セルロースナノファイバーを用いた土に還る IoT センサデバイス

春日 貴章^a, 能木 雅也^a

^a 大阪大学 産業科学研究所 (〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1)

Degradable Nanopaper-based Sensor Device for Green Sensor Networks

Takaaki KASUGA^a and Masaya NOGI^a

^aThe Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University (Mihogaoka 8-1, Ibaraki-shi, Osaka 567-0047)

Keywords : Cellulose Nanofiber, Paper Device, IoT Sensor

近年、インターネットやデジタル情報技術の進歩に伴い、農業、医療、都市管理、製造業など様々な分野において、きめ細やかに緻密な情報収集が求められるようになっている。なかでも、湿度や温度、気圧などの大気情報は、無線情報通信機能を備えたセンサデバイスネットワークを活用した IoT, IoE 技術において、効率的なエネルギーマネジメントや保守、危機管理を行う上で重要な役割を担いつつある¹⁾。これらの取り組みの最も重要なポイントは、今まで情報収集が行われてこなかった装置、場所にセンサデバイスを取り付け、リアルタイムに情報収集を行うことができるという点にある。従来よりも高密度かつリアルタイムな情報収集網は、装置や施設、社会システムの維持、管理方法にパラダイムシフトを引き起こすと期待されている。

しかし、高密度な情報収集を可能にする IoT 社会の発展には、一つのボトルネックが存在する。それは、増え続けるセンサデバイスの管理・処分コストの問題である。使用するセンサデバイスの数が増えるほど、使用済みのセンサデバイスの管理・処分コストは増大し、回収できなかったセンサデバイス、「IoT-Waste」による環境汚染が問題となる²⁾。このボトルネックを解消し、センサデバイスの大量設置を実現するためには、使用後に残留物や有害物質が発生せず最終的にほぼ完全に分解する、回収不要な分解性センサデバイスが求められる。

分解性の電子デバイス用の基板材料として、ナノペーパーが注目を集めている。ナノペーパーは幅 3-15 nm のセルロースナノファイバー/水懸濁液を乾かして作製される³⁾。ナノペーパーはセルロースナノファイバー同士が緻密にパッキングしているため、非常に平滑な表面を有し、ガラス並みの低線熱膨張、紙本来の軽量、折り畳み性、高い比誘電率を有している。これらの特徴のおかげで、ナノペーパーを基板材料とした太陽電池、トランジスタ、メモリなど多種多様な素子の試作が成功している^{4), 5)}。ナノペーパーは紙本来の分解性を備えており、カーボンニュートラルの観点からも環境負荷を抑えることが可能である⁵⁾。つまり、ナノペーパーは、環境に配慮した分解性センサデバイスの実現に向けた電子材料

の第一候補である。

分解性電子デバイスの実現に向けた研究は数多くなされている。しかし、分解性とセンサデバイスとして必要な機能の両立は容易ではない。分解性センサデバイスには、三つの機能が求められる。一つ目が情報通信のための無線発信機能であり、二つ目が情報収集のためのセンサ機能である。最後が分解性であり、前述の機能を満たしたうえで、デバイスの大部分が分解する必要がある。分解性の電子デバイスに関する先行研究としてポリビニルアルコールや生分解性ポリマーで構成された基板、センサ、誘電層などが報告されている⁶⁾。これらの研究では、情報収集(センシング)及び分解性に関しては議論されているものの、情報発信に関しては非分解性の外部機器に頼っている。

センサは温度や湿度、歪みといった変化を抵抗や静電容量の変化として出力する。センサ情報を外部に発信するためには、微弱な抵抗や静電容量の変化を、外部に発信可能な信号に変換する必要がある。そのためには抵抗、コイル、コンデンサの三大受動素子を始めた複数の素子で構成される情報処理回路が必要である。つまり分解性センサデバイスに必要な情報発信、情報収集、分解性の3機能を両立するためには、デバイスを構成する複数の素子の性能・物性・分解性や、それらを接続、実装する技術にも分解性が求められる。この課題を達成するためには、これら要求を満たす分解性材料を選択する必要がある。そこで本稿では、ナノペーパーを基板、誘電層、センサとして用い、情報収集、情報発信、分解性の3機能を兼ね備えた環境モニタリング用の分解性センサデバイスに関する最新研究成果を紹介する⁷⁾。

セルロースナノファイバーを用いた分解性センサデバイスの外観を図1 a に示した。この分解性センサデバイスは、情報収集・情報発信・分解性という3つの機能を備えている。その構成は、分解性の基板材料であるナノペーパーに、抵抗・コイル・コンデンサという3つの受動素子を実装したものとなっている(図1 b)。本センサデバイスにおいて最も重要な素子が、コンデンサである。コンデンサは、情報発信におい

