

フィラーの再資源化を可能とする高伝熱複合部材の開発

研究代表者 東京理科大学工学部工業化学科 講師 上谷 幸治郎

1. 緒言

超スマート社会の到来に向けて、エレクトロニクスの発展が加速している。半導体のプロセスルールの微細化による小型化・高性能化という従来型進化のみならず、デバイス全体のフレキシブル化やウェアラブル化、高耐久・高寿命、さらには高意匠性・デザイン性など、新たな複合的価値の導入が期待される状況にある。また、IoT デバイスの充実に向けて、センシング・通信・データ処理の各分類においてデバイスパッケージの多様化が求められる。これらの社会的動向を実現しバックアップする要素の一つが、デバイスの筐体を構成し、意匠を決定するパッケージ素材といえる。従来はガラスエポキシ基材あるいはポリイミドフィルム基材などが主流とされてきたが、近年、バイオマス由来のセルロースナノファイバー (CNF) フィルム基材をパッケージとして活用した電子デバイス・素子の報告が増加している。CNF は木材をはじめ植物・菌類 (酢酸菌)・一部の動物 (ホヤ) が製造する幅 2~10 nm 程度の結晶性セルロース繊維で、人為的に形成できない伸び切り鎖結晶による高い力学強度・弾性率ならびに熱寸法安定性 (低い線熱膨張係数) を示す。CNF の径が可視光波長に比べて十分小さいため、CNF 製フィルムは高い透明性を示し、フレキシブルかつ低熱膨張性の高機能透明部材としてエレクトロニクスの基材パッケージに有望視されている。例えば、フレキシブル太陽光発電素子^[1]、ペーパーアンテナ^[2]、透明導電膜^[3]、ペーパートランジスタ^[4]、フレキシブル揮発性メモリ^[5]、フレキシブル OLED^[6]、分散型 EL^[7]、湿度センサ^[8]、ガスセンサ^[9]、あるいはナノセルロース半導体^[10]など、多岐に渡る素子が CNF フィルム基材上に形成されている。これらのフレキシブルなペーパーデバイスの高性能化に向けて重要となるのが、素子の熱暴走・熱破壊を防ぐための放熱部材である。

従来型のデバイスでは、局所的に高温となる熱源に対して金属・セラミックス製のフィン構造を持つヒートシンク (放熱器) を接続することで大気中に放熱して冷却効果を得る。本手法は送風ファンと組み合わせることで高い冷却効果を発揮する一方、ヒートシンクが嵩高いことからフレキシブルデバイスへの搭載が困難となる。一方で、フレキシブル性を担保するフィルム基材のみでは、熱伝導性が低く十分な放熱性能が得られないという材料学的ジレンマが存在する。このジレンマを解消する一手として、フィルム基材にスリット加工した切り紙の構造を取らせ、フィルムに生じた空隙に空気を対流させることで熱抵抗を下げる新たな放熱機構が開拓されている^[11]。本手法では、切り紙の延伸展開による開口部の大きさによって風速を調整し、放熱性が制御されるのに加えて、フィルム自体の熱伝導性も放熱性に強く影響することが判明している。すなわち、より高い冷却効果を得るには、フィルムの熱伝導性を向上させることが不可欠である。これは一般的な熱拡散シートにおいても同様であり、次世代エレクトロニクスの成立と設計自由度の向上に向けて、高性能な熱拡散フィルムの開発が重要となっている。

