

電子デバイス用セルロースナノファイバー紙の開発

デジタルものづくり課 丹保浩行 岩坪 聡*1

1. 緒言

フレキシブルデバイスの基板として、ガラスやプラスチックを用いた開発が行われている。近年、海洋環境中で分解されないプラスチックの環境汚染が問題となり、海洋生分解する材料の開発が求められている。セルロースナノファイバー (CNF) は、木材を構成する主成分のセルロースをナノ化した素材である。生分解性を有する CNF から形成される紙は、軽量で折り畳め、ガラス並みに低熱膨張率・高透過率である。我々は、これまでキャスト法や横プレス法を用いて CNF 紙の成形を行い、この上にスパッタ法を用いて酸化インジウムスズ (ITO) の堆積を行ってきた。ITO/CNF シートの ITO 膜厚が増大するにつれて、波打つ透過スペクトルの周期は短くなることわかったり。このような干渉スペクトルは、均一な厚みの ITO 薄膜が CNF 紙上に形成されていることを示唆している。本研究では電子デバイス用途向け CNF 紙の高平坦化を目的として、ろ過法や横プレス法について検討した。

2. 実験方法

繊維幅の平均が数 10 nm の CNF を用いた。純水を加え 0.7 wt% に希釈した CNF 水懸濁液を減圧ろ過することにより、ゲル状 CNF 膜をメンブレンフィルター上に形成した。このゲル状 CNF 膜の表面にシリコンモールドを接触させ、室温大気中で重力方向に対して垂直方向にプレスした (図 1)。そして、電気炉の温度を上昇させ、110°C で 1 h プレスした。モールド及びメンブレンフィルターから剥離することにより CNF 紙を形成した。ここで、モールドは、3 cm × 3 cm と 4 cm × 4 cm の 2 通りのサイズを用いて CNF 紙を作製した。さらに、CNF 水懸濁液を 2 ~ 5 ml と変化させることにより、CNF 紙の厚みを 5 ~ 15 μm と変化させた。圧力測定フィルムを用いて 0.2 ~ 0.6 MPa とするように押込量を設定し、マイクロメータを用いて紙厚を測定した。

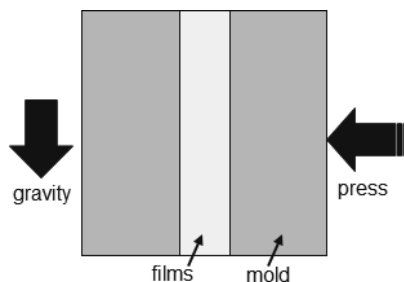


Fig. 1 Schematic of CNF paper formation using lateral hot-pressing method

*1 現 企画管理部

3. 実験結果および考察

図 2 に横プレス法で成形した CNF 紙の光学像を示す。図 2(a)、図 2(b)は、それぞれ 3 cm × 3 cm、4 cm × 4 cm のモールドを用いて横プレス成形した CNF 紙である。図 2(a)より、CNF 紙の外周付近に 4 本の直線が観察された。これら線が交差するまで延長させるとき、モールドと同じサイズの四角形が描かれるため、CNF 紙はプレス成形されたことがわかった。線より外周側はモールドサイズが小さいため、プレス成形されていない。一方、モールド端により形成される直線は、図 2(b)に示す CNF 紙からは観察されなかった。モールドは、ゲル状 CNF 膜より大きいいため、CNF 紙全体がプレス成形されたことがわかった。これらより、プレスされていない領域では、自然凝集により CNF 紙は形成されるが、圧力を印加されている領域では CNF 同士の間凝集に伴う変形が抑制された状態で CNF 紙は成形されていると考えられる。

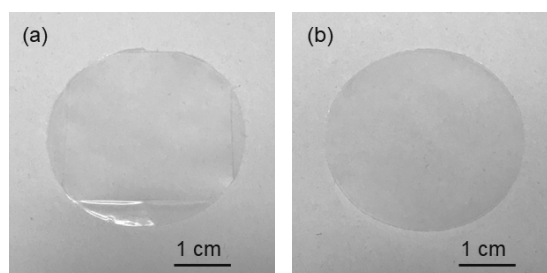


Fig. 2 Optical image of CNF paper formed by use of mold for various dimensions; (a) 3 cm × 3 cm, (b) 4 cm × 4 cm

図 3 に紫外可視近赤外分光光度計を用いて測定した CNF 紙の透過率を示す。CNF 紙の厚みが減少するにつれて、透過率は増大することがわかった。堅牢性は低くなるが、紙厚 5 μm の CNF 紙の透過スペクトルは、波長 550 nm において透過率 90%を示した。透過スペクトルより、

