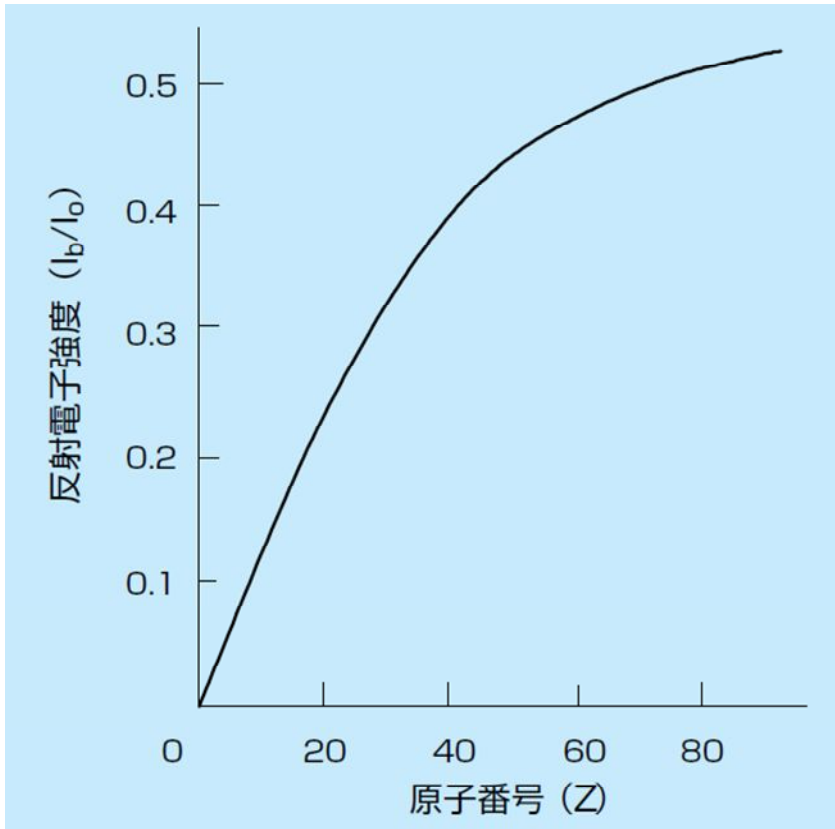


図 2.12 反射電子強度の原子番号依存性[39]

## 2.8 ラマン分光法

ラマン分光法は、物質の化学組成の同定や分子構造の解析をするために大変有効である。その原理を以下に示す[40]。ラマン分光法は試料にレーザーなどの単色光を照射し、発生した散乱光を分光しスペクトルとして測定する。図 2.13 に示すとおり、散乱光のほとんどは入射光と等しい波長を持つレイリー散乱で、ラマン散乱光はその  $10^{-6}$  程度の非常に微弱な信号であるため、他の強い光を除去し効率よくラマン散乱光を測定する必要がある。

ラマン散乱光は原子間の振動エネルギーに対応して波長がシフトした散乱光でラマンシフトと呼ばれる。例えば多原子で構成される有機物には多くの原子間振動モードが存在することから、複数のラマンシフトが発生し複数のピークを持つスペクトルとして観測される。

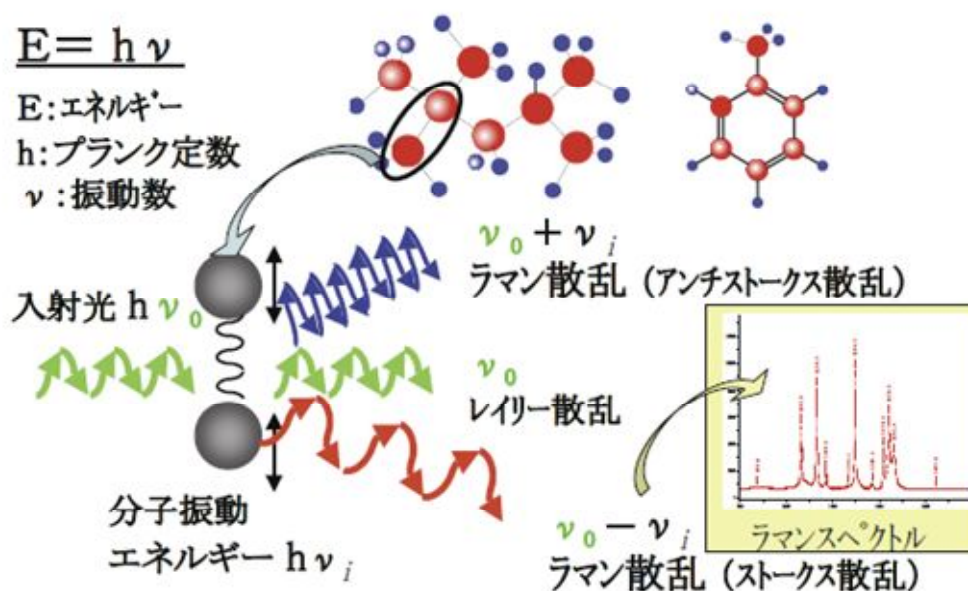


図 2.13 ラマン分光法の原理[40]

参考文献

- [1] H. Inui, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, H. Kano, N. Yoshida, and M. Hori: *Appl. Phys. Express*, 3, 126101 (2010).
- [2] M. Iwasaki, H. Inui, Y. Matsudaira, H. Kano, N. Yoshida, M. Ito, and M. Hori: *Appl. Phys. Lett.*, 92, 081503 (2008).
- [3] Y. Iwata , H. Sakamoto, H. Inui, and M. Hori: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 62, 311 (2011).
- [4] F. Jia, N. Sumi, K. Ishikawa, H. Kano, H. Inui, J. Kularatne, K. Takada, H. Kondo, M. Sekine, A. Kono, and M. Hori: *Appl. Phys. Express.*, 4, 026101 (2011).
- [5] J.W. Coburn and M. Chen, *J. Appl. Phys.* 51, 3134 (1980) .
- [6] J.S. Jenq., J. Ding, J.W. Taylor, and N. Hershkowitz, *Plasma Sources Sci. Technol.* 3, 154 (1994) .
- [7] R.d'Agostino, F.Cramarossa, S.D. Benedictis, and G. Ferraro, *J. Appl. Phys.* 52, 1259 (1981) .
- [8] J.W. Coburn, and M. Chen, *J. Vac. Sci. Technol.* 18, 353 (1981) .
- [9] G. Mehlman, C.R. Eddy, and S.R. Douglass, *J. Appl. Phys.* 78, 6421 (1995)
- [10] F. Fanelli, *Plasma Process Polym.* 6, 547 (2009) .
- [11] S. Wang, V.S.D. Gathen, and H.F. Dobebe, *Appl. Phys. Lett.* 83, 3272 (2003) .
- [12] V.S.D. Gathen, and H.F. Dobebe, *Plasma Chem. Process*, 16, 461 (1995) .
- [13] S. Kondo, M. Hori, K. Yamakawa, S. Den, H. Kano, and M. Hiramatsu, *J. Vac. Sci. Technol.* B26, 1294 (2008) .

- [14] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I* , Krieger Publishing Comp., 552 (1966) .
- [15] G. Herzberg, *The Spectra and Structures and Simple Free Radicals, 2*, Cornell Univ., (1971) .
- [16] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I* , Krieger Publishing Comp., 235 (1966) .
- [17] G. Hartmann and P. C. Johnson, *J. Phys., B: Molec. Phys.*, 11, 1957 (1978) .
- [18] H. Honl and F. London, *Z. Physik*, 33, 803 (1925) .
- [19] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I* , Krieger Publishing Comp., 219 (1966) .
- [20] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, III* , Krieger Publishing Comp., 226 (1966) .
- [21] D. M. Philips, *J. Phys. D: Appl.Phys.*, 8, 507 (1975) .
- [22] H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, (1964).
- [23] H. R. Griem, et al., “Stark profile calculation for the H $\alpha$  line of hydrogen”, *Astrophys. J.*, 135, 272 (1962) .
- [24] S. Takashima, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito, and K. Yoneda; *Appl. Phys. Lett.* 75, 3929 (1999).
- [25] S. Takashima, S. Arai, A. Kono, M. Ito, K. Yoneda, M. Hori, and T. Goto; *J. Vac. Sci. Technol. A* 19, 599 (2001).
- [26] H. Nagai, M. Hiramatsu, M. Hori, and T. Goto; *Rev. Sci. Instrum.* 74, 3453 (2003).
- [27] M. Hori, and T. Goto; *Plasma Sources Sci. Technol.* 15, S74 (2006).

- [28] K. Teii, M. Hori, M. Ito, and T. Goto, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18, 1 (2000) .
- [29] T. Fujii, M. Ogura, and H. Jimba, *Anal. Chem.* 61, 1026 (1989) .
- [30] T. Fujii, *Mass Spectrom. Rev.* 19, 111 (2000) .
- [31] M. Nakamura, K. Hino, T. Sasaki, Y. Shiokawa, and T. Fujii, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 19, 1105 (2001) .
- [32] T. Fujii, S. Arumozhiraja, M. Nakamura, and Y. Shiokawa, *Anal. Chem.* 72, 2937 (2001) .
- [33] T. Fujii, and M. Nakamura, *J. Appl. Phys.* 90, 2180 (2001) .
- [34] M. Nakamura, Y. Hirano, Y. Taneda, and Y. Shiokawa, *J. Vac. Soc. Jpn.* 48, 619 (2005) .
- [35] M. Nakamura, Y. Hirano, Y. Shiokawa, M. Takayagi, and M. Nakata, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 24, 385 (2006) .
- [36] M. Nakamura, Y. Shiokawa, T. Fujii, M. Takayanagi, and M. Nakata, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 22, 2347 (2004) .
- [37] M. Iwasaki, M. Ito, T. Uehara, M. Nakamura, and M. Hori, *J. Appl. Phys.* 100, 093304 (2006) .
- [38] 日本表面科学会編：X線光電子分光法（丸善出版、2000） .
- [39] JEOL 社： 走査電子顕微鏡 A～Z SEM を使うための基礎知識
- [40] 沼田朋子、田中靖：顕微ラマン分光装置の半導体表面応力測定への応用、九州大学中央分析センターニュース、27（2008） .

### 第3章 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガスを用いた 60 Hz 非平衡大気圧プラズマによるソルダーレジストとドライフィルムの表面改質

#### 3.1 背景

大気圧プラズマの表面改質処理への応用に関する研究は、図 3.1 に示すようにすでに進められている[1,2]。我々のグループで開発された超高電子密度が得られる 60Hz 非平衡大気圧プラズマによる表面改質の研究結果がすでに報告されているが、放電ガスにアルゴンを使用している[1]。アルゴンのガス単価は 0.64 円/L と非常に高価であり高密度プリント配線板の製造での実用化は難しい。ガス単価が 0.02 円/L と安価な窒素を放電ガスとして使用した研究結果も報告されているが、プラズマ源に従来の誘電体バリア放電を用いた研究である[3]。図 3.2 は放電ガスとしてアルゴンを使用した場合と窒素を使用した場合のガスコストのシミュレーション結果である。放電ガスに窒素を使用し超高密度プラズマ源を用い高速処理を実現することで大幅にコストを低減できることがわかる。基板搬送速度 1 m/min でガスコストは 10 円/m<sup>2</sup>, 2 m/min で 5 円/m<sup>2</sup> となり実用化できる可能性がある。そこで本研究では、安価な窒素を放電ガスとして用いた 60Hz 非平衡大気圧プラズマ[1,4,5,6]を、高密度プリント配線板製造に実際に使用されているソルダーレジストとドライフィルムの表面改質に応用した。

本研究では放電ガスの窒素に微量な酸素を混合すると表面改質に効果があることに着目した[3]。そこで、ソルダーレジストおよびドライフィルムの表面改質のための最適な処理条件、つまり最適な O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比を確立した。また本研究では、プラズマ気相診断技術により O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比率による酸素原子ラジカル絶対密度や NO- $\gamma$  発光強度を計測し表面改質との相関関係を明らかにした。O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合 60Hz 非平衡大気圧プラズマのガス温度、電子密度、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比率による窒素原子ラジカル絶対密度も本研究にて明らかにした。窒素原子ラジカル絶対密度が計測されたのは初めてのことである。

さらに本研究では、ソルダーレジスト表面のプラズマ処理前後の化学的組成変化と物理的変化を観察し、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合 60Hz 非平衡大気圧プラズマによる表面



改質のメカニズムを解明した。

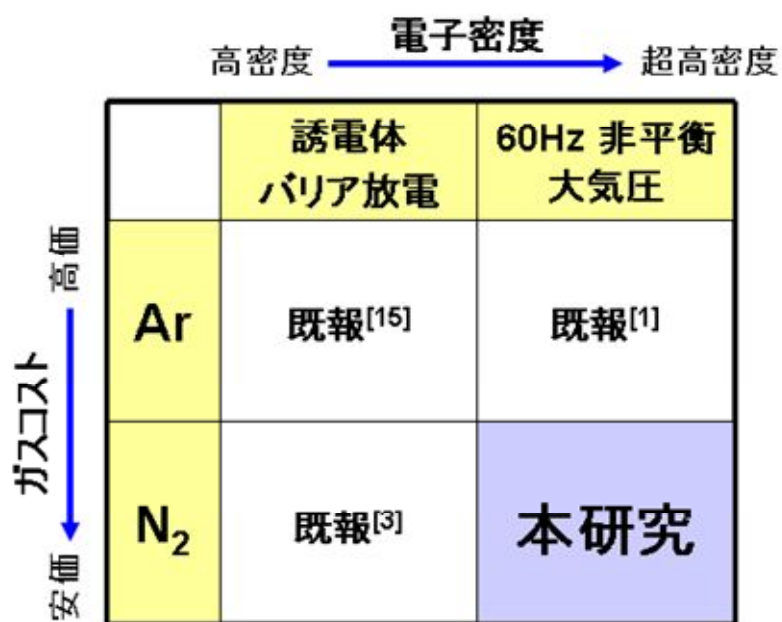


図 3.1 大気圧プラズマによる表面改質への応用に関する研究の放電方式、使用ガスによる分類

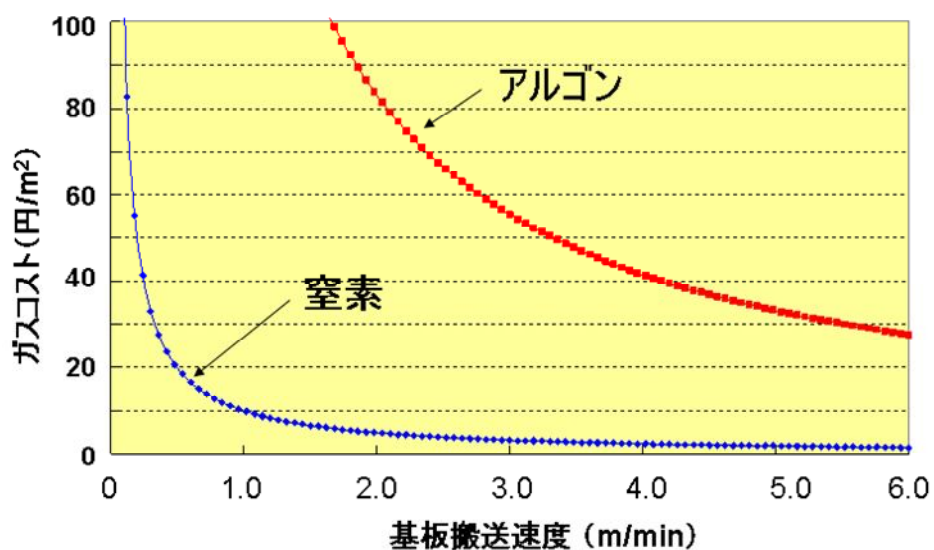


図 3.2 ガスコストのシミュレーション アルゴンと窒素の比較

ワークサイズ 510x510mm を流動した場合を想定したシミュレーション

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 60 Hz 非平衡大気圧プラズマ処理

図 3.3 に 60 Hz 非平衡大気圧プラズマによる表面改質の実験系概要図を示す。プラズマ源は、サンプル基板をセットする XY ステージの上部に固定され、基板表面とプラズマ源の距離（プラズマ照射距離）と基板搬送速度を調節できる。プラズマ照射距離は 5mm に固定した。

窒素 5 slm に、0%~0.4%の微量な酸素を混合したプロセスガスをプラズマ源上部から導入した。60 Hz 交流電圧をネオントランス（レシップ社製 Alpha Neon M-5）により約 10 kV まで昇圧した高電圧をプラズマ源の電極に印加して、非平衡大気圧プラズマを生成した。放電電流を 20 mA までに制限し、アーク放電への移行を抑えた。電極が接続されている金属製の冷却管に窒素を常時流すことにより、プラズマ源が昇温し放電が不安定になることを防いだ。基板搬送速度は 1.0 mm/sec 単位で調整が可能であり、0.06~1.8 m/min の速度でステージを移動させ、サンプル基板にプラズマ照射して表面改質処理を行った。

図 3.4 はプラズマ源を下方から見たプラズマ照射口の概要図である。プラズマ照射穴の穴径は 1.0mm で穴ピッチは 2.5mm である。プラズマ源の電極間距離を 22mm とした。プラズマ照射口の余分な穴を耐熱テープでふさぐことにより 22mm の電極間で生成されるプラズマを効率的に基板表面に照射できるようにした。窒素を放電ガスとして用い微量な酸素を混合した 60 Hz 非平衡大気圧プラズマプラズマ源によりプラズマを生成した様子を図 3.5 に示す。

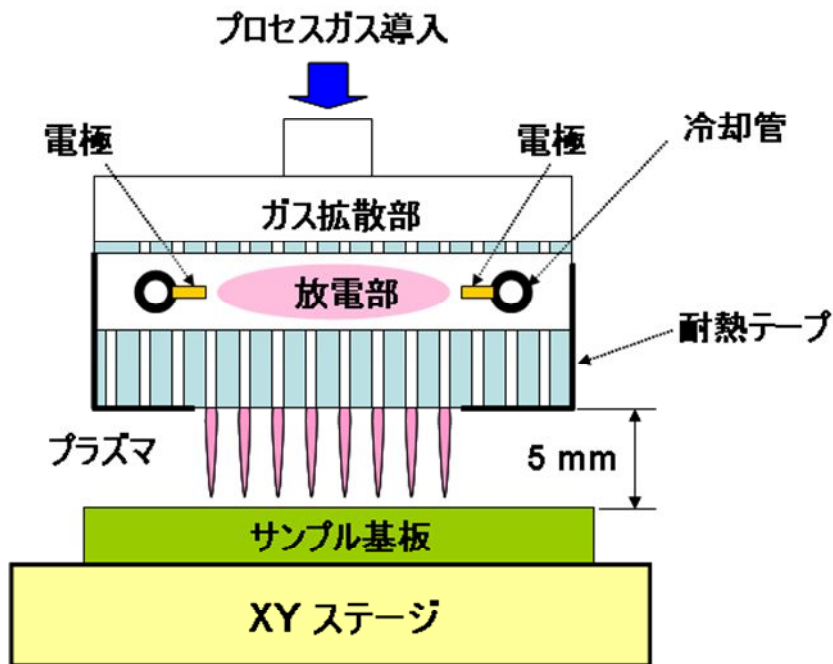


図 3.3 60Hz 非平衡大気圧プラズマによる表面改質の実験系概要図

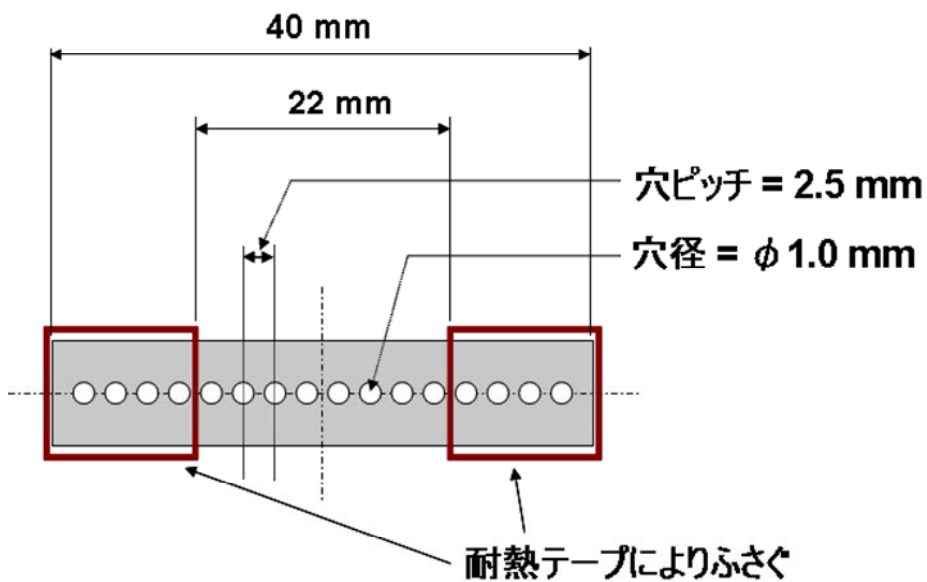


図 3.4 プラズマ源照射口の概要図

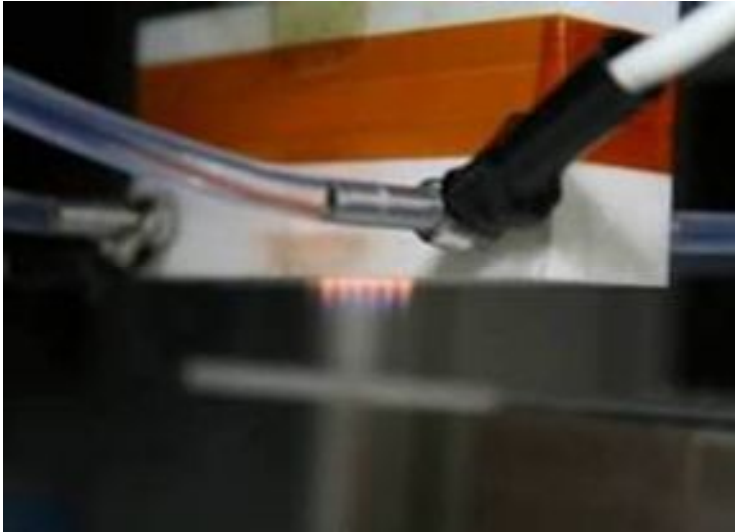
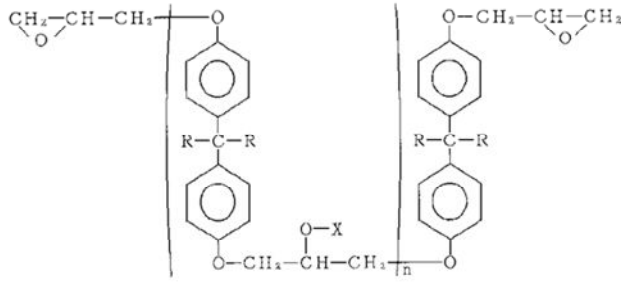


