

令和 2 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H05988

研究課題名(和文) プラズマ誘起マイクロ液相反応の研究

研究課題名(英文) Study of plasma-induced reactions in a microdroplet

研究代表者

伊藤 剛仁 (Ito, Tsuyohito)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：70452472

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、プラズマ応用における一つの潮流であるプラズマ誘起液相反応における新展開としてのプラズマ誘起マイクロ液相反応の研究である。分光学的手法を用いることでマイクロ液相とプラズマとの相互作用によるプラズマ誘起マイクロ液相反応場の更なる理解をもたらすとともに、マイクロ液相生成手法により制御性の高いインクジェット法を用いることで、新規描画プロセスとしてのプラズマ援用インクジェットプリンティングを開発した。銀ナノ粒子分散インクを用いた銀配線の描画や、モノマーをインクとして用いたポリマー描画プロセスを通じ、配線描画における高速化、低温化、簡略化、高付加価値化をもたらし得る新規描画プロセスであることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

優れた科学技術の進展には基礎研究と応用研究の両輪が必要であるとの考えのもと、プラズマ-マイクロ液相相互作用系において、基礎及び応用研究の両者に取り組んだ。基礎研究においては、分光計測とともにプラズマ-液相相互作用全般に貢献し得る成果を挙げることができた。プラズマ-液相相互作用系における再現性の良い観察対象としても、本研究で構築したシステムは貢献し得ると期待している。応用研究においては、新規プリンテッドエレクトロニクス描画法としてのプラズマ援用インクジェットプロセスの開発をもたらした。プロセスの最適化に向けて課題は残されているが、日本初の新規プロセスとして、波及効果が期待できる成果と考えている。

研究成果の概要(英文)：Study of plasma-induced reactions in a microdroplet, which seems to be a new scheme in plasma-induced reactions in liquid, has been performed. By using spectroscopic methods, a better understanding of reaction field with plasma-microdroplets interactions has been obtained. Additionally, with better controllable generation of microdroplets with an ink-jet system, new printing method "plasma-assisted inkjet printing" has been developed. Through the printing process of silver wiring using silver-nanoparticle-dispersed ink and the polymer printing process using monomer as ink, it has been demonstrated that this new printing method could bring speed, low temperature, simplification, and functionalizations.

研究分野：プラズマ材料科学

キーワード：プラズマ誘起マイクロ液相反応 インクジェット 大気圧非平衡プラズマ プリンティング プラズマ分光

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

プラズマ-液相相互作用を用いたプラズマ誘起液相反応は、プラズマ医療や、各種殺菌・滅菌プロセス、水質改善プロセス、ナノ粒子などの材料合成プロセスなど、国内・国外ともに多方面での応用展開が行われるプラズマ応用における一つの潮流であった。そのような中、申請者は、プラズマ誘起液相反応の研究を通じ、界面の増大によりプラズマ-液相相互作用を増大させる形となるマイクロ液相の適応に着目するに至った。更に、制御・再現性が高い単一のマイクロ液相を対象にすることにより、優れたプロセス診断を可能とし、学術基盤の構築に貢献するとともに、新たな材料プロセスを開発するため、高い粒径・速度の制御性・再現性をともなう単一マイクロ液相の生成が可能なインクジェットヘッドを用いたプラズマ誘起マイクロ液相反応の研究に取り組む必要があると確信するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、プラズマ誘起マイクロ液相反応における学術基盤の構築を目指し、マイクロ液相とプラズマとの相互作用によるプラズマ誘起マイクロ液相反応場の更なる理解をもたらすとともに、インクジェットによって生成された制御性の高いマイクロ液相を用いた新規材料プロセスの開発をもたらすことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) プラズマ援用インクジェットプリンティングの開発

インクジェット装置と大気圧非平衡プラズマを重畳した、プラズマ援用インクジェットプリンティング装置の開発を行い、それを用いた配線形成プロセスを実施した。インクジェットプロセスにおけるプラズマを用いたポストプロセスは先行例があるものの、インクの飛翔および乾燥過程も含めてプラズマ援用を行うところに本プロセスの特徴はある。本研究期間においては、

