

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 5 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22380092

研究課題名（和文） 微細構造制御によるプリンタブルペーパーエレクトロニクスの創出

研究課題名（英文） Creation of printable paper electronics by control of microstructure

研究代表者

江前 敏晴 (ENOMAE TOSHIHARU)

筑波大学・生命環境系・教授

研究者番号：40203640

研究成果の概要（和文）：

バイオマスの材料の有効利用とエレクトロニクス製造の効率化を目的とする。非塗工の紙に印刷した銀ナノ粒子インクのラインは、粒子の落ち込みにより、導電性が発現しなかったが、フッ素ポリマーのはっ水処理後の印刷では導電性が発現した。ペーパーエレクトロニクスの応用として血糖値測定用紙基板健康診断チップを全てインクジェット印刷で試作した。コットンリンターを用いたセンサー用紙、紫外線硬化樹脂インクを使った微小流路外壁、導電性ポリマー電極、電極上へのグルコシダーゼの固定の要素技術を組み合わせたセンサーの有効性を確認した。

研究成果の概要（英文）：

This research aims at efficient utilization of biomaterials and efficient electronics manufacturing. No electroconductivity was obtained with silver nano-ink lines printed by ink jet on non-coated paper because of breakage of the line due to falling into surface pores of paper. To solve this problem, a sheet of paper was immersed in a fluorinated solution and hydrophobized. This process prevented ensured the line continuity and electroconductivity. In application, paper-based medical check-up sensor to measure the concentration of blood sugar was tried to be fabricated. Several elemental technologies such as sensor paper from a cotton linter pulp, hydrophobic barrier of a micro-channel from a Ultra-Violet curable ink, electrodes from an electroconductive polymer ink, and glucosidase fixation on the electrode fabricated the sensor device successfully all by ink jet printing.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2011 年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2012 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：パルプ・紙、エレクトロニクス、センサー

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 電子媒体の進化と普及に伴う情報印刷用紙の需要減が進む中で、カーボンニュートラルなバイオマス材料の利活用を進めるためには紙の高度利用技術を推進する必要がある。また、電子機器のリサイクルの推進、印刷技術の応用による電子基板製造の効率化と排出物低減も重要な産業及び社会的必要性である。

(2) 近年バイオマス材料の有効利用が国家的な政策としても推し進められている。現在はバイオエタノールのようなエネルギー利用が中心であるが、化石資源の代替となる再生産可能な素材の開発と安定した生産が次世代の開発目標である。化石資源由来のプラスチック類は軽量性・耐水性・成形性などに優れるが、持続可能な社会形成に必要な易廃棄（生分解）性・リサイクル性・原料確保の点では、生物（植物）系材料に優位性がある。木材や植物繊維のような天然材料が、約100年前に発明されたプラスチック類に次第に置き換えられていったのは、石油資源が無尽蔵に得られると錯覚したためである。地球環境を考える中で、化石系天然資源は限られた自然の産物という認識が定着し、環境負荷を与えずに再生産が可能な生物系天然資源材料に重点が移されている。

## 2. 研究の目的

(1) エレクトロニクス材料としての適性を紙に与えるために、植物繊維の改質とシート構造の改質を化学的及び物理的に行なう手法を確立し、ペーパーエレクトロニクス製造を実現することが本研究の第1の目的である。

(2) さらに紙基板のエレクトロニクスを実際に試作することを第2の目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 4種類の紙の上にインクジェットプリンタを用いて導電性銀ナノインクの配線を行い、その銀配線の導電的性質と形状の関係を評価した。

(2) 紙を基板とした印刷エレクトロニクスの実用化に向けて、インクジェット (IJ) 印刷を用いて紙の上に微細かつ高導電性の銀配線を形成することを目的とした。紙の表面構造の違いが銀配線の形状・導電性に与える影響について検討した。