図 3.5 60Hz 非平衡大気圧プラズマ源に  $O_2/N_2$  ガスを導入しプラズマを生成した様子

サンプル基板は、銅張積層板の表層にソルダーレジストおよびドライフィルムをラミネートした 2 種類の基板である。ソルダーレジストは主骨格に酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂を用い、無機フィラーを含有した材料である[7]。ドライフィルムは主骨格に (メタ) アクリル酸/スチレン/ベンジル (メタ) アクリレートの共重合体を用いている[8]。各材料の主骨格の化学構造式を表 3.1 に示す。

表 3.1 実験で用いた材料の化学構造式

材料	化学構造式
ソルダーレジスト <sup>[7]</sup>	
ドライフィルム <sup>[8]</sup>	<p>I, II, IIIの共重合体</p> $\begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH} \quad \dots \text{(I)} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{R}^1 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}^4 \quad \dots \text{(II)} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{R}^2 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}^5 \quad \dots \text{(III)} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{R}^3 \end{array}$

### 3.2.2 表面改質評価

プラズマ処理前、プラズマ処理後のソルダーレジストおよびドライフィルムの表面改質を評価する指標として、接触角度を用いた。表面の純水の接触角度を自動接触角計（Kruss 社製 DSA100）で測定した。液量 1.0 uL の純水を試料表面に滴下し、純水の濡れ広がりが止まる時点における角度を接触角度とした。

また、プラズマ処理によるソルダーレジスト表面の化学結合状態と物理的状态の変化を分析した。プラズマ処理前後のソルダーレジスト表面の化学結合状態は XPS (X-ray photoelectron spectrometer, Thermo 社製、ESCA Lab 220i) で測定し、C 1s の光電子スペクトルについて結合エネルギーの異なる化学結合種の存在を仮定してピーク分離により解析した[9]。物理的状态としてはレーザー顕微鏡（Keyence 社製、VK-9700）により表面粗さ測定を行った。

### 3.2.3 VUVAS による酸素原子ラジカルと窒素原子ラジカルの絶対密度計測

酸素原子ラジカル絶対密度と窒素原子ラジカル絶対密度は VUVAS により計測した[10,11]。図 3.6 に VUVAS の計測系概略図を示す。光源にマイクロホローカソードランプ (MHCL) を使用し、ターボ分子ポンプにより内部を真空引きした真空紫外用単色分光器 (Acton research 社製, VM502) と光電子倍增管 (Photomultiplier tube) を使用した。

酸素原子ラジカル絶対密度の計測は、 $O_2/He$  ガスを光源に供給し、酸素原子の遷移線と一致した波長である 130.22 nm ( $3s^3S^o-2p^4^3P_2$ )、130.49 nm ( $3s^3S^o-2p^4^3P_1$ )、130.60 nm ( $3s^3S^o-2p^4^3P_0$ ) の真空紫外光を  $MgF_2$  窓で終端されたパイプで通し、プラズマ領域に入射させた。パイプの内径は 10mm である。プラズマ領域で吸収を受けた光は、 $MgF_2$  窓つきパイプを通り、分光器、フォトマルチプライヤー、デジタルオシロスコープを介して、PC によって処理される。光路はターボ分子ポンプによって真空引きをし、大気吸収による減衰を防いだ。プラズマ OFF 時とプラズマ ON 時の透過光強度を計測し、その差を吸収率として絶対密度を算出した[12,13]。分光器の波長分解能が 0.4 nm のため量子状態の異なる 3 つの遷移線のトータルの吸収率を検出している。この吸収率には光路に存在する被測定対象以外の分子やラジカルによる吸収率が含まれる可能性もあるため、 $H_2/He$  ガスを光源に供給し、隣接する被測定対象の吸収と重ならない 129.5 nm 付近の水素分子のブロードな発光を用いて背景吸収率を測定した。したがって酸素原子ラジカル絶対密度の算出には、この背景吸収が考慮されている。吸収長は 7 mm とした。測定位置は表面改質評価時のプラズマ照射距離と同一となるようプラズマ源下部から 5 mm 下とした。

窒素原子ラジカル絶対密度の計測は、 $N_2/He$  ガスを光源に供給して、窒素原子の遷移線と一致した波長である 119.96 nm ( $2p^23s^4P_{5/2}-2p^3^4S^o_{3/2}$ )、120.02 nm ( $2p^23s^4P_{3/2}-2p^3^4S^o_{3/2}$ )、120.07 nm ( $2p^23s^4P_{1/2}-2p^3^4S^o_{3/2}$ ) の真空紫外光を入射し、前述の酸素原子ラジカルと同様に絶対密度を算出した[13]。吸収長は 8 mm で、測定位置はプラズマ源下部から 5 mm 下である。

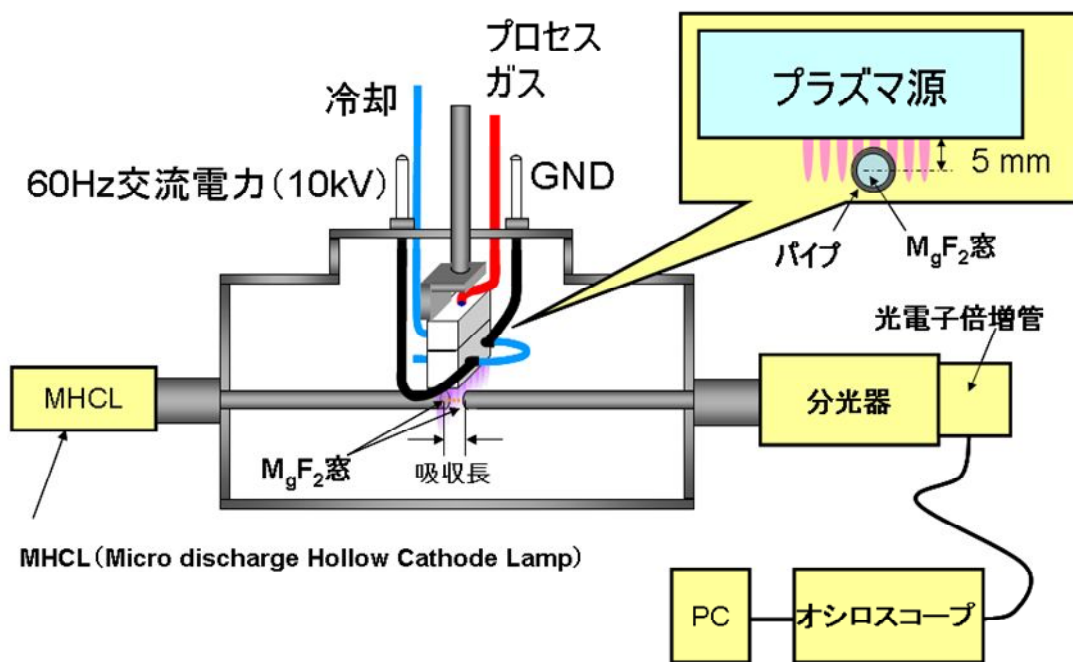


図 3.6 VUVAS 計測系の概要図

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 表面改質評価結果

プラズマ処理前の接触角度は、ソルダーレジストが  $88^\circ$ 、ドライフィルムが  $78^\circ$  であった。図 3.3、図 3.4 に 60 Hz 非平衡大気圧プラズマで処理されたソルダーレジストとドライフィルムの接触角度の計測結果を示す。まず、図 3.3 は  $O_2/N_2$  混合比を 0.1% に固定し搬送速度を 0.06~1.8 m/min まで可変させてプラズマ処理を行った後の接触角度の結果である。まず、ソルダーレジスト、ドライフィルムいずれもプラズマ処理により接触角度が大幅に低下し親水化されることがわかる。接触角度は基板搬送速度を下げることで単調に低下し、搬送速度 0.06 m/min においてソルダーレジストで  $15^\circ$ 、ドライフィルムでは  $10^\circ$  近くまで下がることわかった。高密度プリント配線板の製造プロセスへの応用を目指すには、十分な親水化を高い基板搬送速度で達成し、実用的なプロセスコストで親水化できることが望まれる。

図 3.4 は、搬送速度を 0.45 m/min に固定し  $O_2/N_2$  混合比を 0~0.4% まで可変させてプラズマ処理を行った場合の接触角度の結果である。ソルダーレジスト、ドライフィルム、いずれも  $O_2/N_2$  混合比 0.1% で接触角度が最も小さくなり、表面改質効果を得るための最適な混合比であることがわかった。ここでドライフィルムとソルダーレジストでプラズマ処理後の接触角度（親水化）に違いがみられる。これは、高分子素材の違いと無機フィラーの混入のどちらか、あるいは双方が原因と考えられる。



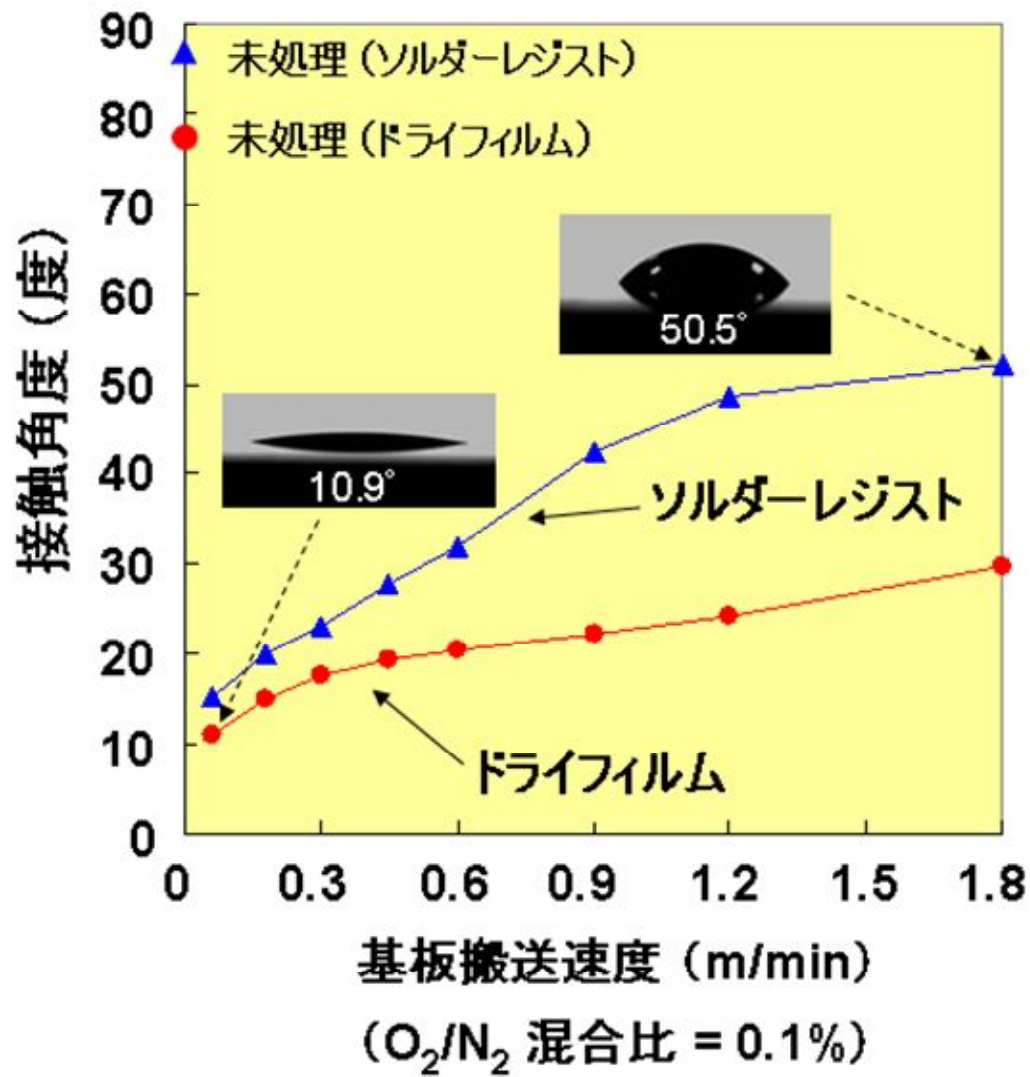


図 3.3 プラズマ処理による接触角度の基板搬送速度依存性

図中の写真は、矢印で示すポイントの接触角度を示す水滴の様子である。

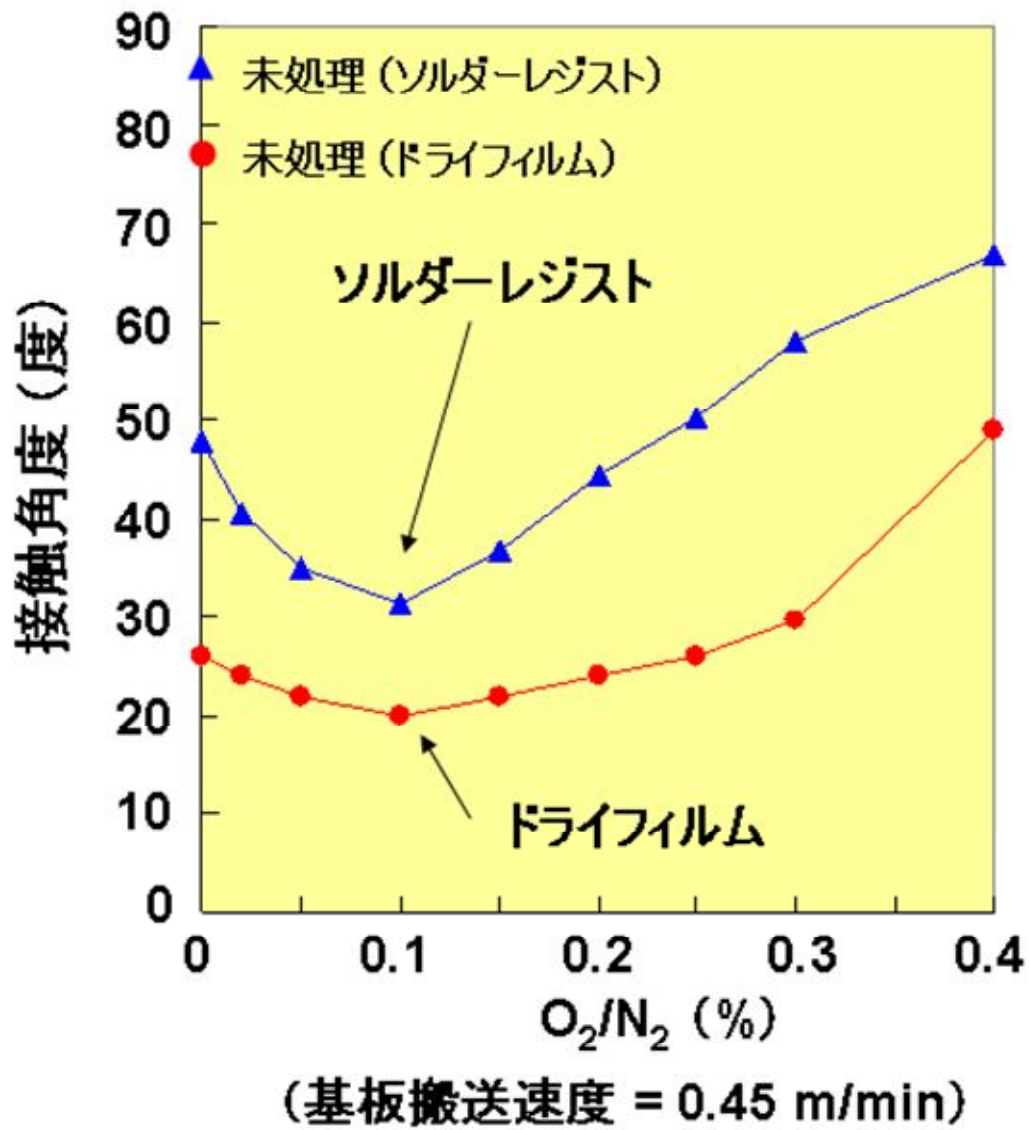


図 3.4 プラズマ処理による接触角度の  $O_2/N_2$  混合比依存性

搬送速度 0.06 m/min、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比 0.1% でソルダーレジスト表面をプラズマ処理すると、図 3.5 に示すとおり接触角度が 88° から 15° になり表面の親水化が進む。この時の表面が化学的および物理的観点からどのように変化しているかを分析した。

図 3.6 はソルダーレジストの表面をプラズマ処理前後に XPS により観測した C 1s の光電子スペクトルであり、C-C、C-O、O-C=O を仮定にピーク分離した。縦軸は C 1s の面積強度で規格化して示している。また、表 3.2 にはピーク分離により得られた化学結合状態ごとの成分比率を示した。プラズマ処理後は C-C 領域が減少し、親水基である O-C=O (カルボキシル基) が著しく増加していることがわかる。図 3.7 はレーザー顕微鏡により表面粗さを 60 ポイント計測して、Ra (算術平均粗さ) を算出した結果である。プラズマ処理後も Ra の平均値は 0.3 μm となっており、処理前から変化はみられない。

これらの分析結果から、60 Hz 非平衡大気圧プラズマによるソルダーレジスト表面の改質は、プラズマ処理により表面の有機物が CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>O となり除去されることと、表面付近の高分子鎖が酸化されて、O-C=O (カルボキシル基) などの親水基を生成することによるものと考えられる[14]。