CNF フィルムの熱拡散性能について近年解析されており、ホヤ殻由来の CNF フィルムがガラ

スやプラスチックの3~10倍高い2.5 W/mKという熱伝導率を示すことが見出された^[12]。CNFの高結晶性かつ伸び切り鎖結晶の規則構造が熱振動（フォノン）を伝搬すると考えられる。最近では、CNF1本の熱伝導解析も報告され、木材由来CNFが約1.47 W/mKと推定され^[13]、ホヤ殻由来CNFが2.2 (±1.2) W/mKと実測されている^[14]。CNFフィルムの繊維間にはメソ孔からなる空隙が存在するが、この空隙を透明樹脂で充填することで透明性を持つ熱伝導フィルムが形成されている^[15]。酢酸菌由来のCNFゲル（ナタデココ）を一方向に延伸することでCNFを一軸配向させたフィルムでは、配向方向に熱伝導性が上昇し、配向直交方向には低下する伝熱異方性が観測されている^[16]。CNFの高い吸湿性は伝熱性を下げる効果を持ち、含水率に反比例して熱拡散率が低下することも判明している^[17]。このように、バイオマスを伝熱材料に活用する学術的基礎が徐々に増加している。

一方、エレクトロニクスの分野においても、環境性能の向上が一つの付加価値として評価されつつある。例えば、トリリオンセンサー構想の実現に向けて、環境中に多くのセンサーデバイスを拡散設置し、使用後に回収することなくその場で分解されることが期待されている。その用途においては従来のガラス・プラスチック基材の活用は不可能なため、ナノセルロース基材が用いられ、湿度センシングとデータ送信性能ならびに土中分解性が確認されている^[18]。すなわち、ナノセルロース製パッケージを用いることで初めてエレクトロニクスに環境性能の価値を導入することができる。しかしその一方で、エレクトロニクスの重要構成要素である伝熱部材において環境性能を付与した材料開発はほとんど報告例がなく、次世代の放熱パッケージ開拓におけるボトルネックとなっていた。伝熱部材はポリマー系マトリクスに高熱伝導性フィラーを添加した複合材料であり、従来のマトリクス・フィラーの組み合わせで環境性能を付与することが困難であった。高熱伝導性フィラーは高価かつ環境高負荷である場合が多く、使用後に無傷で抽出し伝熱部材として再利用することで、環境性能と経済性が両立すると考えられた。そこで本研究では、容易に分解可能で環境負荷の小さいCNFをマトリクスに用い、同じく組成的に環境負荷の低い高熱伝導性フィラーであるピッチ系炭素繊維（CF）を添加した複合材料を開発し、熱伝導性の向上とともにCFの抽出・再利用性を実証することを目的とした。

2. CNF/CF 複合材料の製造と構造評価^[19]

ホヤ殻由来のセルロースを原料としてTEMPO酸化処理とブレンダーによる解繊処理を組み合わせ、CNFを作製し、複合材料のマトリクスとした。ピッチ系CFの長繊維を約1 mm長さに裁断したものを熱伝導フィラーとして用いた。まず、CF表層に付着するサイジング剤を除去するため、電気炉により400°Cで1時間加熱処理を行った。図1aに示すように、熱処理前後でCFの外観に大きな変化はなかったが、サイジング剤が除去されるとCF同士の凝集程度がやや緩和した。サイジング剤の除去量を調査するため、電気炉による熱処理と同じ温度プロファイルを用いてTGAにより熱重量測定を行った。図1bのように、400°Cまで加熱するとCFの重量が約1.7%減少し、サイジング剤を除去した精製CFを調製した。

