新規伝熱性セルロースナノ繊維を用いた排熱基板材料の創出

Development of heat-exhaust base material using thermally-conductive nanocellulose fibers

研究代表者　立教大学　助教　上谷幸治郎
Kojiro Uetani

Cellulose nanofibers (CNFs) extracted from natural resources form the nonwoven sheet called "cellulose nanopapers", which have found to show "high" in-plane thermal conductivity compared with the conventional plastic films. CNFs have the characteristic extended chain crystals, which the natural cellulose only have, therefore it was considered that the thermal conductivity of the single CNF should have high anisotropy. In this study, we controlled the CNF alignment within nanopapers by simply stretching *nata de coco* pellicles and developed the unidirectionally-oriented cellulose nanopapers. These nanopapers showed the anisotropic thermal conductivity within the sheet plane, and the anisotropy enhanced as the degree of CNF orientation increased. It is concluded that the single CNFs have the anisotropy of thermal conductivity between the axis and transverse directions. The anisotropic thermally-conductive nanopapers are expected to effectively exhaust the heat to manage the thermal conditions for future thin electronics.

要旨

天然資源より抽出されるセルロースナノファイバー（CNF）を成膜したシート材料「セルロースナノペーパー」が，プラスチックフィルムより3~10 倍高い面内方向熱伝導率を示すことをこれまでに発見した．このナノペーパーは，厚み方向と面内方向で熱伝導性が大きく異なる異方性を有していることから，CNF の配向によって伝熱性が変化することが示唆されている．本研究では，バクテリア由来の CNF であるナタデココペリクルを機械的に延伸することにより，CNF を一軸配向させたナノペーパーを作製することに成功した．この配向性ナノペーパーは，面内方向において熱伝導率異方性を示し，CNF 配向方向に熱伝導性が向上した．この結果から，CNF 単独においても高い伝熱異方性が存在していることが示唆された．このような面内異方性伝熱材料は，次世代型薄型電子デバイスの効率的排熱に資する基板材料として活用が期待できる．

1．まえがき

セルロースは，すべての植物と一部の動物およびバクテリアによって生産される天然高分子であり，地球上で最も貯蓄量の多い資源材料である．植物体内ではセルロースが細胞壁の骨格成分として構造部材の役割を担っており，リグニンが充填して木化している．この木材に対して脱リグニン処理を施しリグニンを除去すると，白いセルロース分が精製される．これが所謂パルプ繊維である．パルプ繊維を原料とすることで，紙や衣服など生活に欠かせない材料へと活用されている．

パルプ繊維の基本単位はミクロフィブリルと呼ばれ，木材の場合約 3 nm 幅程度の極細のナノ繊維形態である．ミクロフィブリルは精緻に配列充填することで細胞壁構造を構築しており，パルプ繊維からミクロフィブリルを壊さず単離することが長らく困難であった．しかし最近，物理的[(1),(2)]あるいは化学的[(3)]にパルプ繊維を解繊する技術が確立し，ミクロフィブリルの構造を壊すことなく細胞壁構造を解きほぐし繊維を分散させることができるようになった．得られた繊維を，材料呼称としてセルロースナノファイバー（CNF）と呼ぶ．

天然由来の CNF は，人工的に合成できない伸び切り鎖（Cellulose I type）結晶を有しているため，その強度と弾性率の高さは鋼鉄に匹敵する[(4)]．また CNF は，パルプ繊維と同様の親水的表面性状を有するため，乾燥により CNF 同士で自己接着し，容易にシート状材料「セルロースナノペーパー」を与える．このナノペーパーは，フレキシブルかつ石英ガラス並みに低熱膨張性を示し，尚且つ透明にもなる特性

を併せ持つ[5],[6]ため，次世代のフレキシブルデバイスにおける高信頼性基板材料としての活用が大いに期待されている[7],[8].

