ペーパーエレクトロニクスの現状と課題*1

江前敏晴*2

Current Status and Challenges of Paper Electronics*1

Toshiharu ENOMAE*2

Paper has a long history as a biomaterial for peoples' lives and is consumed in large quantities even now. Although the main use of paper has been for writing and printing, electronic media is gradually replacing the status of paper in this respect. However, the excellent properties characteristic of paper such as lightness, stable quality based on mass-production, processability, low price, recyclability and disposability are leading to another way of using paper. One of the representative applications in this trend is paper electronics. This term is defined as a paper material electrically activated by the conductivity of electrodes and wires formed on it, while maintaining typical paper functions. This review article cites many references and discusses paper-based analytical devices for liquids, conductivity of electrodes fabricated on paper, application to illuminating devices, displays, transistors, energy devices, radio-frequency identification devices as well as the paper substrate structure appropriate to electronics and printing technology.

Keywords: electrode, ink jet, microfluidics, paper electronics, paper sensor.

紙は、歴史的に大量に使用されてきた代表的な生物材料である。軽量、高生産性、低コスト、液体吸収性、リサイクル適性、易廃棄性のような特性を持つがゆえに、通常の印刷や筆記以上の用途を提供してくれる可能性を秘めている。ペーパーエレクトロニクスは、そのような新規用途の1つであり、血糖値を電気化学的に測るような医療用途向け微小流体紙基板分析デバイス(μ PADs)が例として挙げられる。紙の上に作製した線状又は面状電極の安定した導電性を確認する基礎研究に続いて、他の多くの紙デバイスが開発されてきた。照明、ディスプレイ、薄膜トランジスタ、電池やキャパシタのようなエネルギーデバイス、RFIDタグがその応用例である。最後に、材料の構造によって紙基板をいくつかのタイプに分類し、印刷方法の多様性についても論じた後、明るい将来展望について述べた。

1. 緒言

紙は人類が古来より使用してきたバイオマス材料

であり、現在においても大量に利用消費される材料の1つである。筆記・印刷のための材料として使用されてきた長い歴史があるが、近年の電子メディアの発達により、残念ながら情報伝達や記録メディアとしての優位性が失われつつある。しかし、紙は筆記・印刷用途だけではなく、その優れた機能を活用し、様々な用途に使われている。材料としての優れた機能や特徴として、軽量、大量生産による製品安定性、層構造の形成や折り曲げが容易な加工性、安価、リサイクル性、易廃棄性、液体吸収性、雰囲気

*1 Received January 8, 2014; accepted February 7, 2014.

*2 筑波大学生命環境系 Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8572, Japan

Corresponding author: T. Enomae (t@enomae.com)

の湿度変動を抑える吸放湿性, 白く見えたり柔らかな光を作ったりする光散乱性, 正倉院文書のような保存性, ティッシュペーパーのような柔軟性, スピーカーコーン紙のような高弾性などが挙げられる。このような多くの機能を組み合わせて新しい用途が開発されているのもまた材料としての紙利用の新たな潮流と言える。その潮流の中にある代表的な紙のアプリケーションが, 紙基板センサーデバイス (ペーパーセンサー) を含むペーパーエレクトロニクスである。

Fig.1 は, 種々のデバイスの中でのペーパーエレクトロニクスの位置づけを示す。(p)の紙全体の中で, 何らかの電気的・電子的機能を持つものが(a)ペーパーエレクトロニクスである。一方, 汎用的なエレクトロニクス製品の側から見れば, 紙は製造工程に印刷技術を持ち込んだ(b)プリントドエレクトロニクスに向けた基材であり (当然であるが), また材料の特性からほとんどが(c)フレキシブルエレクトロニクスになる。ペーパーエレクトロニクスにとって印刷方式を利用することはメリットが多く, 新聞印刷のように印刷によって高速に大面積エレクトロニクスを作製することができるほか, 印刷媒体として培われた適性が製造工程において大いにメリットとなる。トナーや顔料系のインクジェット用インクが, 表面の多孔構造のため紙に固定されやすいように, 平滑な無孔質材料に比べエレクトロニクスの微粒子材料を表面に固定しやすい。このような紙だからできる機能を存分に発揮できるようなエレクトロニクスを目指すべきである。紙が安価に大量生産できることを考慮すれば, セラミクスやガラス, プラスチックの基板を代替することの意義は大きい

が, 単なるコスト削減のためではなく, 紙だからこそ発揮できる機能を利用した真の“ペーパー”エレクトロニクスの開発がバイオマス産業から見た場合には重要であり, 紙の付加価値を高めることになる。

紙の機能をうまく利用したデバイスの1つが(h)ペーパーセンサーである。従来型のペーパーセンサーは pH 指示薬のような色素を含浸させただけの単純なものが多かったが, 定量性を高めるために電極などを紙の上に作製し, 電気化学的な判定が行えるようになれば立派なペーパーエレクトロニクスとなる。液体センサーの場合は, 液体輸送プロセスを紙が担うことになり, 他の材料では実現が難しい紙らしいエレクトロニクスと言える。このようなセンサーは(i)に分類される。