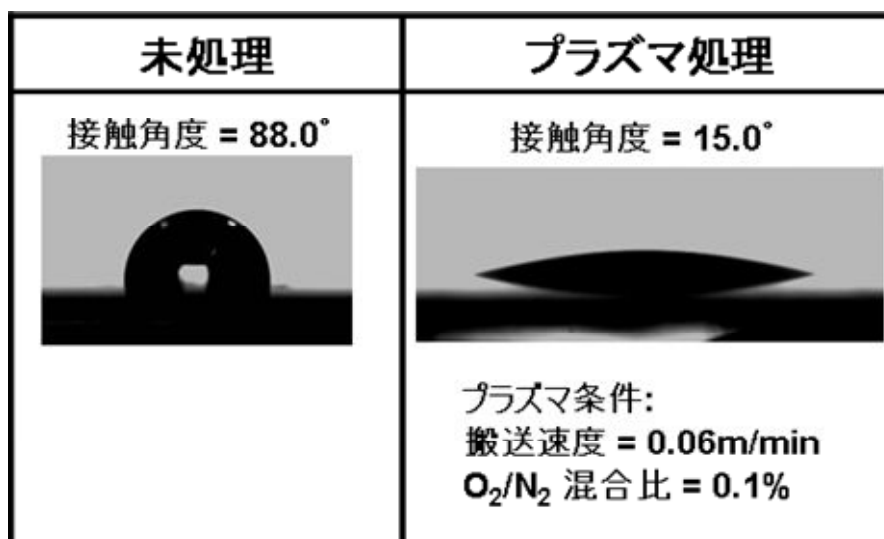


図 3.5 プラズマ処理前後のソルダーレジスト表面の水滴と接触角度

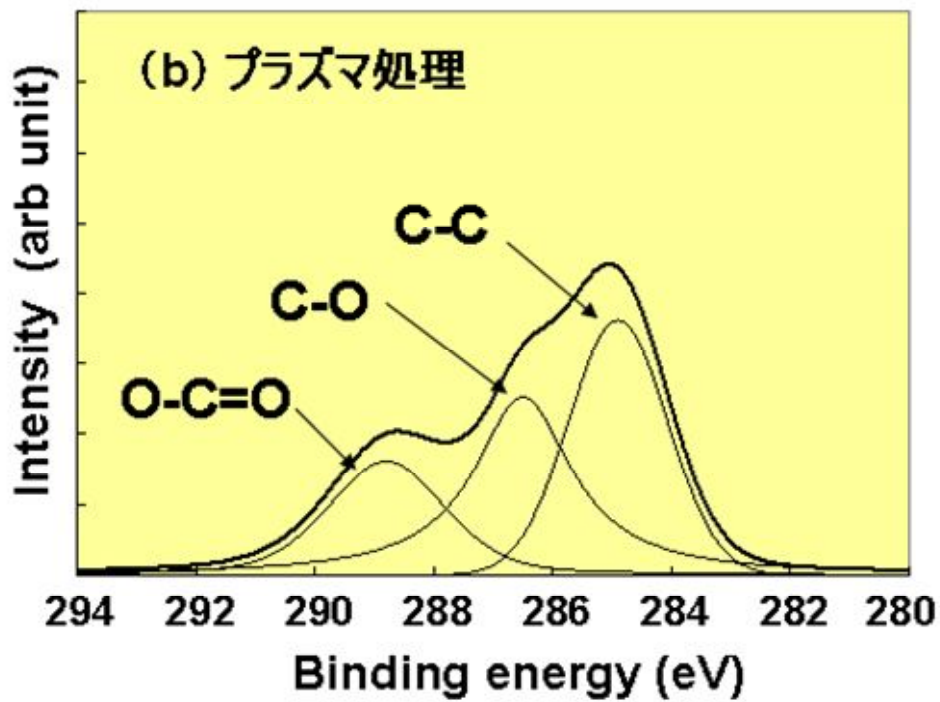
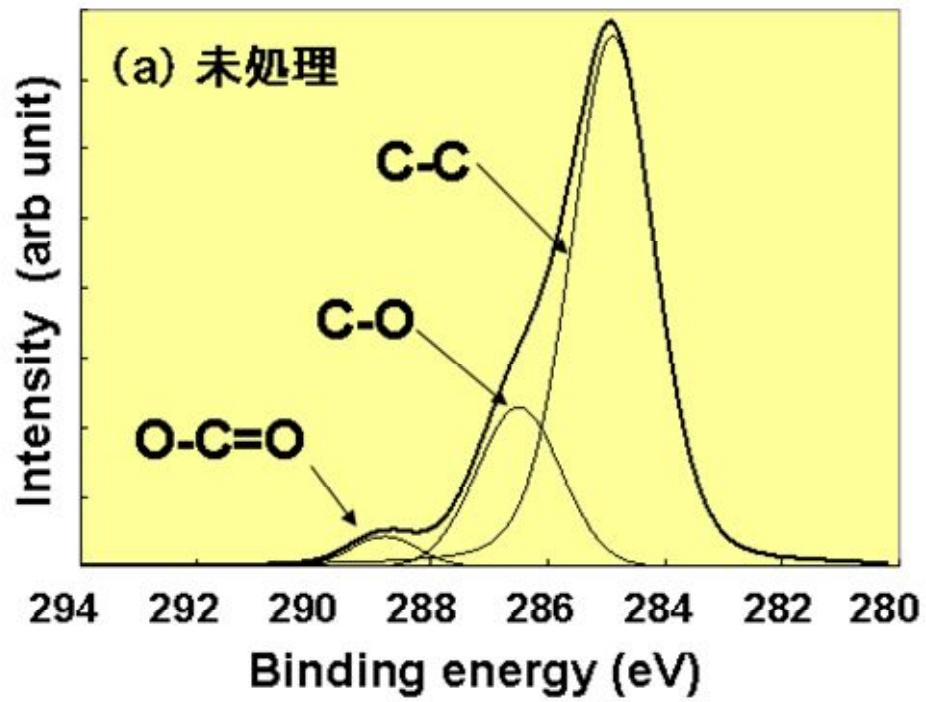


図 3.6 ソルダーレジスト表面におけるプラズマ処理前後の C1s スペクトルのピーク分離

表 3.2 プラズマ処理前後の化学結合成分比率

結合	未処理	プラズマ処理
C-C	76.4 %	37.6 %
C-O	20.6 %	39.5 %
O-C=O	3.0 %	22.9 %

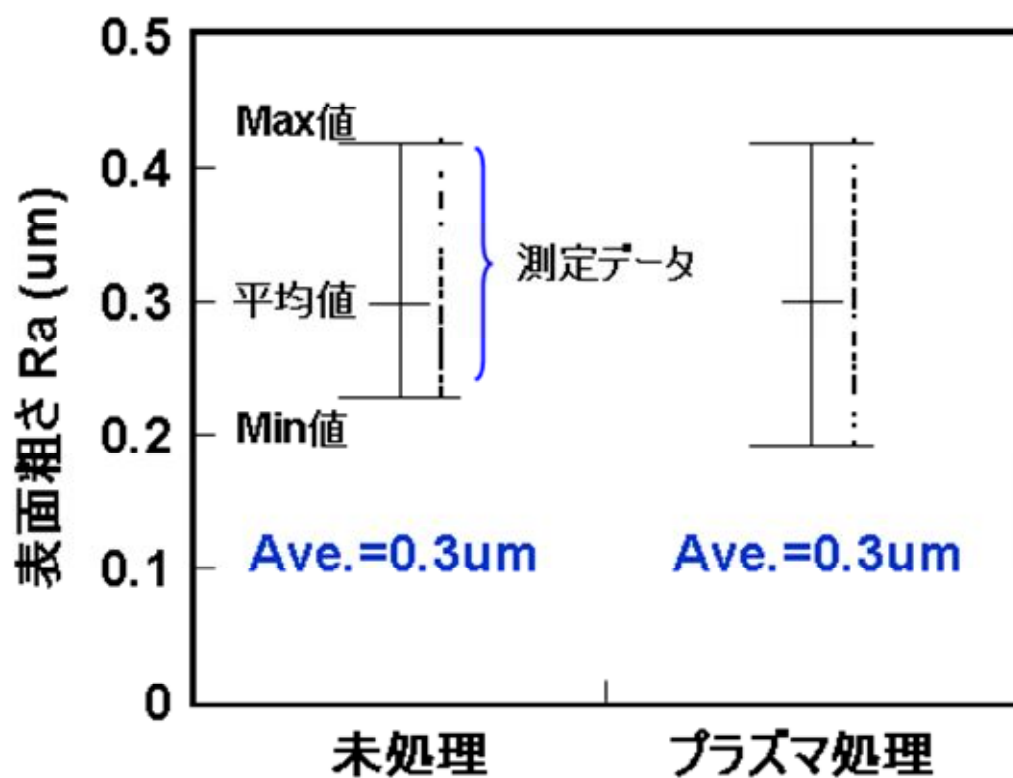


図 3.7 プラズマ処理前後のソルダーレジスト表面粗さ

### 3.3.2 大気圧プラズマの気相診断結果

酸素原子ラジカル絶対密度と窒素原子ラジカル絶対密度の  $O_2/N_2$  混合比依存性を図 3.8 に示す。酸素原子ラジカル絶対密度は  $O_2/N_2$  混合比 0.1% 付近までは急激に増加し、混合比 0.1% で最大値となる  $4.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  が得られた。同じ  $O_2/N_2$  をガスとして用いた大気圧プラズマである誘電体バリア放電に比べ高く、我々のグループにより開発された 60 Hz 非平衡大気圧プラズマが高密度の電子密度を有するため、窒素を放電ガスとして用いても酸素原子ラジカル絶対密度が高く得られたものと考えられる[1,4,5,6]。  $O_2/N_2$  混合比が 0.1% を超えると酸素原子ラジカルは酸素と反応してオゾンとなるため密度が減少し、混合比 0.4% で混合比 0% とほぼ同じレベルにまで低下する。混合比 0% においても酸素原子ラジカルが検出されたのは、チャンバー内に混入する大気中の酸素が励起されたと考えられる。したがって、酸素原子ラジカル絶対密度を高く保つためには、最適な  $O_2/N_2$  混合比の調整が必要となる。

さらに、本研究では、60 Hz 非平衡大気圧プラズマ中の窒素原子ラジカル絶対密度の計測にはじめて成功した。  $N_2$  ガスだけを導入した場合に、最大  $3.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  となり、わずかな酸素が混入されるだけで減少することがわかった。

これにより、酸素原子ラジカル絶対密度と窒素原子ラジカル絶対密度の挙動を系統的に明らかにすることができた。

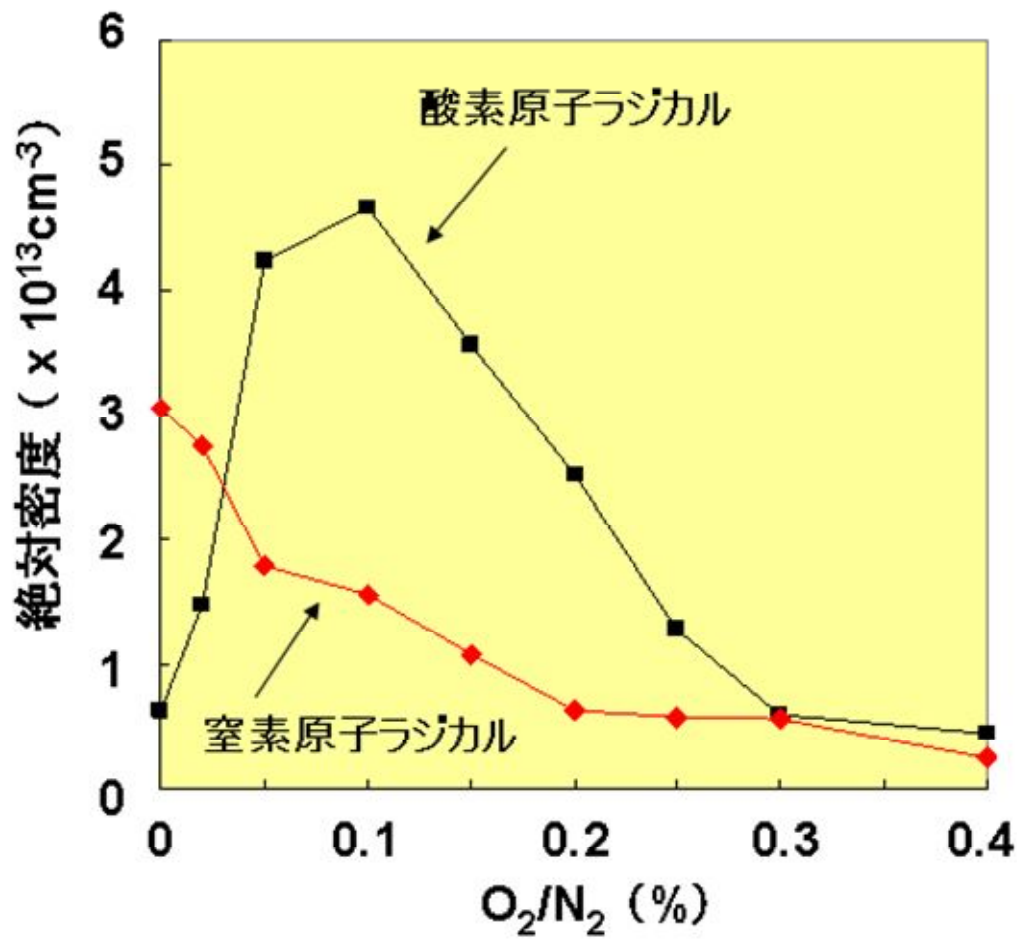


図 3.8 酸素原子ラジカル絶対密度と窒素原子ラジカル絶対密度の O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比依存性

図 3.9 に、各 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比において、波長 380.4 nm 付近で観測される N<sub>2</sub> 分子の 2nd positive system の実測スペクトルを理論計算でフィッティングした一例を示す。このフィッティングによる手法で各 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比におけるガス温度を求めた結果が図 3.10 である。O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス温度は、窒素のみの場合 1400 K で、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比が増すと温度が上昇し、混合比 0.4% で約 1800 K となる。すでに報告されている O<sub>2</sub>/Ar ガスを使用した場合と比較するとガス温度は約 400 K 低いことがわかった[1]。

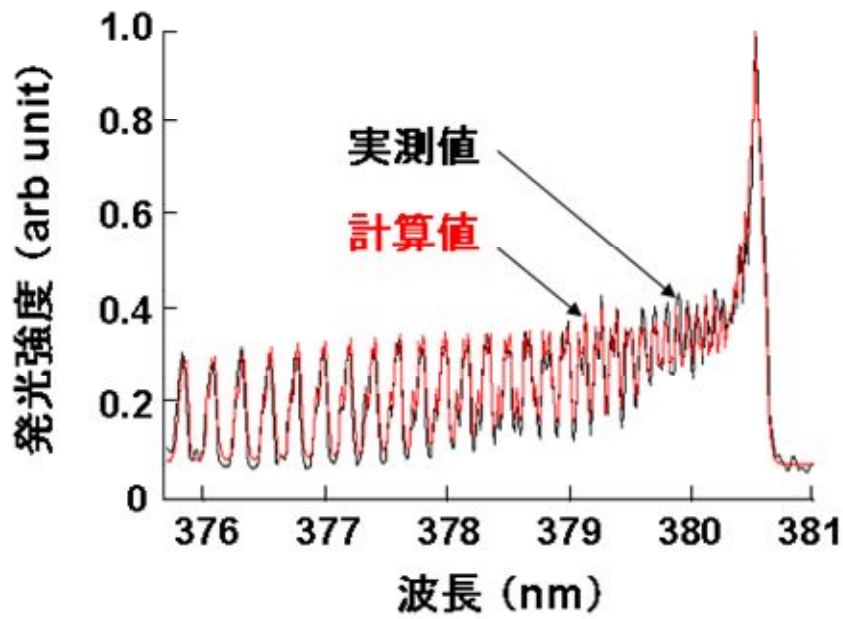


図 3.9  $O_2/N_2$  混合比における  $N_2$  2nd positive system の実測スペクトルと理論計算によりフィッティングしたスペクトル

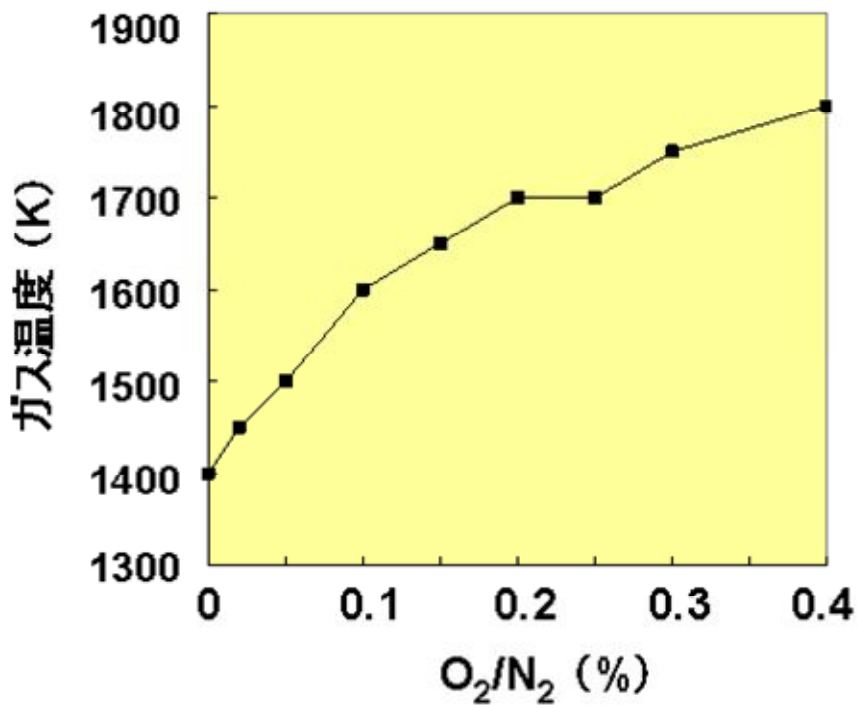


図 3.10  $O_2/N_2$  混合比に対するガス温度



次に電子密度を評価した。焦点距離 50 cm の分光器 (Andor technology 社製, SR-500-B10) と 2400 線/mm の平行グレーティング板を用いた OES により、 $O_2/N_2$  ガスに水素を 0.5% 混ぜて、水素バルマー系列ベータ線 ( $H_\beta$  486.13 nm) の発光スペクトルを観測した。その実測スペクトルを理論計算でフィッティングしてシュタルク広がり半値全幅を求め、電子密度を計算した結果、 $O_2/N_2$  混合比 0.2% において  $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  という高い値であった。

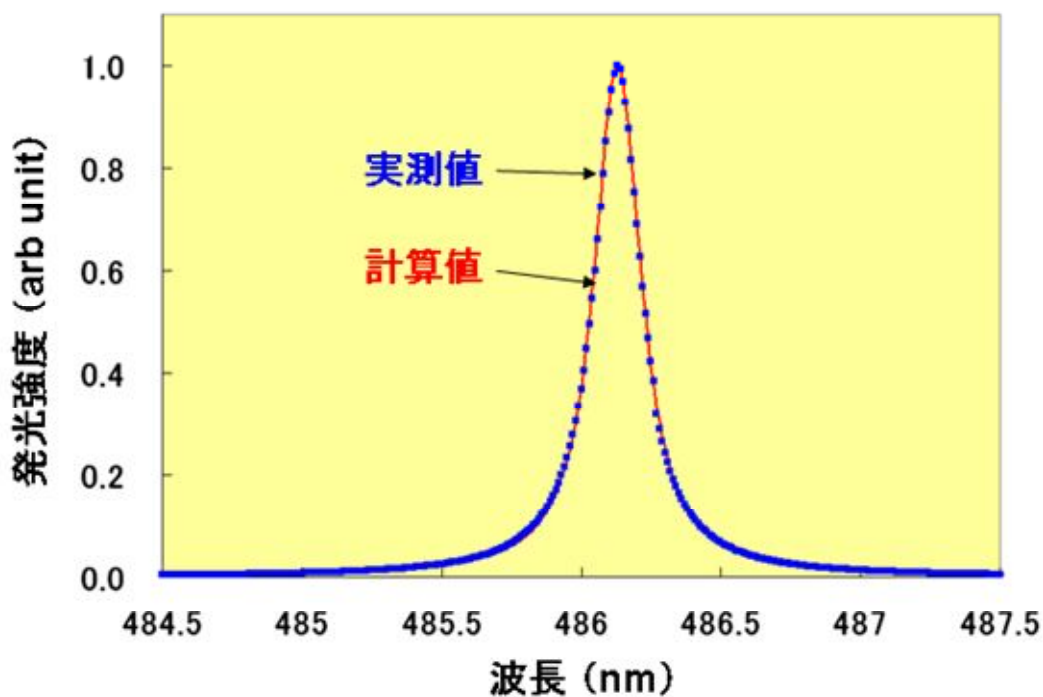


図 3.11  $O_2/N_2$  混合比 0.2% における水素バルマー系列ベータ線発光スペクトルの理論計算によるフィッティング

さらに、NO- $\gamma$ の発光領域である 247.8 nm 付近の発光スペクトルを、各 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比において計測した。その結果を図 3.12 に示す。図 3.13 は NO- $\gamma$  発光強度が最大であった O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比 0.05%の時の 247.8 nm のピーク強度を 1 として規格化したグラフである。図 3.13 に示すとおり窒素に酸素を添加すると、NO- $\gamma$  発光強度は急激に上昇し、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比 0.05~0.1%において最大となることがわかった。混合比 0.1%を超えると急激に減少し、混合比 0.3%になると発光強度は非常に弱くなった。

酸素原子ラジカル絶対密度と同様に、NO- $\gamma$  発光強度も O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比により大きく変化し、混合比 0.05%~0.1%において最大値を示すことがわかった。

