

令和元年6月18日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04308

研究課題名(和文)革新的マイクロ3Dプリンタの開発

研究課題名(英文)Development of innovative Micro 3D Printer

研究代表者

梅津 信二郎(Umezu, Shinjiro)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：70373032

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,400,000円

研究成果の概要(和文)：現在、3Dプリンタは、ブームになっている。安価な3Dプリンタが販売され始めたことによるものだが、現状のプリンタでは、高精度なプリントができない。これによって、3Dプリンタを購入したが、希望するような複雑な立体を作製できないという幻滅を生んでしまっている。いっぽう、梅津は、高粘性な液体を高精度にプリント可能なマイクロ3Dプリンタを独自開発しており、立体の細胞組織、ナノポアを作製することで高効率を実現する太陽電池を作製してきた。本研究では、この研究をさらに加速し、革新的な3Dプリンタの開発研究を推進した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、独自開発したマイクロ3Dプリンタをさらに発展させた。バイオプリンタなどによるバイオファブリケーション研究を推進した。高効率な色素増感太陽電池の開発だけでなく、ナノポアの制御方法に関する研究を実施した。さらには、フードプリンタへの応用展開を図った。チョコレートを対象に、数十ミクロン以下の線幅のチョコレートラインを描画することに成功した。これらのような研究成果を達成することによって、今まで3Dプリンタの応用が満足に図られていなかったものに対して、十分な精度でプリント可能なことを実証した。

研究成果の概要(英文)：Recently, 3D printer is highly focused. Cheap 3D printer is now in the market, however this type cannot print precisely and make consumer disappointed because of gap between complex shape image and printed ones. On the other hand, I already developed micro 3D printer that print precisely with highly viscous liquid, printed 3D cell structures, high efficiency solar cell that has nano porous inside. In this study, I develop the 3D printer for innovative 3D printer.

研究分野：知能機械

キーワード：マイクロ3Dプリンタ 3Dプリンタ バイオファブリケーション グリーンファブリケーション フードプリンター 複雑造形 高機能造形物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

3D プリンタは、著書 MAKERS、オバマ大統領の一般教書演説などによって、3D プリンタは、注目・期待されるようになった。加工手法の中でも特徴的なのが、加工の知識がなくても、図面を PC 上で描画できるだけで、立体造形物を作製できる点である。これがメインの理由となり、機械加工などの知識がない一般人も購入・利用の対象となり、数万円～数十万円程度の安価な FDM 方式の 3D プリンタが広まった。この価格帯の 3D プリンタではそれなりの精度しか出ないため、表面精度がある程度以上必要なフィギュア作製などには向いていないが、プロトタイプ作製には向いている。

このような中、申請者は、高粘性な液体を高画質にプリント可能なマイクロ 3D プリンタを開発中であり、試作機によって、細胞やバイオマテリアルから構成されるバイオ組織の研究開発や、ナノポアを内部に設けることで高効率を実現する太陽電池の研究開発を実施してきた。これらの分野における背景は下記の通りである。

また、上記の他に、3D フードプリンタも近年注目を集めつつある。立体の人工肉を作製する研究、チョコレートの造形物を作製する研究などである。精度をあげることによって、美味しそうな食品の開発が実現できること、食感の精密な調整が可能になることから、高精度なプリントが可能なフードプリンタを開発するニーズがある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、革新的な 3D プリンタを開発することである。具体的には、以下のものである。高精度なバイオ組織を作製する研究に関しては既に研究を開始していたが、他のバイオアプリケーション手法を組み合わせることによって、より短い時間で、より複雑な組織の作製を行うことを研究目的とした。次に、太陽電池研究も既に研究を開始していたが、マイクロ 3D プリンタによって、チタニア層をプリントすると、層内にナノサイズのポアが発生するが、これのコントロールを実現することを研究目的とした。

さらに、マイクロ 3D プリンタをフードプリンタへと応用展開することにした。各種フードインクは高粘性なものが多く、また高精度なプリントが求められるが、これらは、マイクロ 3D プリンタの特長であるので、挑戦することとした。