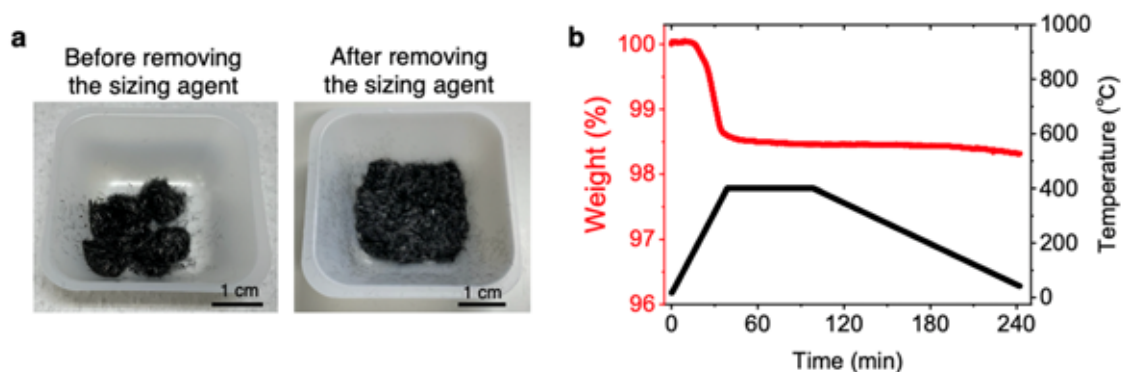


図1 CFのサイジング剤除去 (a) 表面サイジング剤の除去前後におけるCFの外観 (b) 電気炉によるCFの熱処理と同じ温度プログラムで測定したTGAによる熱重量プロファイル Reproduced from Ref. 19 under the terms of the CC-BY 4.0 license.

精製CFは炭素による疎水表面を持つため、単独で水中に沈み分散することはないが、CNF水懸濁液中には容易に分散した。そこで、CNFの乾燥重量に対して0, 5, 10, 15, 20 wt%となる重量のCFをそれぞれ分散液中に添加し、均一に分散させた。この懸濁液をメンブレンフィルターを用いて濾過成膜し、熱圧乾燥させることで複合フィルムを形成した。図2aに示すように、CF添加量が増加するにつれてフィルムが黒く着色した。いずれのフィルム中でもCFはランダムに配向しており、面内における指向性は見られなかった。これらのフィルムの熱拡散率を、スポット周期加熱放射測温法に基づき評価したところ、CF添加量の増加に比例して面内方向熱拡散率が線形に上昇した(図2b)。一方、CF添加量によらず厚み方向の熱拡散率は低く変化しなかった。CFはフィルム面内に倒れて複合するため、添加に伴い面内方向の伝熱性が向上した。この結果に、DSC測定によって推定した比熱容量ならびにかさ密度を乗じることで、熱伝導率を算出した(図2c)。Random-CF0フィルムの面内熱伝導率は2.3 W/mK程度であり、既報値^{12, 14)}とよく合致した。CF添加量の増加につれて熱伝導率が上昇し、Random-CF10フィルムでは約5.1 W/mK、Random-CF20フィルムでは約6.2 W/mKまで向上した。一方、エレクトロニクス向けの放熱部材は、電氣的短絡を防止するため絶縁性が不可欠となる。そこで、本複合フィルムのシート抵抗を評価したところ、CF添加量に関わらず $10^{10} \Omega/\text{sq}$ 以上の高い抵抗値を示した。CFが水中分散する際にCNFが分散剤として表面を覆う役割を果たしていると考えられ、乾燥後もその構造が維持されたため、高い絶縁性が発現したと考えられる。本複合フィルムは、高い面内熱伝導率と表面絶縁性を併せ持つ高機能放熱部材であることが確認された。