(3) フッ素系ポリマーを用いて紙の表面処理を行い、濡れ性を制御することで銀配線の微細化・高導電化を目指した。

(4) TEMPO 触媒酸化セルロースナノフィブリル (TOCN) を使用して紙の表面処理を行い、銀ナノ粒子インクの浸透・濡れ広がりを制御することでより高性能の銀配線を目指した。

(5) ペーパーエレクトロニクスの応用として紙基板健康診断チップを試作した。血糖値を

測るための紙基板センサーをオールインクジェット印刷で作製するための技術を開発した。

## 4. 研究成果

(1) 写真画質インクジェット紙では1~4回の吐出でそれぞれ同程度の低い抵抗値（約4 Ω/cm）が得られた。マットタイプインクジェット紙は重ね塗り吐出を1~4回行うことで85~9 Ω/cmの抵抗値低下があった。オフセット印刷用コート紙は1~4回の吐出でそれぞれ同程度のやや高い抵抗値（約18 Ω/cm）を示し、試験用手すき紙は、4回までの吐出では無限大の抵抗値を示し、銀ナノ粒子が焼結しなかったことがわかった（図1上）。いずれも従来のインクジェットインクの吸液特性を反映する結果であった。抵抗値が高い原因として導電性インクが紙表面上で水平方向に広がって連結しにくくなる現象がある。このため濡れ広がりの抑制を表面エネルギーの制御により行う手法を試みた。使用した紙試料の中で、写真画質のインクジェット紙を用いたとき、導電性の銀配線の幅が最小となり、抵抗値も最小となった。写真画質のインクジェット紙表面は空隙率が最も高く、細孔径の小さい毛管が多い、適切な多孔構造を持つからであると考えられた。試験用手すき紙の場合は、フッ素系樹脂を用いて制御する

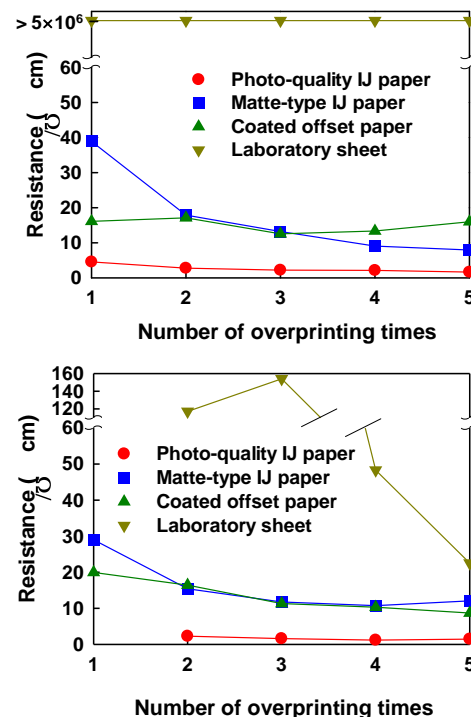


図1 種々の紙の上にある銀配線の抵抗値（上がフッ素処理前、下が処理後）。

方法により、紙の表面エネルギーを低下させたところ、配線の幅を狭くすることができ抵

抗値を低下させることに成功した(図1下)。この表面エネルギー制御法は、非塗工紙上に形成する導電性銀配線の機能を向上させるのに有効であり、紙の表面形状を維持しながら、電気回路を形成することができる方法と言える。

(2) 表面構造の異なる各種塗工紙について比較したところ、IJ紙試料では表面の多孔構造由来の毛細管吸収力により最も微細な銀配線が形成された。また銀配線の接着性は紙の表面粗さによって発現した。つまり、液体を急速に吸収する多孔質層を表面に持ち、且つ適度に粗い表面を持つ用紙が基板との接着性と導電性を併せ持つ銀配線を形成できた。

(3) 表面処理を行った試料では、全ての試料において臨界表面エネルギー $\gamma_c$ の低下が確認された。しかし、表面非塗工の手すき紙や表面が平滑なオフセット用コート紙では銀配線の微細化が確認されたものの、IJ紙試料では大きな性能変化は見られなかった。

