

Beyond 5G 対応のナノセルロース製電子基材の創製

研究代表者：東京大学 塩見 淳一郎

【基本構想】

近年、Beyond 5G 対応の高精度な通信センサーが搭載可能でフレキシブルな電子デバイスの需要が高まっており、それを構成する基材の高性能化が求められている。さらに、基材の環境親和性も要求されており、これらを満たす革新的な材料開発が必要となる。そこで本研究では、バイオマス由来の新素材であるセルロースナノファイバー（CNF）に注目する。CNF は、セルロース分子が一軸配向した結晶であり、高強度・高弾性率・低熱膨張率・絶縁性・環境分解性などの優れた材料特性を有しており、フレキシブル電子デバイスの基材としての応用が期待できる。しかし、応用に繋げるには、放熱のための高熱伝導化と、信号減衰抑制のための低誘電率化が必要である。その課題を克服するべく、多段階のボトムアッププロセスを通じて CNF 構造を精密制御し、格子振動（フォノン）の状態やダイナミクスを変調するフォノンエンジニアリングにより、熱物性と誘電物性を制御し、高性能な CNF 製電子基材を開発する。

1. 研究目的

近年、情報インフラの整備が急速に進み、スマートセンサーやスマートロボットが普及してきている。2020 年には第五世代移動通信システム（5G）が商用化しており、その次世代規格である通称「Beyond 5G」は 2030 年頃の実用化を目標に開発が進められている。数十 GHz 以上の高周波数信号を用いる Beyond 5G は、超高速・超低遅延・超多数同時接続の通信を可能にするため、スマートセンサーやスマートロボット普及のための基盤技術である。総務省は「Beyond 5G 推進戦略」を掲げており、産学官が連携して次世代情報システムの構築に取り組んでいる¹。神奈川県においても、デジタル技術を活用し、作業の効率化や自動化を試みる取り組みが増えてきている。医療問題や災害対策にもデジタル技術を取り入れ、遠隔操作や高精度な予測が可能となるよう、情報システム整備に注力している^{2,3}。

そうした背景の中、Beyond 5G 対応の高精度な通信センサーが搭載可能でフレキシブルな電子デバイスの需要が高まっており、それを構成する基材の高性能化が求められている。一般に、基材が必要とする特性は、高速通信および信号減衰の抑制を可能とする低誘電特性（低誘電率・低誘電正接）、チップからの熱を放熱する高熱伝導性、温度変化しても寸法を一定に保つ低熱膨張性である。また、これらの特性は、Beyond 5G 対応の基材ではより高い性能が要求されているが、既存材料のみではその達成が困難である。さらに、サステナブルな社会の構築に向けて、環境親和型の材料からの基材開発も要求されている。

そこで注目するのが、バイオマス由来の新素材であるセルロースナノファイバー（CNF）である（図 1）。セルロース分子が一軸配向した結晶である CNF は、高強度・高弾性率・低熱膨張率・絶縁性・環境分解性などの優れた材料

特性を有しており⁴、次世代フレキシブル電子デバイス基材としての応用が期待できる。しかし、応用に繋げるには、更なる高熱伝導化、低誘電化および低誘電正接化が必要である。Beyond 5G 対応の基材に要求される物性値は、線熱膨張係数 20 ppm、誘電率 2.0~2.4・誘電正接 0.0010~0.0015 (100 GHz 帯)、面内方向の熱伝導率 10 W/mK 以上とされており、これらの値を目標値に設定してその到達を目指す。



図 1. セルロースナノファイバー（CNF）

昨年度は CNF 単独のフィルム材料を対象として、多段階のボトムアッププロセスを通じてその構造を精密制御し、熱物性および電気物性の高性能化と CNF 構造との相関解析を実施して各物性の支配因子を精査した。伝熱特性

については、CNF フィルム中の熱輸送が湿度と CNF の配向度に支配されていることが明らかとなった。さらに熱伝導率を最大化するために、CNF を一軸に配向させたフィラメントでは、その調製条件を最適化することで熱伝導率が 10 W/mK を上回るフィラメントが安定的に製造された。つまり、CNF はデバイス基材に必要な高熱伝導性を達成できる材料であることが実証された。誘電特性については、CNF の表面化学構造および空隙率に支配されることが明らかとなり、CNF フィルムの誘電率および誘電正接を低下させることに成功した⁵。しかし、目標値への到達には更なる低誘電率化・低誘電正接化が必要であることが示された。そこで、本年度は低誘電性に特長のあるポリマー材料と CNF を複合化させることで、それぞれの特長を併せ持つ複合材料の開発を試みた。