以上のような見方をすれば, ペーパーエレクトロニクスとは, “紙本来の機能を保持し, その機能を利用しながら, 紙に導電性を与えるか, 電極や電気配線を形成することによって電気的な動作もする紙” のことであると定義できよう。

2. 紙を使ったエレクトロニクス開発の流れ

2.1 紙を利用した液体センサー

紙を利用したデバイスとして, 近年注目を浴びているのが, ハーバード大学の Whitesides (研究者の科学的貢献度を示す h 指数の最も高い化学者としても知られている) のグループによる紙基板分析デバイス (paper-based analytical device, μ PADs) で, 紫外線照射によって固化する疎水性樹脂を使ってパターンニング (特定の形状や構造を形成すること) するフォトリソグラフィを用いて, ミリメートルオーダーの細い流路の枠を紙の中に作製する方法を提案した¹⁾。滴下した尿が流路を伝わって分岐し, 複数のセンシングゾーンに達するとそれぞれグルコース (グルコースオキシダーゼ (GOD) 酸化によるヨウ化カリウムの呈色反応) とタンパク質 (テトラプロモフェノールブルーの呈色反応) の含有量を同時に測定する試験紙である。単独の検査では珍しい検査法ではないが, 安価な紙の中に形成した分岐流路を使って1回の滴下で複数の試験を一度に行える点が優れた発想であった。慶応大学の Citterio のグループも同様の μ PADs を開発しており, ポリスチレンを含浸した疎水性のろ紙上にインクジェット印刷を使ってトルエンエッチングを行い, 約0.5 mm 幅の分岐流路をパターンニングした。同じく呈色反応を利用してグルコース, タンパク質の定量ができる他, pH も測定できる機能を付与したが, そればかりではなく, インクジェットという簡便な印刷装置

Fig.1. Venn diagram presenting regions of paper electronics.

だけで全工程の作製ができることを示した点がインパクトを与えた²⁾。その後、この研究はさら進展し、電気化学的な測定機能も備えた紙基板健康診断チップエレクトロニクスを試作した³⁾。量産が可能なグリーンマテリアル材料の使用を念頭に置き、作製方法を検討し5つの要素技術を組み合わせた。①高印刷適性をもつ高密度化診断用紙をまず調製した。不純物の含量が極めて少ないコットンリントーパルプをPFIミルで叩解し、湿潤紙力増強剤ポリアミンアミドエピクロロヒドリン (PAE) を添加し抄紙した。②導電性ポリマーインクを用いた電極を作製した。環境に優しい高導電性の水溶性ポリマーPEDOT:PSS (poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate)) のインクを、インクジェットプリンタを使って3本ずつ電極を印刷し分析ゾーンとした。③紫外線硬化樹脂のインクを用いた微小流路を作製した。モノマー Octadecyl acrylate, オリゴマー 1, 10-decanediol acrylate, 光重合開始剤 Irgacure 651を混合したインクを印刷後、365 nmの紫外線を600 mW/cm²の強度で30秒照射して硬化させた。④PEDOT:PSS電極上に接着性のあるポリマーを固着させ、その上にGODを固定した。⑤以上4つの技術を用いた一連の工程をインクジェット印刷し、Fig.2のような健康診断チップを試作した。健康診断チップの性能評価は、リン酸緩衝液にグルコースを溶解して調製した濃度0-0.4 mg/mLのグルコース水溶液を微小流路中央部に滴下し、電極電位を0.5 V (対PEDOT:PSS擬似参照極) まで走査し、電流値を測定するサイクリックボルタンメトリーによって行い、測定開始10秒後の値を測定値とした。Fig.3に示すように、得られた電流値をグルコース濃度に対しプロットすると、相関係数0.98の直線関係が得られ、グルコース

濃度センサーとして十分な性能を有することがわかった。将来的にこのチップは分岐流路を作製し、多項目検査ができるチップにすることで、血液検査や尿検査、水質検査への実用化が期待される。

これらの紙基板分析デバイスは、呈色反応を検知に利用した点では非常に古くからあるpH試験紙と同様の原理に基づくものではあったが、紙の中に微小流路を形成したところに新しさがある。このような技術の源流はいつ頃だろうか。ろ紙にパラフィンワックスで流路の枠を描き、展開された混合染料が流路の特定位置を通過する時間を光の透過率で測定するペーパークロマトグラフィの自動化デバイスの発明にさかのぼる⁴⁾。数十年を経た今、紙基板分析デバイスはさらに発展的に食品検査や環境検査などの種々の分野への応用が広がっている。

医療診断用分析デバイスの広範な利用を追求してきた過程で、高価なシリコン、ガラス、石英、軟質/硬質ポリマーに代わり、安価で簡単に製造できる紙基板の検査チップの開発が進められてきているわけ

Fig. 3. Glucose concentration vs electric current indicating rate of oxidation by glucosidase.

Fig. 2. Concept of paper-based sensor for measuring glucose concentration of blood based entirely on green technology and materials.

