

戦略的研究シーズ育成事業

「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、体内や環境モニタリング可能な、フレキシブル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. 2023 年度の研究目的

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、さらに、2030 年頃には Beyond 5G の実用化が検討されている。総務省が「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進めようとす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、情報システムの整備に力を入れている^{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、体内や環境モニタリング可能な、フレキシブル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。このような次世代フレキシブルデバイス基材に求められるスペックは従来よりも高く、既存材料では実現が困難である。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)。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⁴、次世代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。



図 1. セルロースナノファイバー (CNF)

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および低誘電正接化が必要である。そこで 2023 年度の研究では、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、熱物性及び電気物性の高性能化を試み、特に誘電特性および伝

熱特性と CNF 構造との相関解析を実施し、各物性の支配因子を精査した (図 2)。目標とする物性値は、関連企業のヒアリングをもとに設定しており、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 以上とした。

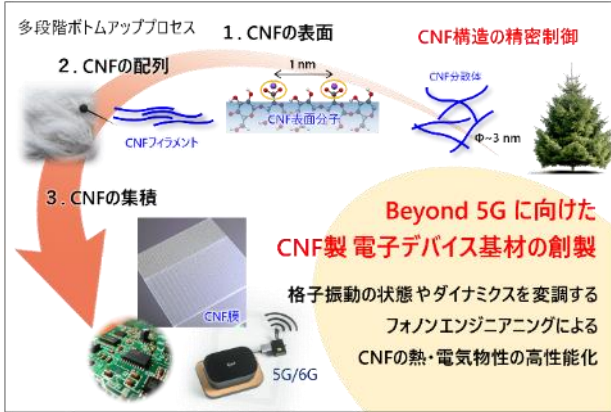


図 2. CNF による電子デバイス基材の創製戦略

2. 2023 年度の研究成果

(1) 誘電特性の制御：異なる表面化学構造と空隙率を有する CNF フィルムの誘電率と誘電正接を、空洞共振法 (周波数帯：10/28/40 GHz) で室温 0~50% 相対湿度下にて測定した。CNF 表面にはカルボキシ基が導入されており、その対イオンを交換できる。対イオンとして Na・テトラアルキルアンモニウム (TBA)・プロトン (H) を導入した CNF フィルムの誘電特性を解析したところ、表面官能基の極性が低いほど誘電率が低くなる傾向があったが、大きな差は見られなかった。一方、誘電正接は対イオン種に大きく依存しており、TBA 型で最も低い値を示した ($\tan\delta: 0.04 @ 40 \text{ GHz}$)。さらに、異なる湿度下で調湿したフィルムの誘電特性を解析したところ、高湿度下において誘電率・誘電正接ともに著しく増加した (図 3)。

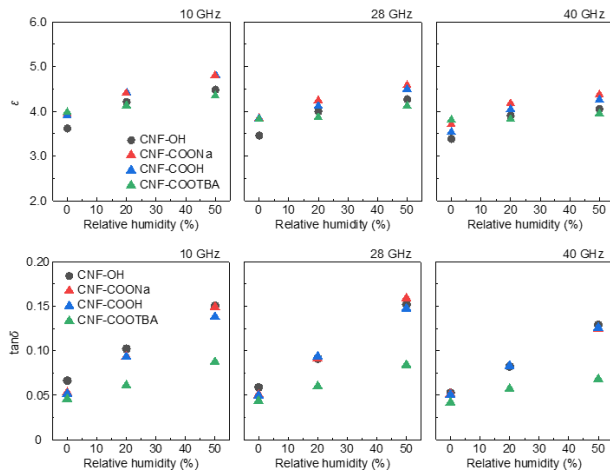


図 3. 表面化学構造が異なる CNF フィルムの誘電特性 (上) 誘電率、(下) 誘電正接

次に、空隙率が異なる CNF フィルムの誘電特性を解析したところ、空隙率が高いほど誘電率および誘電正接が低下した (図 4)。Lichtenecker の対数複合式⁵を用いて固有誘電率を算出すると、見かけの誘電率と逆の傾向が見られた。空隙率が高いほど比表面積が大きくなる (図 5)。すなわち、誘電特性が界面分極によって支配される可能性があることを示している。以上より、低誘電率および低誘電正接を達成するためには、分子極性の低減と空隙率の増加により繊維間相互作用を減らすことが有効であると考えられる。