2. 研究成果

2.1. 水系混合と乾燥で製造されたポリテトラフルオロエチレン (PTFE) ナノ粒子との複合フィルム

フッ素ポリマーの一つである PTFE は、その対称的な分子構造に由来して、ポリマー材料の中では最も低い誘電率・誘電正接を持つ。この PTFE はナノ粒子として水に懸濁した状態でも製造されているため、それを CNF 分散水と混合した分散水を乾燥させることで、CNF と PTFE が均一に分散した複合材の製造が期待される。

CNF と PTFE の乾燥後の重量比がそれぞれ 75 : 25, 50 : 50 および 25 : 75 となるように混合した分散水を樹脂製シャーレに注ぎ、恒温恒湿下で乾燥させてフィルム状の複合材を製造した。以下、これらの複合材は CNF75PTFE25 のように材料名の後にその重量比をつけて記載する。得られた複合材の外観から CNT と PTFE が一様に混ざっていることが示唆された。また、シャーレからはがしても自立可能な強度と手で曲げて破損しない柔軟性を備えていた。それぞれの材料の真密度 (CNF: 1.6 g/cm³, PTFE: 2.2 g/cm³)^{6,7} と混合比をもとに算出した理論的な真密度と空隙を含んで測定されたみかけの密度との比から複合材の内部には空隙が存在し、その割合は PTFE の比率が増加するにつれて増加する傾向にあった (表 1)。

表 1. CNF/PTFE 複合材の密度と空隙率。

サンプル	理論密度 (g/cm ³)	みかけの密度 (g/cm ³)	空隙率 (vol%)
CNF75PTFE25	1.75	1.33	23.8
CNF50PTFE50	1.90	1.33	30.0
CNF25PTFE75	2.05	1.35	34.1

誘電特性：空洞共振法を用いて室温・相対湿度 10 %環境下における誘電率・誘電正接を測定した (周波数帯：40GHz)。複合材の誘電率は PTFE の比率が増加するにつれて低下する傾向にあり、いずれの複合材でも Lichtenecker の対数複合式⁸から予測される値よりも低くなっていた (図 2 (a))。この対数複合式は、複合材が二成

分からなり、それらがランダムに分散していることを前提としている。しかし、この複合材の内部には体積分率で 20 %超の空隙が存在しており、その誘電率・誘電正接は極めて低いことから、この空隙が予測を下回る低誘電率化に貢献したと考えられる。特に、CNF25PTFE75 の誘電率 (1.96) は PTFE 単独 (2.04) よりも低く、目標とする性能を上回る低誘電率値が達成された。複合材の誘電正接は CNF 単独よりも低い値となっており、PTFE 比率の増加に伴って減少する傾向にあることが明らかとなった (図 2 (b))。しかし、最も低い値を持つ CNF25PTFE75 でさえ、目標値の 200 倍以上の値 (0.022) であり更なる低下が必要である。

以上のことから、低誘電ポリマーである PTFE と複合化することで複合材の誘電特性を制御可能であることが明らかとなり、目標を超える低誘電率値への到達が達成された。