であるが、使用する材料はさらに広範囲となり、アルギン酸カルシウム、架橋ゼラチン、ハイドロゲルのような、生理学的に細胞培養に必要な環境を作り出すのに適した生物材料を紙と組み合わせて用いる研究も行われている。カルシウムイオン Ca^{2+} によってゲル化する性質をもつアルギン酸と、 Ca^{2+} を取り込んで錯体を形成している DM-nitrophen (DM-n) 及び蛍光ラベルした細胞の混合物を紙の中に作った微小流路の側路部に保持し、紫外線を照射すると DM-n から Ca^{2+} が放出されて、側路部のアルギン酸がゲル化する。微小流路の本体に残る混合物をアルギン酸溶液で押し流しても側路部のアルギン酸は不動化された状態のまま成長した細胞が残っていることが確認された。これにより分岐をもつ微小流路内で紫外線照射により区分したそれぞれの領域で複数種の細胞培養が可能であることが示された⁵⁾。これは細菌検査チップへの応用に道を開くものである。

また別の発展形態としてインジェクタ、マイクロポンプ⁶⁾、バルブ、貯蔵容器、混合器、電磁石、加熱器などの外部装置を連結したデバイスの開発も進められている。紙ではないが、フォトリソグラフィ技術を使ってポリジメチルシロキサン (PDMS、シリコーンゴムの原料) シートの内部に微小流路を作り、そこにハンダ (融点が低く柔らかい合金) を流しこむ。自由に変形させてその形状を維持できるシートとなるほか、流路をコイル状にしてその中に液体微小流路を作れば液体を加熱するヒーターとなる⁷⁾。紙基板分析デバイスと組み合わせて利用することもできる。また紙の中にこのような細線の金属を埋め込むことができれば、紙基板だけで埋め込みの電極やヒーターとして使うことができることも示唆している。

液体分析センサーだけではなく、気体センサーへの応用も検討されている。化学的に酸性化した CNT をろ紙にしみ込ませることで、アンモニアを吸着するセンサーになる⁸⁾。グラフェンをポリメチルメタクリレート (PMMA) 上に化学気相成長 (CVD) させて、紙基板に移してから銀ペーストの電極を形成し、200 ppm の二酸化窒素に対し、瞬時に応答するガスセンサーが試作された⁹⁾。

これらの分野の最新の技術に関しては総説¹⁰⁻¹²⁾に詳しく解説されている。紙基板分析デバイスが高度化すればするほど、より精密な測定結果が期待され、定量分析デバイスへと進展する。そのような方向性が開発途上にある紙基板デバイスにとって正しいと言えるのかどうかは議論が分かれようが、定量

分析の機能を備えるには電気的な機能を持つデバイスである必要がある。

2.2 ペーパーエレクトロニクスの発展

2.2.1 紙の上に作製した電極の導電性

ペーパーエレクトロニクス分野の草創期とも言える2001年にはその基本的なアイデアが提案されており、センサーデバイスの他、主な応用分野は包装 (物流を含めた中での商品管理システム) と表示デバイス (電子ペーパーのようなフレキシブルディスプレイ) である、と予測している¹³⁾。これらのデバイスは実際に紙基板によって作られつつある。その経緯を追うことにする。

紙の表面は一見平滑に見えても繊維間には直径数 μm の微小な空隙が多数存在し、空隙の総量は体積率で言うと50%にもなる (紙のみかけ密度が 0.75 g/cm^3 で、セルロースの真密度が 1.50 g/cm^3 とした場合)。このような隙間だらけ紙の上に精密な回路をパターンニングできるのかと考える前に、1本の導電性の配線、あるいは面状の電極であっても安定に作れるのか、という基礎的な確認が必要となる。面電極は部分的に欠損があっても全体として連続性があればよいので比較的容易である。カーボンナノチューブ (CNT) を界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS) とともに分散させた水溶液をワイヤーバー (太いシャフトに細いワイヤーを隙間なく巻きつけたバーで液を塗り広げると、ワイヤー間の隙間の分だけ紙面に残る) で紙の全面に塗布すると、10 μm の膜厚でシート抵抗の低い ($10 \Omega/\text{sq}$) 電極を作製できた¹⁴⁾。ここで、シート抵抗 R_s は次のように定義される。長方形の面状の電極の長さ方向の両端で測定した抵抗 R は電極が長いほど、また狭小であるほどそれぞれに比例して大きくなるため、長さ L と幅の狭さ ($1/W$) で正規化した (除した) 値を意味する。式で表せば $R_s = RW/L$ となる。単位は Ω であるが、抵抗 R と区別するために、 Ω/sq と書く。さらに銀ナノワイヤ (AgNW)^{15, 16)} 分散液を塗布した場合は、0.5 μm の膜厚でさらに低い $1 \Omega/\text{sq}$ のシート抵抗を実現した。導電性の高いシート作製を目指した研究であり、このような低い抵抗が得られた理由を紙の特性に見出した。紙中の空隙が作る毛細管の圧力により分散液が細部にまで吸収され、繊維壁と導電性ナノ材料の接触面積を大きくしているが、これが CNT と共存していた SDBS を再配列させて CNT 膜の導電性を高め、シート全体の繰り返し折り曲げによる抵抗の増大を防いだ、と論じている。