なお、本報告書では、誌上と投稿論文の関係上、太陽電池およびフードプリントに関する報告を行う。

3. 研究の方法

3.1 太陽電池の作製

マイクロ 3D プリンタで発生する静電力によって、チタニアペーストを FT0 電極上にプリントし、成膜する。実験装置は、図 1 のようなものである。シリンジ (10ml、テルモ社製) の先端に、導電性キャピラリーノズル (SAN-EI TECH) を取り付け、高電圧はシリンジ内のペーストと対向電極間に印加する。この電極間ギャップが変化するとキャピラリーノズル先端に発生する静電力が変化し、吐出状態が変化する。吐出モードと吐出後の乾燥プロセス (エバポレーションプロセス) によって、チタニア層内にナノポアが発生するが、ナノポアを制御するには、これらを独立に制御できる方が好ましい。そこで、ノズルの先端と FT0 電極との間に、穴あき平板電極 (100×145、孔 50) を設置した。これによって、ノズル先端の電界強度は、ノズルと穴あき平板電極との間のギャップに概ね依存し、エバポレーションプロセスによる液滴の乾燥は、穴あき平板電極と FT0 電極間のギャップによって、それぞれ調整できる。

本研究で用いたチタニアペーストは、平均直径 25nm の P25 を利用し、以下のプロセスで作製した。攪拌容器に 1.85g の P25 粒子と 2ml 溶媒を添加し、攪拌機 (Thinky ARE-310) で攪拌と脱泡をする。その後、0.2ml のアセチルアセトン、1.0ml の 30% Triton-X 水溶液、0.185g のポリエチレングリコールを順番に添加し、攪拌と脱泡をする。チタニアは紫外線を受けて、電子を放出してしまうので、作製したペーストを紫外線から遠ざける必要がある。

チタニア層をプリントした FT0 電極を 500 30 分で焼成した。これにより、チタニアをアナターゼ状態に転換しながら、位置を固定した。作製したチタニア層に色素を吸着させるため、37 °C の暗室で N719 色素の溶液に 3 時間から 4 時間浸した後、最後はアセトンで洗浄し、未利用の色素を除去した。

3.2 フードプリント

高度な技能を有している職人でなければ、作製できないものは多い。一方で、3D プリンタの応用として、食品のプリントが検討され始めた。現状で提案されているものは、既存の FDM 方式をベースとしているものがほとんどであり、その精度は低く、仕上がりが満足なものであるとは言い難い。しかしながら、申請者が開発中のマイクロ 3D プリンタは、高粘性な液体を高画質にプリントすることが可能なので、この問題を解決できるのではないかと考えた。そこで、本研究では、チョコレートを対象とし、味、見た目の両観点から、50 μm 以下の線幅でサンプルを描画することとした。

本実験では印刷するフードマテリアルとしてロッテ社のガーナミルクチョコレートを用いた。室温 30 °C において細管粘度測定法によって粘度を測定した結果、粘度が 9795cps であった。高粘度であるが静電インクジェット式で印刷可能である。図 1 と同様の実験装置でプリントを行

った。ノズルとステージのギャップは 1.5 mm とした。電源装置には、0.0kV から 50.0kV まで調整可能なグリーンテクノ社の小型高電圧電源 GS50P を用いた。プリントする際には、火花放電が起こらない限界である 11kV の印加電圧を加えた。ノズルは内径 0.33 mm、外径 0.64 mm の Nordson 社の Precision Tips を用いた。パターンを描画するために印刷面を XY ステージで移動させた。慣性の影響で印刷精度が低下することを防ぐため、ノズルではなく印刷面を移動させた。非常に高粘性な液体を安定に吐出するために、シリンジ後方に加圧量 0.0 $\mu\text{m}/\text{min}$ ~ 3000 $\mu\text{m}/\text{min}$ まで調節することが可能な AS ONE 社の SPE-1 シリンジポンプエコノミを設置した。印刷パターンの撮影には、KEYENCE 社のマイクロSCOPE VH-Z100R を用いた。