ところで，電子デバイスは現状ではムーアの法則に従って高集積化や小型化が進み続けており，それに伴って発熱密度も上昇の一途を辿っている．すなわち，より小型・高性能なデバイスにはより強力な排熱機構や部材が必要となる．しかし，現状では発熱素子にヒートシンクを接続して放熱する機構が一般的である．この機構は，ヒートシンクの容積が必要となるため，将来の薄型デバイスには搭載できない問題が生じる．フレキシブル薄型デバイスにおける排熱を可能にするには，発熱素子が載る基板そのものに面内方向の熱拡散能を持たせることが必要である．しかし，通常よく使われるプラスチック系基板材料の熱伝導率は低く，フレキシブル性や透明性・低熱膨張性などの諸性能に加えて排熱性能を付与することが困難であった．

セルロースは従来，断熱素材であるとする認識が一般的であった．長らく断熱紙容器や建材・衣服など熱を遮断する目的にのみ用いられており，また高分子全般においても熱伝導性が低いものと見なされてきた．しかし，これまでの研究から，天然由来CNFを用いたナノペーパーがプラスチックフィルムの 3～10 倍高熱伝導性であることを見出している[9]．特に，海産動物のホヤの外套膜から抽出したCNFによるナノペーパーが，面内方向に 2.5 W/mK を示した．セルロースの伸び切り鎖結晶は，通常の結晶性ポリマーと異なり，アモルファスや分子鎖の折りたたみ・絡み合い構造などの熱伝搬を阻害する因子が少ないことが大きな要因と考えられる．また，CNF の太さと伝熱性が相関する結果も得られており[9]，CNFを伝熱材料として変換しうる可能性が示唆されている．

ナノペーパーの伝熱性においては，面内方向と厚み方向で熱伝導性に大きな開きがあることが特徴である．すなわち，上述したホヤ由来CNFのナノペーパーでは，厚み方向にはおよそ 0.3 W/mK であり，約 8 倍の熱伝導率差が存在する．これは，ナノペーパー中のCNF配向に大きく影響されていると見られ，結晶構造の異方性に起因してCNF自身も大きな伝熱を有することが示唆されている．

一方，フレキシブルデバイスの排熱を効率化するには，等方的な面内熱拡散のみでは不十分であると考えられる．すなわち，高発熱部材同士が基板上で近接実装した時，互いの熱によりオーバーヒートを起こす可能性が考えられる．これを避けるためには，互いの方向には断熱し，別方向に熱を速やかに拡散できる指向性を有した熱拡散基板材料が有効と考えられる．

そこで本研究では，CNFを一方向に配列させたナノペーパーにより指向性伝熱基板材料が構築できると着眼し，断熱性と伝熱性を同時に併せ持つ新規な排熱基板材料の構築を目指した．

２．実験

２．１　配向CNFナノペーパーの調製

CNF の配向化において，ナタデココに着目した．デザートとして日常的に馴染みのあるナタデココは，酢酸菌が合成するCNFの3次元的なネットワーク構造を有する含水ゲル（水分率 99%以上）であり，セルロース純度が非常に高いことで知られる．そこで，大面積のナタデココ・ペリクルを 2%水酸化ナトリウム水溶液中で 2 時間煮沸し，バクテリア残渣を除去しセルロース分を精製した．

このナタデココは，独特の食感からもわかるように，3 次元的に絡み合った CNF ネットワークを持つため強固なゲルであり，ある程度自在に変形することで応力を吸収する構造をとる．そこで，引っ張り試験機を用いて一軸に延伸することで，ネットワークを破断することなく繊維のみ配向させることを試みた．図１に示すように，治具でゲルを挟んで延伸した．この時，ゲルが圧縮破断することを防ぐためにプレ脱水を行い，あらかじめ繊維率を上昇させることで安定した延伸が可能となった．

引っ張り試験機を用いた利点に，歪み（延伸度合い；DR）を段階的に制御できる点が挙げられる．また，延伸中の応力ひずみ曲線（図１）から，引っ張り応力に対して直線的に歪みが上昇していることが分かる．いずれのゲルも引っ張り歪みがおよそ 25%を超えると破断に至ることも判明した．本研究では，配向度を段階調整する目的で，延伸度合いを 0, 5, 10, 15, 20 および 25%に設定し，延伸処理を行った．除荷後のゲルはその形態を保持し，スプリングバック