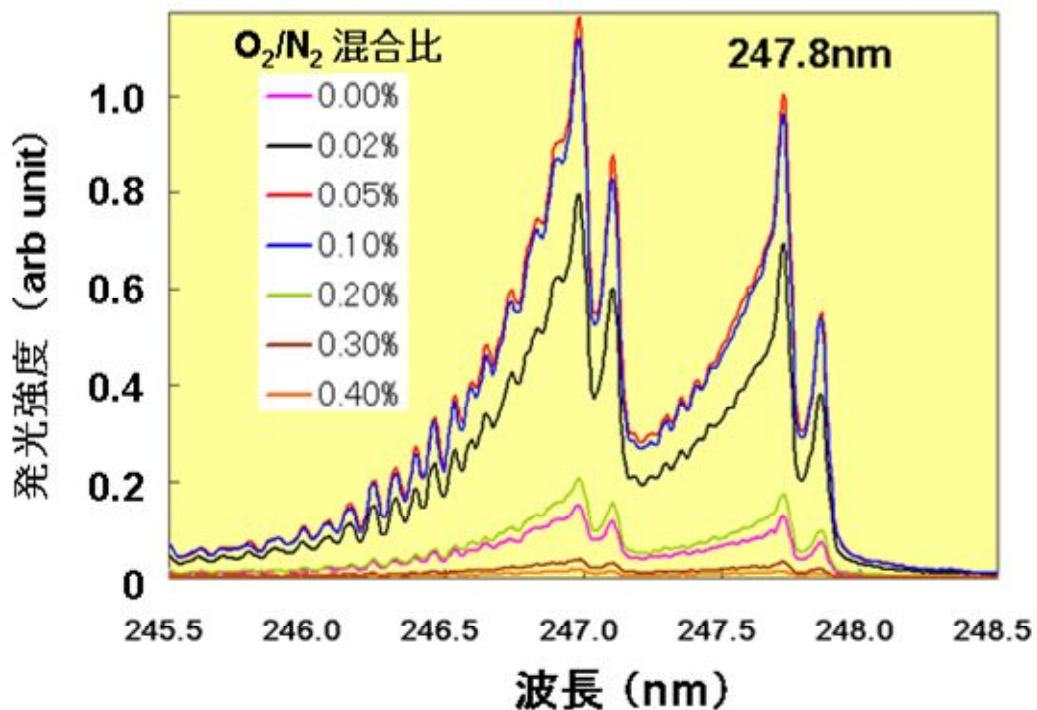


図 3.12 各 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比における NO- $\gamma$  発光スペクトル

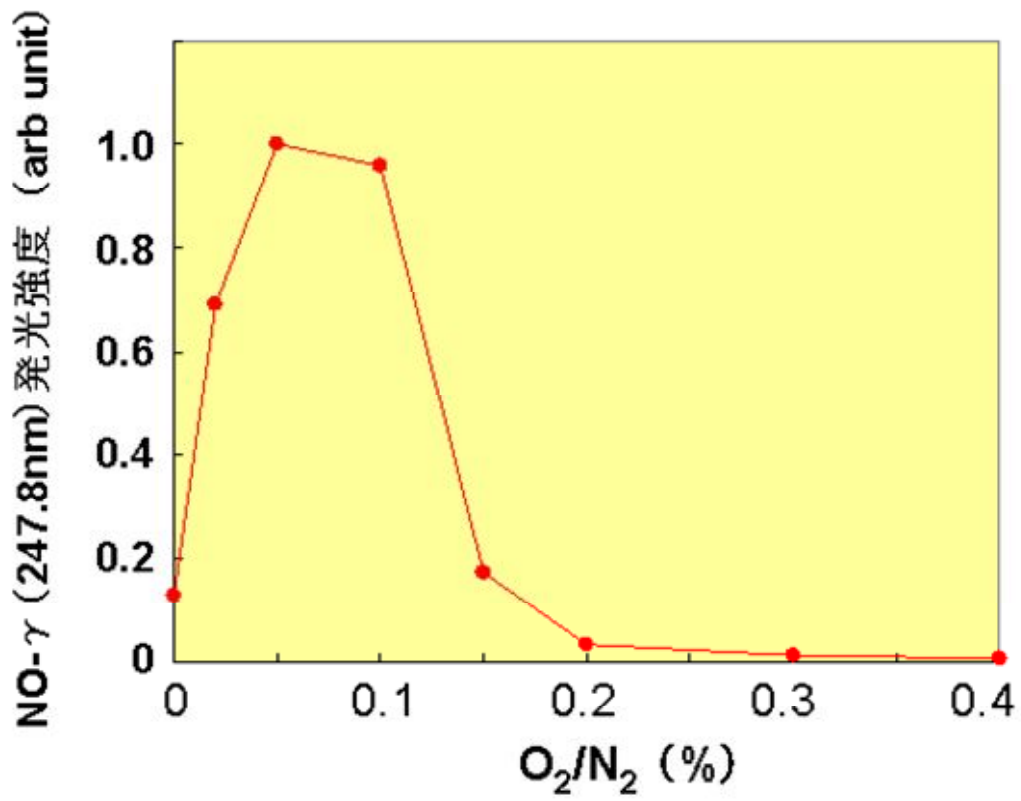


図 3.13 NO- $\gamma$  発光スペクトルの O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比依存性

### 3.3.3 酸素原子ラジカル絶対密度および NO- $\gamma$ 発光強度と表面改質の相関関係

プラズマ処理によるソルダーレジストおよびドライフィルムの表面改質評価から、表面状態は O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比により大きく変化し、混合比 0.1% の条件下で最も高い表面改質効果が得られることがわかった。

図 3.14 は、ソルダーレジストの表面改質と酸素原子ラジカル絶対密度および窒素原子ラジカル絶対密度の相関関係を示し、図 3.15 は、ソルダーレジストの表面改質と NO- $\gamma$  発光強度との相関をそれぞれ示す。図 3.14 から、酸素原子ラジカル絶対密度と表面改質に強い相関関係があることがわかる。最も高い表面改質効果が得られる O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比と、酸素原子ラジカル絶対密度が最大になる混合比が 0.1% でよく一致している。また、改質効果が下がる傾向と酸素原子密度が減少する傾向もほぼ一致している。一方、窒素原子ラジカル絶対密度との間には表面改質との相関関係が認められないことから、窒素原子ラジカルによる表面改質効果は小さいものと推測される。

図 3.15 からは、NO- $\gamma$  発光強度も表面改質と強い相関関係があることが見てとれる。これは NO- $\gamma$  の発光に伴い照射される 5.3 eV 程度の高いエネルギーの光がソルダーレジストおよびドライフィルム表面の有機結合を切る効果があるためと推定される[14]。

したがって、ソルダーレジストおよびドライフィルムの表面改質に強い影響を及ぼす要因が、酸素原子ラジカル絶対密度と NO- $\gamma$  発光強度であり、いずれも混合比 0.1% 付近で最大値を示すことから、プラズマ処理による表面改質の最適条件は O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比 0.1% であるといえる。

図 3.16 は表面改質と（酸素ラジカル密度） $\times$ （時間）の相関関係を示す。ソルダーレジスト、ドライフィルム、いずれの材料においても表面改質に強い層間関係が認められた。

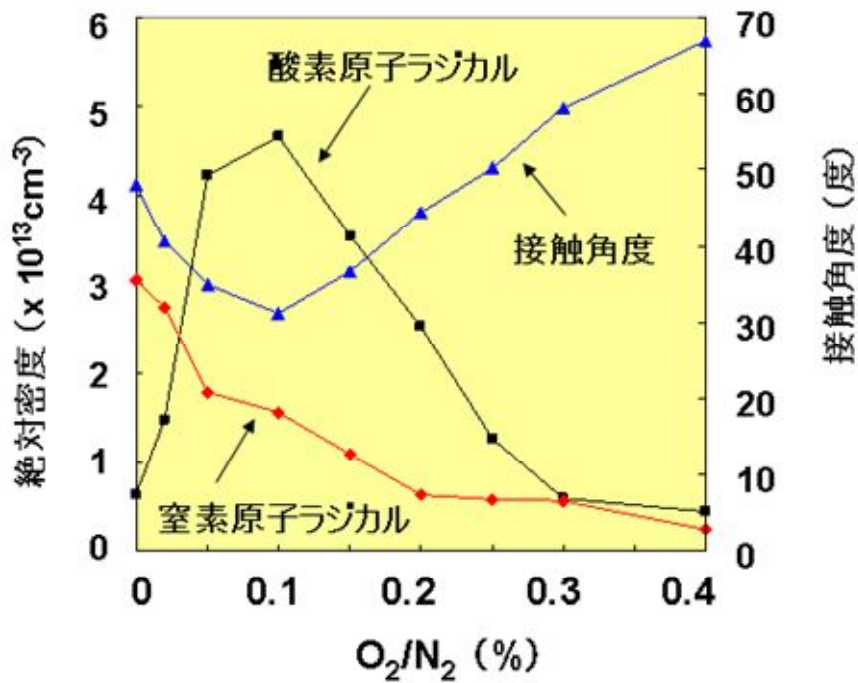


図 3.14 酸素原子ラジカル絶対密度と窒素原子ラジカル絶対密度とソルダーレジスト上の接触角度との相関関係

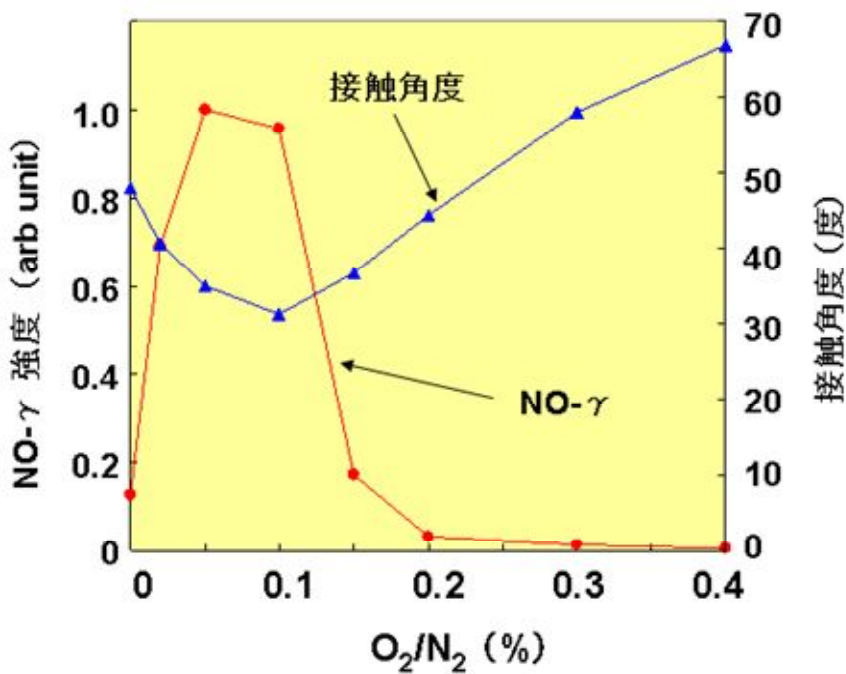


図 3.15 NO-γ 発光強度とソルダーレジスト上の接触角度との相関関係

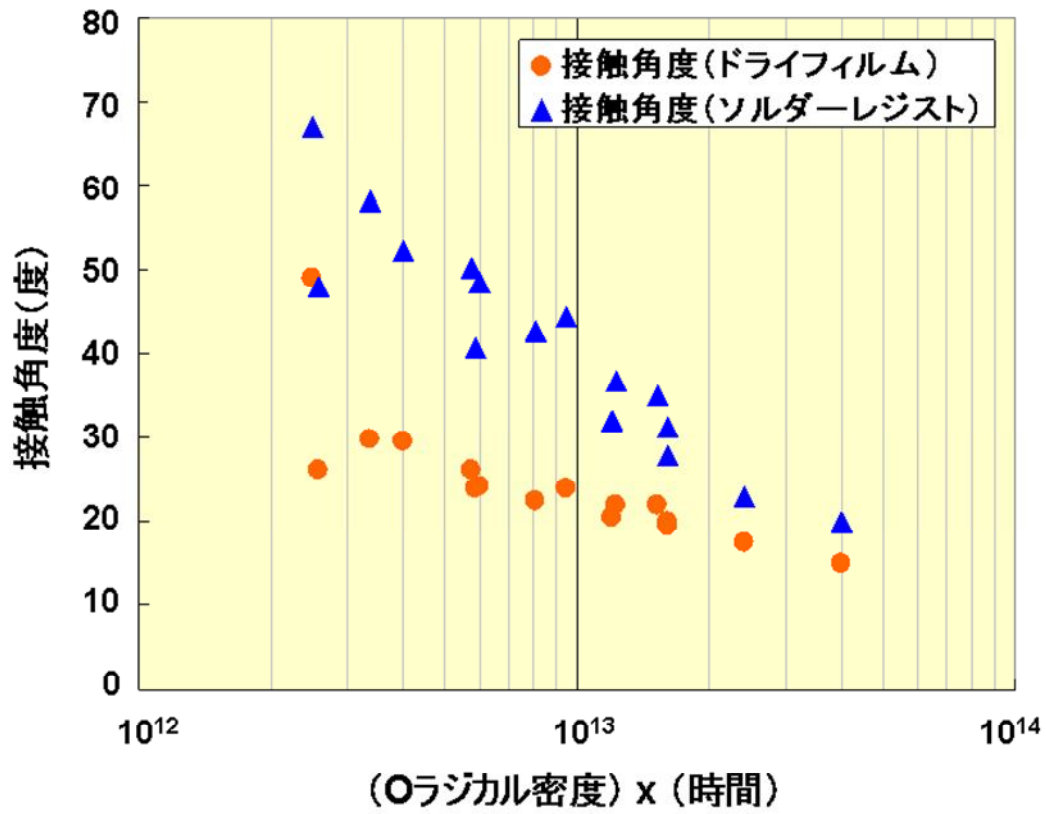


図 3.16 (酸素ラジカル密度) x (時間) と接触角度との相関関係

### 3.4 まとめ

本研究では超高電子密度が得られる 60Hz 非平衡大気圧プラズマに、安価な窒素を放電ガスとして用いて、高密度プリント配線板材料であるソルダーレジストとドライフィルムの表面改質評価ならびに、その大気圧プラズマ気相診断を行い、以下の結論を得た。

放電ガスである窒素に微量な酸素を混合することにより表面改質の効果に影響がある。基板搬送速度 0.45 m/min の条件下での O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合のプラズマ処理では、ソルダーレジストおよびドライフィルムいずれの場合も混合比 0.1% で接触角度が極小値となり、60Hz 非平衡大気圧プラズマによる表面改質の最適条件であることがわかった。このことから、実用的な表面処理プロセスの実現可能性を示した。

プラズマ処理前後のソルダーレジスト表面の XPS 分析の結果において、プラズマ処理後は C-C 化学結合の減少と O-C=O (カルボキシル基) の顕著な増加が観察された。一方、表面粗さ (Ra) は変化していない。このことから、酸素含有プラズマ処理による表面改質では、表面の有機物が CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>O となり除去されること、酸化により O-C=O (カルボキシル基) などの親水基が生成されることが示唆された。

大気圧プラズマの気相診断の結果、酸素原子ラジカル絶対密度と NO $\cdot$   $\gamma$  発光強度は、ソルダーレジストの表面改質と強い相関関係があることがわかった。酸素原子ラジカル絶対密度、NO $\cdot$   $\gamma$  発光強度のいずれも、表面改質が最も進む O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比 0.1% 付近で最大値を示したことから、NO $\cdot$   $\gamma$  の紫外域の発光による化学結合の切断や、酸素原子ラジカルによる有機汚染物の酸化除去が、表面の親水化をもたらしたと考えられる。

酸素原子ラジカル絶対密度は O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比 0.1% で  $4.7 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$  と計測され、誘電体バリア放電などの大気圧プラズマよりも高い値が得られた。これは、60 Hz 非平衡大気圧プラズマにより超高電子密度が得られることが要因である。

参考文献

- [1] M. Iwasaki, H. Inui, Y. Matsudaira, H. Kano, N. Yoshida, M. Ito, and M. Hori; *Appl. Phys. Lett.* 92, 081503 (2008).
- [2] 堀勝, 加納浩之; 特開 2008-010373 (2008).
- [3] M. Iwasaki, Y. Matsudaira, K. Takeda, M. Ito, E. Miyamoto, T. Yara, T. Uehara and M. Hori; *J. Appl. Phys.* 103, 023303 (2008).
- [4] H. Inui, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, H. Kano, N. Yoshida, and M. Hori; *Appl. Phys. Express*, 3, 126101 (2010).
- [5] Y. Iwata , H. Sakamoto, H. Inui, and M. Hori; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 62, 311 (2011).
- [6] F. Jia, N. Sumi, K. Ishikawa, H. Kano, H. Inui, J. Kularatne, K. Takada, H. Kondo, M. Sekine, A. Kono, and M. Hori; *Appl. Phys. Express.*, 4, 026101 (2011).
- [7] 佐藤邦明; 平倉裕昭, 伊藤敏彦 特開平 11-240930 (1999).
- [8] 岡田祐二; 特開 2006-234995 (2006).
- [9] JEOL 社; “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy” , (1991).
- [10] S. Takashima, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito, and K. Yoneda; *Appl. Phys. Lett.* 75, 3929 (1999).
- [11] S. Takashima, S. Arai, A. Kono, M. Ito, K. Yoneda, M. Hori, and T. Goto; *J. Vac. Sci. Technol. A* 19, 599 (2001).
- [12] H. Nagai, M. Hiramatsu, M. Hori, and T. Goto; *Rev. Sci. Instrum.* 74, 3453 (2003).
- [13] M. Hori, and T. Goto; *Plasma Sources Sci. Technol.* 15, S74 (2006).



[14] K. Iwane ; J. Jpn. Adhes. Soc., 42, 519 (2006).

[15] Y. Sawada; J. Plasma Fusion Res. Vol.79, No.10 (2003).

## 第4章 トリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル混合ガスを用いた 60 Hz 非平衡大気圧プラズマによるビア底残渣のドライデスマリア

### 4.1 背景

1.2 章の高密度プリント配線板の代表的なプロセスフローで説明しているとおり、層間を接続するビアの加工はレーザー光により穴を開け、ビア底部に残存する樹脂成分とフィラー成分の残渣[1,2]を過マンガン酸溶液 ( $\text{KMnO}_4$ ) によって除去している。残渣が残ったまま後工程であるめっき処理へ進むと、導電層を良好に形成できず層間の接続不良となるため、この残渣を除去することは必須である[1]。ビア底部の残渣除去は、プリント配線板製造において「デスマリア」と呼ばれるので、本論文において残渣除去をデスマリアと表現し、特にドライ方式による残渣除去は、「ドライデスマリア」と表現する。

1.1 章で述べたとおり、高密度プリント配線板のファイン化が進むと、ビアの小径化が求められ、次々世代では径  $50\ \mu\text{m}$  以下の小径ビアが求められると言われている[3,4]。過マンガン酸溶液を用いた現状のウェット方式では、ビアの小径化に対して、層間材表面の濡れ性を上げて過マンガン酸溶液およびめっき液がビア内に入りやすくするなどの工夫をしているが、過マンガン酸溶液は粘度が高く、図 4.1 に示すとおりビア径が  $50\ \mu\text{m}$  以下になると層間材表面の濡れ性を上げても層間の接続不良が発生する。図 4.2 に気泡がビア底部にトラップされ過マンガン酸溶液がビア内に十分入り込まない[1]イメージ図を示す。

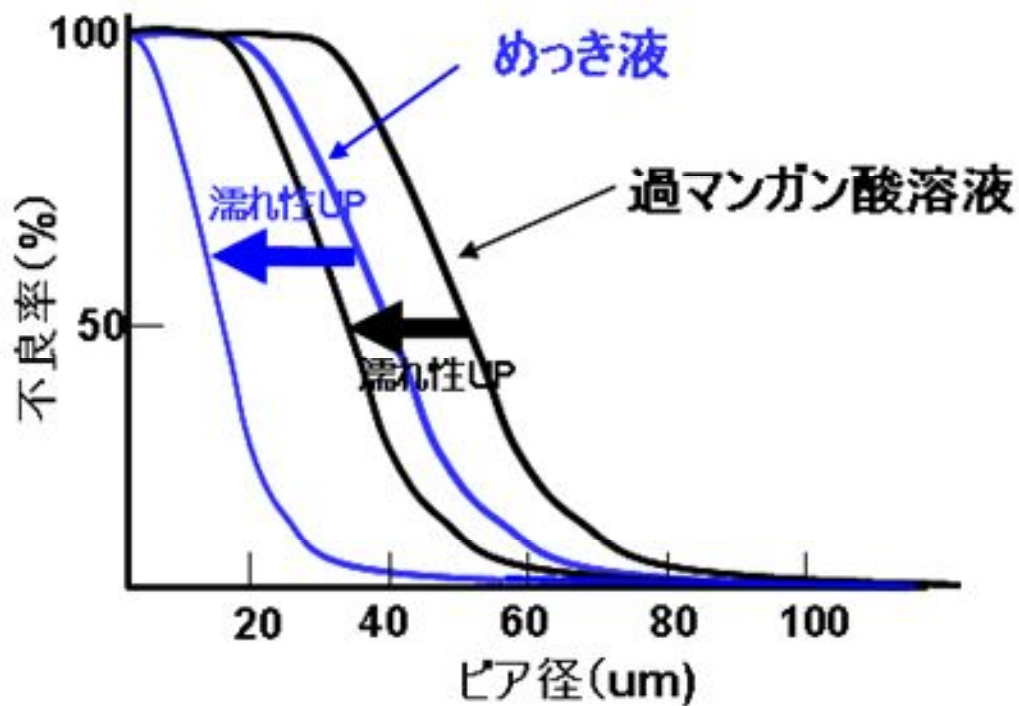


図 4.1 ビア径と接続不良率の関係

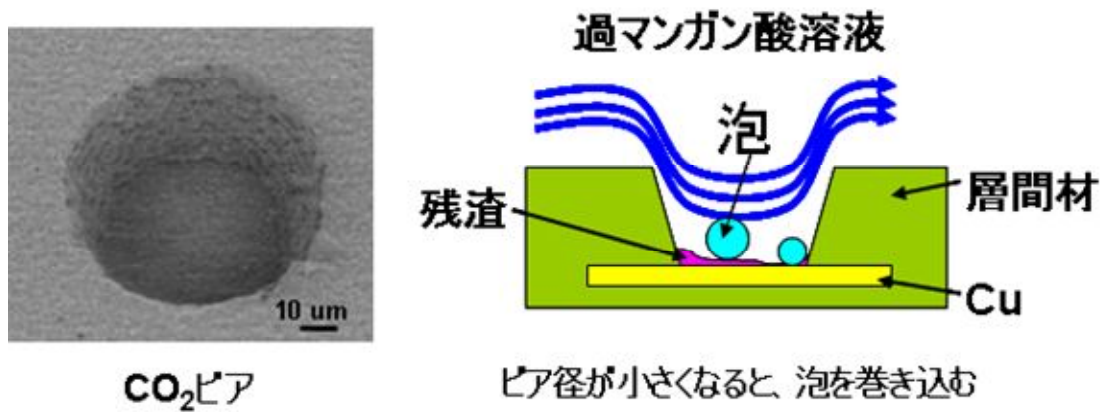


図 4.2 CO<sub>2</sub> レーザー加工により形成されたビアの SEM 写真と、気泡がビア底部にトラップされ過マンガン酸溶液がビア内に入り込まない状態のイメージ図