(4) TOCN-COONaを用いた表面処理の場合、インクの浸透抑制により導電性のある銀配線が形成されたものの、インクの濡れ広がりが大きく、配線の幅という点で課題があった。これを解決するために、長鎖アルキル付加型TOCNを用いた表面処理を行った。この処理により銀ナノ粒子インクの浸透・濡れ広がりが大きく減少し、結果としてIJ用マット紙に匹敵する銀配線の微細化・高導電化に成功した。以上より、長鎖アルキル付加TOCNを用いた表面処理は紙の特性を保ちつつ微細配線の形成を可能にする手法として今後の発展が期待される。

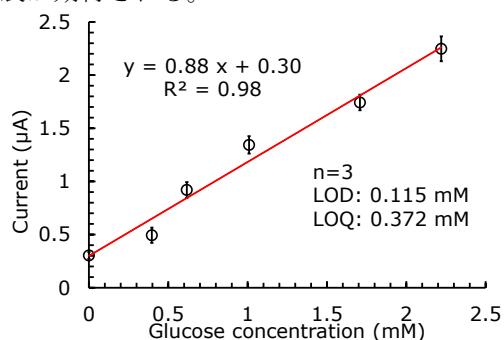


図2 グルコースの酸化によって得られる電流値

(5) コットンリナーを用いたセンサー用紙の開発、紫外線硬化樹脂インクを使った微小流路外壁の作製、導電性ポリマーを使った電極作製、電極上へのグルコシダーゼの固定を全てインクジェット印刷により行った。試験液の糖濃度と糖の酸化により得られる電流値の間に直線関係が認められ、センサーとしての有効性を確認した。(図2)

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① Dogome, K., Enomae, T., Isogai, A., Method for controlling surface energies of paper substrates to create paper-based printed electronics, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 査読有, 68, 2013, 21-25, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2013.01.003>
- ② 江前敏晴, 製紙及び印刷分野におけるグリーンマテリアルの展開, 日本接着学会誌, 査読無, Vol.49, No.4, 2013, 141-146
- ③ 前島健人, 江前敏晴, 磯貝明, 鈴木孝治, チッテリオ ダニエル, 印刷ペーパーエレクトロニクス: 紙とインクジェットプリンターで作るマイクロ流体ヘルスケアチップ, 機能紙研究会誌, 査読無, No. 51, 2013, 35-44
- ④ 野口侑佑, 内田孝幸, 佐藤利文, 有機色素分散型 EL 素子の発光輝度における有機色素濃度依存性, 日本写真学会誌, 査読有, Vol.76, No.1, 2013, 45-49
- ⑤ Enomae, T., Dogome, K. and Isogai, A., Evaluation of absorption of micro-droplets on paper for creation of paper-based microstructures, Journal of Materials Science, 査読有, 47, 2012, 3554-3563
- ⑥ 佐藤利文, 進化する分散型 EL—期待されるプリンテッドエレクトロニクス, 東京グラフィックス, 査読無, 49 No. 611, 2011, 50-53
- ⑦ 佐藤利文, 有機色素による分散型 EL 素子の性能改善, 月刊ディスプレイ, 査読無, 17, 2011, 9, 8-12
- ⑧ Enomae, T., Naito, M., Isogai, A., Ozaki, Y, Nagashima, H., Optimum optical conditions for fluorescence imaging using a confocal laser scanning microscope to determine three-dimensional shape of ink jet dots on paper, J. Imaging Sci. Technol., 査読有, 55, 2011, 020201 1-8
- ⑨ 青島駿, 江前敏晴, 磯貝明, 卵殻カルシウムパウダーを塗工用顔料に利用したインクジェット紙の特性評価, 日本印刷学会誌, 査読有, 48, 2011, 191-197
- ⑩ 八幡政浩, 川村仁志, 小林真, 佐藤利文, 内田孝幸, プリント配線基板を用いた分散型無機 EL 素子の研究, 日本印刷学会誌, 査読有, 47, No.2, 2010, 30-35
- ⑪ 齋藤実, 数森康二, 江前敏晴, 磯貝明, 紙表面につく傷の生成機構と耐傷性の要因(第1報)—変形および破壊形態の観察と評価—, 紙パ技協誌, 査読有, 64(7),