①銀分散インクを用いた銀配線の描画により、世界に先駆けてプラズマ援用インクジェットプリンティングの開発を実証したとともに、②EDOT インクを用いた PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) 配線描画プロセスを実証した。

①銀描画

図1に、銀配線描画 [1] に用いた装置概略図を示している。2 mm/s で走査されるポリイミド (PI) 基板上へ銀ナノ粒子分散インクを吐出し、銀配線作製を行った。基板上部に設置した2本のムライト管で被覆されたタングステン電極に負のパルス電圧 (ピーク電圧-9 kV、パルス幅10 ns、周波数30 kHz) を印加し、基板背面に接地電極を設けることで、空气中でプラズマを生成した。

②PEDOT 描画

銀描画と類似した装置を用い、EDOT をインクとして用いた描画プロセスを行った [2]。プラズマ生成条件は、ピーク電圧-9 kV、パルス幅10 ns、周波数30 kHz であり、基板のホウケイ酸ガラスは10 mm/s で走査させた。

(2) 分光計測

各種分光計測に取り組んだ。研究期間においては、発光分光計測による高水蒸気濃度における温度計測を可能としたため、その結果を報告する。装置概略図は、図2に示すものである [3]。ミスト生成部では、精製水を超音波噴霧器によりミスト化し、He/N₂ 混合ガス (0.3/0.008 L/min) でプラズマ生成部に供給している。ミスト供給 (3×10^{-4} g/s) によってもたらされる、プラズマ生成部における水蒸気密度は、約6%程度と見積もられた。プラズマ生成部では、内径4 mm、外径6 mmの

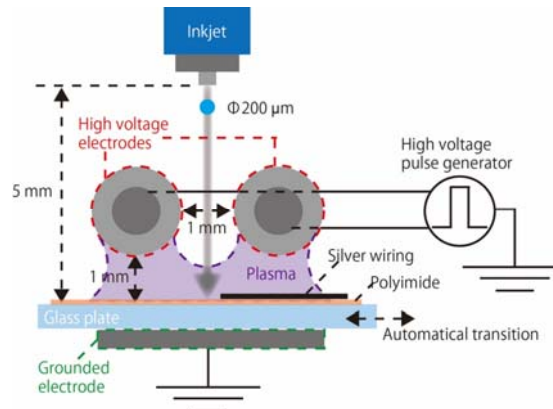


図1 プラズマ援用インクジェットプリンティング装置概略図 ([1]より一部改編)

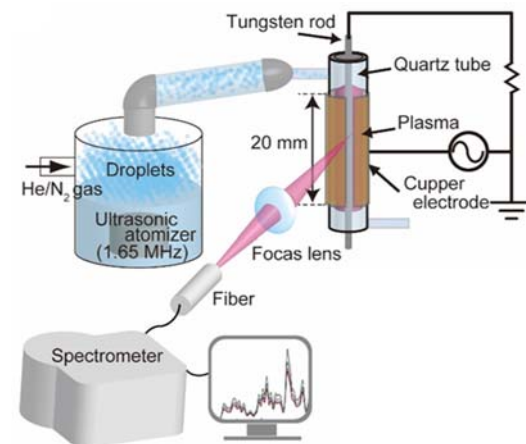


図2 ミストプラズマ発光分光計測における装置概略図 [3]

石英管を誘電体に用い、上記ミストキャリアガスとして導入している He/N₂ ガスを放電ガスとし、外部の銅メッシュ電極（幅 20 mm）に負のパルス電圧（パルス幅約 30 ns）を印加することで大気圧非平衡プラズマを生成した。電極一部に設けたスリット部分からの光をファイバーへ集光し分光器へ導入することで、プラズマ発光分光測定を行った。