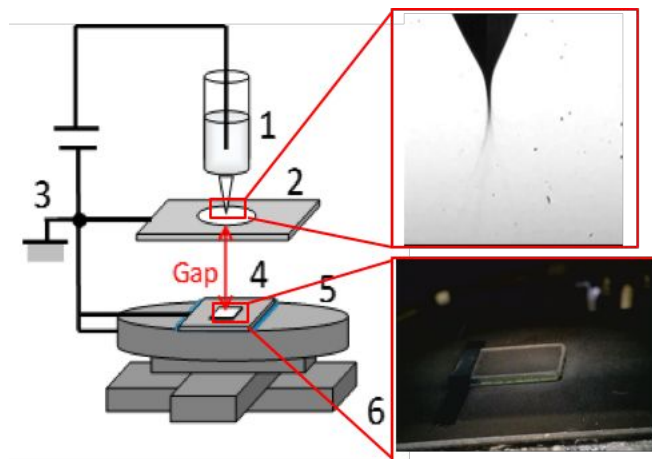


図 1 チタニアプリントの実験装置図。(1. 先端にチューブをセットし、チタニアペーストを満たしたシリンジ、2. 穴開き電極、3. 高電圧電源、4. マスクを乗せた FTO 電極、5. 平板電極、6. xy リニアステージ)

4. 研究成果

4.1 溶媒の違いによるチタニア層内のナノポアのコントロール

3種類の溶媒として、純水、エタノール、0.2 mol / L の硝酸 (PH 0.7) を使用した。25 におけるそれぞれの蒸気圧は、エタノール > 純水 > 硝酸となっている。穴あき平板電極から FTO 電極までのギャップを 30cm で固定した。印加電圧は、火花放電が発生する直前の電圧とした。火花放電が発生する直前の電圧を印加することで、最も安定してスプレー状に吐出できる。それぞれの溶媒で導電率や粘性が異なるため、本実験における印加電圧は、それぞれ純水の場合は 8.5kV、エタノールの場合は 12.0kV、硝酸の場合は 8.5kV であった。ソーラーシミュレーター (Pecell PEC-S20) を用いて特性を評価した。この際、5mm x 5mm 角の範囲に薄膜をプリントした。作製した太陽電池の写真と SEM の断面図を図 2 に示す。表面写真の色から、純水の場合の吸着色素量が一番多く、エタノールの場合の吸着量が一番少なかった。SEM の断面図から、硝酸の場合ナノポアが少なかった。硝酸の pH 値 (pH0.7) はチタニアの等電点 (pH7) と大きい差があるため、硝酸ペースト内のチタニア粒子は水とエタノールペーストと比較して、凝集しにくいのではないかと考えている。水の場合は既に報告済みであるが、チタニアの凝集体に伴うナノポアを形成した。エタノールの場合も同様にチタニア層内にナノポアが見られた。

図 3 に、作製した色素増感太陽電池の J-V カーブを、表 1 に特性を示す。エタノール、硝酸の場合であっても、7%弱の効率を示した。本研究では、チタニア層内のナノポアの割合の調整を目的としたが、これを達成したといえる。次の展開としては、例えば、エタノールの希釈濃度を変えることによるナノポア割合の最適化による高効率な色素増感太陽電池の開発であり、これを達成できる可能性を示唆したといえる。

4.2 チョコレート細工

印加電圧を変えて、チョコレートを実験装置で線状に描画した結果を図 4 に示す。印加電圧が高いほど、細くなるのが分かった。チョコレートの線幅が変化したのは、ノズル先端にできる三角錐状のテーラーコーンの状態が変化したためである。ノズル先端には、静電力、表面張力の他に、コロナ放電に起因するイオン風の反力が作用することが分かっており、これら三力のバランスによって、現象を概ね説明可能である。また、この実験では、火花放電が発生しない最高電圧は 11 kV であった。また、8 kV 以下では、発生する静電力が小さいため、チョコレートを安定してプリントできなかった。

チョコレートのため、液体の温度によって、粘性が著しく変わる。ただ細い線を描画するのであれば、温めながらプリントすれば良いが、美味しいチョコレート造形物を作製する場合、味が変わってしまう可能性のある方法は好ましくない。このようなことを踏まえて、申請者は、ノズル先端に、先端を先鋭化させた金属ファイバーを挿入した。このファイバーを挿入しておくことによって、表面張力がうまく作用し、安定して 50 μm 以下の線幅でチョコレートをプリントすることが可能であった。さらには、数 μm の線幅での描画も可能なことを実証した。