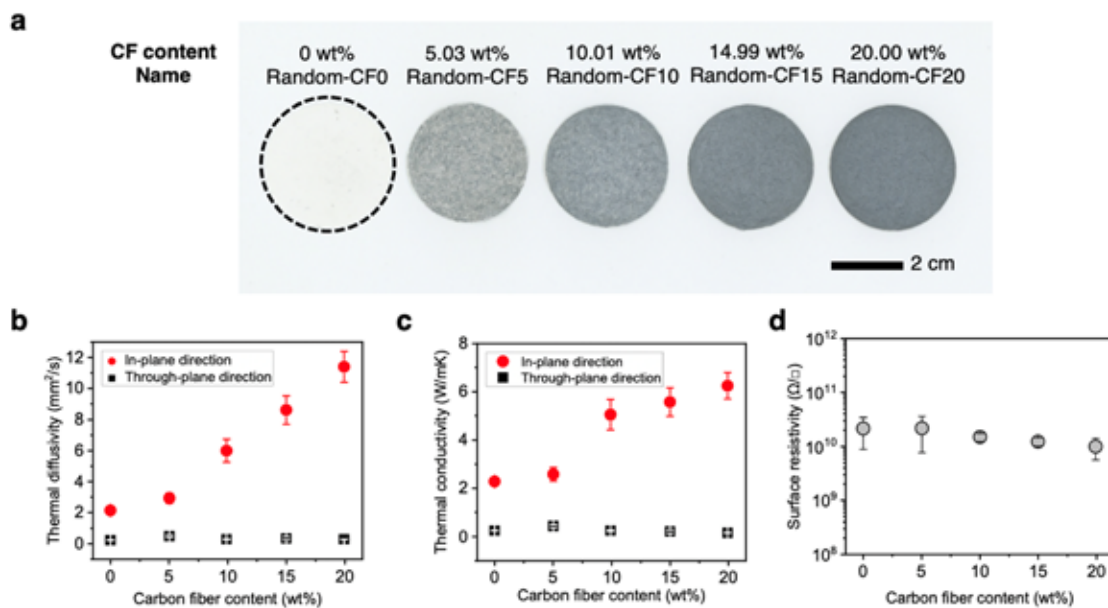


図2 CNF/CF 複合材料 (a) 各 CF 添加量の複合フィルムのスキャン画像および名称、それぞれの複合フィルムにおける (b) 熱拡散率 (c) 熱伝導率 (d) シート抵抗
 Reproduced from Ref. 19 under the terms of the CC-BY 4.0 license.

3. 複合材料の熱処理条件の探索

CNF/CF 複合フィルムの環境性能を実証するため、CNF を燃焼除去し CF のみを抽出するための熱処理条件を探索した。まず CNF と CF をそれぞれ単体で空気環境で熱重量測定したところ、CNF は約 385°C で残重量 2% 以下となりほぼ完全に燃焼するのに対して、CF は 600°C でも 97% 以上の重量を維持していた (図 3a)。この分解温度の違いを利用し、400°C 以上 600°C 以下の温度で熱処理することで CF のみ抽出できると考えられた。そこで CNF/CF 複合フィルム (Random-CF10) を空気環境下 400°C、450°C、500°C でそれぞれ 1 時間熱処理した際の熱重量変化を測定した (図 3b-d)。およそ 42°C の熱処理終了温度において、熱処理温度 400°C では約 12.5% の残渣が確認され、450°C では 12.3% であった。一方、500°C の処理ではわずか 8% 程度の残渣にとどまり、CF 添加量 (10%) を下回ったことから、一部 CF が熱分解を起こしたことがわかる。フィルムに含まれる 10% の CF を抽出するためには、セルロースの分解残渣が最も少なく CF の熱分解が起こっていないと見られる 450°C での熱処理が最も適していることが判明した。

