

# Ni 板の親水化に対するプラズマ照射の影響

安井 学、黒内 正仁、金子 智（電子技術部 電子材料グループ）

長沼 康弘（機械材料技術部 解析評価グループ）

田中 聡美、加藤 千尋（化学技術部 環境安全グループ）

## 1. はじめに

ナノインプリント用金型として、著者らは耐熱性と離型性に優れる Ni-W めっき膜を用いた Ni-W 電鍍金型を研究している<sup>1)</sup>。具体的には、ナノパターンを形成した Ni 板上に 80  $\mu\text{m}$  前後の厚みの Ni-W めっきを行い、その後、Ni 板から剥がした Ni-W 膜を Ni-W 電鍍金型に使用することを目指している。ナノパターンを形成した Ni 板は超撥水を示すため、プラズマ照射で Ni 板表面を親水化し、Ni 板に対する Ni-W めっき膜の密着力を確保する必要がある。

しかし、図 1 に示す通り、Ni 表面の接触角が超親水性を示す状態であっても、プラズマの照射時間によって、Ni-W めっき膜の析出形状に大きな差が生じた<sup>2)</sup>。この原因を究明するため、プラズマ照射時間を変化させた Ni 板表面を分析し、検討した結果<sup>3)</sup>を報告する。

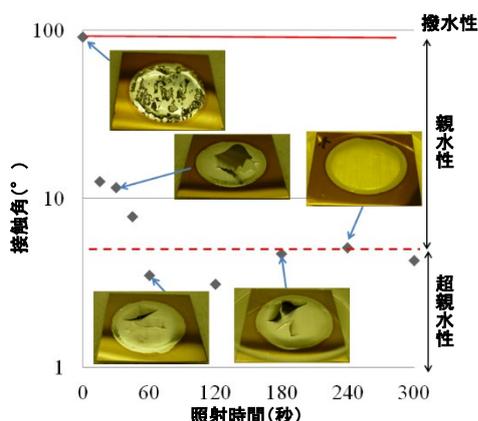


図 1 プラズマ照射時間による接触角とめっき膜の形状変化

## 2. 実験

### 1) フーリエ変換赤外分光光度計分析

プラズマ照射により Ni 板表面に生じる官能基を特定するため、フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光 IRT-7000）に、高感度反射装置（日本分光 RAS PRO410-H 型）を取り付け、入射角 85 度で高感度赤外反射スペクトルを測定した。

基板は鏡面研磨を行った純度が 99.9% の Ni 板を用いた。プラズマ装置には SEDE-GE (Meiwafosis) を用いた。放電方式はグロー放電であり、2Pa まで真空引きを行った後、大気を導入してチャンバー内の圧力は 8Pa に調整した。電流値は 3.5~4mA であった。プラズマ照射時間の影響を見るため、プラズマ照射時間は 2 分と 20 分に設定した。

### 2) X 線光電子分光分析

プラズマ照射により Ni 板表面に影響を与えた元素を特

定するため、X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS) 分析により、表面数 nm の元素組成と化学結合状態を評価した。使用装置は X 線光電子分光装置 (アルバック・ファイ PHI5000 VersaProbe II) であった。プラズマ照射時間は未照射、2 分と 4 分の 3 条件であり、その他のプラズマ照射条件は FT-IR 分析と同じであった。

## 3. 結果及び考察

### 1) FT-IR 分析結果

未処理の Ni 基板を参照サンプルとして測定したプラズマ照射時間が 2 分と 20 分の Ni 板の高感度赤外反射スペクトルを図 2 に示す。3500  $\text{cm}^{-1}$  付近にブロードな吸収バンド、ならびに 730  $\text{cm}^{-1}$  付近より低波数側に吸収の立ち上がりを観測した。これらは、O-H 結合と Ni-O 結合に由来すると推察される<sup>4)</sup>。そして、水酸基(-OH) が導入された Ni 表面の濡れ性は向上し、Ni-W めっきのつきまわりを改善したと考えられる。また、プラズマ照射時間に対する O-H 結合の吸収ピークに顕著な変化が見られなかったことから、2 分間のプラズマ照射により O-H 結合の導入量は飽和したと考えられる。この結果は、2 分以上のプラズマ照射において、接触角が 5° 以下に収束する点と一致する。