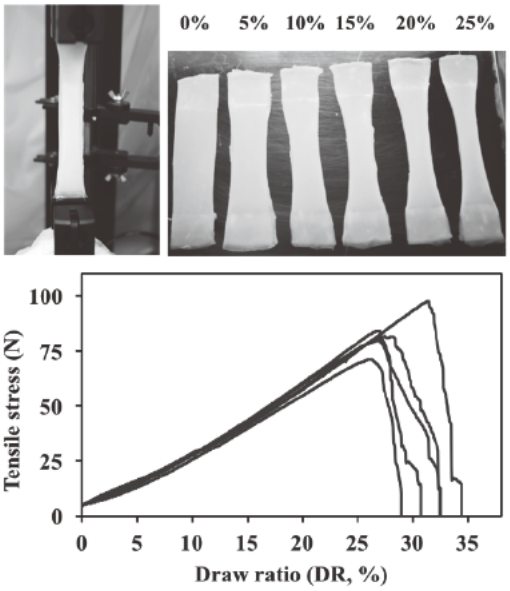

図 1. ナタデココの機械的延伸処理と延伸時における応力ひずみ曲線[1]

現象を起こさなかった．すなわち，引っ張り応力がほぼ全て内部変形に転換されたことが示唆された．この延伸ゲルをホットプレスにより熱圧乾燥させ，延伸ナノペーパーとした．

２．２　配向度解析

延伸処理による配向効果を確認するため，電界放出形走査電子顕微鏡（FESEM）観察を行った．DR が 0%のナノペーパー中では CNF が 2 次元ランダムに配置しているのに対し，DR15%以上では一方向に配列する傾向が観察された（図２）．ただし，ナタデココ・ゲルの内部には CNF 分布による密度差がわずかに存在するため，繊維密度に依存して配向性の部位差が生じている点も確認された．

各ナノペーパーにおける平均的な配向度を定量するため，2 次元検出器を用いた X 線回折測定を実施した（図３）．この時，延伸方向（MD）を上下方向に保持し，法線方向（ND）に X 線を入射した．得られたデバイシェラー環において Cellulose I 型結晶の(2 0 0)面反射における方位角 ϕ の強度分布を擬似 Voigt 関数により曲線回帰し，以下の関係式を用いて配向度パラメータ S および配向指数 π を算出した．

$$S = \frac{3\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle - 1}{2}$$

$$\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle = 1 - 2\langle\cos^2\varphi_{200,z}\rangle$$

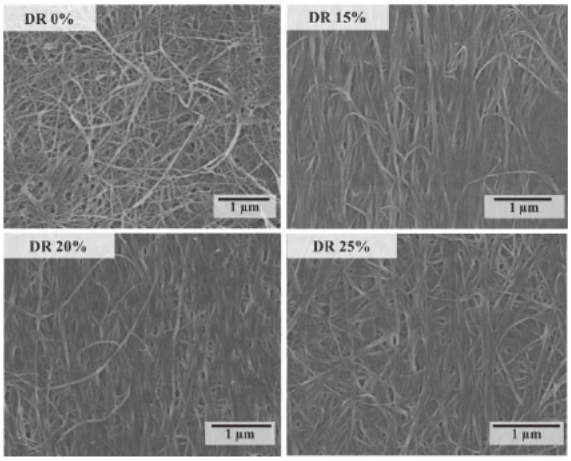

図２．延伸ナノペーパーの FESEM 観察[1]