全面ではなく、特定の導電性のあるパターンを細

く描く場合は断線が生じる可能性が高くなる。インクジェット印刷により銀ナノ粒子 (AgNPs) のインクの配線を数種の紙の上に作製し、抵抗を調べた¹⁷⁾。Fig. 4 は、(a) 写真画質光沢インクジェット専用紙、(b) オフセット印刷用コート紙、(c) 試験用手すき紙 (非塗工) にそれぞれ直径12 nm の AgNPs インク (分散媒テトラデカン) を用いてインクジェットプリンタで線状の電極を印刷したときの電子顕微鏡写真である。(a) 写真画質光沢インクジェット専用紙は細く、インクドットが連続した形状まで観察できる。(b) オフセット印刷用紙ではインクが横に濡れ広がりやすい。また(c) 試験用手すき紙では低倍率では電極に連続性があるように見えるが高倍率で見れば連続性はまったくない。Fig. 5 は、(a)、(b)、(c) の紙及びマット調インクジェット専用紙に印刷したそれぞれの電極の長さ1 cm あたりの電気抵抗を示している。インクジェット紙 (写真画質光沢、マット調) は5回の重ね印刷により抵抗が小さくなったが、(b) オフセット印刷用紙では、紙面上を広がり続けるためか抵抗はほぼ一定で、(c) 試験用手すき紙では導電性が得られなかった。一方、導電性の高い電極が得られた(a) インクジェット紙は、衝撃により電極がはがれ易い欠点があった。電極の細さ及び高さは紙基板の表面エネルギーを変えることにより制御可能である。フッ素化ポリマーのメチルノナフルオロブチルエーテル溶液に浸漬する処理を行ったあと、Zisman プロットによって表面エネルギー ($\cos \theta = 1$ に外挿したときの表面張力 γ_L) を調べたところ、Fig. 6 に示すように、どの紙試料も40 mN/m 前後から20 mN/m 前後に低下した。特に(c) 試験用手すき紙は45.7 mN/m から13.3 mN/m へと大きく変化し、その結果として電極の幅を小さくすることができた。Fig. 7 に示すように、抵抗も25 Ω/cm (5回重ね印刷時) まで低下した。非塗工の一般的な紙を使っても、適切な

処理によってペーパーエレクトロニクスを実現することが可能であることを示した。

表面エネルギー制御は紙の欠点克服技術の一例であり、表面粗さや液体の吸収性を克服しながら、紙の特長を生かしたエレクトロニクスの開発は少しずつ進んでいる¹⁸⁾。しかし、応用例はまだそれほど多いとは言い難い。6 μm の膜厚のパリレン (ポリ-p-キシリレン) を真空蒸着により紙の上に形成することにより湿潤化学プロセスに必要な水性を付与し、ポリ-3-ヘキシルチオフェンの活性層を形成し高機能有機トランジスタを試作した。これにより低価格で易廃棄性の紙基板フレキシブルトランジスタ実現の可能性が示された¹⁹⁾。また別の研究では、コピー用紙上にスクリーン印刷を使って銀ナノ粒子を塗布して面電極を形成することにより表面が平滑化されたため、他の処理を一切施さことなく、パリレンと導電性有機材料である DNTT (dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene) を同様に印刷して形成することができた。リーク電流がほとんどないためメモリー特性も良好であることが示された²⁰⁾。

Fig. 5. Resistances of silver tracks on various types of paper.

Fig. 4. SEM images of silver tracks on various types of paper: (a) Photo-quality IJ paper, (b) Coated offset paper, and (c) Laboratory sheet.

Fig. 6. Zisman plots for γ_c from linear regressions: (a) before fluorinated polymer treatment and (b) after fluorinated polymer treatment.

Fig. 7. Resistances of silver tracks on paper samples treated with fluorinated polymer.

2.2.2 照明及びディスプレイへの応用

交流電場で発光する分散型無機エレクトロルミネッセンス蛍光体 (PEL) を種々の紙の上に形成し、易廃棄性のフレキシブルディスプレイとなるフィルム状の新聞が実現できることが示された²¹⁾。同様に PEL を抄きこんだ紙を調製し、銀ナノ粒子で格子状に電極をインクジェット印刷したポリエチレンナフタレート (PEN) フィルムに挟んで交流電場をかけることにより、手触りや外見は紙と同様の紙製両面発光シートも試作された²²⁾。また、数種の紙の上に CVD により導電性有機物と酸化剤をパターンニングして太陽電池アレイを作り、50 V 以上の出力を可能とし、室内照明で使える電子ディスプレイが作られた²³⁾。紙基板の電子ペーパーとして実用性が高いのはエレクトロウェットティング (EW) 方式 (μm オーダーの寸法の単位で基板表面の親疎水性を電氣的スイッチにより変化させ、着色した水滴を移動させる方式) であり²⁴⁾、表面塗工、粗さ、厚さ、吸水性の異なる紙基板を用いて検討した結果、水の接触角が最も重要なパラメータであることがわかり、オイルに浸漬した紙基板上で $90\text{--}95^\circ$ の接触角を示し、親疎水性のスイッチングが 20 ms 以下であったことから