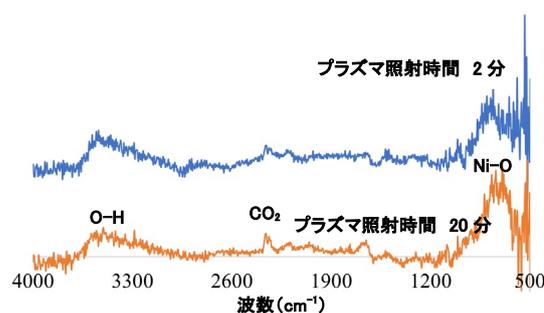
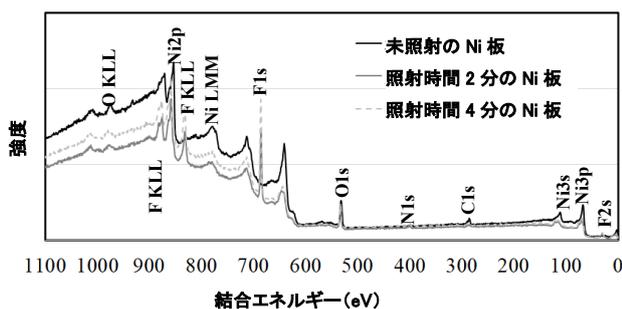


図 2 プラズマ照射時間が 2 分と 20 分の Ni 板の高感度赤外反射スペクトル

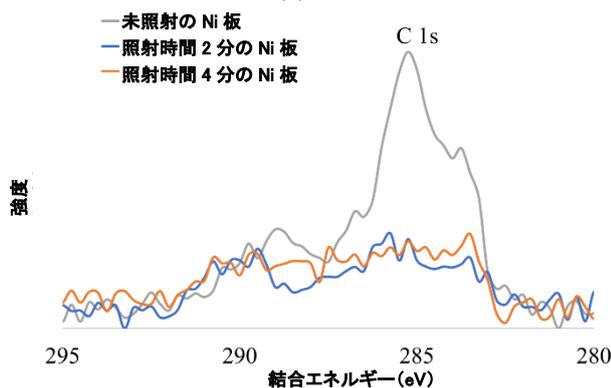
### 2) XPS 分析結果

図 3(a) に示すようにワイドスキャン測定では、Ni, O, F, C, N を観測した。そして、プラズマ照射時間の増加に伴い、F1s ピーク強度が増加した。F はプラズマ装置の絶縁体に使われているテフロンから発生したと考えられる。

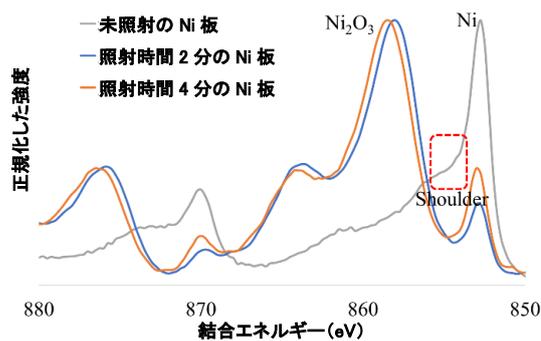
図 3(b) に示す C1s スペクトルでは、プラズマ照射により 285eV のピークが大きく減少した。このピークは炭化水素に対応しており<sup>5)</sup>、プラズマ照射で導入した大気中の酸素



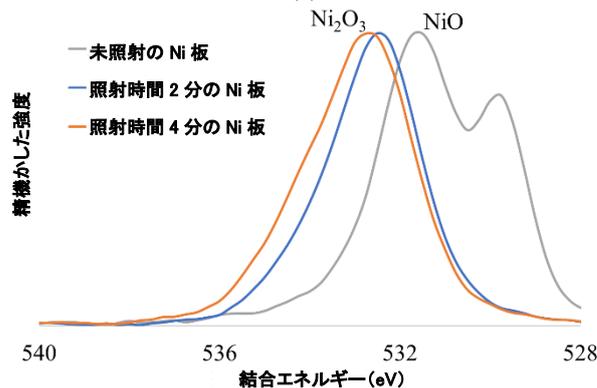
(a)