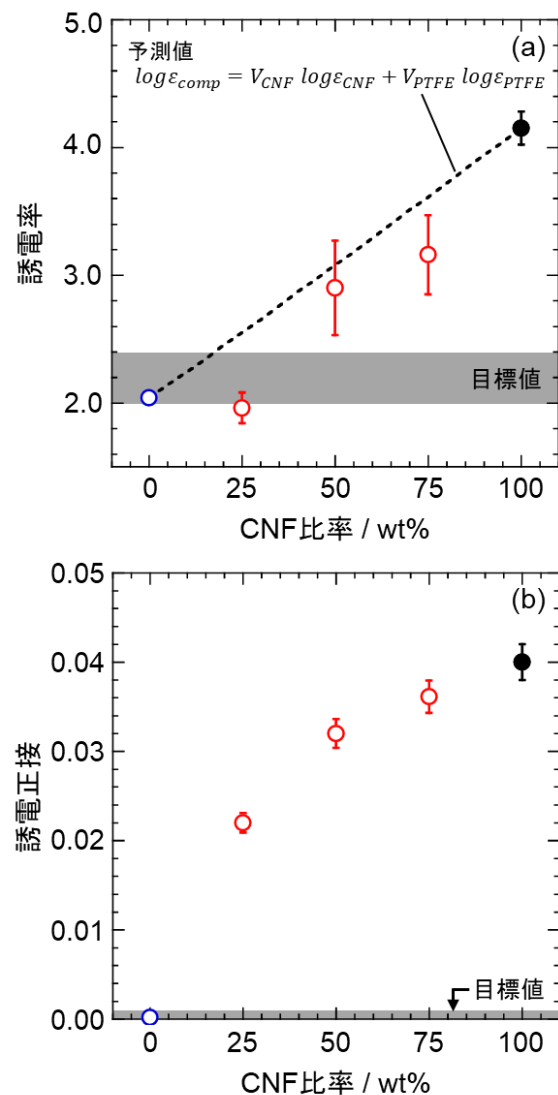


図 2. CNF/PTFE 複合材中の CNF 重量比と誘電特性との関係: (a) 誘電率, (b) 誘電正接。

熱膨張特性: 面内方向の熱膨張係数 (Coefficient of thermal expansion: CTE) は熱機械法によって計測した (測定範囲: 30–105°C、図 3 (a))。市販の PTFE シートの CTE は 130 ppm/K を上回っており、CNF 単独のフィルムでは 10 ppm/K 未満の値であった。我々が製造した複合材では、PTFE が高い CTE を持つにもかかわらず、いずれも CNF 単独のフィルムと同等もしくはそれ以下の CTE が計測された。さらに PTFE の比率が上昇するにつれて複合材の CTE は減少する傾向にあり (図 3 (b))、CNF25PTFE 75 では負の値 (-6.1 ppm/K) となった。この傾向も空隙のない二成分を前提とした予測式⁹には当てはまらないが、空隙が内部に存在する多孔性の繊維強化樹脂材料では、空隙割合の増加に伴って CTE が減少することが報告されている^{10,11}。これは温度変化中に強化繊維と樹脂との CTE の差によって生じた内部応力が空隙を圧縮させ、樹脂の熱膨張を打ち消すことに起因する (「ボイド効果」)。この CNF/PTFE 複合材もそれを構成する CNF と PTFE の CTE には、1 桁以上の大きな差があり内部には空隙が存在していることから、このボイド効果が発現して複合材全体の CTE を低下させたと推定している。

以上のことから、CNF/PTFE の複合材では構成材料の混合比に依存して、面内方向の CTE を CNF 単独並みの 10 ppm/K 未満から負の値まで制御可能であることが示された。PTFE と複合化することで CTE は低くなり、当初の目標としていた金属材料と同等の 20 ppm/K からの差は小さくなったが、半導体チップ (CTE: 2.5 ppm/K)¹² と同等の値に精密制御できる可能性が示された。

2.2. 熔融混練で製造されたポリエチレン (PE) との複合シート

成形加工性と強度に優れた PE は、絶縁材料としても広く用いられており、PTFE には及ばないまでも優れた低誘電特性を有している。その優れた成形加工性から CNF を含むセルロース材料との複合化研究が多数報告されているが、誘電特性に着目した論文は多くない。そこで PE と CNF の複合材の誘電特性の支配因子を同定し、低誘電特性と低熱膨張率を併せ持つ基材開発を試みた。

分散水の状態で製造される CNF は脱水・乾燥によって強く凝集するため、ポリマー材料内に均一に分散させるのは困難である。そこで、CNF の原料となるセルロース繊維を樹脂とともに熔融混練することで熔融樹脂内でのナノ微細化と複合化を同時に試みた¹³。

市販の PE ペレットとセルロース繊維を熔融混練と加熱プレスに供してシートの複合材を製造した。13wt%のセルロースを含む複合材中には、セルロースおよび PE への化学改質の有無によらずセルロースの凝集が目視で観察され、PE 内でのセルロースの微細化と均一分散は達成されなかった (図 4)。また、一部の化学改質セルロースを含む複合材では、全体が茶褐色に着色し、セルロースの酸化・熱分解が示唆された。