- 2010, 68-76
- ⑫ Enomae, T., Han, Y.-H., Isogai, A., Hotate, M., Hasegawa, S., Mechanisms of perception of laid lines in Japanese paper, *Journal of Wood Science*, 査読有, 56(5), 2010, 395-402
- ⑬ 石塚雅規, 斎藤継之, 江前敏晴, 磯貝明, 解繊した TEMPO 触媒酸化バルブの抄紙, 紙パ技協誌, 査読有, 64(4), 2010, 73-83
- ⑭ Mori, Y., Enomae, T., Isogai, A., Application of Vaterite-Type Calcium Carbonate Prepared by Ultrasound for Ink Jet Paper, *J Imaging Science Technology*, 査読有, 54(2), 2010, 1-6
- ⑮ 佐藤利文, 分散型 EL デバイスの開発と照明へのアプローチ, 太陽エネルギー, 査読無, 36 No.5, 2010, 41-44

[学会発表] (計 32 件)

- ① 前島健人, 磯貝明, 江前敏晴, インクジェット印刷技術を用いた紙基板健康診断チップの開発前島健人, 磯貝明, 江前敏晴, インクジェット印刷技術を用いた紙基板健康診断チップの開発, 第 63 回日本木材学会大会, 2013 年 03 月 29 日, 岩手大学 (岩手県)
- ② Toshiharu Enomae, Tithimanan Srimongkon, Novel paper-based applications built on fundamental paper technology in Japan, Tunchira Bunyaphiphata, Kento Maejima, 2012 International Symposium ON RESOURCE EFFICIENCY IN PULP AND PAPER TECHNOLOGY (招待講演), 2012 年 11 月 20 日 Bandung, Indonesia
- ③ 星野行穂, 佐藤利文, 紙基板による分散型 EL 素子の作製と評価, 日本印刷学会第 128 回秋期研究発表会, 2012 年 11 月 09 日, モリサワホール (大阪府)
- ④ Toshiharu Enomae, Tithimanan Srimongkon, Paper-based tools with fluidic channels patterned by ink jet printing, Kento Maejima, Takuya Ishida, Kiyohiko Igarashi, The 4th International Symposium of IWORS, 2012 年 11 月 07 日, Makassar, INDONESIA
- ⑤ スリモンコン ティティマナン, 江前敏晴, 石田卓也, 五十嵐圭日子, エマルジョン粒子及びバクテリアのインクジェットパターンニング, 平成 24 年度繊維学会秋季研究発表会, 2012 年 09 月 25 日, 福井大学(福井県)
- ⑥ Kento Maejima, Toshiharu Enomae, Akira Isogai, All Inkjet Printed "Lab-on-Paper" with Electrodes and Microchannels, Koji Suzuki, Daniel Citterio, DIGITALFABRICATION 2012, IS&T, 2012 年 09 月 13 日, Quebec, Canada
- ⑦ Toshifumi Satoh, Color rendering property of powder electroluminescent device based on organic dye and inorganic phosphor, 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics (招待講演), 2012 年 09 月 07 日, 東京大学 (東京)
- ⑧ Tithimanan Srimongkon, Takuya Ishida, Kiyohiko Igarashi, Toshiharu Enomae, Ink jet printing with emulsified particulates and bacterial cells aiming at electrochemical sensing, device made of paper, 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics, 2012 年 09 月 07 日, 東京大学 (東京)
- ⑨ Kento Maejima, Toshiharu Enomae, Akira Isogai, Koji Suzuki and Daniel Citterio, Green chemical fabrication process for "paper-based lab-on-a- chip" through all-inkjet-printing technology, 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics, 2012 年 09 月 07 日, 東京大学 (東京)
- ⑩ Toshiharu Enomae, Kazutomo Dogome, Kento Maejima, Akira Isogai, Paper-based devices; printed electronics and medical checkup sensor, 8th International Paper and Coating Chemistry Symposium 2012 年 06 月 13 日, Stckholm, Sweden
- ⑪ 鈴木知彩, 野口侑佑, 星野行穂, 佐藤利文, 有機色素分散型 EL 素子の発光特性, 日本印刷学会第 127 回春期研究発表会, 2012 年 06 月 01 日, 日本印刷会館 (東京都)
- ⑫ T. Enomae, K. Dogome, A. Isogai, Geometrical control of silver tracks on paper substrates by altered surface energy, The 10th International Symposium on Electrokinetic Phenomena, 2012 年 05 月 21 日, 筑波大学 (茨城)
- ⑬ 堂込一智, 江前敏晴, 磯貝明, 紙基板エレクトロニクスに向けた紙の特性制御と評価, 第 62 回日本木材学会大会, 2012 年 3 月 16 日, 北海道大学農学部 (北海道)
- ⑭ Chisa Suzuki, Yusuke Noguchi, Takayuki Uchida, Toshifumi Satoh, White-emitting organic dye-dispersed hybrid electroluminescent device, The 18th International Display Workshops (IDW'11), 2011 年 12 月 7 日, 名古屋国際