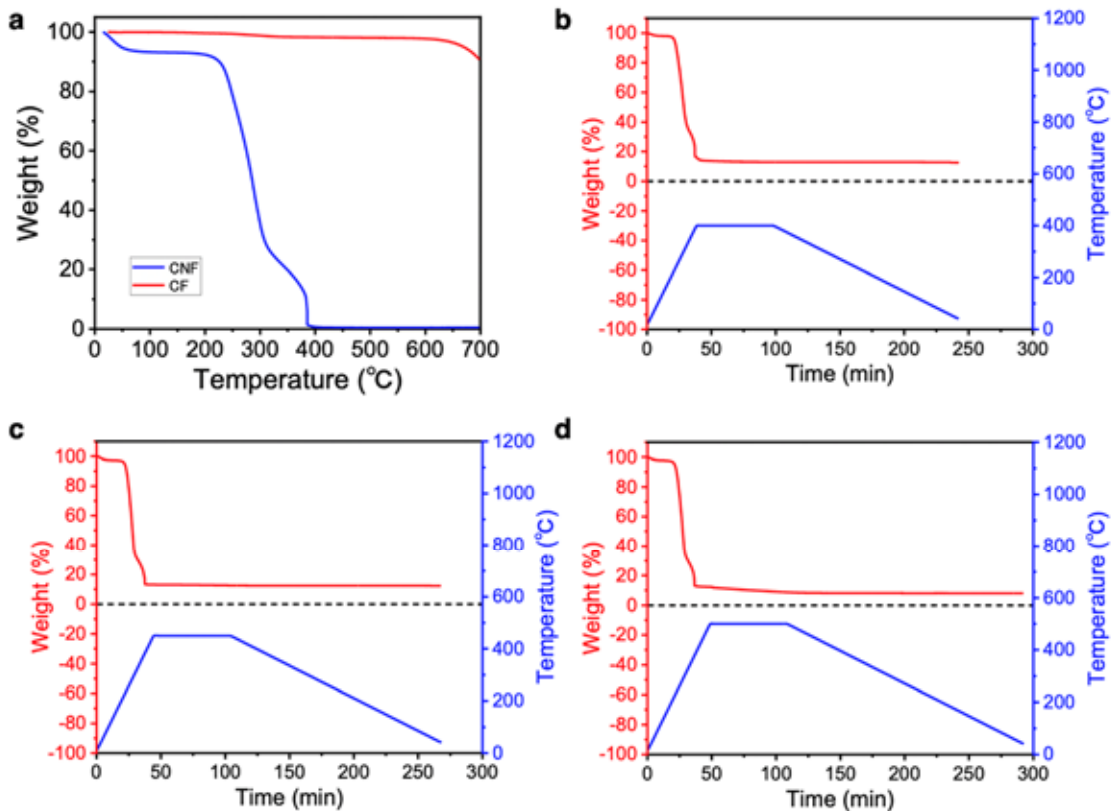


図3 熱処理条件の探索 (a) CNF および CF 単体での空気環境下での熱重量測定プロファイル Random-CF10 フィルムにおける (b) 400°C (c) 450°C (d) 500°Cでの空気環境熱処理時の重量変化 Reproduced from Ref. 19 under the terms of the CC-BY 4.0 license.

4. CFの抽出と伝熱複合材料への再利用性の検証

Random-CF10 フィルムを用いて、CFの抽出と再利用性を検証した。図4aに示すように、Random-CF10 フィルムを空気環境で450°C 1hの熱処理を行い、得られた残渣 (CR1と呼ぶ) が10 wt%分となるよう新たなCNF懸濁液を加え、複合フィルム CR1-10%を調製する。これを再び熱処理し、得た残渣 CR2を用いて CR2-10%フィルムを調製する。それぞれの複合フィルムの熱伝導率を解析し、伝熱材料としてのCFの再利用性を検証した。熱処理する際、温度ムラや熱分解の部位差を減らすため、複合フィルムを5 mm×5 mm程度に裁断した (図4b)。熱処理後は灰分とCFが混在した残渣が得られた (図4c)。この残渣 CR1を新たなCNF懸濁液に対してCNF重量比10%となるよう混合すると、図4dのように均一な複合フィルムを形成した。複合フィルムの面内熱伝導率は、抽出サイクルが増えるにつれて減少する傾向にあった (図4e)。Random-CF10 フィルムは5.1 W/mKであったのに対し、CR1-10%は4.5 W/mK、CR2-10%は3.4 W/mKであった。Random-CF10 フィルムの熱処理による約12.3%の残渣のうち、約2.3%は灰分であり、CR1全体の約18.7%を占める。つまりCR1のCF純度は約81.3%ということになる。灰分が熱分解を起こさないと仮定すれば、CR2でのCF含有率は約66%に減少すると予想されるが、この