(b)



(c)



(d)

図3 (a)Ni板のワイドスキャン測定結果、(b)Ni板のC1s スペクトル、(c)Ni板のNi2p スペクトル、(d) Ni板のO1s スペクトル

から生じた酸素プラズマが Ni 板表面に吸着していた炭化水素を分解し、Ni 板の親水化が進んだと考えられる<sup>6)</sup>。

図 3(c)に示す正規化した Ni2p スペクトルにおけるプラズマ照射前の Ni 板では、852.5eV 付近のピークである Ni(金属)が主成分であり、その左側にショルダーピークを形成したブロード部分を伴う NiO<sup>7)</sup>が一部存在すると考えられる。NiO は疎水性<sup>8)</sup>を示すため、未照射では Ni-W めっき膜が剥落し易かったと考えられる。そして、プラズマ照射から生じた酸素プラズマによる酸化が進行し、NiO と Ni(金属)の大部分は親水性を示す Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>9)</sup>に変化し、Ni(金属)のピークが低下したと考えられる。FT-IR 測定で Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を構成する Ni-O 結合が検出されており、この推論の妥当性を示している。そして、Ni 板の親水性の向上の原因の一つとして、Ni 板表面が Ni(金属)と NiO から Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変化したことが考えられる。

図 3(d)に示す正規化した O1s スペクトルにおけるプラズマ照射前の Ni 板では、531.6eV と 529.9eV で 2 つのピークを検出した。結合エネルギーの値<sup>10)</sup>と図 3(c)から 531.6eV のピークは NiO であり、プラズマ照射により、NiO は更に酸化されて、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変化したと考えられる。

#### 4. まとめ

FT-IR と XPS を用いて、プラズマ照射後の Ni 板の表面を分析した。FT-IR の分析結果では、水酸基により Ni 板の表面が親水化されたと考えられる。また、XPS の分析結果では、酸素プラズマによる Ni 板表面の炭化水素の除去と Ni 板表面が親水性を示す Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変化したことの 2 点が Ni 板表面の親水性を変化させた一要因と考えられ

る。そして、プラズマ照射による Ni 板表面の親水化が、Ni-W めっき膜のつきまわりを改善し、Ni-W めっき膜の析出状態の改善に寄与したと考えられる。

#### 【参考文献】

1. 安井学, 金子智, 黒内正仁, 伊藤寛明, 荒井政大, 電気学会論文誌 C (電子・情報・システム部門誌), 139(5), 644(2019)
2. M. Yasui, M. Kurouchi, S. Kaneko ; Isplasma2020, 10P3-33(2020)
3. 安井学, 長沼康弘, 田中聡美, 加藤千尋, 黒内正仁, 金子智, 表面技術, 72, 716-718(2021)
4. Y.-L. T. Ngo, S. H. Hur ; Materials Research Bulletin, 84(10), 168(2016)
5. 伊東威安, 色材協会誌, 64, 396-403 (1991)
6. 江黒徹, 村田功, 大橋功, 前川修一郎, 吉成正雄, 日本口腔インプラント学会誌, 24, 215(2011)
7. A. Agrawal, H. R. Habibi, R. K. Agrawal, J. P. Cronin, D. M. Roberts, Thin Solid Films, 221, 239(1992)
8. A. A. Jabbar, A. J. Haider, M. J. Haider, K. F. Al-azawi, Journal of Materials Research and Technology, 9(6), 15123(2020)
9. C. Negin, S. Ali, Q. Xie ; Petroleum, 2(4), 324(2016)
10. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, p.231 (Perkin-Elmer Corp. Phys. Electron. Div. Pub. Ltd., 1992)

【外部発表】論文発表 1 件