4. 研究成果

(1) プラズマ援用インクジェットプリンティングの開発

① 銀描画

本プロセスでは、数秒程度のプラズマ照射時間で $6.6 \times 10^{-5} \text{ } \Omega \text{ cm}$ の電気抵抗率を持つ銀配線が得られた。プラズマ生成下における基板温度は 120 °C 程度であり、PI より耐熱温度の低い基板に対しても適用可能であることが確認された。また、120 °C の基板加熱のみで作製した場合、 $1.7 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \text{ cm}$ の銀配線作製に 60 分を要したことから（図 3）、低抵抗な配線を高速に作製できる可能性が示された。配線幅は 440 μm であったが、基板加熱によって作製された配線幅である 1400 μm と比較すると、1/3 倍に低減された。基板到達後のインクが完全に濡れ広がる前に固化したことで配線幅が低減したと考えられる。

② PEDOT 描画

図 4 に、EDOT インク、プラズマ援用インクジェットプロセスで形成した配線、および PEDOT/PSS (Poly(styrene-sulfonate)) インクによって形成した配線のラマンスペクトルを示している。EDOT の重合により、PEDOT 配線が形成されていることがわかる。その場合重合プロセスを実現することにより、プリンティングに用いることのできるインクに更なる多様性を付与することができる。また、本 PEDOT 描画プロセスにおいて、プラズマ処理時間には最適値があることを示すとともに、電気伝導性の変化は、ラマン分光や赤外分光とともに PEDOT 構造に起因することを提示した [2]。また、インクジェットプロセスではないものの、EDOT/PSS 混合溶液をプラズマ処理することにより、導電性を備えた PEDOT/PSS 薄膜の作製ができることも確認した。本研究期間においては、装置的な制約により EDOT/PSS インクを用いたプラズマ援用インクジェットプリンティングは実現できなかったものの、酸耐性のインクジェット装置を用いることにより、導電性 PEDOT 配線の重合描画プロセスが可能であることを示すことができた。

(2) 分光計測

OH (309 nm) 発光スペクトル例と一温度分布および二温度分布フィッティング例を図 5 に示す。また、ピーク電圧を -3 kV 固定で、プラズマ生成周波数を 50-100 kHz と変化させた際の各種回転温度を図 6 に示す [3]。OH 回転温度は発光スペクトルに対してスペクトルフィッティング（図 5）を行うことで導出し、同様の手法で求めた N₂ 回転温度と比較した。図 6 の赤線が、単一回転温度を仮定し OH 回転温度を見積もった際の値であり、黒線の N₂ 回転温度と一致

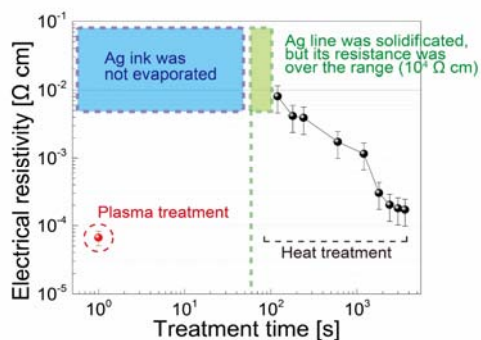


図 3 プラズマ援用インクジェットプリンティングおよび熱処理によって形成された銀配線の抵抗率の処理時間依存性 ([1]より一部改編)

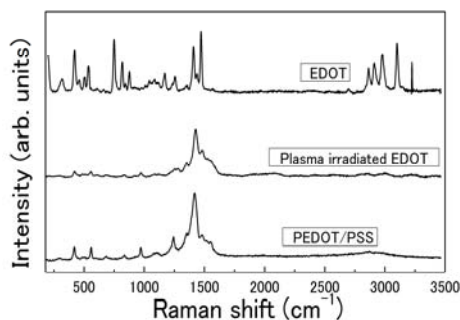


図 4 EDOT プラズマ援用インクジェットプリンティングのラマン散乱スペクトル。比較により重合による PEDOT 形成が確認できる。[2]