低コストの紙基板 EW デバイスを作ることができた²⁵⁾。

2.2.3 トランジスタへの応用

トランジスタは、接合した半導体にわずかなゲート電流を流すことで大きな電流を取り出せる増幅機能やオン/オフのスイッチング機能をもった素子である。電界効果トランジスタ (FET) はゲート電流がさらに小さくても同じように動作する素子であり、その中でも平面的な構造をもつ薄膜トランジスタ (TFT) は印刷法で作製しやすく、紙を基板とすることも可能である。実際のパターン作製においては、印刷法の種類、紙基板の特性と加工を考慮する必要がある。オフセット印刷やグラビア印刷を利用して FET のソース・ドレイン電極を作製したところ、同一の塗布量では PET フィルムに塗布した場合より抵抗が大きくなったが、紙の方が表面が粗く、液体の吸収性が高いことに由来する²⁶⁾。

有機半導体と有機誘電体の混合溶液を親疎水性のパターンニングを施した紙の上にスピコートしたところ、紙表面が粗い場合でも界面が極めて平滑な半導体/誘電体層が形成され、電界効果の高いトランジスタを作製できた²⁷⁾。

フレキシ印刷やスクリーン印刷を利用して、PEDOT:PSS で電極を作製し、圧電現象を示すポリマーである P(VDF-TrFE) (poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)) で紙を振動させる働きを持つピエゾ素子と同じく紙の上に作製してスピーカーを作った²⁸⁾。安価で容易に作製できるペーパーエレクトロニクスである。

2.2.4 エネルギーデバイスへの応用

エネルギーデバイスとしてのペーパーエレクトロニクスも開発が進んでいる²⁹⁾。これは大面積化が容易であるという紙の特長を利用したもので、太陽光

パネルの場合なら太陽光のエネルギーを広く集めることができ、キャパシタ型の蓄電デバイスとしても活用しやすいためである。前述¹⁴⁾のCNTやAgNWの塗布による導電性シートの作製は、大面積の太陽電池作製を目的としていた。また、多孔質である紙は、電池の3要素(電極、スペーサー、電解質)のうちのスペーサーとして利用しやすい。表面が適度に粗いことが幸いして繊維表面と電極の界面を大きくとれることから、電解質の酸化還元反応が効率よく進行する。したがって、薄くてフレキシブルな電池を作ることができ、比表面積の大きい紙とCNTを使った電池の例が示された³⁰⁾。実際にたくさんの種類の紙基板電池が他にも試作されている。高光沢インクジェット紙の上にPEDOT:PSSの電極を2カ所インクジェット印刷し、電解質を含浸させた電池が作られた³¹⁾。亜鉛/炭素/ポリマーのコンポジットアノードを紙の片面に、もう一方の面にPEDOT:PSSのカソードをインクジェット印刷し、塩化リチウム溶液を紙に含浸させて両極に挟んで亜鉛/炭素-PEDOT/空気の電池も作製された³²⁾。アノードの酸化物質の溶解に限界がありイオン易動度が低下してくるため性能は低いものの、フレキシブルなシート電池ができたことになる。同様に紙を透過性のある膜として利用し、片面に銅の薄膜カソード、もう一方の面にアルミニウムの薄膜アノードを設け、水を電解質として紙に浸透させた。このシートを直列に積層して3Vの起電力を実現した³³⁾。市販紙の両面にCNTをインクジェット印刷又はワイヤー塗布により電極とし、紙に有機電解質を含浸して単一シートキャパシタ(電池)を作製した³⁴⁾。このような電池のセパレータとしての紙の利用は、まさしく大面積エレクトロニクスであり、印刷技術と紙の多孔性を生かしたものと言える。シオグサ(*Cladophora* sp., algae)セルロースと導電性ポリマーであるポリピロール(polypyrrole)のコンポジットを電極材料とし、電解質を含浸した紙を挟んで電池特性を評価したところ、100回の充電が可能であった³⁵⁾。

2.2.5 RFID への応用

極超短波(UHF)を利用したRFID(ICを埋め込んだタグを取り付け電波による識別を行うシステム)のタグモジュールを紙にインクジェット印刷したり^{36, 37)}、それをウェアラブルなワイヤレスセンサーネットワーク構築に生かそうとしたりする試みも行われている³⁸⁾。特にアンテナは小型化が可能であり、紙の上に直接AgNPsインクをインクジェット印刷して $30 \times 34 \text{ mm}^2$ のサイズに収めたとする成

果³⁹⁾や高周波帯において周波数可変特性のアンテナを機能化CNTで紙に描画した⁴⁰⁾とする研究もある。

3. エレクトロニクス化させる紙の構造と印刷技術

製品の構造という観点から分類すれば、導電紙のような均質化シート、絶縁層を挟んだコンデンサのような積層シート、ICチップを埋め込んである乗車券のような埋め込み型シート、自由に回路をデザインして必要な部分だけを印刷するパターンニング型シートなどに分けられる。