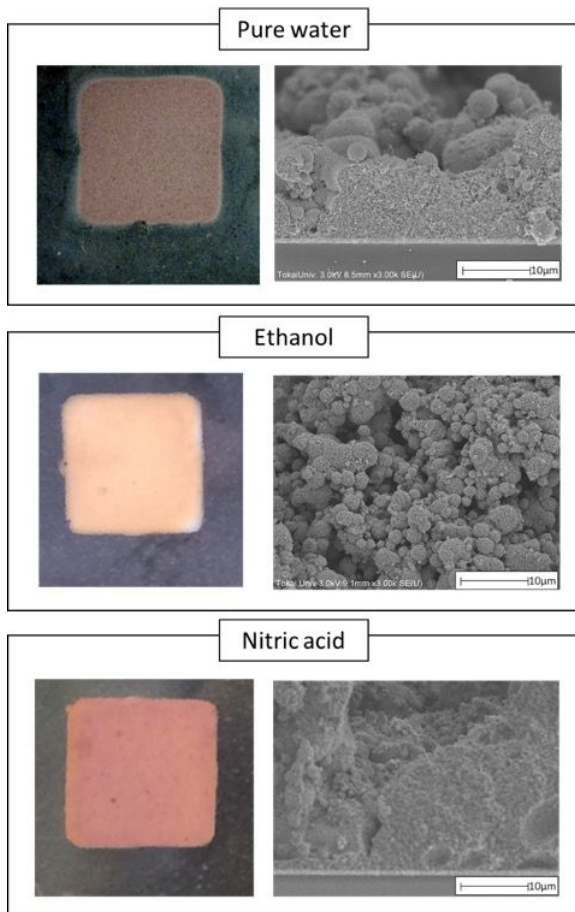


図2 作製した色素増感太陽電池のサンプルと断面のSEM写真

表1 異なる溶媒を用いて作製した色素増感太陽電池の特性

Solvent	Printing time	Thickness / mm	J_{sc} / mAcm^{-2}	V_{oc} / V	ff	η / %
Pure water	170	40	13.8	0.750	0.69	7.1
Ethanol	300	32	12.1	0.761	0.69	6.4
Nitric acid	180	34	13.7	0.746	0.66	6.7