- 会議場（愛知県）
- ⑮ 江前敏晴, 堂込一智, 磯貝明, インクジェットで吐出した微小水滴の紙への吸収速度解析, 日本印刷学会第 126 回秋期研究発表会, 2011 年 11 月 11 日, モリサワ会議室 A ホール (大阪府)
  - ⑯ 星野行穂, 佐藤利文, 紙基板によるフルプリンタブル分散型 EL 素子の検討(II), 日本印刷学会第 126 回秋期研究発表会, 2011 年 11 月 11 日, モリサワ会議室 A ホール (大阪府)
  - ⑰ Kazutomo Dogome, Toshiharu Enomae, and Akira Isogai, Fundamental research for electronics printed on paper using ink-jet technology, 2011 Asian Symposium on Printing Technology, 2011 年 9 月 19 日, 東京ビッグサイト (東京都)
  - ⑱ Yukiho Hoshino, Shinya Tanazawa, Toshifumi Satoh, Fully printed powder electroluminescent device by screen printing, 2011 Asian Symposium on Printing Technology, 2011 年 9 月 19 日, 東京ビッグサイト (東京都)
  - ⑲ Y. Hoshino, K. Dogome, T. Enomae, T. Satoh, Fully Printable Powder Electroluminescent Device, International Conference on Imaging and Printing Technologies, 2011 年 8 月 17 日, バンコク (タイ)
  - ⑳ Y. Noguchi, C. Suzuki, S. Tanazawa, T. Uchida, T. Satoh, High-Color-Rendering Powder Electroluminescent Device, International Conference on Imaging and Printing Technologies, 2011 年 8 月 17 日, バンコク (タイ)
  - ㉑ 鈴木知彩, 野口佑佑, 本間壮, 佐藤利文, 赤色発光有機色素分散型 EL 素子の検討, 日本画像学会 107 回年次大会, 2011 年 6 月 6 日, きゅりあん (東京都)
  - ㉒ Kazutomo Dogome, Toshiharu Enomae, and Akira Isogai, Surface energy control method for printed paper electronics, European Coating Symposium 2011, 2011 年 6 月 8 日, トュルク (フィンランド)
  - ㉓ 星野行穂, 本間壮, 佐藤利文, 紙基板によるフルプリンタブル分散型 EL 素子の検討, 日本印刷学会第 125 回春期研究発表会, 2011 年 6 月 9 日, 日本印刷会館 (東京都)
  - ㉔ 棚澤慎也, 鈴木知彩, 佐藤利文, 細線電極によるフルプリンタブル分散型 EL 素子の検討, 日本印刷学会第 125 回春期研究発表会, 2011 年 6 月 9 日, 日本印刷会館 (東京都)
  - ㉕ 江前敏晴, 紙物性の基礎: 電子写真方式の印刷品質に影響する紙の特性について, 本画像学会 2010 年度シンポジウム「紙と紙出力のアイデンティティ~これからの電子写真装置と紙との関係~」, 2010 年 12 月 3 日, 発明会館 (東京)
  - ㉖ Y. Noguchi, Y. Hoshino, T. Tamura, T. Uchida, T. Satoh, Effect of Organic Dye in Inorganic-Organic Hybrid Electroluminescence Devices, The 17th International Display Workshops (IDW'10), Dec. 1-3, 2010, International Congress Center Fukuoka, Japan
  - ㉗ 本間壮, 星野行穂, 佐藤利文, 紙を基板として用いた分散型 EL 素子の特性評価, 日本印刷学会第 124 回秋期研究発表会, 2010 年 11 月 19 日, モリサワホール (大阪)
  - ㉘ Toshifumi Satoh, Powder Electroluminescent Device based on Printing Technology, invited, 1st Imaging and Printing Technology Conference, Oct.30, 2010, Bangkok, Thailand
  - ㉙ Kazutomo Dogome, Toshiharu Enomae, Akira Isogai, Microstructure formation on paper using inkjet coating, 11th Advanced Coating Fundamentals Symposium, Oct. 11-13, 2010, Munich, Germany
  - ㉚ 佐藤利文, 無機 EL デバイスの開発と照明への展開, 日本太陽エネルギー学会第 2 回研究講演会「新しい光源 (照明) - LED・有機 EL・無機 EL」, 2010 年 6 月 25 日, 明治大学 (東京)
  - ㉛ 江前敏晴, 和田恵美子, 高密度化シートの濡れ伸び挙動, 紙パルプ技術協会第 77 回紙パルプ研究発表会, 2010 年 6 月 17,18 日, タワーホール船堀 (東京)
  - ㉜ 江前敏晴, 電子写真方式の印刷品質に影響する紙の物性とは, 日本画像学会電子写真技術部会「紙と紙出力のアイデンティティ」, 2010 年 6 月 10 日, きゅりあん (東京)
- [図書] (計 5 件)
- ① 佐藤利文, アドコム・メディア(株), “印刷プロセスで作製可能なフレキシブル発光パネル”, O plus E (3 月 25 日発行, 2013, 168
  - ② 佐藤利文, Electronics Journal 社, “スクリーン印刷による有機色素分散型 EL パネル” 別冊 2012 プリンタブルエレクトロニクス CD-ROM 版 (6 月 25 日発行), 2012, 185
  - ③ 江前敏晴, 機能紙研究会, “ペーパーエレクトロニクス展開の可能性”, 機能紙研