製造法の観点では、均質化シートは繊維素材そのものの開発やウェットエンド工程で導電性や絶縁性機能が付加または強化することが可能である。均質化シートの先端的素材として、セルロース繊維をナノオーダーまで細分化したセルロースナノファイバーをエレクトロニクス基板として用いる研究も盛んである。ナノファイバーシートは、高い透明性と低い熱膨張率^{41, 42)}、ガスバリア性と容易な疎水加工性⁴³⁾、高い折り曲げ加工性があり、オプトエレクトロニクス分野への応用やロール・ツー・ロール(roll-to-roll)の印刷や塗布加工に対する適性⁴⁴⁾が期待できる。積層型シートと埋め込み型シートは、抄き合わせのように抄紙工程において製造される。従来技術である内添や塗工を活用したシートとしては、炭酸カルシウムやカオリン粒子の間をセルロースナノファイバーで埋めるような塗工や高填料配合紙が検討されている⁴⁵⁾ものの、高品位印刷向けの塗工紙をベースにしてエレクトロニクス用途に応えることのできる紙を新たに開発すべきであり、まだ十分な検討は未着手のままである。パターンニング型シートは、導電性インクを使って直接ペンで描くことができる⁴⁶⁾ほか、後加工として主に印刷工程で作製されることになる⁴⁷⁾。印刷方式は一定ではなく、導電性材料の配線では、断面形状が正方形や円形に近いほど抵抗が小さくなるため、高粘度のインキを盛り上げた状態で転移させるスクリーン印刷が従来からよく用いられる^{48, 49)}。プリントドエレクトロニクスに使われるスクリーン印刷技術は細線化に課題があったが、シリコーンゴムに一度印刷してから基材に転写するスクリーンオフセット印刷が提案されている⁵⁰⁾。その他、グラビア方式やスピンコートは既に紹介したとおりであり、最終的には量産が可能なオフセット印刷などが主流となることが予測されるが、網点印刷を極めた商業印刷の代表格である印刷方式からインキに連続性のあるパターンを転写させる必要があるので今後の展開が注目される。そ

の中で, wet on wet の印刷が可能なグラビア・オフセット印刷を導入したり⁵¹⁾, 反転オフセット印刷⁵²⁾という新しい方法が考え出されたりしている。またインキの無駄がなく, 一つ一つの最終製品が少しずつ異なったパターンを作製できるインクジェットなどのオンデマンド方式は, 印刷方式そのものが高速大量印刷向けに改良が加えられ続けているのでこれからも注目されていくであろう。

4. ペーパーエレクトロニクスの将来予測

技術的な進歩は今後加速していくと思われるが, うまく市場展開できるかどうかや紙を使うことによって本当にエレクトロニクス製造のコスト削減に繋がるのかということが今後の発展を左右する。導電性インキは金属ナノ粒子, カーボンナノチューブなどのカーボン材料, 導電性ポリマーが主流であるが, リグニンから導電性ポリマーが作れるようになれば, オールウッドベースエレクトロニクスが生まれる可能性もある。

実際の商品展開は, 超大面積化が可能である点からは, インタラクティブな電子ポスター, さらにスピーカーやマイクロフォンのような紙特有の高弾性機能を利用した音声対応エレクトロニクスも実現できるかもしれない。また動画が見られる書籍や新聞, 人工皮膚, 液体吸収機能を利用した様々な液体診断ツールは, 前述の通り医療診断検査チップとして実現しつつある。紙の用途は, 本来極めて多種多様でありその機能にエレクトロニクス機能を付加するだけで非常に有用なツールになっていくわけであるから, アイデア次第で次々に新しいデバイスが出現していくことが予想され, またそれを期待したい。