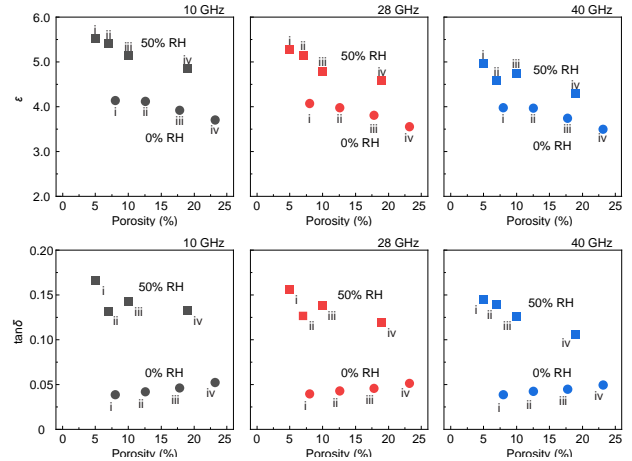


図 4. 空隙率が異なる CNF フィルムの誘電特性 (上) 誘電率、(下) 誘電正接

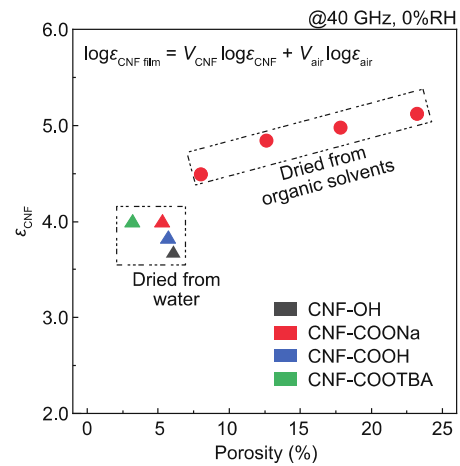


図 5. Lichtenecker の対数複合式により算出した CNF の固有誘電率

(2) 伝熱特性の制御：異なる湿度環境下で調湿した CNF フィルムの面内・面外方向の熱伝導率を 3ω⁶ 法により解析した。湿度増加に伴い、面内・面外方向ともに熱伝導率が増加し、面内方向において増加が顕著であった (図 6) この結果より、CNF フィルム中の熱輸送が CNF 間の水分子のチャンネル効果と吸湿による膨張降下のバランスによって支配されていると考えられる (図 7)。次に、配向度が異なる CNF フィルムの熱伝導率を解析した。CNF の面内方向

の配向度が高まるにつれ、面内・面外方向ともに熱伝導率が増加しており、CNF フィルムの熱輸送が CNF フィルムの配向度と密度によって支配されていると考えられる。

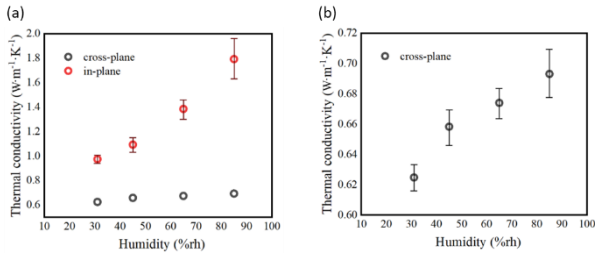


図 6. (a) CNF フィルムの熱伝導率の湿度依存性 (b) CNF フィルムの面直方向における熱伝導率の湿度依存性

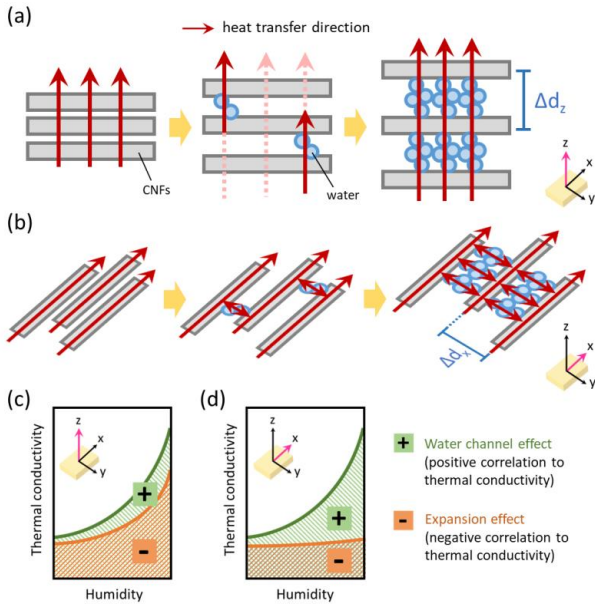


図 7. CNF フィルム内の熱輸送における湿度の影響 (a)面直方向、(b)面内方向。CNF フィルムの熱輸送における水分子のチャンネル効果と膨張降下の比較 (c)面直方向、(d)面内方向。

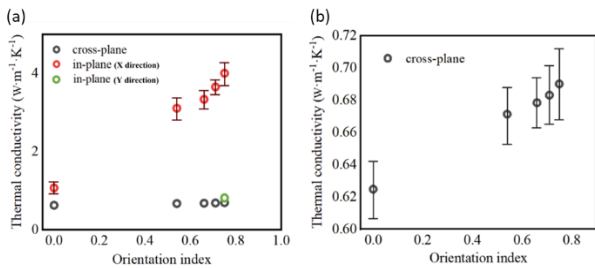


図 8. (a) 配向度が異なる CNF フィルムの熱伝導率 (b) 配向度が異なる CNF フィルムの面直方向における熱伝導率

さらに熱伝導率を最大化するために Flow-Focusing 法により一軸配向した CNF フィラメントを調製し (図 9)、その熱伝導率を T 型熱伝導率計測法で解析した。既存流路の改良と化学処理の最適化により、CNF フィラメントの配向度と水素結合の程度を高めることに成功し、熱伝導率が 10 W/mK を超えるフィラメントが安定的に作成できることを実証した (図 10)。