ては無線発信回路の必須素子として、情報収集においては湿度センサとしての役割を果たしている。これらデバイス素子を実装する技術として、導電性のインクやスラリーを印刷・塗布するプリンテッドエレクトロニクス技術が、低環境負荷プロセスとして注目を集めている。セルロースナノファイバーからなるフィルム：セルロースナノペーパーは、生分解性デバイス材料の中でも、プリンテッドエレクトロニクス技術との親和性が高い。セルロースナノペーパーは、その表面が平滑であり、導電性インクの焼成に必要な加熱プロセス(150℃)に耐える。したがって、ライン&スペース 150 μm という微細な高導電性配線を描画することで(図 1 c)、高性能な抵抗、コイルが実装できる。情報発信、情報収集において重要な機能を果たすコンデンサは、二枚の電極が絶縁層を挟んだ構造である。本研究では、セルロースナノペーパーを誘電材料として用いたコンデンサを作製することで、環境負荷・分解性と、無線発信に十分な性能を両立している。作製したデバイスは、木材由来のナノペーパー基板、基板上に作製した抵抗、コイルと、ナノペーパーを誘電層としたコンデンサ、増幅用 Si チップトランジスタから成る。つまり、この低環境負荷デバイスは、植物、最小限の金属、鉱物を原料としている。

無線発信には、コンデンサが必須である。無線発信に十分な静電容量を持ったコンデンサを作製するためには、誘電体

の比誘電率(ϵ_r)、誘電体厚さ(d)、電極面積(A)の3点が重要となる(式 1)。コンデンサは、誘電体で構成される誘電層を二枚の電極で挟むことで構成される。コンデンサの性能は式 1 で表される。

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \dots\dots\dots (式1)$$

ここで、 C [F] は静電容量、 ϵ_0 [F/m] は真空の誘電率、 ϵ_r は誘電材料の比誘電率、 d [m] は誘電体厚さ、 A [m²] は電極面積を表す。つまり、静電容量の大きなコンデンサを実現するためには、高い比誘電率を持ち、薄膜化が容易であり、積層が可能な誘電材料が求められる。

分解性の基板材料として知られるナノペーパーをコンデンサ誘電層として評価するにあたって、コンデンサ誘電層として利用されている他のポリマー材料との性能比較を行った。ナノペーパー、ポリイミド、PET を厚さ 25 μm の誘電層とするコンデンサの静電容量を比較すると、ナノペーパーを誘電層としたコンデンサは、ポリイミド、PET を誘電層とするコンデンサと比べて約 3.5 倍の静電容量を示した(図 2 a)。ポリイミドや PET などのエンジニアプラスチックやポリ乳酸などの生分解性プラスチックなど、多くのポリマー材料は比誘電率 3 程度である⁸⁾。一方、セルロースナノファイバーは比誘電率 5-6 と大きな値を示す。ナノペーパーを誘電層として用いたコンデンサの高静電容量は、ナノペーパーの高比誘電率に起因する。ナノペーパーと同じようにセルロース繊維からなる材料として紙(パルプ紙)が知られており、パルプ紙はワックスなどポリマー材料を含浸させてコンデンサ誘電層として古くから用いられてきた。これは、太さ数 μm ~ 数十 μm のセルロース繊維からなるパルプ紙をコアとし、ポリマー材料で繊維間の隙間を埋めた材料である。分解性コンデンサを開発するためには、それらポリマー材料を含浸させていない紙をコンデンサ誘電層として用いる必要がある。しかし、そのような紙を誘電層として用いると、紙の表面に多数存在する孔によって(図 2 b)、電極間が導通してしまい、コンデンサ誘電層として利用することができなかった。一方ナノペーパーは幅 3-15 nm のセルロースナノファイバーで形成されるため電極作製に適した平滑な表面を得ることが可能である(図 2 c)。

図 1 a) ナノペーパーを基板、誘電層、センサとして用いた分解性センサデバイス外観、b) 構成図及び c) ナノペーパー上にインクジェット印刷を用いて L/S 150 μm / 150 μm で描画した抵抗素子(Ag)の拡大図

図 2 a) 厚さ 25 μm のナノペーパー、ポリイミド、PET、パルプ紙を誘電層として用いたコンデンサの静電容量の比較(1 kHz, 1 V)及び b) パルプ紙、c) ナノペーパー上に銀ナノインクを印刷することにより作製した電極の FE-SEM 画像