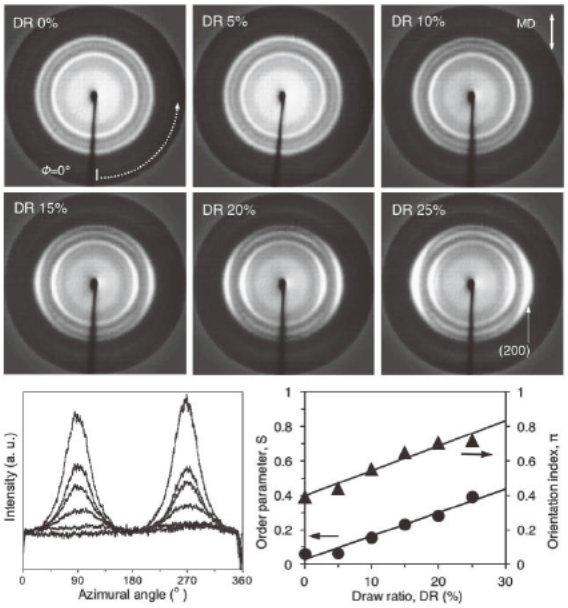

図３．2 次元 X 線回折による配向度測定[1]

$$\langle\cos^2\varphi_{200,z}\rangle = \frac{\sum_p^q I(\varphi)\sin\varphi\cos^2\varphi}{\sum_p^q I(\varphi)\sin\varphi}$$

$$\pi = \frac{180° - \mathrm{fwhm}}{180°}$$

ここで，p および q は 190° および 350° の範囲とした．Fwhm は，方位角強度分布の半値全幅である．

S および π 共に，DR の増加に従って線形に上昇した．すなわち，延伸するにつれて CNF がより配向している結果が定量的に評価された．DR=25%のナノペーパーで最大の S 値（～0.4）を与え，延伸処理によって段階的な配向度制御が行えていることを確認した．また，π は配向度の簡易的な評価指数であるこ

とが知られるが，今回 S と π の良い相関も確認された．これらの配向ナノペーパーを用いて熱伝導解析を実施した．

2．3　熱伝導性解析

配向ナノペーパーの伝熱異方性を正確に評価するため，非接触型の非定常法の一種であるスポット周期加熱放射測温法を適用し，ナノペーパーの 3 方向（MD，延伸垂直方向（TD）および ND）について独立に熱拡散率 α を測定した（図4）．得た α 値に比熱容量とカサ密度を乗じて，各方位における熱伝導率を算出した．比熱容量は温度変調示差走査熱量計（TMDSC）を，カサ密度については重量測定法により求めた．

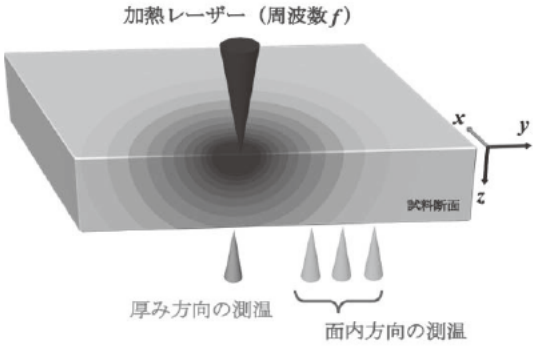

図4．熱拡散率の測定

3．　結果と考察

3．1　配向ナノペーパーにおける伝熱異方性

配向ナノペーパーの各方位における熱伝導率の結果を図5に示す．配向度が増加するに連れ，熱伝導率は MD 方向に増大し，TD 方向には減少した．ND 方向では低い熱伝導率にとどまり，配向に対する変化は見られなかった．この結果は，CNF が配向する方向には高熱伝導性を示し，CNF 配向と直行する方向には伝熱しにくくなることを直接表している．このように，一軸配向させたナノペーパーは面内方向で断熱と伝熱を併せ持つため，従来の 2 次元ランダムシートから指向性伝熱材料に変換されたことが実証された．

この結果は，CNF そのものにおいても伝熱異方性が存在していることを示唆している．今回，段階的に配向度を変化させたことで，理想的な 100%配向状態（S = 1）における熱伝導率を外挿推定可能になった．荒い外挿推定の結果，MD 方向および TD 方向で〜3.4 および 0.37 W/mK に到達することが判明した．この熱伝導率値は CNF 単繊維の熱伝導率異方性に影響されていると見なすことができ，ナタデココ由来の CNF は長さ方向と太さ方向でおよそ 10 倍の伝熱異方性を有していると推測された．このような荒い予測 d も，既報の分子動力学法による Cellulose I 結晶の伝熱シミュレーション結果と良い一致を示した[10]．

