

マイクロ液相を用いた大気圧プラズマ材料プロセッシング Atmospheric-pressure plasma materials processing with microdroplets

伊藤 剛仁
Tsuyohito Ito

東京大学新領域創成科学研究科
産業技術総合研究所先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ
Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo
OPERANDO-OIL, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

大気圧非平衡プラズマを用いた応用研究は、材料プロセッシングのみならず、プラズマ医療やプラズマ農業など、多方面にわたる新展開を導いてきている。その多くにおいて、液相との共存が大きな役割を果たしているといえ、プラズマ液相相互作用の研究の重要性が高まっている。一方、液相をマイクロ化することにより、プラズマの影響をより強く示す液相反応空間の出現や新規プロセス展開が期待できる [1-3]。更に、マイクロ液相といった疑似的に閉じた反応空間は、新たな制御性に結びつく可能性も示唆されている [3]。

本発表では、マイクロ液相を時空間制御することでもたらされるプラズマ援用インクジェットプロセスに関して、筆者らの研究成果 [4-6] を中心に報告する。インクジェットプロセスにプラズマの持つ高い反応性を付与することにより、プロセスの低温化および高速化をもたらすのみならず、更なる高付加価値化をもたらすことが期待できる。

(1) ナノ粒子分散インクを用いた銀配線 [4]

本研究では、応用に合わせて装置構成の最適化を行っているが、その一例として、図1に銀描画プロセスにおける装置概略図を示す。大気圧非平衡プラズマ空間にインクジェットヘッドを用いてマイクロ液相を吐出する構成となっている。インクには、銀ナノ粒子分散インクを用い、プラズマ支援インクジェットプロセスによる配線を、通常のインクジェットプロセスにより描画し120℃(プラズマ支援中の基板温度)

で熱処理した配線と比較した。結果として、配線幅が約1/4に向上し、また約1 sのプラズマ処理によって、約1時間の熱処理に匹敵する電気伝導率が得られた。配線表面を中心とした局所的な加熱のみならず、ラジカルの寄与による反応の高速化が、プリンティングプロセスに貢献し得ることを示す成果ととらえている。

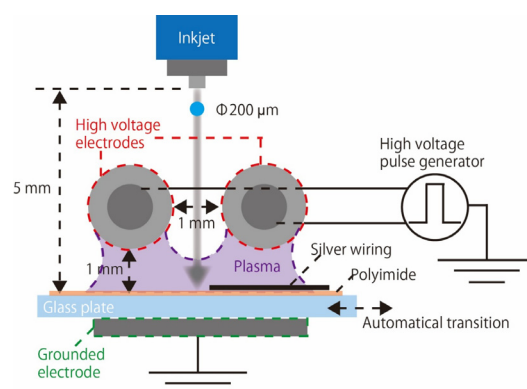


図1. プラズマ援用インクジェットプロセスによる銀描画装置例 [4]

(2) モノマーインクを用いたポリマー配線 [5]

プラズマがもたらす反応性をより明瞭に示す一例として、その場合重合を用いた配線描画を紹介する。ここでは、常温常圧において液相状態である3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)をインクとして用い、プラズマから供給される酸素ラジカルの寄与によりEDOTの重合体であるPEDOT配線を形成した(図2)。

酸素含有プラズマを用いた場合にはPEDOTが形成されたものの、Heプラズマ環境ではPEDOTの形成は確認されなかった。ドーパント

としてのポリ(4-スチレンスルホン酸)(PSS)混合量やプラズマ処理条件の最適化を含めた更なる研究が必要と考えているものの、プラズマが生成するラジカルを用いたインクジェットプロセスの実現を示す成果ととらえている。

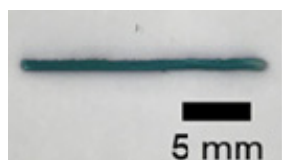


図2. PEDOT配線 [5]

(3) 水溶液インクを用いた金配線 [6]

上述の銀配線においては、ナノ粒子分散インクを用いたが、水溶液をインクとして用いた金属配線の例として、塩化金酸水溶液を用いた金配線の描画を報告する。水溶液を用いることにより、ノズルの目詰まり等の問題が生じにくくなる。

十分なプラズマ処理時間を確保するためにプラズマ電極の本数を5本にし、プラズマ生成電力を変化させて約12秒間プラズマ処理が行われる系とした。プラズマ生成電力の増加に伴い、生成配線中における金の割合が増加し、約18Wの条件において塩化金の痕跡が消失した。金描画が実現できたものの、形成された金配線は、ナノ粒子からなる凝集体で構成されており、現在のところ、一度の描画では十分な電気伝導性を付与することができていない。配線材料としての今後の課題である。

一方、形成された配線上におけるローダミン6Gのラマン散乱測定を行い、ナノ構造体が、ラマン散乱強度の増強をもたらすことを確認している。

以上の様に、大気圧非平衡プラズマは、次世代インクジェットプロセスに、新たな機能を提供できる可能性を秘めている。一方、再現良くミクロ液相をプラズマ中に供給できる本システムは、プラズマ液相相互作用の理解にも役立つと考えられる。そのため、プロセスの更なる改良のみならず、プラズマ液相相互作用の理解に貢献すべく、診断や計算科学を用いた取り組

みに今まで以上に注力していく必要性を感じている。

未だ研究例は限られているものの、プラズマとプリンティングプロセスとの重畳に関する研究は世界各地から報告されるようになってきている。本シンポジウムを通じ、より多くの研究者がプラズマ援用インクジェットプリンティングに興味を持っていただき、日本発の技術革新につながっていくことを期待したい。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金若手研究(A)および基盤研究(B)の助成を受けております。研究成果は、産業技術総合研究所の清水禎樹博士、東京大学の寺嶋和夫教授、妻木正尚氏、新田魁洲氏、川野倫弥氏、石角健氏、Suyeon Jeon氏らとの共同研究によるものであり、ここに謝意を表します。

References

- [1] K. Takenaka and Y. Setsuhara, *Droplet-Vaporization Behavior during Plasma-Assisted Mist Chemical Vapor Deposition of Zinc Oxide Films*, Plasma Sources Sci. Technol. **28**, 065015 (2019).
- [2] K. Takenaka, Y. Okumura, and Y. Setsuhara, *Low-Temperature Deposition of Zinc Oxide Film by Plasma-Assisted Mist Chemical Vapor Deposition*, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 08HF05 (2012).
- [3] M. Tsumaki, Y. Shimizu, and T. Ito, *Size-Controlled Sub-Micrometer Spheroidized ZnO Particles Synthesis via Plasma-Induced Processing in Microdroplets*, Materials Letters **166**, 81 (2016).
- [4] M. Tsumaki, K. Nitta, S. Jeon, K. Terashima, and T. Ito, *Development of Plasma-Assisted Inkjet Printing and Demonstration for Direct Printing of Conductive Silver Line*, J. Phys. D: Appl. Phys. **51**, 30LT01 (2018).
- [5] K. Nitta, M. Tsumaki, T. Kawano, K. Terashima, and T. Ito, *Printing PEDOT from EDOT via Plasma-Assisted Inkjet Printing*, J. Phys. D: Appl. Phys. **52**, 315202 (2019).
- [6] K. Nitta, K. Ishizumi, Y. Shimizu, K. Terashima, and T. Ito, *One-Step Gold Line Fabrication from Particle-Free Inorganic Salt-Based Ink via Atmospheric Pressure Nonequilibrium Plasma-Assisted Inkjet Printing*, Materials Chemistry and Physics **258**, 123836 (2021).