研究会 50 年の歩み(4 月 1 日発行) , 2012,  
98

- ④ 佐藤利文, シーエムシー出版, 「2010 年  
版 エレクトロニクス高品質スクリーン  
印刷技術」, 第 6 章 応用 5 高輝度分散  
型 EL, pp.244-249, 2010, 279
- ⑤ 佐藤利文, 産業技術サービスセンター,  
実用 材料の表面機能化 設計テクノロジー,  
第 1 編 基礎編 第 5 章 機能設計のため  
の加工・改質・処理技術 5-2 印刷イン  
キと印刷による表面機能化技術 第 3 節  
エレクトロニクスと印刷技術,  
pp.535-539, 2010, 815

[その他]

ホームページ等

<http://www.enomae.com/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

江前 敏晴 (ENOMAE, TOSHIHARU)

筑波大学・生命環境系・教授

研究者番号: 4 0 2 0 3 6 4 0

### (2) 研究分担者

佐藤利文 (SATO TOSHIFUMI)

東京工芸大学・工学部・教授

研究者番号: 0 0 3 0 8 3 3 9

### (3) 研究分担者

磯貝 明 (ISOGAI AKIRA)

東京大学・大学院農学生命科学研究科・教  
授

研究者番号: 4 0 1 9 1 8 7 9

(H24: 連携研究者)