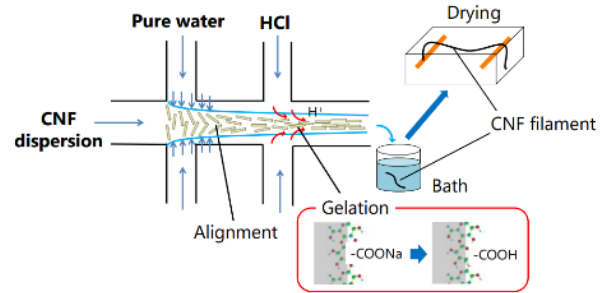


図 9. Flow-Focusing 法による CNF フィラメント調製

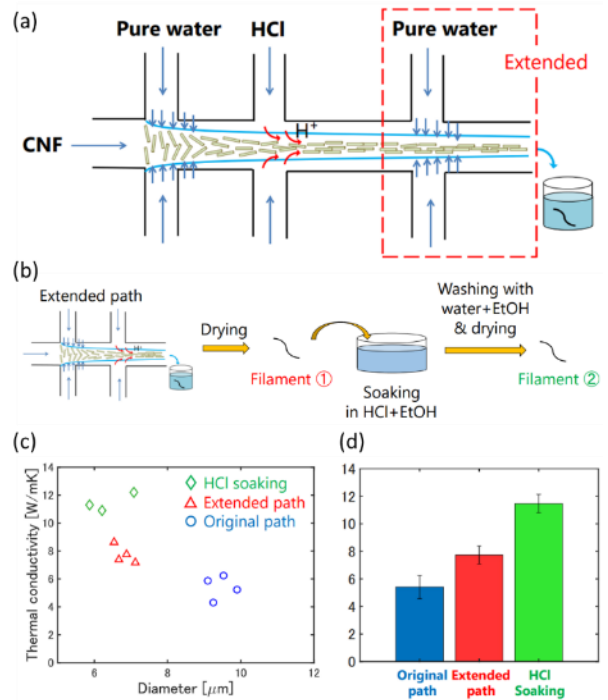


図 10. (a) 改良した Flow-Focusing 流路の模式図 (b) HCl 浸漬による対イオン交換 (c) 既存流路 (○)、改良流路 (△) および HCl 浸漬 (◇) により調製したフィラメントの直径と熱伝導率の関係 (d) 各調製法で得られたフィラメントの平均熱伝導率

まとめ

以上のように、2023 年度は、CNF の構造を制御することによって、CNF 材料の誘電特性および熱伝導率を制御することに成功した。今後はさらなる低誘電率・低誘電正接化に向けて、分子極性の低減と空隙率の増加により繊維間相互作用を減らすことが有効であると考えられる。予備

実験において、CNF の水酸基を化学架橋により減らすことで、誘電率と誘電正接が減少することが確認された。また、ポリスチレンなどの低誘電率ポリマーとの複合化により、低誘電特性を実現できた。今後は CNF ポリマー複合体を調製し、目標物性値を達成しうる材料の創製に取り組む。また分子動力学シミュレーション等の計算的手法を活用して、低誘電率化のための主要な影響因子を特定し、構造最適化を図る。

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. Lichtenecker, K. and Rother, K., Phys. Z, 32, 255-60 (1931)
6. Bauer, M. L., & Norris, P. M. (2014). Rev. of Sci. Instrum., 85(6).

業績

【口頭発表】

1. 佐藤 俊大, 大長 一帆, 工藤 正樹, 齋藤 継之, 塩見 淳一郎, 高熱伝導性セルロースナノファイバーフィラメントの開発, 2023 年 9 月 23 日, 第 84 回応用物理学会 秋季学術講演会, 熊本, 日本
2. Kazuho Daicho, Ayhan Yurtsever, Fabio Priante, Tsuguyuki Saito, Foster Adam, Takeshi Fukuma, Regularly-positioned surface charged groups of nanocellulose visualized by frequency-modulation atomic force microscopy (周波数変調原子間力顕微鏡によるナノセルロース表面の可視化), The 5 th International Cellulose Conference, 2023 年 9 月 26 日, 広島, 日本
3. Kazuho Daicho, Shuji Fujisawa, Yoshinori Doi, Junichiro Shiomi, Tsuguyuki Saito, Dimension of elementary cellulose fibrils in plants (植物細胞壁中のミクロフィブリル断面の解析), 2024 年 3 月 19 日, ACS spring meeting 2024, New Orleans, USA.