誘電特性: 化学改質が誘電特性に与える影響を検討するために、13wt%のセルロースを含む複合材の誘電率・誘電正

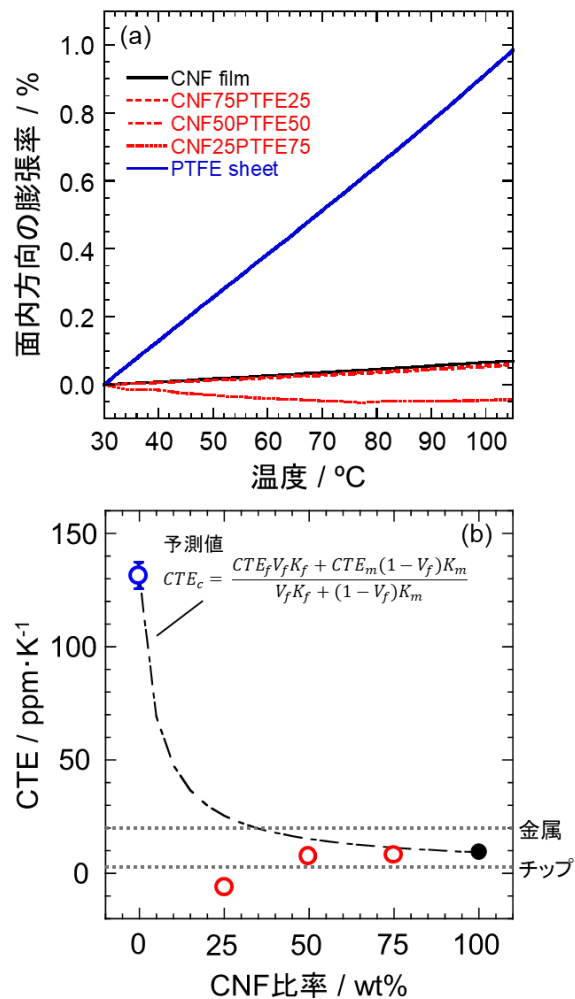


図 3. CNF/PTFE 複合材の熱膨張特性 (a) 面内方向の膨張率, (b) CNF 比率と CTE の関係

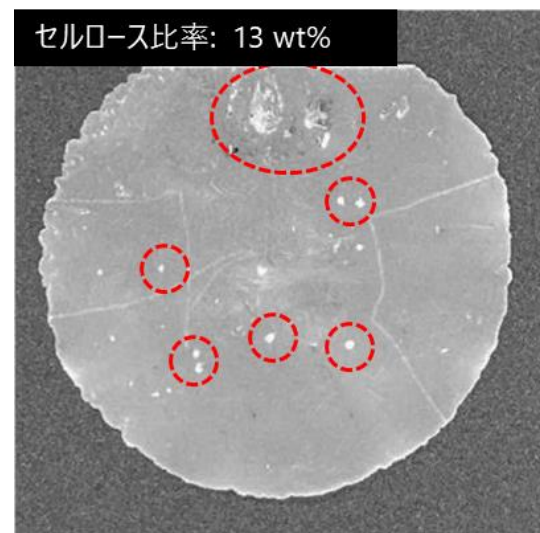


図 4. 未改質のセルロース繊維と PE の複合材. 赤破線: セルロースの凝集。

接を空洞共振法で計測した。誘電率は、化学改質の有無によらずおよそ 2.4 であり、化学改質は誘電率にほとんど影響しないことが明らかとなった。この値は PE 単独の値と同等であり、目標値が達成された。誘電正接は未改質セル

ロースとの複合材が最も低く (0.0013)、目標とする低い誘電正接値が達成された。また、化学改質により上昇することが明らかとなり、最大でおよそ 0.007 となった。この理由として、化学改質がセルロース繊維の微細化と分散性向上を促進することで、損失を引き起こすセルロース/PE 界面が増加したためであると考えている。

次に、セルロース比率の影響を検討するために、化学改質されていないセルロース繊維を 40 wt%含む複合材の誘電特性を計測した。誘電率は PE 単独およびセルロース比率 13 wt%の場合と同等であり、セルロース比率に影響されないことが明らかとなった。誘電正接はセルロースの増加に伴い上昇し、およそ 0.007 となった。