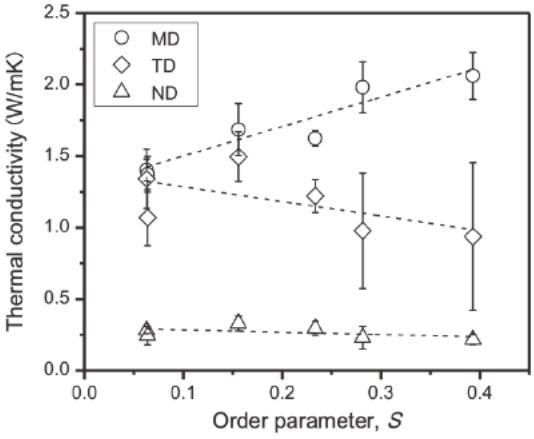

図5．配向ナノペーパーの各方位における熱伝導率[1]

3．2　伝熱性と熱膨張の関係

次に，ナノペーパーの線熱膨張係数（CTE）と配向度の関係を図6に示す．CTE の結果は熱伝導率とは逆に，配向度が増すにつれて MD 方向には減少し，TD 方向に増加した．CTE から評価される熱寸法安定性が，CNF 配向に強く影響を受けていることが明らかになった．この結果を熱拡散率のデータと相対させたところ，測定方位に関わらず CTE と熱拡散率の間に明瞭な反比例の関係性を確認した．ナノペーパーという繊維集積体においては，熱寸法安定性の低い（すなわち CTE 値が大きい）方向にはフォノン散乱が増大する影響から伝熱性が低下することが判明した．高機能な熱拡散シートを設計する指針となる結果であると考えられる。

3．3　熱流制御性の可視化

配向ナノペーパーの伝熱異方性をより顕著に確認するため，DR = 25%のナタデココ延伸ゲル（湿潤状態）の切片を互いに密着させて，渦巻き型のシート

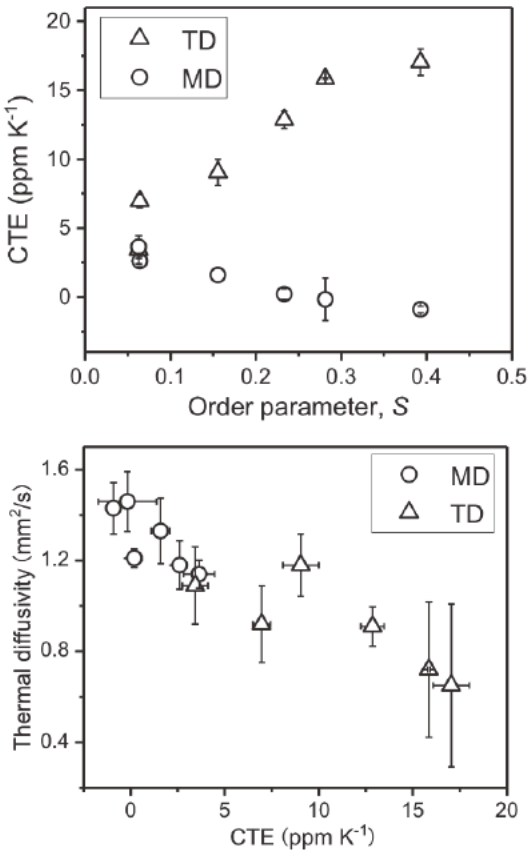

図6．配向ナノペーパーの線熱膨張係数（CTE）と熱拡散率[1]

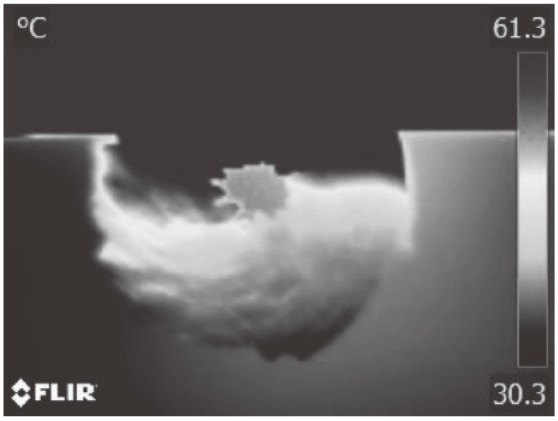

図7．赤外線サーモグラフィで捉えた渦巻き型シート材料への熱伝導の様子[1]