無線発信に十分な性能を持ったナノペーパーコンデンサの作製に成功したことで、三大受動素子(抵抗、コンデンサ、コイル)をナノペーパー基板上に印刷実装し、無線発信回路を作製することが可能となった。作製した無線発信回路に電源を供給し、無線信号をスペクトラムアナライザで確認した。その結果、MHz帯での無線発信を確認することができた(図3 a)。通常電子デバイスは、銀、銅、はんだ、FR-4(ガラエポ)、ポリイミド、エポキシ、PETといった異なる材料で構成された素子、配線、基板を統合し、作製する。その際、配線の焼結やはんだ付け、はんだ付けのための予備加熱といった熱処理が多用されるため、デバイスを構成する素子それぞれの耐熱性や線熱膨張係数の違いを把握、制御することが重要である。特に配線作製やはんだ付けのプロセスでは100℃以上の熱処理が求められることも多く、耐熱温度が80℃程度のポリ乳酸やPVAといった生分解性樹脂を基板や誘電層に用いる際には、転写等の特別な工夫が必要となる⁶⁾。本無線発信回路の作製においては、基板、誘電層共に高耐熱なナノペーパーを使用しており、150℃の熱処理を行っても影響は見られなかった。また、基板、誘電層に同一材料を用いているため、線熱膨張係数の違いによる剥離等のトラブルも発生しなかった。

環境モニタリング用途での使用に向け、作製した無線発信回路の環境性能を評価した。作製した無線発信回路を屋外に設置し、経時的な発振信号の変化を観測した。観測結果を図3 b(◇)に示す。時間の経過とともに、周期が変化した。周期の変化が屋外環境のどのパラメータの影響を受けているか確かめるために気象情報と照らし合わせてみたところ、相対湿度の変化(図3 b(●))に追従していることが確認できた。つまり、作製した無線発信回路は、湿度センシング機能と湿度情報の無線発信機能を備えたセンサデバイスとして既に機能していることが確認できた。

次に、湿度センシングメカニズムの検討を説明する。作製

した発振回路の回路図を図3 cに示す。作製したLC発振回路の発振周期 $1/f$ [s]は、コイル、配線の直列抵抗を無視すれば、式2で表される。

$$1/f = 2\pi\sqrt{L \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}} \dots\dots\dots (式2)$$

今回の測定環境では湿度が変化しているため、コイルの誘導係数 L は変わらず、コンデンサの静電容量 C が変化したと考えられる。そこでナノペーパー、ポリイミド、PETを誘電層としたコンデンサを25℃ 20–80%RH 雰囲気下に置き、静電容量を測定した(図3 d)。すると、ナノペーパーを誘電層としたコンデンサの静電容量は湿度の上昇と共に大きく上昇したが、ポリイミドやPETを誘電層としたコンデンサの誘電率は一定であった。温度25℃一定の環境で雰囲気湿度が25%RHから80%RHに増加すると、ナノペーパーの含有水分量は2.5 wt%から14.3 wt%に増加するため、ナノペーパーに含まれる水分量の変化によって、静電容量が変化したと考えられる。ナノペーパーコンデンサの静電容量は、湿度に応じて3.5倍程度まで上昇している。この大きな静電容量の変化のおかげで、今回作成した基本的な発振回路でも湿度の変化を出力可能であったと考えられる。この結果は、ナノペーパーを誘電層として用いたコンデンサは、湿度センサとしても応用可能であり、ナノペーパーコンデンサを用いた無線発信回路は、湿度センサデバイスとして利用可能であることを示している。

情報収集、情報発信機能を備えたセンサデバイスは現在も広く、大量に用いられている。技術的に最も高いハードルは、情報収集、発信機能と分解性の両立である。作製したナノペーパーセンサデバイスの分解性を確認するために、十分に湿潤した土中へ埋設し、土中での分解性評価を行った(図4 a)。その結果、ナノペーパーセンサデバイスは約40日で総体積の95%以上が分解することが確認できた。土中に埋設した

図3 a) スペクトラムアナライザによるナノペーパー無線発信回路の無線発信の確認及びb) 環境中の発振ピークの変化(◇)と相対湿度の関係(●)、c) 作製したナノペーパー無線発信回路の回路図及びd) 湿度によるナノペーパーコンデンサの静電容量への影響