以上のことから、セルロース/PE 複合材の誘電率は化学改質の有無やセルロース比率にはあまり影響されないことが明らかとなった。誘電正接は界面の親和性とセルロース比率に影響されるものの、目標値には到達しなかったが、汎用のデバイス基材並みの値は達成した。また、セルロース/PE 複合材は Beyond 5G 向けの高性能基材に要求される性能には達していないものの、既存の汎用デバイス基材に要求される誘電特性は満たしているといえる。

熱膨張特性：熱機械法によって 30–70 °C における面内方向の CTE を計測した。13 wt%の未改質セルロースを含む複合材では、その CTE は 160 ppm/K と PE 単独 (167 ppm/K) からわずかな低下にとどまった。セルロース比率を固定した検討により、CTE は化学改質の影響を受けることが明らかとなったものの、最も低い値でも 140 ppm/K と目標値の 7 倍の高い値であった。40 wt%の未改質セルロースを含む複合材の計測では、セルロース比率の増加が CTE を低下させることが示されたが、128 ppm/K と依然高い値であった。この複合材でセルロースに期待した熱膨張の抑制効果が表れなかったのは、セルロースの均一分散とネットワーク形成が達成されなかったためと考えられる。

3. まとめ

2 ヶ年の本研究プロジェクトにおいて、昨年度は CNF 単独材料の構造を制御することで、熱伝導率と誘電特性の支配因子を精査した。熱伝導性については、目標値として定めた 10 W/mK が達成された。

本年度は、昨年度は実現されなかった誘電率・誘電正接の目標値を達成するために、低誘電ポリマー材料との複合化を行った。水系混合と乾燥により製造された CNF/PTFE 複合材は、自立可能な強度と曲げ可能な柔軟性を備えていた。この複合材は、それぞれの材料の特長である低誘電率と低熱膨張特性を併せ持っており、目標を上回る水準の低誘電率値が達成された。CTE は PTFE が高い値をもつにもかかわらず CNF 単独フィルムよりも低下しており、目標値であった 20 ppm/K との差は増加したものの、半導体チップの CTE と精密に適合可能であることが示された。目標を超える低誘電率値への到達と既存の二成分の複合則を覆す CTE の減少には、内部に 20 vol%超存在する空隙の寄与が推定される。誘電正接は複合化によって低下するものの、依然として高い値にとどまった。

溶融混練で製造したセルロースと PE の複合材の誘電率は、化学改質の有無とセルロース比率に依存せずいずれも PE 単独と同等であり目標値が達成された。誘電正接は化学改質およびセルロース比率に影響されることが明らかとなり、13wt%の未改質セルロースとの複合材では目標値が達成された。一方で、CTE はセルロース比率や化学改質の影響はうけるものの、最低でも 120ppm/K を超えており目標値には到達しなかった。これは、セルロース繊維が PE 内で均一に分散しておらず、熱膨張の抑制に効果的なネットワークが形成されなかったためであると考えられる。

低誘電ポリマーとして用いた PTFE と PE 自体の誘電率・誘電正接・CTE は同程度であるが、それらの複合材の計測値自体やセルロース比率に対する挙動は大きく異なっていた。この違いを生んだ原因の一つとして、複合材内部での CNF 分散性に着目すると、凝集のない CNF の均一分散はネットワークを形成することで低熱膨張特性の実現に対してポジティブに作用したが、界面分極を引き起こす CNF/ポリマー界面を増加させ、低誘電特性の実現に対してネガティブに作用したと考えている。

Beyond 5G 対応の電子デバイス基材に要求される性能は高く、当初に設定した目標値のすべてを満たす材料の開発は実現できなかったが、目標値の一部を満たす CNF 材料の開発は達成された。また、複合材の材料特性を支配する因子の推定にもつながった。このことから、環境親和型材料である CNF が Beyond 5G 対応の高性能次世代電子デバイス基材としての応用可能性を持つことが実証され、Beyond 5G の実用化とサステナブルな社会構築の両方への貢献が期待される。