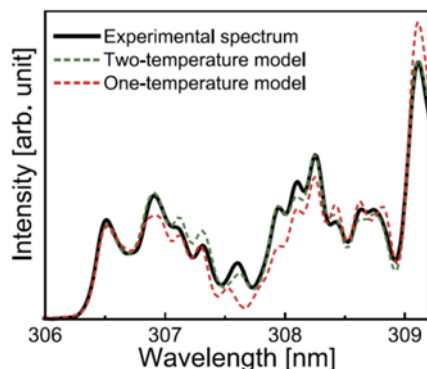


図 5 OH 発光スペクトル（黒線）および一温度モデルによる理論スペクトルフィット（赤点線）および二温度分布モデルによるスペクトルフィット（緑点線）例 [3]

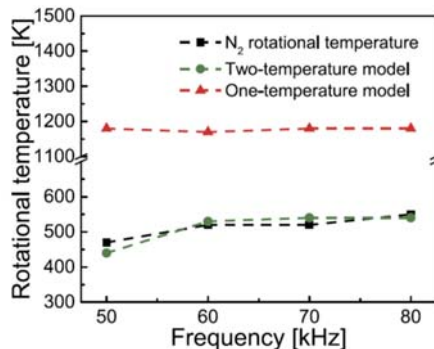


図 6 スペクトルフィットにより求めた窒素回転温度（黒）および OH 回転温度（一温度分布および二温度分布） [3]

していないことがわかる。OH の励起脱励起による発光に加え、 H_2O の解離励起により生成された OH による発光が発生したためと考えられる。そこで OH が 2 つの回転温度分布を有すると仮定し、2 つの回転温度とその割合を変化させてスペクトルフィッティングを行った。低温度分布側の OH 回転温度が緑色であり、 N_2 回転温度の周波数依存性を良く再現することが確認された。二温度分布を用いることで、6%近い高い水蒸気密度においても、低温度分布の OH 回転温度からガス温度を見積り可能であることが示された。同時に、水素の発光スペクトル解析により、電子密度計測も行えることも示した [3]。

(3)まとめ

以上のように、プラズマ誘起マイクロ液相反応場における分光計測を行い、高水蒸気濃度雰囲気における発光分光スペクトルを用いたガス温度計測等を実証するとともに、より制御されたマイクロ液相を用いた新たなプリンティング法としてのプラズマ援用インクジェットプリンティングを世界に先駆けて開発および実証した。配線描画の高速化、低温化、簡略化、更には高付加価値化をもたらすプロセスとして、今後、更なる制御性の付与を通じた展開を目指したい。