図4 a) ナノペーパー、ポリイミド、PET フィルムで作製したセンサデバイスの土中分解性評価写真及び、分解性センサデバイスの応用展開イメージ写真、b) 電柱、道路標識などへ取り付け、気象情報を収集することによる超高密度な気象観測網の形成、c) スマート農業への適用による食糧生産の増加、農作物など輸送物の保存状態のリアルタイムモニタリングによる食品ロスの削減、d) 樹木一本一本の生育状況を確認することによる林業の効率化、環境予測

ナノペーパーセンサデバイスは、10 日目に基板部分の生分解が目視で確認できた。その後、基板部分を中心に分解が進行し、20 日目には全体の体積の約 50% が分解した。配線部周辺は分解には遅れがみられた。その理由は、配線材料として使用している銀の抗菌作用によるものと考えられる。しかし、30 日目に確認したところ、元々配線が存在していた部分にも分解が進行していた。これは、水分によるナノペーパー基板の膨潤等の影響により、銀配線が徐々に剥がれ落ち、その部分から分解が進行したためと考えられる。40 日目には総体積の 95% 以上が分解され、失われた。基板は生分解され、基板以外の配線材料は、基板の崩壊に伴いバラバラになり、土の粒子と見分けがつかないレベルにまで分解された。以上の結果より、作製したセンサデバイスは、情報収集・情報発信・分解性の 3 機能を兼ね備えていることが確認できた。

回収不要なセンサデバイスの実現は、多様な未来を実現可能にする。ナノペーパーセンサデバイスは、環境に配慮した印刷プロセスのみを用いて大量生産が可能であり、最終的にそのほぼすべてが分解され回収不要である。そのため、電柱や畑、森林といったあらゆる場所に多数の観測点を設けることが可能である。例えば、観測点の増加は気象情報やゲリラ豪雨を始めとする局所的な自然災害を正確に予測・観測するための単純かつ強力な手段になり得る。また、大規模農場に湿度センサデバイスを大量に散布すれば、広範囲の作物への効率的な給水が可能となる。管理・回収のコストを無視できれば、作物一つ単位での情報収集も可能になり、食糧生産・管理の効率化への貢献も期待できる。センサデバイスとしての機能と分解性を両立することで、既存のデバイスを置き換えるだけでなく、分解性を最大限に活かした新たな情報収集・活用技術への貢献が期待される。

木材由来の分解性材料であるナノペーパーを用いて、情報収集・情報発信・分解性の 3 機能を兼ね備えた分解性センサ

デバイスの試作に成功した。ナノペーパーはその高比誘電率、薄膜形成性、積層性から、情報発信において必須な素子であるコンデンサの誘電層としての高い適性を示す。高耐熱、低線熱膨張なナノペーパーを基板、誘電層として用いた無線発信回路は、低環境負荷な塗布系のプロセスのみで作製することが可能である。また、ナノペーパーの感湿性のおかげで、湿度センシングデバイスとして機能する。本分解性センサデバイスは土中で 40 日間で総体積の 95% が分解するため、回収不要な分解性センサデバイスとして利用が可能である。この最新研究成果によって、セルロースナノファイバーを用いたセンサデバイスは、IoT 社会の発展におけるボトルネックであるセンサデバイスの管理・処分コストと環境汚染の解消に寄与することが明らかとなった。

(Received January 23, 2020)

文 献

- 1) A. Zanella, N. Bui, A. Castellani, L. Vangelista, M. Zorzi ; *IEEE Internet Things J.*, 1, 22 (2014).
- 2) B. H. Robinson ; *Sci. Total Environ.*, 408, 183 (2009).
- 3) M. Nogi, S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, H. Yano ; *Adv. Mater.*, 21, 1595 (2009).
- 4) M. Nogi, M. Karakawa, N. Komoda, H. Yagyu, T. T. Nge ; *Sci. Rep.*, 5, 17254 (2015).
- 5) U. Celano, K. Nagashima, H. Koga, M. Nogi, F. Zhuge, G. Meng, Y. He, J. De Boeck, M. Jurczak, W. Vandervorst, T. Yanagida ; *NPG Asia Mater.*, 8, e310 (2016).
- 6) S.-W. Hwang, J.-K. Song, X. Huang, H. Cheng, S.-K. Kang, B. H. Kim, J.-H. Kim, S. Yu, Y. Huang, J. A. Rogers ; *Adv. Mater.*, 2014, 26, 3905 (2014).
- 7) T. Kasuga, H. Yagyu, K. Uetani, H. Koga, M. Nogi ; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 43488 (2019).
- 8) P. Ozawa ; *IEEE Trans. Parts, Mater. Packag.*, 5, 112 (1969).