減少率は CR2-10% フィルムにおける熱伝導率の減少度合いとよく合致した。すなわち、450°C の熱処理で CF の熱伝導率は維持されているが、灰分の増加によってフィルム全体の熱伝導率が低下したと考えられる。しかし本結果は、伝熱部材のフィラーを再利用するコンセプトの有効性を初めて直接実証している。今後、温度プログラムを最適化することで、灰分の発生を抑制することで熱伝導率の低下を抑制することが期待される。

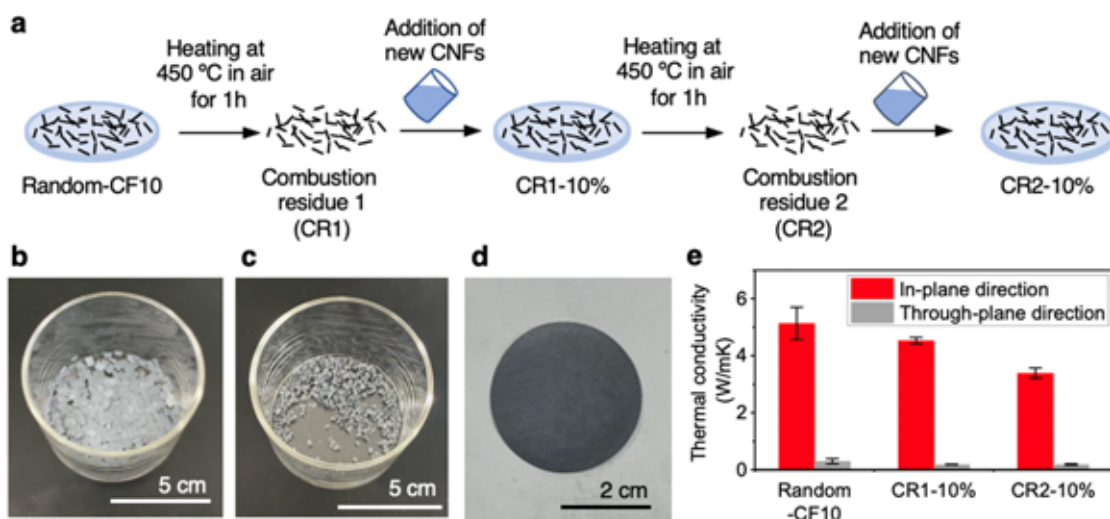


図4 CFの抽出と再利用
 (a) 複合フィルムの熱処理によるCF抽出と伝熱材料への再利用フロー
 Random-CF10 の450°Cでの熱処理前 (b) および熱処理後 (c) の外観
 (d) CR1-10% フィルムの外観 (e) 抽出CFを用いた複合フィルムの熱伝導率
 Reproduced from Ref. 19 under the terms of the CC-BY 4.0 license.

5. おわりに

CNFマトリクスにCFを複合し、高熱伝導性の複合フィルムを製造した。面内熱伝導率はCF添加量に依存し、高い絶縁性を有していることから、各種エレクトロニクス向けの放熱フィルム部材としての活用が期待できる。さらにCNFマトリクスとCFの熱分解温度の差を利用し、450°Cでの熱処理によってCFを無傷抽出し、新たな伝熱部材として再利用可能であることを実証した。本成果は伝熱部材に初となる環境性能の指標を導入し、よりエコで経済的な材料活用の新形態を提案するものである。今後、熱処理プログラムをさらに最適化してセルロース由来の分解残渣を減らすことで、再利用後の複合材料の熱伝導率を維持する技術へと繋がることを期待される。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成による支援を得て実施されました。心より御礼申し上げます。

成果発表

(論文) Kojiro Uetani, Kosuke Takahashi, Rikuya Watanabe, Shota Tsuneyasu, and Toshifumi Satoh “Thermal Diffusion Films with In-Plane Anisotropy by Aligning Carbon Fibers in a Cellulose Nanofiber Matrix” *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14, 33903–33911