文 献

- 1) Martinez, A. W., Phillips, S. T., Butte, M. J., Whitesides, G. M.: Patterned paper as a platform for inexpensive, low-volume, portable bioassays. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1318-1320 (2007).
- 2) Abe, K., Suzuki, K., Citterio, D.: Inkjet-printed microfluidic multianalyte chemical sensing paper. *Anal. Chem.* **80**(18), 6928-6934 (2008).
- 3) Maejima, K., Enomae, T., Isogai, A., Suzuki, K., Citterio, D.: All-inkjet-printed "lab-on-paper" with electrodes and microchannels. Proceedings of NIP28: International conference on digital printing technologies and digital fabrication, Quebec, Canada, 2012, pp. 554-556.
- 4) Müller, R. H., Clegg, D. L.: Automatic paper chromatography. *Anal. Chem.* **21**(9), 1123-1125 (1949).
- 5) Chueh, B. H., Zheng, Y., Torisawa, Y. S., Hsiao, A. Y., Ge, C., Hsiong, S., Huebsch, N., Franceschi, R., Mooney, D. J., Takayama, S.: Patterning alginate hydrogels using light-directed release of caged calcium in a microfluidic device. *Biomed. Microdevices* **12**(1), 145-151 (2010).
- 6) Chee, P. S., Arsat, R., Adam, T., Hashim, U., Rahim, R. A., Leow, P. L.: Modular architecture of a non-contact pinch actuation micro-pump. *Sensors* **12**, 12572-12587 (2012).
- 7) Siegel, A. C., Bruzewicz, D. A., Weibel, D. B., Whitesides, G. M.: Microsolidics: fabrication of three-dimensional metallic microstructures in poly (dimethylsiloxane). *Adv. Mater.* **19**, 727-733 (2007).
- 8) Wang, J., Zhang, X., Huang, X., Wang, S., Qian, Q., Du, W., Wang, Y.: Forced assembly of water-dispersible carbon nanotubes trapped in paper for cheap gas sensors. *Small* **9**, 3759-3764 (2013).
- 9) Yang, G., Lee, C., Kim, J., Renb, F., Pearton, S. J.: Flexible graphene-based chemical sensors on paper substrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 1798-1801 (2013).
- 10) Liana, D. D., Raguse, B., Gooding, J. J., Chow, E.: Recent advances in paper-based sensors. *Sensors* **12**, 11505-11526 (2012).
- 11) Ballerini, D. R., Li, X., Shen, W.: Patterned paper and alternative materials as substrates for low-cost microfluidic diagnostics. *Microfluid Nanofluid* **13**, 769-787 (2012).
- 12) Lisowski, P., Zarzycki, P. K.: Microfluidic paper-based analytical devices (μ PADs) and micro total analysis systems (μ TAS): development, applications and future trends. *Chromatographia* **76**, 1201-1214 (2013).
- 13) Berggren, M., Kugler, T., Remonen, T., Nilsson, D., Chen, M., Norberg, P.: Paper electronics and electronic paper. Proceedings of first international IEEE conference on polymers and adhesives in microelectronics and

- photonics, Potsdam, Germany, 2001, pp. 300-303.
- 14) Hu, L., Choi, J. W., Yang, Y., Jeong, S., Mantia, F. L., Cui, L. F., Cuia, Y.: Highly conductive paper for energy-storage devices. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106**(51), 21490-21494 (2009).
 - 15) Sun, Y. G., Yin, Y. D., Mayers, B. T., Herricks, T., Xia, Y. N.: Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly (vinyl pyrrolidone). *Chem. Mater.* **14**(11), 4736-4745 (2002).
 - 16) Tokuno, T., Nogi, M., Karakawa, M., Jiu, J., Nge, T. T., Aso, Y., Suganuma, K.: Fabrication of silver nanowire transparent electrodes at room temperature. *Nano Research* **4**(12), 1215-1222 (2011).
 - 17) Dogome, K., Enomae, T., Isogai, A.: Method for controlling surface energies of paper substrates to create paper-based printed electronics. *Chem. Eng. Proc. Proc. Intensif.* **68**, 21-25 (2013).
 - 18) Tobjörk, D., Österbacka, R.: Paper-based electronics. *Adv. Mater.* **23**, 1935-1961 (2011).
 - 19) Kim, Y. H., Moon, D. G., Han, J. I.: Organic TFT array on a paper substrate. *Electron Device Letters* **25**(10), 702-704 (2004).
 - 20) Peng, B., Chan, P. K. L.: Flexible organic transistors on standard printing paper and memory properties induced by floated gate electrode. *Organic Electronics* **15**(1), 203-210 (2014).
 - 21) Kim, J. Y., Park, S. H., Jeong, T., Bae, M. J.: Paper as a substrate for inorganic powder electroluminescence devices. *IEEE Trans. Electr. Dev.* **57**(6), 1470-1474 (2010).
 - 22) Hoshino, Y., Dogome, K., Enomae, T., Satoh, T.: Fully printable powder electroluminescent device. Proceedings of International Conference on Imaging and Printing Technologies, Bangkok, Thailand, 2011, pp. 124-127.
 - 23) Barr, M. C., Rowehl, J. A., Lunt, R. R., Xu, J., Wang, A., Boyce, C. M., Im, S. G., Bulović, V., Gleason, K. K.: Direct monolithic integration of organic photovoltaic circuits on unmodified paper. *Adv. Mater.* **23**, 3500-3505 (2011).
 - 24) Hayes, R. A., Feenstra, B. J.: Video-speed electronic paper based on electrowetting. *Nature* **425**(6956), 383-5 (2003).
 - 25) Kim, D. Y., Steckl, A. J.: Electrowetting on paper for electronic paper display. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**(11), 3318 (2010).
 - 26) Kempa, H., Trnovec, B., Stanel, M., Huebler, A.: Printed electronics on paper. Proceedings of the fifth Organic Electronics Conference and Exhibition (OEC-07), Frankfurt, Germany, 2007, pp. 1-3.
 - 27) Li, Y., Liu, C., Xu, Y., Minari, T., Darmawan, P., Tsukagoshi, K.: Solution-processed organic crystals for field-effect transistor arrays with smooth semiconductor/dielectric interface on paper substrates. *Organic Electronics* **13**(5), 815-819 (2012).
 - 28) Hübler, A. C., Bellmann, M., Schmidt, G. C., Zimmermann, S., Gerlach, A., Haentjes, C.: Fully mass printed loudspeakers on paper. *Organic Electronics* **13**(11), 2290-2295 (2012).
 - 29) Nyholm, L., Nystrom, G., Mihranyan, A., Stromme, M.: Toward flexible polymer and paper-based energy storage devices. *Adv. Mater.* **23**, 3751-3769 (2011).
 - 30) Pushparaj, V. L., Shaijumon, M. M., Kumar, A., Murugesan, S., Ci, L., Vajtai, R., Linhardt, R. J., Nalamasu, O., Ajayan, P. M.: Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper. *PNAS* **104**(34), 13574-13577 (2007).
 - 31) Mannerbroa, R., Ranlof, M., Robinsonb, M., Forchheimer, R.: Inkjet printed electrochemical organic electronics. *Synthetic Metals* **158**, 556-560 (2008).
 - 32) Hilder, M., Winther-Jensen, B., Clark, N. B.: Paper-based, printed zinc-air battery. *J. Pow. Sour.* **194**(2), 1135-1141 (2009).
 - 33) Ferreira, I., Bras, B., Martins, J. I., Correia, N., Barquinha, P., Fortunato, E., Martins, R.: Solid-state paper batteries for controlling paper transistors. *Electrochimica Acta* **59**, 1099-1105 (2011).
 - 34) Hu, L., Wu, H., Cui, Y.: Printed energy storage devices by integration of electrodes and separators into single sheets of paper. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 183502 (2010).