本研究では、ビア径の大小に関わらずビア底面のデスマミアが可能なドライデスマミアを検討した。図 4.3 に示すとおり、すでに、減圧や真空プラズマを用いた先行の報告がある[1]。減圧プラズマは真空チャンバーが必要となるため、プリント配線板製造の実用化においては設備コストが高くなると考えられる。また誘電体バリア放電方式による大気圧プラズマを利用したドライデスマミア技術も報告されている[5]が、 $CF_4$ 等の環境負荷の高いフルオロカーボン系ガスを混合したものをプロセスガスとして用いており、プリント配線板製造への適用は困難である。

そこで、真空チャンバーが不要で、商用電源周波数である 60 Hz の家庭用コンセントから電源供給ができる 60 Hz 非平衡大気圧プラズマと、地球温暖化係数 (Global Warming Potential: GWP) が非常に小さいトリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル ( $C_3F_6O$ ) [10]に着目した。1.3 章の表 1.2 からわかるとおり、 $C_3F_6O$  の GWP (20 年) は  $1.2 \times 10^{-3}$  でほぼゼロに近い[10]。60 Hz 非平衡大気圧プラズマは、誘電体バリア放電より 3 桁高い電子密度が得られる[6-9]。60 Hz 非平衡大気圧プラズマに反応ガスとして  $C_3F_6O$  を用いてドライデスマミア評価を行い、環境調和型で小径ビアにも対応できる実用的なドライデスマミアの可能性を見出した。

公知技術	真空・減圧プラズマ	大気圧プラズマ
概要図	<p>真空チャンバー</p>	<p>誘電体バリア放電(DBD)</p>
放電ガス	Ar, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	
反応ガス	O <sub>2</sub> (樹脂除去) CF <sub>4</sub> (フィルター除去)	

図 4.3 公知のドライデスマミア技術

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 60 Hz 非平衡大気圧プラズマによるドライデスミア評価

本研究で行った 60 Hz 非平衡大気圧プラズマ[6-9]によるドライデスミア評価の装置概要図を図 4.4 に示す。プラズマ源は、サンプル基板がセットされる XY ステージの上部に固定した。プラズマ源とサンプルの距離を 9 mm に固定した。プラズマ源内部の放電電極間の距離は 20mm とした。図 4.5 はプラズマ照射口の寸法と概要図である。プラズマ照射口は幅 1 mm、長さ 20 mm のスリット形状である。

本研究では、放電ガスとしてアルゴンを用い、アルゴンの流量は 5 slm に固定した。反応ガスとして酸素と  $C_3F_6O$  を用いる場合と、その比較として酸素と  $CF_4$  (四フッ化メタン) を用いる場合を評価した。つまり、プロセスガスは  $Ar/O_2/C_3F_6O$  と  $Ar/O_2/CF_4$  の 2 種類である。いずれの場合も酸素の流量は 25 sccm に固定した。 $C_3F_6O$  および  $CF_4$  のアルゴンに対する混合比は、1.0%から最大で 10.0%までとした。使用した  $C_3F_6O$  および  $CF_4$  の分子式と分子構造を表 4.1 に示す。

プロセスガスをプラズマ源上部から導入した。そして 60 Hz 交流電圧をネオントランス (レシップ社製 Alpha Neon M-5) により約 10 kV まで昇圧させた高電圧をプラズマ源の電極に印加して、非平衡大気圧プラズマを生成させた [6,8]。電流は 20 mA までに制限し、アーク放電への移行を抑えた。電極が接続されている金属製の管に窒素を常時流すことにより、プラズマ源が高温になって放電が不安定になることを防いだ。XY ステージ上に固定されたサンプル基板に 1 分間プラズマを照射した。アルゴンに微量な酸素と  $C_3F_6O$  を混合したプロセスガスを 60Hz 非平衡大気圧プラズマに用いたプラズマ照射の様子を図 4.6 に示す。

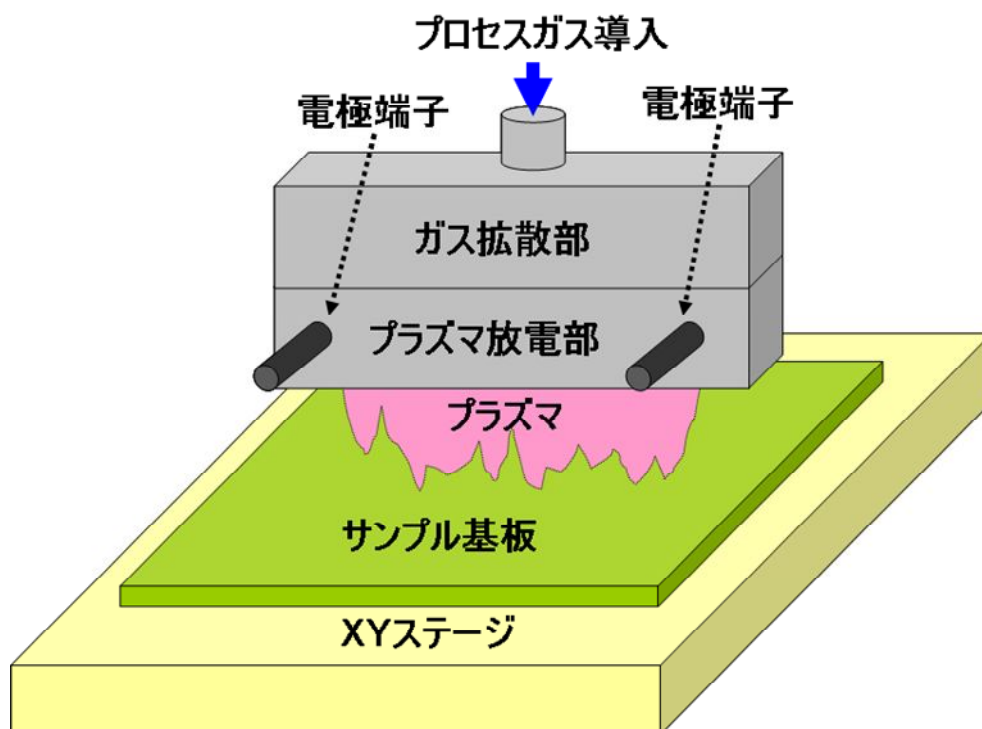


図 4.4 60 Hz 非平衡大気圧プラズマの装置概要図

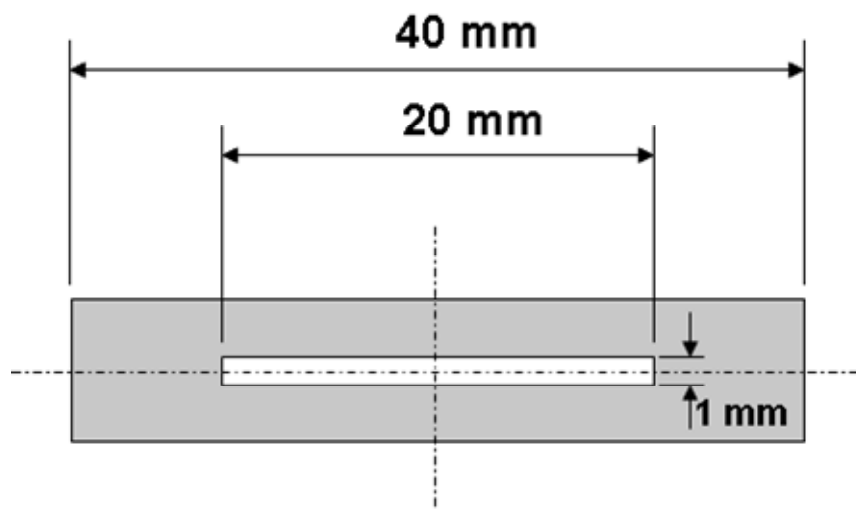


図 4.5 プラズマ源照射口の概要図

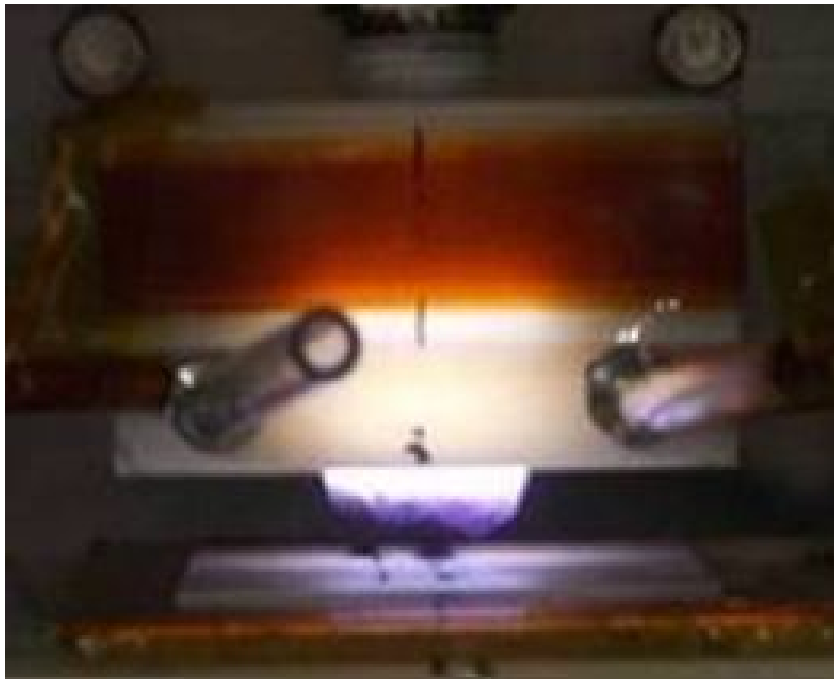


図 4.6 Ar/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O 60Hz 非平衡大気圧プラズマのプラズマ照射の様子

表 4.1 反応ガスの分子式と分子構造

	C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> O	CF <sub>4</sub>
ガス名	トリフルオロメチルトリフル オロビニルエーテル	四フッ化メタン
分子式	CF <sub>2</sub> = CF - O - CF <sub>3</sub>	CF <sub>4</sub>
分子構造	$  \begin{array}{c}  \text{F} \quad \text{F} \quad \quad \text{F} \\    \quad   \quad \quad   \\  \text{C} = \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{F} \\    \quad \quad \quad   \\  \text{F} \quad \quad \quad \text{F}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{F} \\    \\  \text{F} - \text{C} - \text{F} \\    \\  \text{F}  \end{array}  $

本研究で用いたサンプル基板は、銅張積層板の銅箔上に厚み  $45\ \mu\text{m}$  の層間材をラミネートし、 $\text{CO}_2$  レーザー光によりビア径  $64\ \mu\text{m}$  のビア穴を開けた基板である。層間材は熱硬化性エポキシ樹脂に無機フィラーを含有した材料である[11]。図 4.7 にサンプル基板のビア開口部とビア開口部の拡大 SEM 画像を示す。

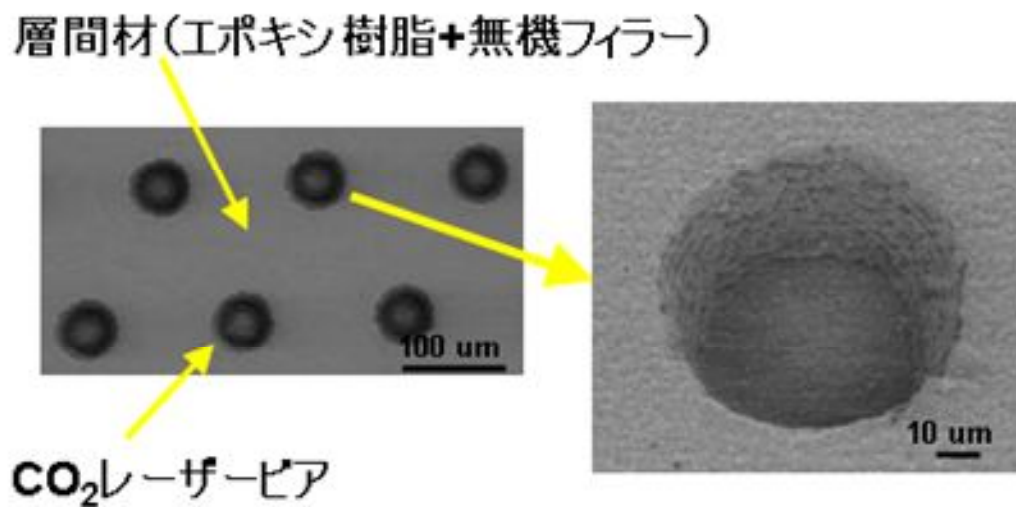


図 4.7 サンプル基板のビア開口部と  $\text{CO}_2$  レーザー後のビアの SEM 画像

図 4.8 はサンプル基板のビア部分を断面研磨し、その断面の SEM 画像 (a) と、ビア底部の拡大 SEM 画像 (b) である。図 4.8 (b) からわかるとおり、ビア底部の残渣厚みは  $0.5\ \mu\text{m}$ ~ $2.0\ \mu\text{m}$  である。



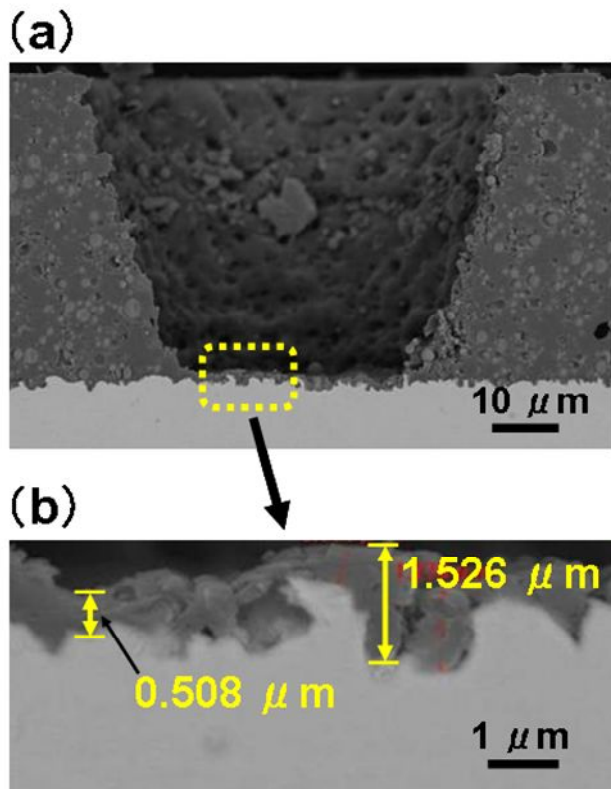


図 4.8 (a) ビア断面の SEM 画像 (b) ビア底部断面の SEM 画像

プラズマ照射後、サンプル基板を過硫酸ナトリウム溶液に 2 分間浸漬し（プリント配線板製造におけるデスマアの後処理で使われ「ソフトエッチング」と呼ばれる）、ビア底面の観察を SEM（日立ハイテクノロジーズ社製、S-4800）により行った。SEM 観察から得られる反射電子画像（Backscattered Electron Image）を、画像処理解析ソフトウェア（アメリカ国立衛生研究所製、Image J）を用いてビア底面の画像を二値化処理し、黒部分（残渣のある部分）の面積を測定して残渣の残存率を確認した。

#### 4.2.2 OES によるプラズマ発光スペクトル分析

本研究では、デスマリアに有効なラジカルを特定するために、各プロセスガス条件におけるプラズマ発光スペクトルを OES により計測した[12]。図 4.9 にプラズマ発光スペクトルの計測系の概要図を示す。計測した位置は、ドライデスマリア評価時のプラズマ照射距離と同じプラズマ照射口から 9 mm 下である。焦点距離が 50 cm の分光器（Andor Technology 社製、SR-500-B10）を用いた。

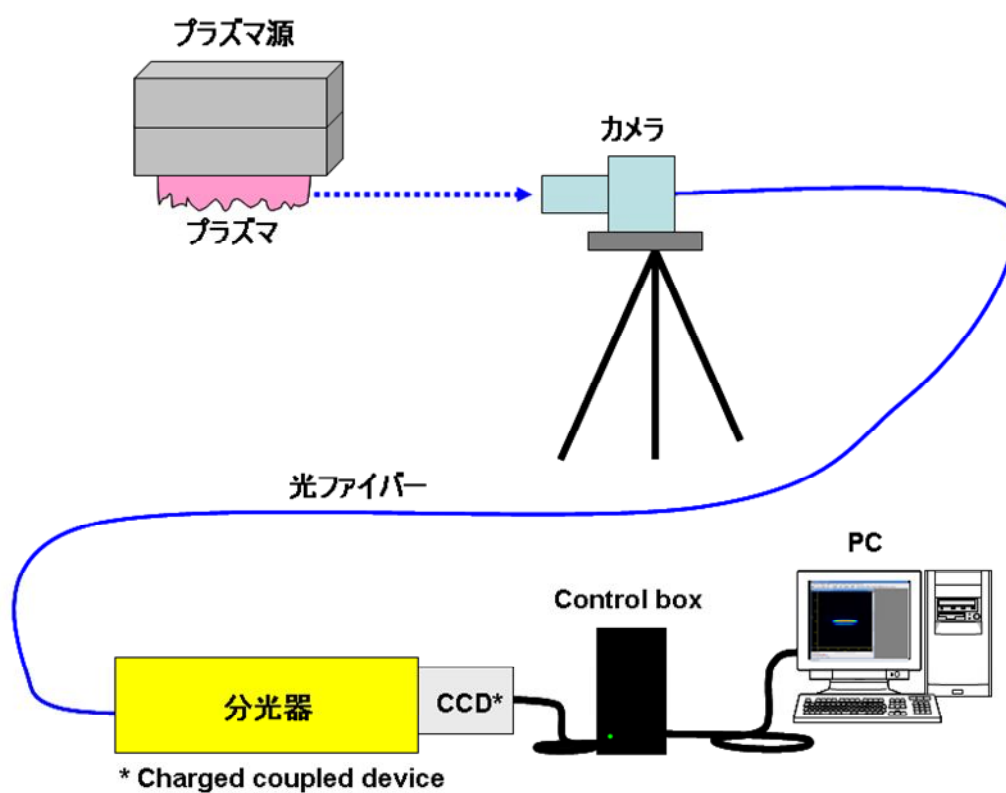


図 4.9 プラズマ発光スペクトルの計測系概要図

### 4.2.3 IAMS によるプラズマから排出されるガス分子の質量分析

ドライデスマリアの反応機構を調べるために、前述のプラズマ発光スペクトルの計測に加え、IAMS によりプラズマから排出されるガス分子の質量分析を行った。本研究で用いた IAMS (キャノンアネルバテクニクス株式会社製、L-240G-IA) は図 4.10 に示すように 4 つの部屋に分かれた構造であり、大気圧下から導入した化学種を差動排気により  $10^{-3}$  Pa の QMS チャンバー (第 4 室) へ輸送し分析する。サンプルガス (7sccm) の一部を第 1 室へ導入し、Li フィラメントを加熱することによって発生させた Li イオンをガス分子に付着させることで、分子を分解せずにイオン化することができる。第 1 室にはサンプルガス以外に窒素を導入し、100Pa とする。窒素は Li イオンの分子への付着の際に発生する余剰エネルギーを三体反応により奪う目的で導入される。第 2 室にはオリフィスを介し、イオン化されたガスが導入され、第 3 室を経て、第 4 室で QMS により質量分析を行う。