(学会発表) Kosuke Takahashi, Hirotaka Koga, Masaya Nogi, Kojiro Uetani, "Anisotropic Thermally Conductive Papers with Uniaxially Aligned Carbon Fibers Embedded in Cellulose Nanofiber Matrix", The 25th SANKEN International Symposium, Zoom, 2022年1月6日

引用文献

- [1] M. Nogi, M. Karakawa, N. Komoda, H. Yagyu, T. T. Nge, *Sci Rep* 2015, 5, 17254.
- [2] T. Inui, H. Koga, M. Nogi, N. Komoda, K. Suganuma, *Adv. Mater.* 2015, 27, 1112.
- [3] H. Koga, M. Nogi, N. Komoda, T. T. Nge, T. Sugahara, K. Suganuma, *NPG Asia Materials* 2014, 6, e93.
- [4] Y. Fujisaki, H. Koga, Y. Nakajima, M. Nakata, H. Tsuji, T. Yamamoto, T. Kurita, M. Nogi, N. Shimidzu, *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24, 1657.
- [5] K. Nagashima, H. Koga, U. Celano, F. Zhuge, M. Kanai, S. Rahong, G. Meng, Y. He, J. De Boeck, M. Jurczak, W. Vandervorst, T. Kitaoka, M. Nogi, T. Yanagida, *Sci. Rep.* 2014, 4, 5532.
- [6] Y. Okahisa, A. Yoshida, S. Miyaguchi, H. Yano, *Compos. Sci. Technol.* 2009, 69, 1958.
- [7] S. Tsuneyasu, R. Watanabe, N. Takeda, K. Uetani, S. Izakura, K. Kasuya, K. Takahashi, T. Satoh, *Nanomaterials* 2021, 11, 697.
- [8] L. Zhu, X. Li, T. Kasuga, K. Uetani, M. Nogi, H. Koga, *J. Mater. Chem. C* 2022, 10, 3712.
- [9] H. Koga, K. Nagashima, Y. Huang, G. Zhang, C. Wang, T. Takahashi, A. Inoue, H. Yan, M. Kanai, Y. He, K. Uetani, M. Nogi, T. Yanagida, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 15044.
- [10] H. Koga, K. Nagashima, K. Suematsu, T. Takahashi, L. Zhu, D. Fukushima, Y. Huang, R. Nakagawa, J. Liu, K. Uetani, M. Nogi, T. Yanagida, Y. Nishina, *ACS Nano* 2022, 16, 8630–8640.
- [11] K. Uetani, K. Kasuya, J. Wang, Y. Huang, R. Watanabe, S. Tsuneyasu, T. Satoh, H. Koga, M. Nogi, *NPG Asia Mater.* 2021, 13, 62.
- [12] K. Uetani, T. Okada, H. T. Oyama, *Biomacromolecules* 2015, 16, 2220.
- [13] M. Obori, D. Suh, S. Yamasaki, T. Kodama, T. Saito, A. Isogai, J. Shiomi, *Phys. Rev. Appl.* 2019, 11, 024044.
- [14] K. Adachi, K. Daicho, M. Furuta, T. Shiga, T. Saito, T. Kodama, *Appl. Phys. Lett.* 2021, 118, 053701.
- [15] K. Uetani, T. Okada, H. T. Oyama, *J. Mater. Chem. C* 2016, 4, 9697.

- [16] K. Uetani, T. Okada, H. T. Oyama, *ACS Macro Lett.* 2017, 6, 345.
- [17] S. Izakura, H. Koga, K. Uetani, *Cellulose* 2021, 28, 5363.
- [18] T. Kasuga, H. Yagyu, K. Uetani, H. Koga, M. Nogi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 43488–43493.
- [19] K. Uetani, K. Takahashi, R. Watanabe, S. Tsuneyasu, T. Satoh, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14, 33903–33911.