Reference

1. 総務省 HP, R2.6/30, https://www.soumu.go.jp/menu_news/s-news/01kiban09_02000364.html
2. 独立行政法人情報処理推進機構 (IPA) HP, <https://local-iot-lab.ipa.go.jp/lab?k=kanagawa-pref-iot>
3. 神奈川県 HP, <https://www.pref.kanagawa.jp/docs/sr4/dx-project.html>
4. ナノセルロースジャパン HP, <https://www.nanocellulosejapan.com/about/>
5. W. Shennan, et al., Biomacromolecules, DOI: 10.1021/acs.biomac.5c00308, (2015).
6. T. Kondo, KONA Powder and Particle Journal 40, 109–123, (2023).
7. Y. Qi, et al., Materials 16 (4), 1688, (2023).
8. K. Lichtenecker, and K. Rother, Phys. Z., 32, 255–60 (1931).
9. P. Turner, J. Res. Natl. Bureau Stand. 37, 239, (1946).
10. T. Takei, and H. Hatta, Materials Science and Engineering, A, 131, 133–143 (1991).
11. T. Takei, et al., Materials Science and Engineering, A, 161, 213–220, (1993).
12. T. Li et al., IET Nanodielectrics, 6, 147–158, (2023).
13. Y. Igarashi, et al., Chem. Eng. Jour., 354, 563–568 (2018).

業績

【原著論文】

1. Kazuho Daicho, Shuji Fujisawa, Yoshinori Doi, Michio Suzuki, Junichiro Shiomi, and Tsuguyuki Saito, “Uniform elementary fibrils in diverse plant cell walls”, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol 122, No 15, DOI: 10.1073/pnas.2426467122, 2025.
2. Guantong Wang, Lengwan Li, Lilian Medina, Sivasankaran Harish, Jing Liu, Bin Xu, Rulei Guo, Cheng Shao, Takashi Kodama, Lars A. Berglund, and Junichiro Shiomi, “Large Anisotropy of Thermal Conductivity in Oriented Cellulose-Clay Composite”, ACS Omega, DOI: 10.1021/acsomega.5c00316, 2025.
3. Shennan Wang, Kazuho Daicho, Yoshinori Doi, Marco Beaumont, Tsuguyuki Saito, and Junichiro Shiomi, “Dielectric Properties of Wood-Derived Cellulose Nanofiber Films in 10-40 GHz Band”, Biomacromolecules, DOI: 10.1021/acs.biomac.5c00308, 2025.

Printer Actuated Flow Focusing Spinning for Enhanced Thermal Conductivity in Cellulose Films, International Symposium on Wood Science and Technology 2025, 2025 年 3 月 18 日, 仙台, 日本.

【口頭発表】

1. 彭 佳欣, 大長 一帆, 李 禮林, 塩見 淳一郎, 3D プリントとフローフォーカシングを組み合わせた熱伝導率セルロースフィルム, 第 61 回日本伝熱シンポジウム, 2024 年 5 月 31 日, 神戸, 日本.
2. Kazuho Daicho, Uniformity in Cross-Sectional Dimensions and Crystallinity of Diverse Plant Cellulose Microfibrils, Fujihara International Symposium on Nanocellulose, 9/30-10/4, 2024, 東京, 日本.
3. 大長 一帆, セルロースナノファイバーの結晶性と表面構造, 第 539 回生存圏シンポジウム バイオナノマテリアルシンポジウム 2024 — アカデミアからの発信 — (バイオナノマテリアル製造評価システム報告会) Bionanomaterials Symposium 2024, 2024 年 12 月 2 日, 京都, 日本.
4. Kazuho Daicho, Shuji Fujisawa, Yoshinori Doi, Michio Suzuki, Junichiro Shiomi, and Tsuguyuki Saito, Uniformity in Morphology and Crystallinity of Diverse Plant Cellulose Microfibrils, International Symposium on Wood Science and Technology 2025, 2025 年 3 月 18 日, 仙台, 日本.
5. Masato Kamogawa, Shennan Wang, Beomgyu Chio, Kazuho Daicho, and Junichiro Shiomi, Development of CNF/PTFE Composite Materials with Low Dielectric Constant and Low Thermal Expansion for beyond 5G Communication Substrate, International Symposium on Wood Science and Technology 2025, 2025 年 3 月 18 日, 仙台, 日本.
6. Jia Xin Peng, Kazuho Daicho, and Junichiro Shiomi, 3D