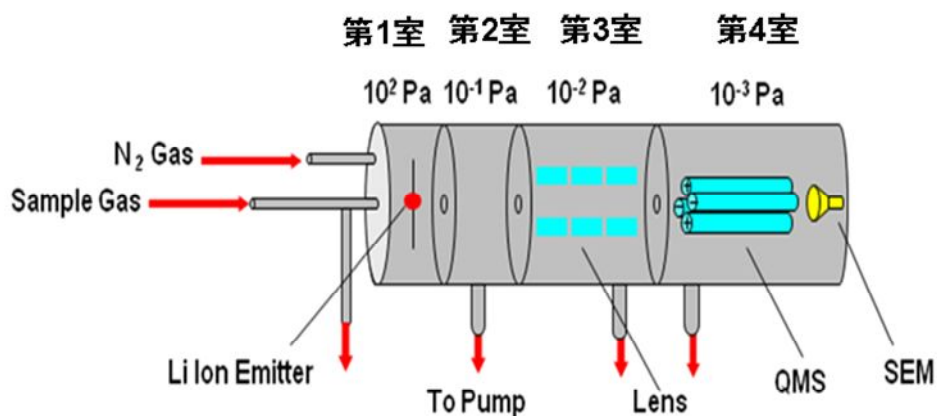


図 4.10 IAMS チャンバー内の構造図

本研究では、図 4.11 に示す装置構成で計測を行った。ドライデスマリア評価時のサンプルの位置 (プラズマ照射口から 9 mm 下) に SUS 管を設置し、60Hz 非平衡大気圧プラズマから放出されたガスをサンプルングし、ガスラインを

IAMS に接続して計測系を構築した。

IAMS チャンバー内壁に付着する不純物の影響を低減するために、計測実施前にチャンバーの外壁にワイヤー状のヒーターを巻いて加熱（Baking）し、高真空へ排気することで不純物を除去した。また各プロセスガス条件における排出ガスの信号強度を補正して比較できるようにするため、 $C_4F_8$  をリファレンスガスとして IAMS チャンバーに一定量導入しながら計測した。

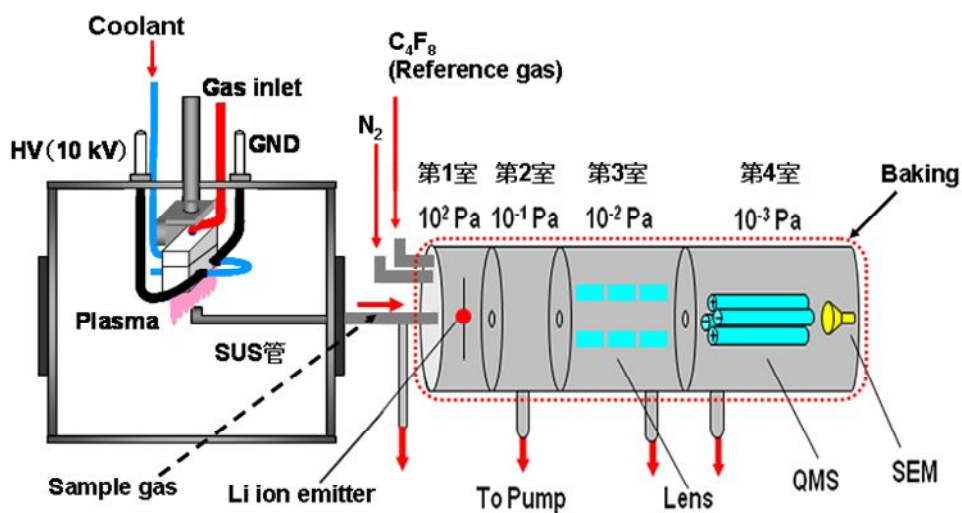


図 4.11 IAMS による計測系概要図

## 実験結果および考察

### 4.3.1 ドライデスマiapプロセスの評価

本研究において、プラズマ処理によりデスマiapが十分にできているかを判定するために、過マンガン酸溶液により 64  $\mu\text{m}$  径のビア底のデスマiapを行い、その状態を指標とした。過マンガン酸溶液によりデスマiapされたビア底部の SEM 画像を図 4.12 に、二値化処理した結果を図 4.13 に示す。それぞれデスマiap前のビア底部と比較している。

2.7 章で説明したとおり、SEM の反射電子強度には原子番号依存性があり [13]、反射電子画像において、残渣の樹脂成分 ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ ) とフィラー成分 ( $\text{SiO}_2$ ) は暗く (黒から黒に近い灰色に) 見え、Cu は明るく (白から白に近い薄い灰色に) 見える [14]。図 4.12 と図 4.13 の反射電子画像では、過マンガン酸溶液によりデスマiapされたビア底部は、ほぼ全面明るく見え、Cu が露出していることがわかる。また、図 4.13 の二値化処理結果から過マンガン酸溶液によるデスマiap後の残渣の残存率は 0.2%であることがわかった。

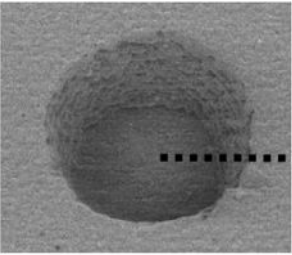
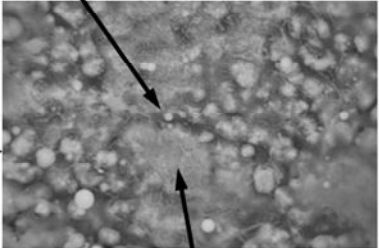
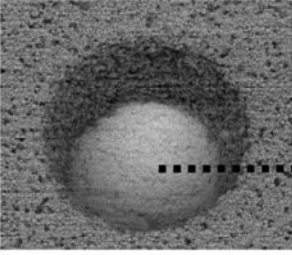
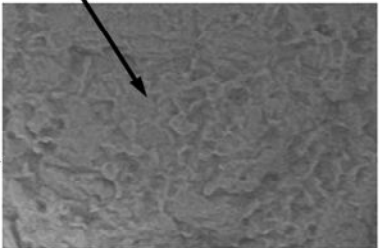
SEM画像	反射電子画像	2次電子画像
未処理	(a)  10 $\mu\text{m}$	 5 $\mu\text{m}$ 樹脂
デスマリア後 (過マンガン酸処理)	(b)  10 $\mu\text{m}$	 5 $\mu\text{m}$ Cu表面

図 4.12 過マンガン酸によるデスマリア処理前後のビア底部の SEM 画像

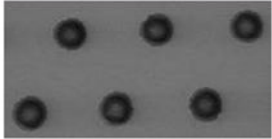
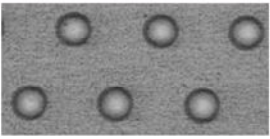
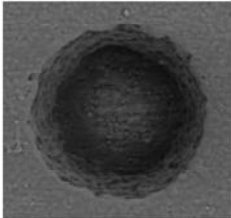
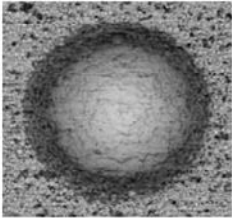
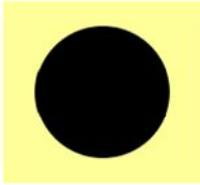

残渣除去 判定基準		残渣あり 未処理	残渣なし (過マンガン酸処理)
SEM画像 (反射電子)		 100 $\mu$ m	 100 $\mu$ m
		 10 $\mu$ m	 10 $\mu$ m
二値化	画像		
	残存率	100.0%	0.2%

図 4.13 二値化処理により評価したビア底部の残渣の残存率

本研究の 60 Hz 非平衡大気圧プラズマによるドライデスマリア評価結果を図 4.14 に示す。C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O 混合、CF<sub>4</sub> 混合、いずれの場合も混合比の増加に伴い、残渣が除去される傾向にあることがわかる。C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O の場合、混合比 1.0% で残渣の残存率 76.0%、混合比 1.5% で残存率 28.8% と、残渣は十分に除去されないが、混合比を 2.0% (100 sccm) まで上げると、残存率が 0.2% となり、過マンガン酸溶液によるデスマリアと同じ残存率で、かつビア底面の反射電子画像も同等であるので、ビア底全面の残渣は十分に除去されていると判断した。また、図 4.15 の 2 次電子画像に示されるとおり、ビア底面にフィラーや樹脂の残渣が全く無く、Cu が露出していることが確認された。一方、CF<sub>4</sub> の場合は、混合比を 2.0%

まで上げてても残存率は 79.8%であり、 $C_3F_6O$  の混合比 1.0%の残存率とほぼ同じである。過マンガン酸溶液によるデスマアと同程度の残存率にするためには、混合比を  $C_3F_6O$  の 5 倍にあたる 10.0% (500 sccm) まで上げる必要があることがわかった。

$C_3F_6O$  の GWP (20 年) は  $1.2 \times 10^{-3}$  でほぼゼロに近い[10]。したがって、60 Hz 非平衡大気圧プラズマ装置において  $C_3F_6O$  を混合したプロセスガスを用いることにより、低環境負荷で小径ビアのドライデスマアを実現できることが期待される。

反応ガス	混合比	1.0%	1.5%	2.0%	6.0%	10.0%
$C_3F_6O$	SEM 画像				-	-
	二値化画像				-	-
	残存率	76.0%	28.8%	0.2%	-	-
$CF_4$	SEM 画像					
	二値化画像					
	残存率	84.3%	78.9%	79.8%	37.8%	1.6%

図 4.14 60 Hz 非平衡大気圧プラズマによるドライデスマア評価の結果



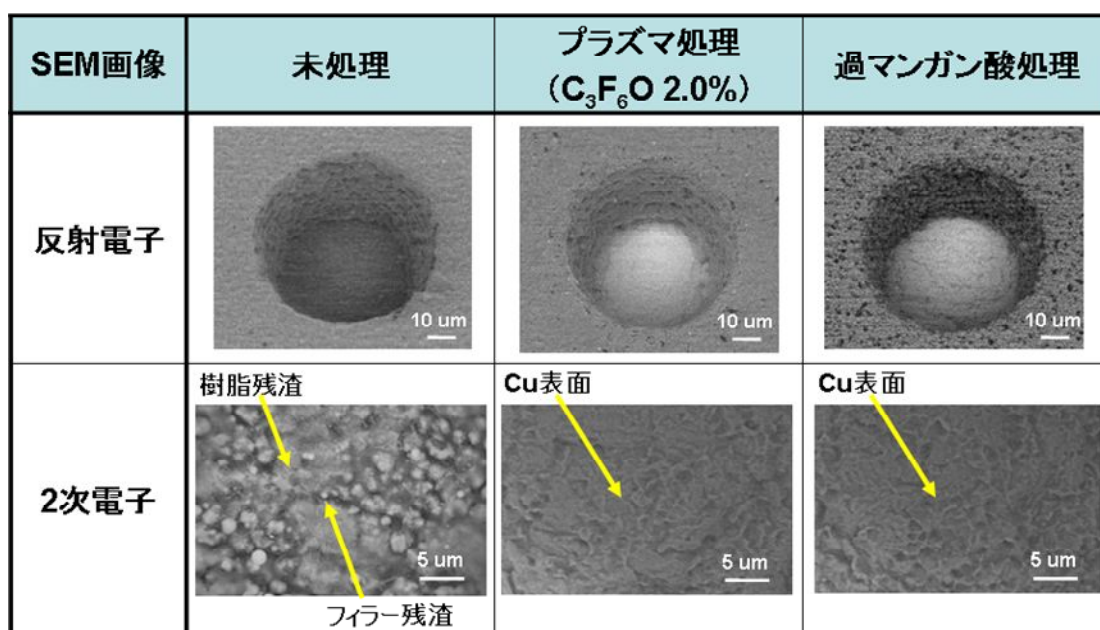


図 4.15 高倍率 SEM 画像によるビア底残渣有無の確認

図 4.16 はプラズマ処理前後および過マンガン酸処理後の層間材表面をレーザー一頭顕微鏡により各表面粗さを 40 ポイント計測して、Ra (算術平均粗さ) を算出した結果である。過マンガン酸処理後の Ra の平均値は 0.45um と大きく上昇しており表面が粗らされていると考えられる。一方、プラズマ処理後は Ra の平均値は 0.19um で処理前と変化していない。

図 4.17 はプラズマ処理前後および過マンガン酸処理後の層間材表面の組成を XPS を用いて分析した結果である。プラズマ処理後は F (フッ素) の増加が顕著に見られる。過マンガン酸処理後は Si (ケイ素) の増加が顕著に見られるので、表面の樹脂がエッチングされてフィラー成分が露出し、表面が粗らされていると考えられる。

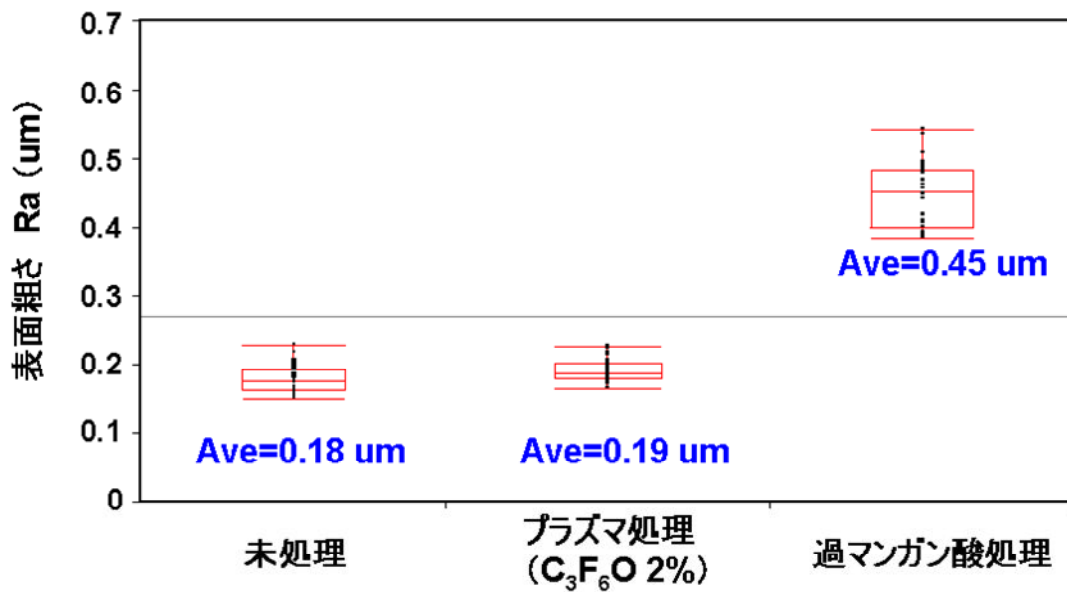


図 4.16 プラズマ処理前後および過マンガン酸処理後の層間材表面の表面粗さ (Ra) の計測結果

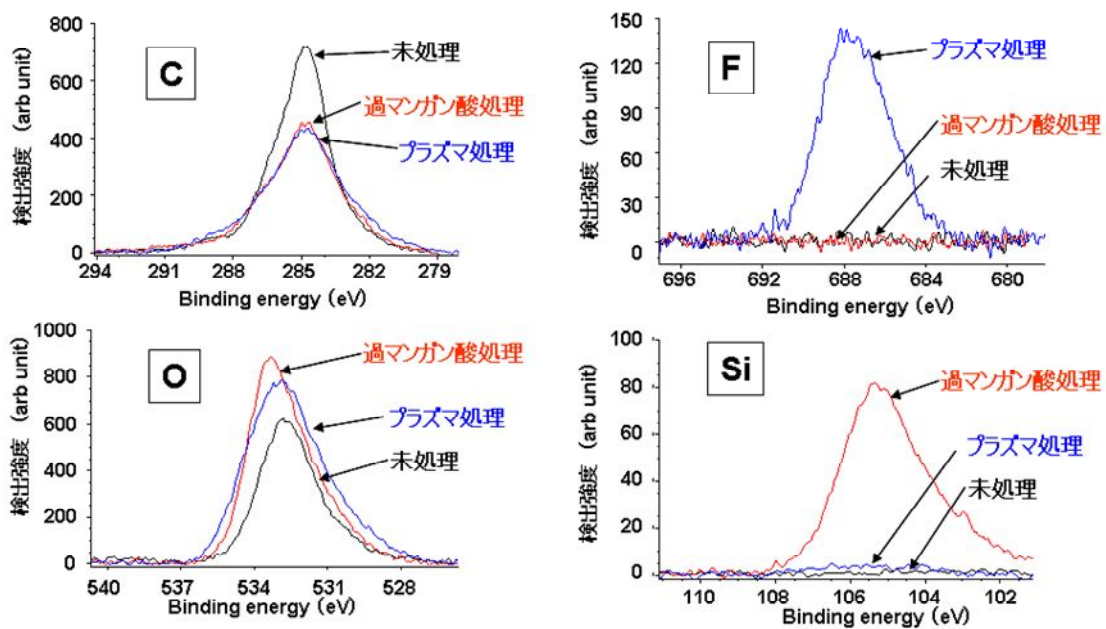


図 4.17 プラズマ処理前後および過マンガン酸処理後の層間材表面の組成分析結果

#### 4.3.2 プラズマから照射される発光スペクトルの分析結果

図 4.18 は各プロセスガス条件におけるプラズマの発光スペクトルを計測した結果である。波長領域 250 nm～290 nm において、発光強度に  $C_3F_6O$  および  $CF_4$  の混合比依存性があり、その傾向が図 4.14 に示した 60 Hz 非平衡大気圧プラズマによるドライデスマアの評価結果の傾向と良く一致している。

残渣の残存率が同程度である  $C_3F_6O$  混合比 2.0% (残渣残存率 0.2%) と、 $CF_4$  混合比 10.0% (残渣残存率 1.6%) においては、発光強度は相対的に強く、ほぼ同程度の強度を示した。残渣除去が低下する  $C_3F_6O$  混合比 1.5% (残渣残存率 28.8%)、 $CF_4$  混合比 6.0% (残渣残存率 37.8%) においても、ほぼ同等の強度で、中程度の発光強度を示した。残存率が 80%前後となった各プロセスガスの条件においては、上記の発光強度と比較すると非常に弱い発光強度であり、アルゴンガスのみでプラズマ生成した場合の発光スペクトルと比べて若干強い程度であった。

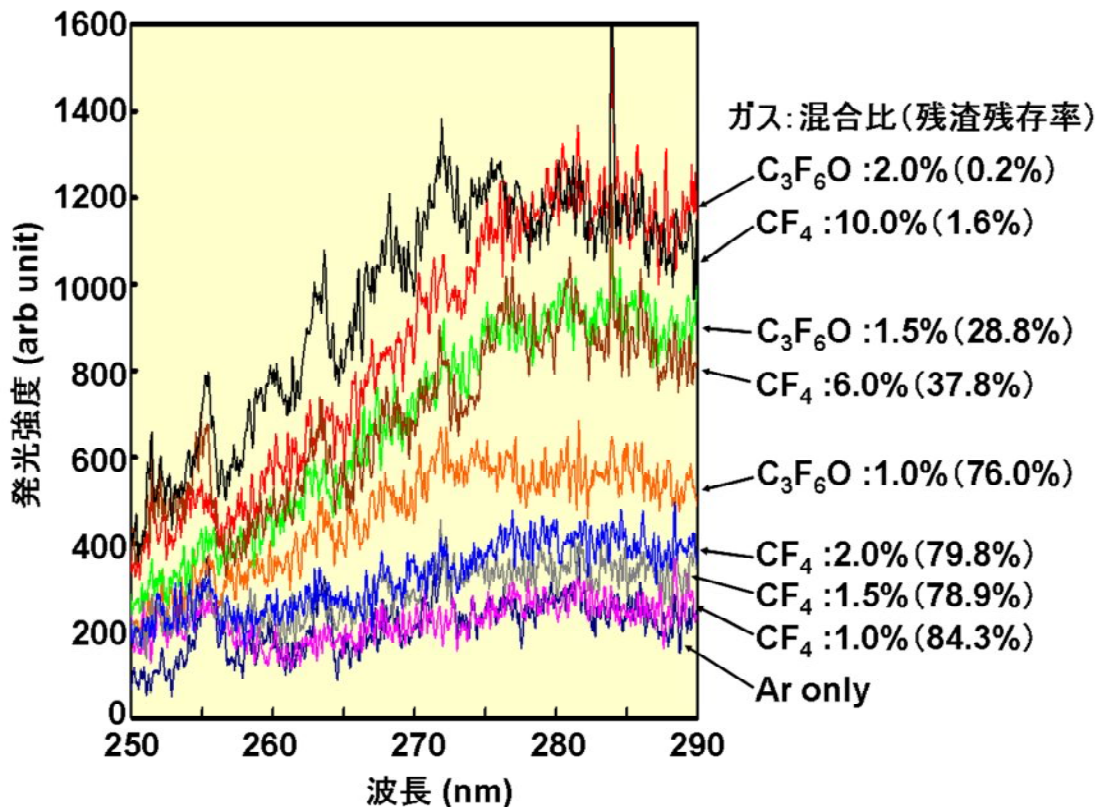


図 4.18 Ar (5 slm)、O<sub>2</sub>(25 sccm)に C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O あるいは CF<sub>4</sub>を混合した 60Hz 非平衡大気圧プラズマの発光スペクトル