材料を乾燥成形した．この渦巻きシートを熱板間に挟み，サーモグラフィで温度分布を可視化した（図7）．渦巻きの左側では，熱板に対してCNF配向方向が垂直に配置されており，一方の右側では平行に配置している．この配向の違いにより，左側ではより遠くまで熱が伝搬している様子が明確に示された．同時に，渦巻きの形状に沿って回り込むように伝熱

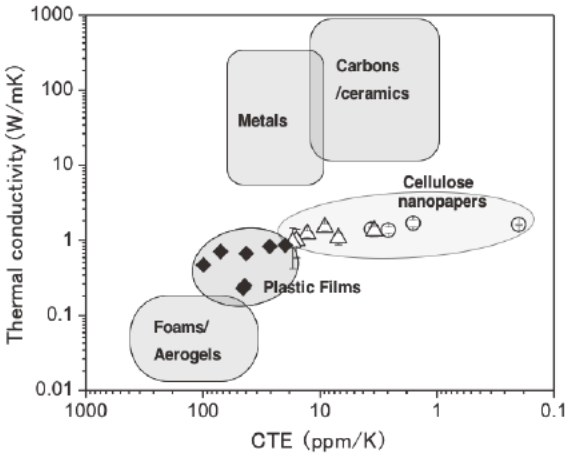

図8．セルロースナノペーパーの物性位置付け[2]

していることも確認できる．

一方，DR = 0%のゲルで同じ形状を作製したが，渦巻きの左右で熱伝搬に差がほとんど見られなかった．この結果は，CNF の配向方向に選択的に熱伝導が起こっていることが示しており，配向によって伝熱と断熱を併せ持ったシート材料が得られたと言える．また，セルロースを用いた熱流制御が初めて可能であることが示され，次世代薄型デバイスの排熱を効率化する高機能熱拡散基板材料として期待される．

3．4　伝熱透明材料

実装指向の排熱基材には，異方性伝熱特性に加えて透明性も必要となる．これまでの研究を踏まえて，本研究では配向ナノペーパーの伝熱性を維持したまま透明性を向上する試みを加えて実施した．既報[11]に従って，配向ナノペーパーの表面を保護した後，セルロースと屈折率の近しいアクリル系紫外線硬化樹脂モノマーに含浸・複合させ，紫外線を照射した．表面保護剤を剥離した複合フィルムは，波長600 nmにおける直線透過率が樹脂複合前の 7%から～50%まで向上し，透明性を大幅に向上した．ナノペーパーの内部空隙に樹脂が充填し，屈折率差を解消した効果に加えて，ナノペーパー表面の凹凸も一部平滑化した効果も発現したためと考えられる．一方，熱伝導率はMD方向に2.5 W/mK，TD方向に0.5 W/mKを示し，樹脂複合前の伝熱異方性を十分維持した状態であることが確認された．

3．5　セルロースナノペーパーの位置付け

このような特徴的物性が明らかになったセルロースナノペーパーは，図８に示すAshby plotから，プラスチックフィルムに比べて高熱伝導性かつ低熱膨張性である点で差別化が可能であることがわかる．その一方で，セルロースは金属やセラミック・カーボン素材に比べると伝熱性で劣るものの，従来それらを伝熱フィラーとして混合したポリマー複合材料が占めている物性領域と競合していることがわかる．このような複合材料では，フレキシブル性や透明性を同時に発現することが難しく[11]，また比較した素材のうちセルロースが唯一持つ持続可能性などの環境利点があるため，今後差別化が進むと考えられる．

４．結論

天然セルロースに見出された特徴的な伝熱異方性を活用し，ナタデココを機械的に延伸する手法によって，巨視的なフィルム材料の面内において伝熱指向性を発現させることに成功した．繊維集積体において線熱膨張係数と熱拡散率が反比例する基礎的物性の関係が初めて明らかになった．また，渦巻き状シート材料により熱流制御性が実証された．天然に生み出されたCNFを人為的に上手く構造化することで，将来の薄型デバイスを効果的に冷却しうる機能性排熱基板への展開が期待される．

発表論文

[1] Uetani, K.; Okada, T.; Oyama, H. T. "In-Plane Anisotropic Thermally Conductive Nanopapers by Drawing Bacterial Cellulose Hydrogels" *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 345–349.