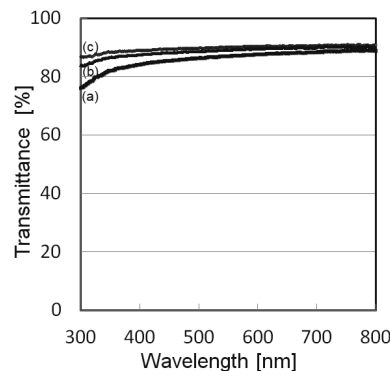


Fig. 3 Transmission spectra of the CNF papers with various thicknesses; (a) 15 μm, (b) 8 μm, (c) 5 μm

紙厚が減少するにつれて、紙全体での光散乱が減少していると考えられる。

ここで、横方向プレスを用いたナノファイバーシート成形について明らかにするために、ミクロンレベルの長さを含むCNFと水の関係を調査した。ナノセルロースは、直径3~4 nmのセルロースマイクロフィブリル、あるいはその集合体として幅が数十 nm以下の素材である。セルロース表面にリグニンが付着していないCNFは、セルロースマイクロフィブリルの間に空隙が形成されている。水は、セルロース表面の水酸基と相互作用し、セルロースを膨潤させる。モールドで挟みプレスしたとき、余剰なゲル状CNF、あるいは水分はモールド外周の端から排出される。そして、水分子は絡まり合うナノファイバーの空隙を拡散して、モールド端から蒸発する。重力方向に対して垂直方向のプレス(図1)は、絡み合うCNFの空隙に残留するガスの量を劇的に減少させ、モールドと接触しているCNF(図2)の凝集に伴う自然変形を抑制させると考えられる。

図4にCNF紙および再生紙の表面の水滴の状態を示す。減圧ろ過法や横プレス法で成形したCNF紙の表面は、濡れ性が良い親水性を示した。一方、市販の再生紙は疎水化が施されていることを確認できた。セルロースは、微細化法により、ナノファイバー表面に親水面あるいは疎水面が形成される。横プレス成形されたCNF紙の表面は、多くの親水面が露出していると考えられる。

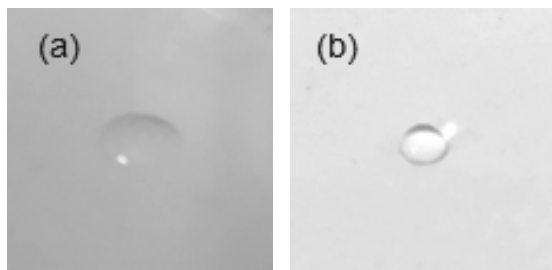


Fig. 4 States of a drop of water on the surface of paper; (a) CNF paper, (b) recycled paper

キーワード：電子デバイス、セルロース、ナノファイバー

Development of Cellulose Nanofiber Paper for Electronic Device

Digital Manufacturing Section; Hiroyuki TAMBO and Satoshi IWATSUBO

Preparation of cellulose nanofiber (CNF) paper has been investigated to apply for electronic devices. Initially, the CNF/water suspension was filtered. The gel-like CNFs were pressed in the direction perpendicular to the direction of gravity. Pressing was carried out at the temperature of 110°C for 1 hour in an electric furnace. It was found that when amount of the CNF/water suspension was decreased, the toughness of CNF paper decreased and the transmission of CNF paper increased. The surface of CNF paper showed hydrophilicity.

CNF紙に対するX線回折を θ -2 θ スキャンで行った。得られた強度をセルロース(200)で規格化した結果を図5に示す。CNF紙の厚み(CNF水懸濁液量)が減少するにつれて、より高角度側(X線の侵入できる深さが大きくなる)のセルロース(200)のピークが減少する傾向を示した。減圧ろ過や横方向プレスを用いて成形した紙はセルロースから形成されていることを確認した。

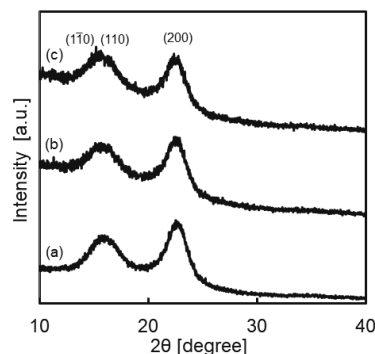


Fig. 5 XRD curves for the CNF papers with various thicknesses; (a) 15 μm , (b) 8 μm , (c) 5 μm

4. 結言

減圧ろ過法や横プレス法を用いてCNF紙を作製した。CNF水懸濁液量が減少するにつれて、CNF紙厚みは減少し、堅牢性は低くなるが、CNF紙の光透過率は増大した。CNF紙の表面は親水性を示し、軽量で折り畳める紙はセルロースで形成されていることをX線回折より確認した。

参考文献

- 1) 富山県産業技術研究開発センター研究報告, 32 (2018) 28

謝辞

本研究推進にあたり、CNFをご提供頂いた中越パルプ工業株式会社に深く感謝いたします。