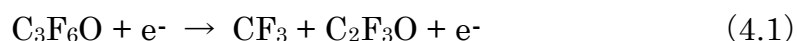
Igor Vinogradov らの報告[15,16]によると、アルゴンに CF<sub>4</sub>を 9%混合したガスを用いた大気圧誘電体バリア放電によるプラズマの発光スペクトルの観測では、CF<sub>2</sub>ラジカルと CF<sub>3</sub>ラジカルの発光が 250 nm～290 nm の波長領域で観測されている。図 4.18 で示した発光強度の傾向がビア底面のデスマアの評価結果の傾向と良く一致した 250 nm～290 nm の波長領域の発光は、CF<sub>2</sub>ラジカルと CF<sub>3</sub>ラジカルの発光スペクトルであると考えられる。発光強度からラジカルの密度について議論することはできないが、他の波長領域の発光に比べて強い発光強度が観測されることから、CF<sub>2</sub>ラジカルと CF<sub>3</sub>ラジカルが本実験におけるドライデスマアの反応に寄与する活性種と考えられる。

### 4.3.3 プラズマから排出されるガス分子の質量分析結果

Ar ガスのみ (C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O 流量比 0% ) で生成したプラズマから排出されたガスのマススペクトルを図 4.19 (a) に示す。H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>が検出されたのは、計測前に IAMS チャンバーのベーキングをしたが、それでもチャンバー内に残留したガスが関係していると考えられる。C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>は、各プロセスガス条件における排出ガスの信号強度を補正して比較するためのリファレンスガスとして一定量を IAMS チャンバーに導入していることから検出される。

ビア底部のドライデスマリアができた条件である C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O 混合比 2%と CF<sub>4</sub> 混合比 10% におけるマススペクトルを、それぞれ図 4.19 (b) と図 4.19 (c) に示す。C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O あるいは CF<sub>4</sub>を添加することで、共通して顕著に増加が見られる排出ガスは COF<sub>2</sub>と HF である。これらのガスと関係するラジカルがドライデスマリアの反応に寄与している可能性がある。そこで COF<sub>2</sub>と HF に注目し、4.2.1 章で述べたドライデスマリア評価の各プロセスガス条件について COF<sub>2</sub>と HF の信号強度を計測した。図 4.20 に各 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O 混合比における COF<sub>2</sub>と HF の信号強度の結果を示す。COF<sub>2</sub>と HF いずれも C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O 混合比の増加にともない信号強度が増加しており、4.3.1 章で述べたドライデスマリア評価の結果の傾向と似ている。特に COF<sub>2</sub>は、C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O 混合比を 1.5%から 2%へ増すと、信号強度が顕著に増加することから、プラズマで生成され、ドライデスマリアに寄与するラジカルに起因して COF<sub>2</sub>が安定分子として検出されていると考えられる。

ここで、C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O を添加することにより COF<sub>2</sub>と HF がどのように生成されたのか、考えられる過程を以下に示す。著者らは C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O のプラズマ中の解離を伴った反応として、下記の反応式を考えている。



C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O は電子付着でも解離する特徴も持つため、(4.1) 式から (4.4) 式で示されるとおりプラズマ中の電子により、CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>、F が生成される。一方、CF<sub>4</sub> は励起し電子衝突によって解離し、CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>、F が生成される。

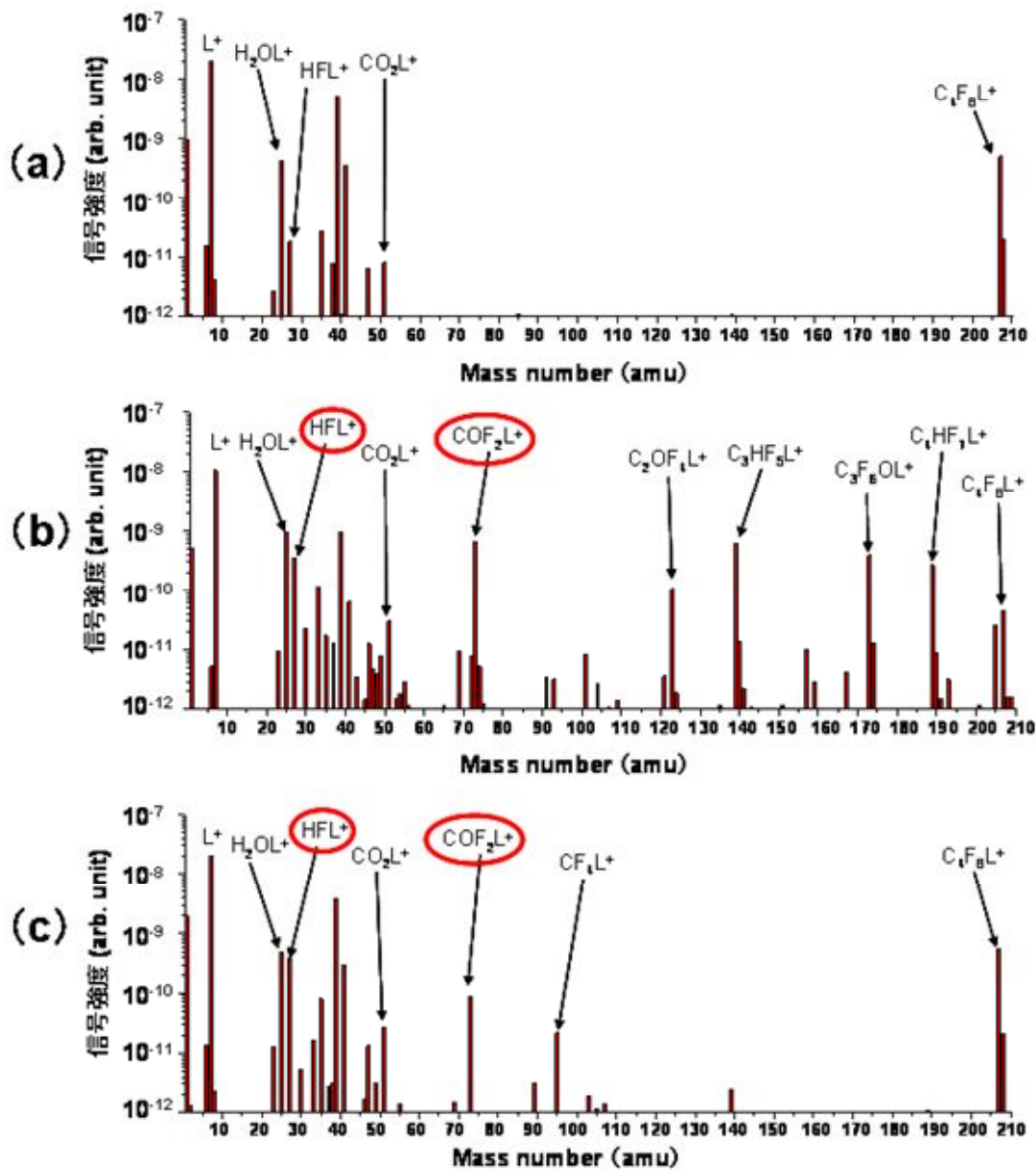
反応ガスとして酸素も添加しているので、プラズマ中の下記反応により O ラジカルが生成される。



大気圧プラズマ中には H<sub>2</sub>O が微量に含まれていることが知られている。(4.1) 式から (4.4) 式の反応で生成された CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>、F、(4.5) 式の反応で生成された O ラジカル、加えて H<sub>2</sub>O により COF<sub>2</sub> と HF が下記の反応で生成されると考えられる。



(4.6) 式と (4.7) 式より、排出ガスにおける COF<sub>2</sub> の顕著な増加は CF<sub>3</sub> と CF<sub>2</sub> のプラズマ中での増加を示唆している。また、(4.8) 式より、排出ガスにおける HF の増加は F のプラズマ中での増加を示唆している。CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub> については、前述の 4.3.2 章で説明したとおり OES によるプラズマ発光スペクトル分析からも、CF<sub>2</sub> および CF<sub>3</sub> ラジカルの発光が強く観測されることが分かっている。したがって、CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、F がドライデスマリアに寄与していることが考えられる。



- (a)  $C_3F_6O$  混合比 0% におけるマススペクトル
- (b)  $C_3F_6O$  混合比 2% におけるマススペクトル
- (c)  $CF_4$  混合比 10% におけるマススペクトル

図 4.19 反応ガスとして  $C_3F_6O$  および  $CF_4$  を添加した場合のプラズマから排出されたガスのマススペクトルの計測結果

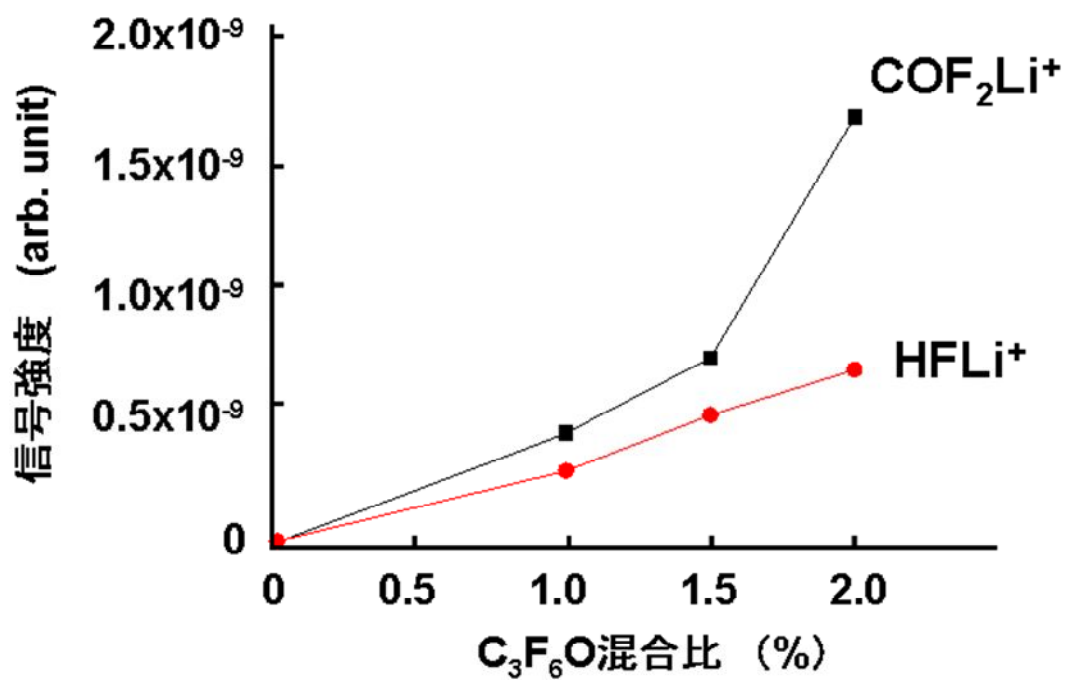


図 4.20 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O 混合比に対する COF<sub>2</sub> と HF の信号強度



#### 4.3.4 ビア底部の残渣成分の分析結果

レーザーラマン分光装置（株式会社堀場製作所製、LabRAM HR-800）を用いて、ビア底部の残渣成分の分析を行った。図 4.21 はビア底部と層間材の測定部を示す。4.1 節で述べたとおり、ビア底部の残渣は樹脂成分とフィラー成分であることはわかっているが[1,2]、これまでその樹脂成分と層間材のベース樹脂（エポキシ樹脂）との違いがわかっていなかった。その違いを本研究ではビア底部の分析データとラマンスペクトルのデータベースを比較することで明らかにした。

図 4.22、図 4.23 にビア底部の樹脂残渣と層間材のラマン分析データを示す。それぞれのラマン分析データをラマン分光装置のライブラリーから成分を同定したところ、ビア底部の樹脂残渣は熱分解カーボンであり、層間材はエポキシ樹脂であることがわかった。図 4.24、図 4.25 に熱分解カーボンとエポキシ樹脂のリファレンスデータを示す。本ラマン分光装置による検出強度は測定条件により異なるため、実測データとリファレンスデータでスケールが異なる。ビア底部の樹脂残渣は熱分解カーボンであり、層間材のエポキシ樹脂とは異なることが確認された。CO<sub>2</sub> レーザーによりビアを開口するので、レーザーによる熱で層間材のエポキシ樹脂が熱分解して炭素含有率の高い熱分解カーボンになったと考えられる。

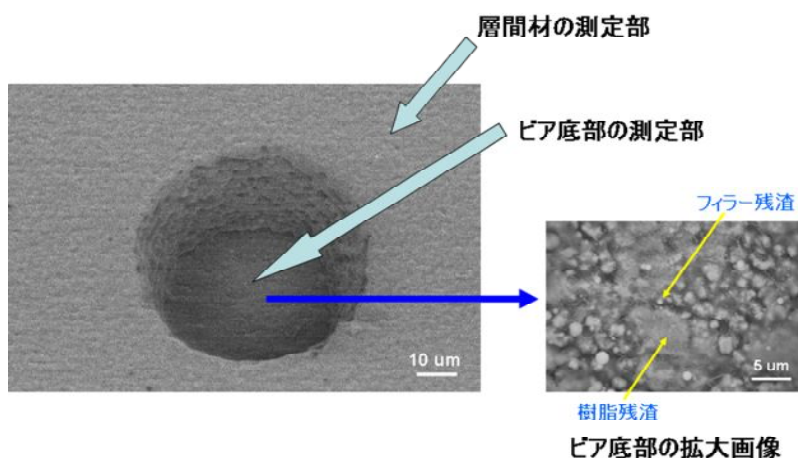


図 4.21 ビア底部と層間材のラマン分析部分を示す SEM 画像

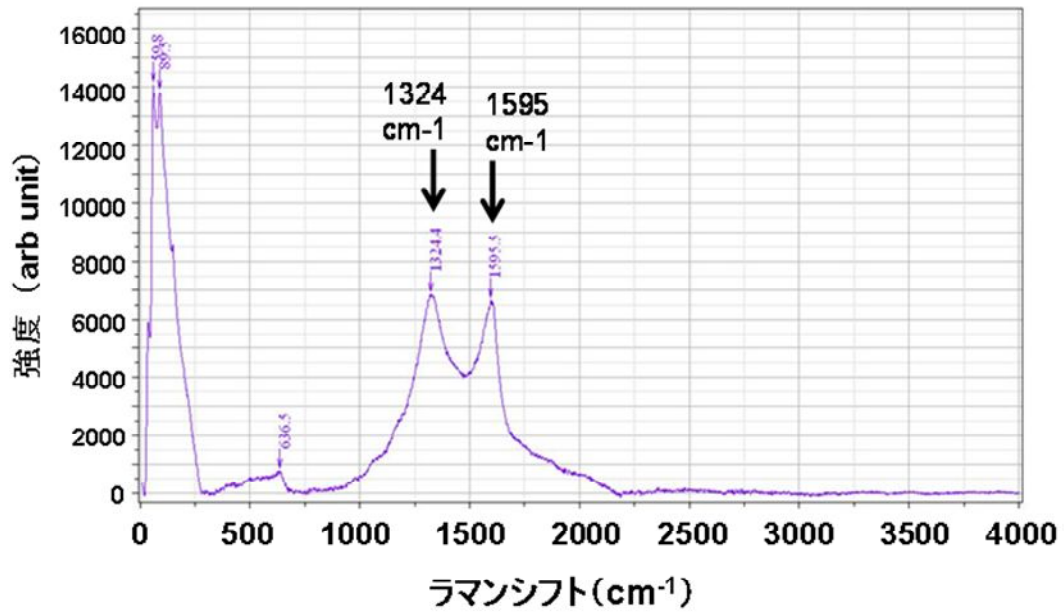


図 4.22 ビア底部のラマン分析データ

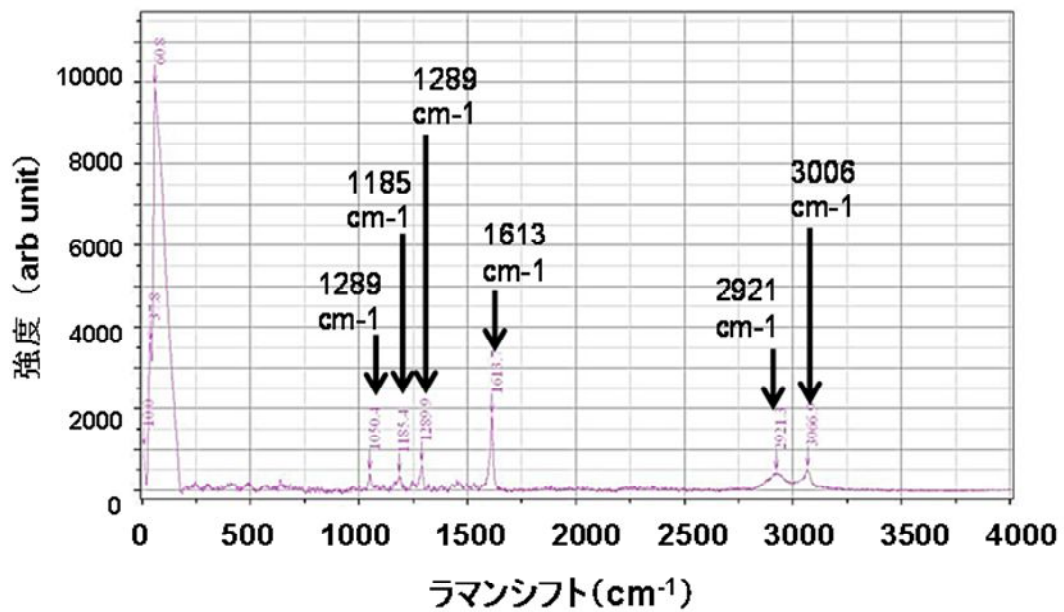


図 4.23 層間材のラマン分析データ

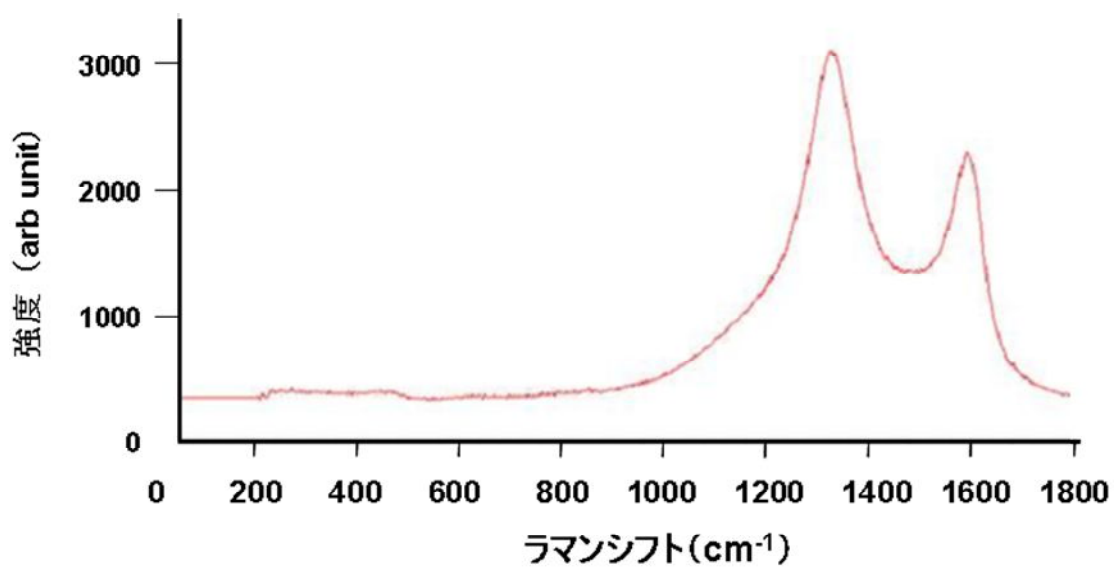


図 4.24 熱分解カーボンのリファレンスデータ

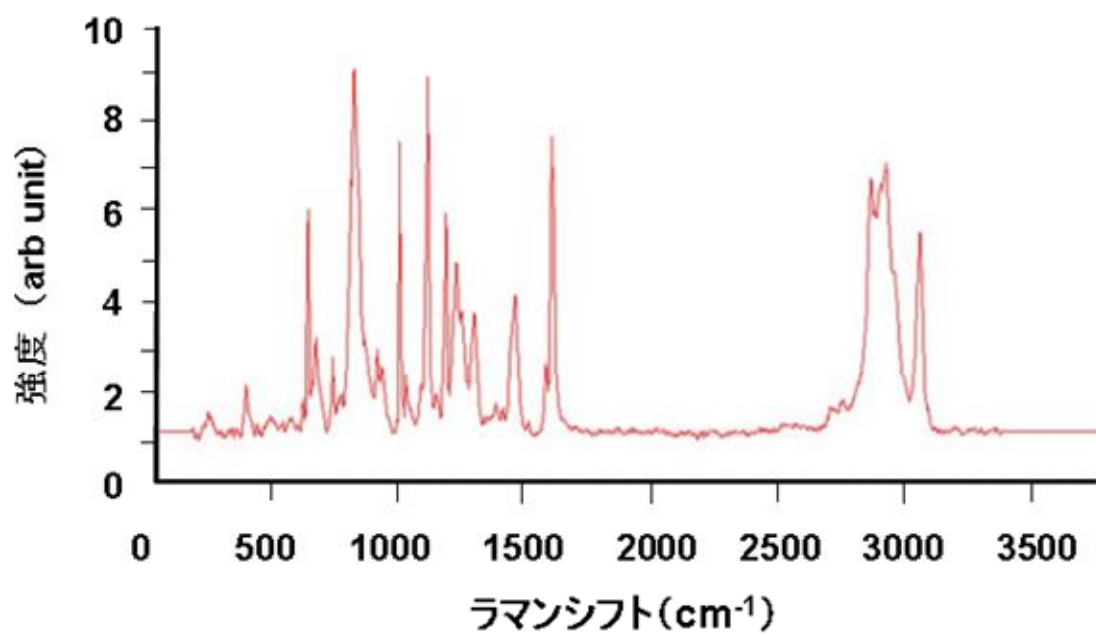


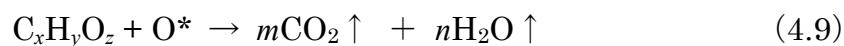
図 4.25 エポキシ樹脂のリファレンスデータ

#### 4.3.4 ドライデスマアの反応メカニズム

4.3.3 章で、ビア底部の残渣成分はフィラー ( $\text{SiO}_2$ ) と、層間材のベース樹脂であるエポキシ樹脂がレーザーの熱で熱分解した時に形成された炭素含有率の高い熱分解カーボン ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ ) であることを述べた。反応ガスとして  $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$  と酸素を添加することによりビア底部の残渣がどのような反応によってドライデスマアされたのか、以下に考えられる過程を示す。