- 35) Nyström, G., Razaq, A., Stromme, M., Nyholm, L., Mihranyan, A.: Ultrafast all-polymer paper-based batteries. *Nano Lett.* **9**(10), 3635-3639 (2009).
- 36) Tentzeris, M. M., Yang, L., Rida, A., Traille, A., Vyas, R., Wu, T.: RFID's on Paper using inkjet-printing technology: Is it the first step for uhf ubiquitous "cognitive intelligence" and "global tracking"? 1st Annual RFID Eurasia, Istanbul, Turkey, 2007, pp. 1-4.
- 37) Yang, L., Rida, A., Vyas, R., Tentzeris, M. M.: RFID tag and RF structures on a paper substrate using inkjet-printing technology. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **55**(12), 2894-2901 (2007).
- 38) Ferrer-Vidal, A., Rida, A., Basat, S., Yang, L., Tentzeris, M. M.: Integration of sensors and RFID's on ultra-low-cost paper-based substrates for wireless sensor networks applications. 2nd IEEE Workshop on Wireless Mesh Networks (WiMesh 2006), Reston, USA, 2006, pp. 126-128.
- 39) Abutarboush, H. F., Shamim, A.: Conformal and green electronics: a wideband inkjet printed antenna on paper substrate. 7th European Conference on Antennas and Propagation (EuCAP), Gothenburg, Sweden, 2013, pp. 3099-3102.
- 40) Dragoman, M., Flahaut, E., Dragoman, D., Ahmad, M. A., Plana, R.: Writing simple RF electronic devices on paper with carbon nanotube ink. *Nanotechnology* **20**(37), 375203 (2009).
- 41) Nogi, M., Yano, H.: Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in the electronics device industry. *Adv. Mater.* **20**, 1849-1852 (2008).
- 42) Nogi, M., Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., Yano, H.: Optically transparent nanofiber paper. *Adv. Mater.* **21**, 1595-1598 (2009).
- 43) Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., Isogai, A.: Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules* **10**, 162-165 (2009).
- 44) Nogi, M., Yano, H.: Optically transparent nanofiber sheets by deposition of transparent materials: a concept for a roll-to-roll processing. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 233117 (2009).
- 45) Penttilä, A., Sievänen, J., Torvinen, K., Ojanperä, K., Ketoja, J. A.: Filler-nanocellulose substrate for printed electronics: experiments and model approach to structure and conductivity. *Cellulose* **20**, 1413-1424 (2013).
- 46) Russo, A., Ahn, B. Y., Adams, J. J., Duoss, E. B., Bernhard, J. T., Lewis, J. A.: Pen-on-paper flexible electronics. *Adv. Mater.* **23**, 3426-3430 (2011).
- 47) 牛島洋史: プリンテッドエレクトロニクス実現を目指したプロセス技術開発. 日本印刷学会誌 **50**(6), 458-462 (2013).
- 48) 佐野 康: プリンテッドエレクトロニクス製品化を牽引する『第3世代』スクリーン印刷. 日本印刷学会誌 **50**(6), 463-470 (2013).
- 49) 中山真志: Si 結晶太陽電池における高精細スクリーン印刷の最新動向. 日本印刷学会誌 **50**(6), 471-478 (2013).
- 50) 野村健一: スクリーンオフセット印刷を用いた高品質細線形成. 日本印刷学会誌 **50**(6), 479-483 (2013).
- 51) 小林大介: プリンテッド・エレクトロニクスにおけるグラビア・オフ・セット印刷技術活用の薦め. 日本印刷学会誌 **50**(6), 492-495 (2013).
- 52) 高武正義: 反転オフセット印刷のプリンテッドエレクトロニクス (印刷TFT) への適用. 日本印刷学会誌 **50**(6), 484-491 (2013).