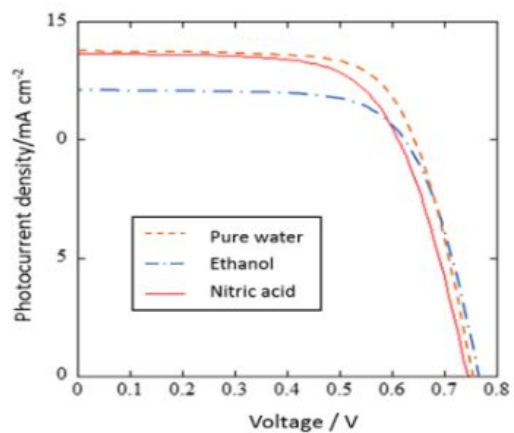


図3 色素増感太陽電池のJ-Vカーブ

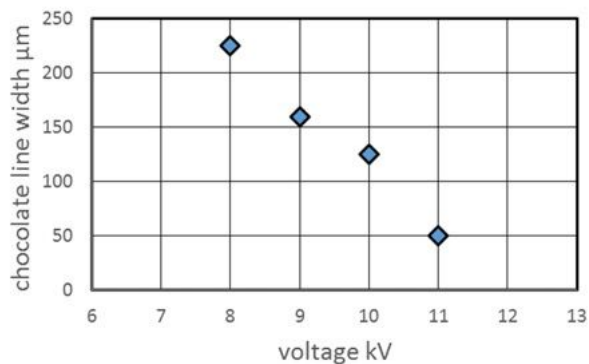


図4 印加電圧と描画したチョコレートの線幅

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

1. Md Shahiduzzaman, Sem Visal, Mizuki Kuniyoshi, Tetsuya Kaneko, Shinjiro Umezu, Tetsuhiro Katsumata, Satoru Iwamori, Masato Kakihana, Tetsuya Taima, Masao Isomura, Koji Tomita, "Low-Temperature-Processed Brookite-based TiO₂ Heterophase Junction Enhances Performance of Planar Perovskite Solar Cells", Nano Letters, Volume 19, Issue 1, pp.598-604, DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b04744
2. Yuya Suzuki, Kensuke Takagishi, Shinjiro Umezu, "Development of a high-precision viscous chocolate printer utilizing electrostatic inkjet printing", Journal of Food Process Engineering, DOI:10.1111/jfpe.12934
3. Takashi Ohya, Kazuki Nakazono, Tetsutaro Kikuchi, Daisuke Sasaki, Katsuhisa Sakaguchi, Tatsuya Shimizu, Kenjiro Fukuda, Takao Someya, Shinjiro Umezu, "Simple action potential measurement of cardiac cell sheet utilizing electronic sheet", Artificial Life and Robotics, Volume 23, Issue 3, pp.321-327, DOI: 10.1007/s10015-018-0429-y
4. Kensuke Takagishi, Yuya Suzuki, Shinjiro Umezu, "The high precision drawing method of chocolate utilizing electrostatic ink-jet printer", Journal of Food Engineering, Volume 216, pp.138-143, DOI:10.1016/j.jfoodeng.2017.08.017
5. Ryu-ichiro Tanaka, Katsuhisa Sakaguchi, Shinjiro Umezu, "Fundamental characteristics of printed gelatin utilizing micro 3D printer", Artificial Life and Robotics, Volume 22, Number 3, pp.316-319
6. T. Arai, R. Tanaka, K. Sakaguchi, S. Umezu, "Fabrication of micro-gelatin fiber utilizing coacervation method", Artificial Life and Robotics, Volume 22, Number 2, pp. 197-202
7. Katsuhisa Sakaguchi, Takafumi Arai, Tatsuya Shimizu, Shinjiro Umezu, "Fabrication of micro-alginate gel tubes utilizing micro-gelatin fibers", Japanese Journal of Applied Physics, Vol56, 5S2, 05EB06
8. Kensuke Takagishi, Shinjiro Umezu, "Development of the Improving Process for the 3D Printed Structure", Scientific Reports, 7, 39852 (2017)
9. 山本大貴, 伊藤伸英, 大森整, 梅津信二郎, "PELID と 3D プリンタを援用した ELID 研削用砥石製作システム", 砥粒加工学会誌 60 (5), 267-268(2016)

〔学会発表〕(計 18 件)

1. Ryu-ichiro Tanaka, Katsuhisa Sakaguchi, Tatsuya Shimizu, Shinjiro Umezu, "Fabrication of gellan gum gel fibers by printing on the gelatin gel", 24th International Symposium on Artificial Life and Robotics AROB 24th 2019, ISBC OS2-4, B-Con PLAZA, Beppu, Japan
2. Haruki Ohtomo, Takashi Ohya, Tetsutaro Kikuchi, Daisuke Sasaki, Tatsuya Shimizu, Katsuhisa Matsuura, Kenjiro Fukuda, Takao Someya, Shinjiro Umezu, "Fundamental study for measuring contractile force of cardiomyocytes by using ultraflexible film", 24th International Symposium on Artificial Life and Robotics AROB 24th 2019, ISBC OS2-3, B-Con PLAZA, Beppu, Japan
3. Takashi Ohya, Tetsutaro Kikuchi, Daisuke Sasaki, Tatsuya Shimizu, Katsuhisa Matsuura, Kenjiro Fukuda, Takao Someya, Shinjiro Umezu, "Fundamental Study of the Microfabrication Method of Thin-film Material for BioMEMS", 24th International Symposium on Artificial Life and Robotics AROB 24th 2019, ISBC OS1-1, B-Con PLAZA, Beppu, Japan
4. Md Shahiduzzaman, Hiroto Ashikawa, Mizuki Kuniyoshi, Tetsuya Kaneko, Shinjiro Umezu,