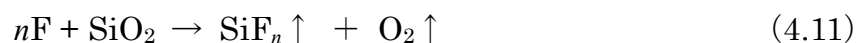
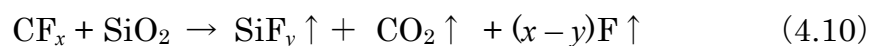
4.3.3 章で述べたとおり (4.1) 式から (4.5) 式の反応式より、プラズマ中で  $\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{O}$  ラジカルが生成される。

Hirogaki らの報告[1]によると、ビア底部の樹脂成分は下記の反応式により除去される。



したがって、レーザー加工時にエポキシ樹脂が熱により炭化された有機物 ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ ) は、プラズマ中で生成された  $\text{O}$  プラズマと反応して  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  に分解し除去されることが考えられる。

Hori らの報告[17]によると、 $\text{SiO}_2$  は下記の反応式によりエッチングされる。



したがって、 $\text{SiO}_2$  が成分であるフィラーは、(4.10) 式で示されるとおり、プラズマ中で生成された  $\text{CF}_2$  および  $\text{CF}_3$  ラジカルが  $\text{SiO}_2$  と反応し、 $\text{SiF}_y$ 、 $\text{CO}_2$  となり揮発されるとともに、(4.11) 式で示されるとおり、プラズマ中で生成された  $\text{F}$  ラジカルが  $\text{SiO}_2$  と反応し、 $\text{SiF}_n$ 、 $\text{O}_2$  となり揮発し除去されることが考えられる。

#### 4.3.6 60 Hz 非平衡大気圧プラズマと C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O による環境調和型ドライデスミア

表 4.1 の反応ガスの分子構造からわかるとおり C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O にはフルオロアルキルエーテル基 (CF<sub>3</sub>O) と C<sub>2</sub>F<sub>3</sub> の結合と、炭素の二重結合 (C=C) がある。我々のグループの研究から、2.6 eV の低電子エネルギーにより CF<sub>3</sub>O と C<sub>2</sub>F<sub>3</sub> の結合部と、C=C 結合部が解離し CF<sub>2</sub> ラジカルが生成されることが報告されている [19]。一方、CF<sub>4</sub> が CF<sub>3</sub> と F に解離する電子エネルギーは 12.5 eV であると報告されている [20]。したがって、大気圧プラズマで生成される比較的低いエネルギーの電子によっても C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O は、CF<sub>4</sub> よりも容易にガス分子の解離が進むと考えられる。

60 Hz 非平衡大気圧プラズマでは、10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> オーダーの超高電子密度が得られ [6,7]、低電子温度である特徴をもつ [9]。プラズマ中の電子の運動エネルギーは温度という指標で定義される [21]。C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O は、60 Hz 非平衡大気圧プラズマの超高密度な低エネルギー電子により容易かつ頻繁にガス分子の解離が進み、CF<sub>2</sub> ラジカル、CF<sub>3</sub> ラジカル、F ラジカルが潤沢に生成されるため、CF<sub>4</sub> と比較して 1/5 の低混合比でビア底面のドライデスミアができたと考えられる。したがって、この結果は、60 Hz 非平衡大気圧プラズマの特徴と C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O の特徴を効果的に活用して得られたことを示唆している。

さらに、4.1 章で述べたとおり C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O の GWP (20 年) は 1.2 x 10<sup>-3</sup> でほぼゼロに近い [10]。60 Hz 非平衡大気圧プラズマに反応ガスとして C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O を用いることにより、環境調和型で実用的なドライデスミアができる可能性がある。

#### 4.4 まとめ

高密度プリント配線板の製造において、50  $\mu\text{m}$  以下の小径ビアのデスマアを可能にするために、地球温暖化係数がゼロに近い  $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$  を混合したプロセスガスを 60 Hz 非平衡大気圧プラズマに用いて、ビア底部のドライデスマアの評価を行った。その結果、以下の結論を得た。

$\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$  を混合したプロセスガスを 60 Hz 非平衡大気圧プラズマに用いることにより、ビア底部のドライデスマアができた。地球温暖化係数が  $1.2 \times 10^{-13}$  とゼロに近い  $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$  を反応ガスとして用い、さらに低混合比でデスマアができたことから、環境調和型で 50  $\mu\text{m}$  以下の小径ビアにも対応できる実用的なドライデスマアの可能性が得られた。

発光分光法によるプラズマの発光スペクトルの計測結果において、波長領域 250 nm ~ 290 nm における  $\text{CF}_2$  ラジカルおよび  $\text{CF}_3$  ラジカルの発光強度の傾向が、ビア底部のデスマアの評価結果の傾向と良く一致した。またイオン付着型質量分析法によるプラズマから排出されるガス分子の分析からも  $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{F}$  の各ラジカルがドライデスマアに寄与していることを示唆する結果が得られた。

ラマン分光法によるビア底部の残渣成分の分析から、残渣はフィラーと、エポキシ樹脂が熱分解して生成された炭素含有率の高い熱分解カーボンであることがわかった。したがって、フィラーは上述の  $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{F}$  の各ラジカルとの反応により除去され、熱分解カーボンはプラズマ中で生成される酸素ラジカルとの反応により除去されることが示唆された。

$\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$  を混合したプロセスガスを 60 Hz 非平衡大気圧プラズマに用いることにより、 $\text{CF}_4$  の 1/5 の混合比でドライデスマアが可能であった。この結果は、低エネルギー電子で容易にガス分子の解離が進み  $\text{CF}_2$  ラジカルおよび  $\text{CF}_3$  ラジカルを潤沢に発生する  $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$  の特徴と、超高電子密度で低電子温度の 60 Hz 非平衡大気圧プラズマの特徴を効果的に活用し得られた結果と考えられる。

参考文献

- [1] T. Hirogaki, E. Aoyama, R. Minagi, K. Ogawa, T. Katayama, T. Matsuoka, and H. Inoue ; JSME Int'l J. Series C, 47, 105 (2004).
- [2] T. Hirogaki, E. Aoyama, K. Ogawa, R. Minagi, T. Murakami, and N. Doi ; JSME Jpn., 55, 335 (2006).
- [3] O. Kuze ; J. Jpn. Inst. Electronics Packaging, 13, 405 (2010).
- [4] R. Haruta ; J. Jpn. Inst. Electronics Packaging, 13, 327 (2010).
- [5] 岩根和良; 特開 2004-115731 (2004) .
- [6] H. Inui, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, H. Kano, N. Yoshida, and M. Hori: Appl. Phys. Express, 3, 126101 (2010).
- [7] M. Iwasaki, H. Inui, Y. Matsudaira, H. Kano, N. Yoshida, M. Ito, and M. Hori: Appl. Phys. Lett., 92, 081503 (2008).
- [8] Y. Iwata , H. Sakamoto, H. Inui, and M. Hori: J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 62, 311 (2011).
- [9] F. Jia, N. Sumi, K. Ishikawa, H. Kano, H. Inui, J. Kularatne, K. Takada, H. Kondo, M. Sekine, A. Kono, and M. Hori: Appl. Phys. Express., 4, 026101 (2011).
- [10] M. Mashino, M. Kawasaki, T.J. Wallington, M.D. Hurley: J. Phys. Chem. A., 104, 2925 (2000).
- [11] 高木 清; よくわかるプリント配線板のできるまで 第2版, p.191 (日刊工業新聞社, 2007).
- [12] M. Iwasaki, Y. Matsudaira, K. Takeda, M. Ito, E. Miyamoto, T. Yara, T. Uehara and M. Hori; J. Appl. Phys.,103, 023303 (2008).

- [13] JEOL 社： 走査電子顕微鏡 A～Z SEM を使うための基礎知識
- [14] P. Sriamornsak, N. Thirawong ; Int'l J. Pharmaceutics.,267, 151 (2003).
- [15] I. Vinogradov, A. Lunk: Plasma Process and Polymers, 2, 201 (2005).
- [16] 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会編; 大気圧プラズマ 基礎と応用, p.169 (オーム社, 2009).
- [17] M. Hori, M. Ito, T. Goto; J. Plasma Fusion Res., 75, 814 (1999).
- [18] N. Itabashi, H. Hayashi, T. Tatsumi, M. Okigawa, H. Nakagawa, and M. Inoe: Laser Review, Laser Soc. Jpn., 26, 426 (1998).
- [19] 林 俊雄, 石川健治, 関根 誠, 堀 勝, 河野明廣, 鄒 弘綱; 第 71 回応用物理学会学術講演会予稿集, p.08-117 (応用物理学会, 2010) .
- [20] 菅井秀朗; プラズマエレクトロニクス, p.150 (オーム社, 2009).
- [21] 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会編; 大気圧プラズマ 基礎と応用, p.3 (オーム社, 2009).



## 第5章 結論および将来展望

### 5.1 結論

本論文では、高密度プリント配線板製造工程におけるドライプロセスの応用に関する研究について論じた。研究は高密度プリント配線板製造工程における表面処理のドライ化に向けての基礎研究であり、主として我々のグループが開発した「60Hz非平衡大気圧プラズマ」を用いて行った。

第1章では、高密度プリント配線板の開発の歴史、研究の動向、表面処理における課題、プラズマをはじめとするドライプロセスの導入の必要性、および本研究の目的と本論文の構成について述べた。

第2章では、本研究で用いた大気圧プラズマ源、プラズマ計測および表面分析の各手法について述べた。プラズマ計測においては、発光分光法 (Optical Emission Spectroscopy; OES)、真空紫外吸収分光法 (Vacuum Ultra Violet Absorption Spectroscopy; VUVAS)、イオン付着型質量分析法 (Ion Attachment Mass Spectrometry; IAMS) について原理を含め詳しく説明し、表面分析においてはX線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM)、ラマン分光法について説明した。

第3章では、60Hz非平衡大気圧プラズマに安価で実用的な窒素を放電ガスとして用い、高密度プリント配線板製造の実用材料であるソルダーレジストとドライフィルムの表面改質 (親水化) を検討した。放電ガスの窒素に微量な酸素を混合すると表面改質に効果があることに着目し、ソルダーレジストおよびドライフィルムの表面改質のための最適な処理条件を深策し、最適な  $O_2/N_2$  混合比が0.1%であることを明らかにした。またその表面改質のメカニズムを、プラズマ気相診断と表面分析により解明した。酸素原子ラジカル絶対密度と  $NO\cdot\gamma$  発光強度は、表面改質と強い相関関係があることから、 $NO\cdot\gamma$  の紫外域の発光による化学結合の切断や、酸素原子ラジカルによる有機汚染物の酸化除去が、表

面の親水化をもたらしたと考えられる。プラズマ処理後の表面は C-C 化学結合が減少し O-C=O (カルボキシル基) が顕著に増加している一方、表面粗さ (Ra) は変化していないことが、そのメカニズムを裏付けている。酸素原子ラジカル絶対密度は O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比 0.1% において  $4.7 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$  であり誘電体バリア放電方式よりも高く、電子密度も  $2.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  と高い値が得られた。ガス温度は O<sub>2</sub>/Ar 混合ガスを使用する場合よりも約 400K 低い温度であることがわかった。

第 4 章では、50  $\mu\text{m}$  以下の小径ビアのデスマアを可能にするために、地球温暖化係数が  $1.2 \times 10^{-13}$  とゼロに近い C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O に着目し、放電ガスであるアルゴンに反応ガスとして C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O を混合したプロセスガスを 60 Hz 非平衡大気圧プラズマに用いて、ビア底部の環境調和型ドライデスマアの検討を行った。その結果、C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O 混合比 2% の低い混合比でドライデスマアができることがわかり、実用化の可能性が得られた。発光分光法によるプラズマの発光スペクトルの計測と、イオン付着型質量分析法によるプラズマから排出されるガス分子の分析から、CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、F の各ラジカルがドライデスマアに寄与していることがわかった。また、ビア底部の残渣が除去されるメカニズムを解明した。ラマン分光法によるビア底部の残渣成分の分析から、残渣はエポキシ樹脂が熱分解した炭素含有率の高い熱分解カーボンとフィラーであることを明らかにした。フィラーは CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、F の各ラジカルとの反応により除去され、熱分解カーボンはプラズマ中で生成される酸素ラジカルとの反応により除去されることが考えられる。C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O を混合した場合、CF<sub>4</sub> の 1/5 の混合比でドライデスマアが可能であったのは、低エネルギー電子で容易にガス分子の解離が進み CF<sub>2</sub> ラジカルおよび CF<sub>3</sub> ラジカルを潤沢に発生する C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O の特徴と、超高電子密度で低電子温度の 60 Hz 非平衡大気圧プラズマの特徴を効果的に活用し得られた結果と考えられる。

## 5.2 将来展望

本論文では、高密度プリント配線板技術のための非平衡大気圧プラズマの表面処理への応用に関する研究について論じた。

第3章で、60Hz非平衡大気圧プラズマに窒素を放電ガスとして用い、高密度プリント配線板製造の実用材料であるソルダーレジストとドライフィルムの表面改質評価を行い、表面改質のための最適な処理条件が $O_2/N_2$ 混合比が0.1%であることを明らかにし、実用化の可能性を示した。しかし、実際に実用化するためにはプラズマ源の長尺化と連続稼動における安定化という課題がある。本研究で用いた60Hz非平衡大気圧プラズマ源の電極間距離は20mmである。プリント配線板のワークサイズである510mm幅に適用するためには、プラズマ源の長尺化は必須である。また窒素はアルゴンと比較すると放電しにくいガスであるが、プロセスコストを考慮するとガス単価の安い窒素を選択することになる。電極間距離が20mm程度のプラズマ源を複数並べて510mm幅のワークサイズに対応することは設備コスト、面内ばらつきの観点から困難であり、電極間距離を長くすることにより長尺化に対応することと、24時間の連続稼動でも安定したプラズマが得られる設備開発が今後の課題である。

第4章で、地球温暖化係数が $1.2 \times 10^{-13}$ とゼロに近い $C_3F_6O$ を反応ガスとして混合したプロセスガスを60Hz非平衡大気圧プラズマに用いたドライデスマリア評価により、 $C_3F_6O$ 混合比2%という低混合比でドライデスマリアができ、環境調和型で、かつ微小径ビアに対応できるドライデスマリアの実用化の可能性が得られた。微小径ビアに対応するためには、ドライデスマリア以外に現状は解がなく、この技術が実用化できるまでに開発を進めなくてはならない。前述と同様にプラズマ源の長尺化と連続稼動に対する安定化という課題を克服しなくてはならないが、高密度プリント配線板の製造に応用できるドライデスマリア技術としては最も有望な技術であるため、設備開発とともに、さらなるプロセス開発が必要である。

高密度プリント配線板の製造プロセスにおいて、LSIをはじめとする電子部

品の高密度化がさらに進む中で大気圧プラズマは、表面改質、ドライデスミアに限らず、それ以外のプロセスでも応用できる可能性があり、期待が増している。

## 謝辞

本研究の遂行ならびに論文の作成にあたり、非常に多くの方々にご協力頂きました。ここに謝辞申し上げます。

本研究において素晴らしい環境とその機会を与えて頂き、本研究の指導教授として多くのご指導を頂きました名古屋大学大学院工学研究科 堀勝教授に深く感謝申し上げます。また本論文を査読して頂きました名古屋大学大学院工学研究科 関根誠特任教授、豊田浩孝教授、興戸正純教授に深く感謝申し上げます。

本研究を行うにあたり、多くのご指導とご助言を頂きました名古屋大学大学院工学研究科 石川健治特任教授、林俊雄特任教授、近藤博基准教授、竹田圭吾助教に深く感謝致します。

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、多くのご指導、ご助言を頂き、また直接実験に携わっていただいたイビデン（株）技術開発本部 坂本一氏に深く感謝いたします。

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、多くのご指導、ご助言を頂き、また直接実験に携わっていただいた名古屋大学大学院工学研究科 乾裕俊氏、松平雄人氏、鷺見直也氏に深く感謝いたします。

本研究を行うにあたり、多くのご指導、ご助言、ご協力を頂きました名古屋大学工学研究科博士課程後期課程3年 阿部祐介氏、竹内拓也氏、趙亨峻氏、陳尚氏、平岡丈弘氏、宮脇雄大氏、渡邊均氏、廬翌氏、同後期課程2年 大矢欣伸氏、下枝弘尚氏、鈴木俊哉氏、朴鐘胤氏、同後期課程1年 堤隆嘉氏、近藤祐介氏、同前期課程2年 浅野高平氏、九鬼淳氏、古室達也氏、米谷亮祐氏、福島敦史氏、堀部剛良氏、于楽泳氏、陸雅氏、同前期課程1年 曹佳棟氏、孫昡達氏、劉澤せい氏、王浩然氏に深く感謝致します。

また、研究を陰から支えて頂き、多くの励ましと充実した時間をくださいました秘書の大田梓さん、押鐘恵さん、片岡直子さんに深く感謝致します。

最後に本研究のみならず、多面において多大なる御協力と御支援を戴いた先生方、諸氏に深く感謝するとともに、支えてくれた家族に心から感謝いたします。

2012年9月

## 研究業績

### 原著論文

1. 岩田義幸, 坂本一, 乾裕俊, 堀勝; “O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガスを用いた 60 Hz 非平衡大気圧プラズマによるソルダーレジストとドライフィルムの表面改質”, 表面技術 Vol.62, No6, pp.311-316 (2011)
2. 岩田義幸, 坂本一, 竹田圭吾, 堀勝; “トリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル混合ガスを用いた 60 Hz 非平衡大気圧プラズマによるビア底残渣のドライデスマリア”, 表面技術 Vol.63, No4, pp.247-251 (2012)

### 国際学会発表

1. Yoshiyuki Iwata; “High Density PWB Technology Trend and Plasma Application”, 8th International Workshop of Advanced Plasma Processing and Diagnostics Joint Workshop with Plasma Application Monodzukuri (PLAM), Techno Plaza, Gifu, Japan, Jan. 20-21, 2009
2. Yoshiyuki Iwata, Hajime Sakamoto, Keigo Takeda, Masaru Hori; “High Speed Surface Modification in Fine-Pitch Package Substrate Manufacturing Process with High Density 60 Hz Nonequilibrium Atmospheric Pressure Plasma”, T5.3, 2011 MRS Fall Meeting, Boston, USA, Nov.28-Dec.2, 2011
3. Yoshiyuki Iwata, Hajime Sakamoto, Keigo Takeda, Masaru Hori; “Environmentally Friendly Dry De-smear of Fine-via by Ultra High Density Nonequilibrium Atmospheric Pressure Plasma”, Session 15, Electronic Components and Technology Conference 2012, San Diego, USA, May.29-June.1, 2012
4. Yoshiyuki Iwata, Hajime Sakamoto, Keigo Takeda, Masaru Hori; “Environmentally Friendly Dry De-smear Technology for High Density

Package Substrate”, 11<sup>th</sup> Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology, Kyoto University, Oct.2-5, 2012

#### 国内学会発表

1. 岩田義幸、堀勝、坂本一、乾裕俊、竹田圭吾；“60Hz 駆動超高密度非平衡大気圧プラズマ中の活性種の計測と表面処理への展開”、表面技術協会第 123 回講演大会、17E-22、関東学院大学金沢八景キャンパス、2011 年 3 月 17-18 日
2. 岩田義幸、坂本一、鷺見直也、竹田圭吾、堀勝；“次世代高密度プリント配線板技術のための非平衡大気圧プラズマの応用研究”、表面技術協会第 124 回講演大会、21F-25、名古屋大学、2011 年 9 月 21 日～22 日
3. 岩田義幸、坂本一、竹田圭吾、堀勝；“高密度プリント配線板における高密度非平衡大気圧プラズマの微小径ビア形成技術への応用”、表面技術協会第 125 回講演大会、13D-25、東京都市大学世田谷キャンパス、2012 年 3 月 13 日～14 日

#### 特許出願

1. 岩田義幸、堀勝、坂本一；特願 2011-197499 (2011)