[2] Uetani, K.; Hatori, K. "Thermal conductivity analysis and applications of nanocellulose materials" *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2017**, *18*, 878–892.

[3] Uetani, K., Okada, T., Oyama, H. T. "Thermally Conductive Cellulose Nanopapers" The 4th International Cellulose Conference ICC2017 Program・Abstracts, P–043, p. 161, 2017.

[4] 上谷幸治郎・岡田拓巳・大山秀子，「ナノセルロースの配向集積に基づく熱制御性の発現」第13回バイオマス科学会議発表論文集，P–58，pp. 161–162，2018.

[5] 羽鳥仁人・粟野孝昭・大槻哲也・上谷幸治郎・岡田拓巳・大山秀子・長野方星，「配向同定システムによるセルロースナノファイバー含有材料の繊維配向評価」第38回熱物性シンポジウム講演論文集，C222，pp. 264–266，2017.

[6] 上谷幸治郎・岡田拓巳・大山秀子，「ナタデココを用いた熱流制御ナノペーパー」第38回熱物性シンポジウム講演論文集，D123，pp. 162–164，2017.

[7] 上谷幸治郎・岡田拓巳・大山秀子，「高結晶性ナノセルロース集積体における伝熱機構と熱輸送制御性」高分子学会予稿集66巻2号，2G10，2017.

[8] 上谷幸治郎・岡田拓巳・大山秀子，「天然セルロースの伝熱における結晶子サイズ効果と熱流制御材料」第78回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集，6p-C22-10，17-023，2017.

[9] 上谷幸治郎・岡田拓巳・大山秀子，「ナノセルロース集積体の伝熱異方性と熱流制御材料」セルロース学会第24回年次大会講演要旨集，K07，pp. 15–16，2017.

[10] 上谷幸治郎・岡田拓巳・大山秀子，「セルロースナノペーパーにおける構造依存的伝熱特性」第84回紙パルプ研究発表会講演要旨集，講演番号28，pp. 137–140，2017.（若手優秀発表賞口頭発表部門）

[11] 上谷幸治郎・岡田拓巳・大山秀子，「面内異方性を持つ伝熱セルロースナノペーパー」平成29年度繊維学会年次大会予稿集72巻1号，1B12，2017.（若手優秀発表賞）

参考文献

(1) Uetani, K.; Yano, H. *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 348-353.

(2) Abe, K.; Iwamoto, S.; Yano, H. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 3276-3278.

(3) Saito, T.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.-L.; Vignon, M.; Isogai, A. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1687-1691.

(4) Saito, T.; Kuramae, R.; Wohlert, J.; Berglund, L. A.; Isogai, A. *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 248-253.

(5) Nogi, M.; Yano, H. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1849-1852.

(6) Nogi, M.; Iwamoto, S.; Nakagaito, A. N.; Yano, H. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1595-1598.

(7) Okahisa, Y.; Yoshida, A.; Miyaguchi, S.; Yano, H. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 1958-1961.

(8) Koga, H.; Nogi, M.; Komoda, N.; Nge, T. T.; Sugahara, T.; Suganuma, K. *NPG Asia Mater.* **2014**, *6*, e93.

(9) Uetani, K.; Okada, T.; Oyama, H. T. *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 2220–2227.

(10) Diaz, J. A.; Ye, Z.; Wu, X.; Moore, A. L.; Moon, R. J.; Martini, A.; Boday, D. J.; Youngblood, J. P. *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 4096–4101.

(11) Uetani, K.; Okada, T.; Oyama, H. T. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 9697–9703.