<引用文献>

- [1] M. Tsumaki, K. Nitta, S. Jeon, K. Terashima, and T. Ito, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, 30LT01 (2018).
- [2] K. Nitta, M. Tsumaki, T. Kawano, K. Terashima, and T. Ito, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52**, 315202 (2019).
- [3] M. Tsumaki and T. Ito, *AIP Advances* **7**, 125211 (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 M. Tsumaki, K. Nitta, S. Jeon, K. Terashima, T. Ito	4. 巻 57
2. 論文標題 Development of plasma-assisted inkjet printing and demonstration for direct printing of conductive silver line	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. D: Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 30LT01-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1088/1361-6463/aac7db	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Nitta, M. Tsumaki, T. Kawano, K. Terashima, T. Ito	4. 巻 52
2. 論文標題 Printing PEDOT from EDOT via plasma-assisted inkjet printing	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. D: Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 315202-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kondo Takahiro, Tsumaki Masanao, Dino Wilson Agerico, Ito Tsuyohito	4. 巻 50
2. 論文標題 Influence of reactive gas-phase species on the structure of an air/water interface	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Phys. D: Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 244002 ~ 244002
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa7159	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsumaki Masanao, Ito Tsuyohito	4. 巻 7
2. 論文標題 Optical emission spectroscopy of atmospheric-pressure non-equilibrium plasma with mist injection	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 125211 ~ 125211
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1063/1.5011076	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Masanao Tsumaki, Yoshiki Shimizu, Tsuyohito Ito	4. 巻 -
2. 論文標題 Plasma-induced Synthesis of ZnO Spheroidized Particles in Microdroplets	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Proc. of 34th Symposium on Plasma Processing and the 29th Symposium on Plasma Science for Materials (SPP-34/SPSM29)	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kenichi Inoue, Shion Takahashi, Noritaka Sakakibara, Susumu Toko, Tsuyohito Ito, Kazuo Terashima	4. 巻 53
2. 論文標題 Spatiotemporal optical emission spectroscopy to estimate electron density and temperature of plasmas in solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. D: Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 235202-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab78d5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuyohito Ito, Taku Goto, Kenichi Inoue, Kenji Ishikawa, Hiroki Kondo, Masaru Hori, Yoshiki Shimizu, Yukiya Hakuta, Kazuo Terashima	4. 巻 13
2. 論文標題 In-plane modification of hexagonal boron nitride particles via plasma in solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 066001-1-3
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.35848/1882-0786/ab916c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 K. Nitta, M. Tsumaki, T. Kawano, S. Toko, K. Terashima, T. Ito
2. 発表標題 Plasma-assisted inkjet printing of poly (3, 4 ethylene dioxythiophene) / poly (styrenes sulfonate)
3. 学会等名 40th International Symposium on Dry Process (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 新田魁洲, 妻木正尚, 川野倫弥, 寺嶋和夫, 伊藤剛仁
2. 発表標題 プラズマ援用インクジェットプロセスによるPEDOT/PSS配線の作製
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤剛仁
2. 発表標題 液滴を用いた大気圧プラズマ材料プロセス
3. 学会等名 H30年度東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会「荷電現象がもたらす微粒子 流体混成系の多様性と機能性」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 妻木正尚, 新田魁洲, Suyeon Jeon, 寺嶋和夫, 伊藤剛仁
2. 発表標題 プラズマ援用インクジェットプリンティングプロセスの開発
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Ito, M. Tsumaki, K. Nitta, Y. Shimizu, K. Terashima
2. 発表標題 Plasma materials processing with microdroplets
3. 学会等名 第27回日本MRS年次大会(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Ito, M. Tsumaki, Y. Shimizu, K. Terashima
2. 発表標題 Plasma processing in a microdroplet microreactor
3. 学会等名 The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-OICAM 2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tsuyohito Ito
2. 発表標題 Plasma-water systems studied with optical diagnostics including sum-frequency generation spectroscopy
3. 学会等名 69th Annual Gaseous Electronics Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Masanao Tsumaki, Tsuyohiro Ito
2. 発表標題 OH rotational temperature measurements via a two temperature distribution analysis in plasma with water microdroplets
3. 学会等名 69th Annual Gaseous Electronics Conference (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 妻木正尚, 清水禎樹, 伊藤剛仁
2. 発表標題 Plasma-induced synthesis of ZnO spheroidized particles in microdroplets
3. 学会等名 34th Symposium on Plasma Processing and the 29th Symposium on Plasma Science for Materials (SPP-34/SPSM29)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 伊藤剛仁, 妻木正尚, 清水禎樹
2. 発表標題 ミストを含む気体におけるプラズマ現象と応用
3. 学会等名 第33回プラズマ・核融合学会年会 (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 伊藤剛仁, 妻木正尚, 近藤崇博, 清水禎樹
2. 発表標題 プラズマ誘起マイクロ液相反応によるナノ粒子合成
3. 学会等名 第32回 九州・山口プラズマ研究会 (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 伊藤剛仁
2. 発表標題 和周波発生分光によるプラズマ 液相界面の計測
3. 学会等名 第77回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 妻木正尚, 伊藤剛仁
2. 発表標題 二温度分布を用いたミストプラズマのOH回転温度測定
3. 学会等名 第77回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----