- Tetsuhiro Katsumata, Satoru Iwamori, Tetsuya Taima, Masato Kakihana, Masao Isomura, Koji Tomita, " Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells Exploiting a Compact TiO₂/Anatase TiO₂Single Crystalline Nanoparticles Electron Transport Bilayer ", 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC)(A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC), Article number 8548216, pp. 512-517, DOI: 10.1109/PVSC.2018.8548216
5. Takashi Ohya, Tetsutaro Kikuchi, Daisuke Sasaki, Tatsuya Shimizu, Katsuhisa Matsuura, Kenjiro Fukuda, Takao Someya, Shinjiro Umezu, " Multipoint Extracellular Electric Potential Measurement of Human iPS Cardiomyocyte by Using Flexible Electronic Sheet", 9th International Conference on Flexible and Printed Electronics(ICFPE 2018) , poster ID:ICFPE20180168, Changzhou Universal Dinosaur Grand Metropark Hotel, Changzhou, China
 6. Takayuki Tamura, Ryotaro Akiyama, Ryu-ichiro Tanaka, Shinjiro Umezu, "Fabrication of Grooves on Gelatin Film Utilizing Micro-Electrical Discharge Machining (micro-EDM)", 9th International Conference on Flexible and Printed Electronics(ICFPE 2018) , P118, Changzhou Universal Dinosaur Grand Metropark Hotel, Changzhou, China
 7. Ryu-ichiro Tanaka, Katsuhisa Sakaguchi, Tatsuya Shimizu, Shinjiro Umezu, " Development of gellan gum gel devices", 5th TERMIS World Congress, 02-P376. Kyoto International Conference center, Kyoto, Japan
 8. Yuki Nakamura, Mingyi Tang, Koji Tomita, Satoru Iwamori, Shinjiro Umezu, " Fabrication of Porous Titania Layer by Changing Solvent and the Fundamental Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells (DSC) ", The 13th China-Japan International Conference on Ultra-Precision Machining Process (CJUMP 2017), P77, Nanjiao Hotel, Shanghai, China
 9. Yuya Suzuki, Kensuke Takagishi, Shinjiro Umezu, "Development of micro 3D food printer and evaluation of printed food", MNTC international symposium 2017, Tokai University shonam campus, Kanagawa
 10. Takashi Ohya, Tetsutaro Kikuchi, Tatsuya Shimizu, Kenjiro Fukuda, Takao Someya, Shinjiro Umezu, "Simple action potential measurement of cardiac cell sheet utilizing electronic sheet", AROB, B Con Plaza, Beppu, Japan
 11. Kensuke Takagishi, Yuya Suzuki, Shinjiro Umezu, Improvement of the electrostatic ink-jet micro 3D food printer utilizing thermal control mechanism, International Symposium on Micro-Nano Science and Technology 2016 (MNST 2016), Tokyo University Hongo campus, Bunkyo-ku
 12. Shinjiro Umezu, Takafumi Arai, Ryu-ichiro Tanaka, Takashi Ohya, Kei Akimoto, Katsuhisa Sakaguchi, Tatsuya Shimizu, "Fabrication of Soft Tissue Structure Utilizing Biofabrications and Investigation of its Bioelectric Potential", Japanese American Frontiers of Science Symposium (JAFoS), Arnold and Mabel Beckman Center, Irvine
 13. Takashi Ohya, Kenjiro Fukuda, Takao Someya, Tetsutaro Kikuchi, Tatsuya Shimizu, Shinjiro Umezu, " Fabrication of flexible electronics device for measuring biopotential ", CEMS Topical Meeting on Soft Robotics 2016, RIKEN Wako Campus, Saitama
 14. Ryu-ichiro Tanaka, Katsuhisa Sakaguchi, Tatsuya Shimizu, Shinjiro Umezu, "Biomaterial Printing Utilizing Micro 3D Printer", CEMS Topical Meeting
 15. Kensuke Takagishi, Shinjiro Umezu, "Finishing Processes of Fused Deposition Modeling (FDM) 3D Printer", The 32nd International Conference on Digital Printing Technologies (NIP), pp.10-13. Manchester University, Manchester, United Kingdom
 16. Takafumi Arai, Katsuhisa Sakaguchi, Tatsuya Shimizu, Shinjiro Umezu, "Fabrication of Micro Alginate Gel Tube Utilizing Micro Gelatin Fiber", International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE), Yamagata University, Yamagata
 17. Kengo Takamori, Kensuke Takagishi, Shinjiro Umezu, "The Investigation of the basic characteristics of Electrospinning of ABS utilizing the Electrostatic Inkjet Method", Proc. of 2016 International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE), Yamagata University, Yonezawa City, Yamagata, Japan
 18. Kensuke Takagishi, Yuya Suzuki, Shinjiro Umezu, "The High Precision Drawing Method of Chocolate Utilizing Electrostatic Ink-jet Printer", Proc. of 2016 International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE), Yamagata University, Yonezawa City, Yamagata, Japan

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。