

# ナノセルロースの短繊維化と金属ペースト応用

生活資材開発課 丹保浩行 機械電子研究所 坂井雄一

## 1. 緒言

ヘルスケア分野へのIoT(Internet of Things)活用が注目されている。インターネットは、パソコンやスマートフォンだけではなく、医療機器やウェアラブルデバイスに繋がるようになり、健康管理に用いられるようになってきている。電子部品の積層セラミックコンデンサ(MLCC)は、スマートフォン等に数多く搭載され、小型・軽量化が進み、電極の薄膜化が求められている。MLCCの外部電極には、銅(Cu)等が用いられ、Cuペーストのバインダーには、エチルセルロース等が用いられている。また、ペースト等に含まれる有機溶剤は、焼成時の燃焼によりCO<sub>2</sub>を排出することから、環境負荷の低い水系を用いることが望まれている。抗菌作用を有するCuを用いた透明フィルムは、医療機器のパネルカバー等への応用が期待されている。

ナノセルロース(NC)はナノサイズのセルロースの総称であり、幅3~4nmのセルロースマイクロフィブリルあるいはその集合体の素材である。幅3~100nmであり、アスペクト比(長さ/幅)が大きいNCは、セルロースナノファイバー(CNF)に分けられる。従来、セルロース繊維を硫酸で加熱し、非晶領域を加水分解することにより、アスペクト比の小さいセルロースナノクリスタルは形成されているが、懸濁液のチキソ性は低くなる。小型部品用途ペーストのバインダーとしてNCを応用するためには、チキソ性があるアスペクト比の短繊維NC懸濁液が必要となる。CNFへ加える希硫酸の濃度を調整し、100°C以下で加熱することにより、水分の蒸発による硫酸の濃縮を抑制でき、緩やかな反応速度でセルロース非晶領域を分解できると考えられる。我々は、これまで濾過法を用いたCNFシートの成形<sup>1)</sup>、酸化物とバイオマス・ナノファイバーを混合したスラリーを用いた焼成体の作製<sup>2)</sup>を行ってきた。

本研究では、バインダーとしてNCを用いて形成する焼成体の薄膜化を目的として、希硫酸を用いたNCの短繊維化について検討した。

## 2. 実験方法

CNFは濃度2wt%のBiNF<sub>i</sub>-s((株)スギノマシン製:WFO(繊維長:標準))を用いた。CNF水懸濁液へ希硫酸を加え、濃度5wt%希硫酸とした。酸を加えたCNF懸濁液を90°Cで加熱した後、純水で水洗濾過を繰り返した。

この酸や濾過により得られたCNF処理あり懸濁液と純水を加え0.5wt%に希釈したCNF処理なし水懸濁液を超音波分散した。カバーガラスを置いた結晶皿の中に、それぞれの懸濁液をキャストし、ホットプレートを用いて100°Cで加熱し、CNF処理ありシートとCNF処理なしシートを形成した。

懸濁液とCu粉末を混合し、自転・公転ミキサーを用いてCuペーストを作製した。本実験では、2種類の方法を用いてCuペーストを塗布し、ホットプレートや電気炉を用いて大気中で加熱した。①スライドガラスをCuペーストに浸漬させて引き上げる手法により膜を形成し、100°Cで加熱した。この膜を450°Cで1h加熱した。②マスキングテープを貼った石英板上にCuペーストをバーコーターで塗布する手法により膜を形成し、100°Cで加熱した。この膜を900°Cで1h加熱した。バーコーターは、塗布膜の最大厚みが100µm/wetになるものを用いた。

## 3. 実験結果および考察

シートに対するX線回折をθ-2θ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1に示す。2θ=18°付近の強度はセルロース非晶領域に由来しているとされている。CNF処理ありシートのX線回折パターンは、CNF処理なしシートより、2θ=18°付近のバックグラウンドのX線回折強度が低い傾向を示した。セルロースマイクロフィブリル間に希硫酸が浸透し、セルロース表面の非晶領域から加水分解を生じたと考えられる。

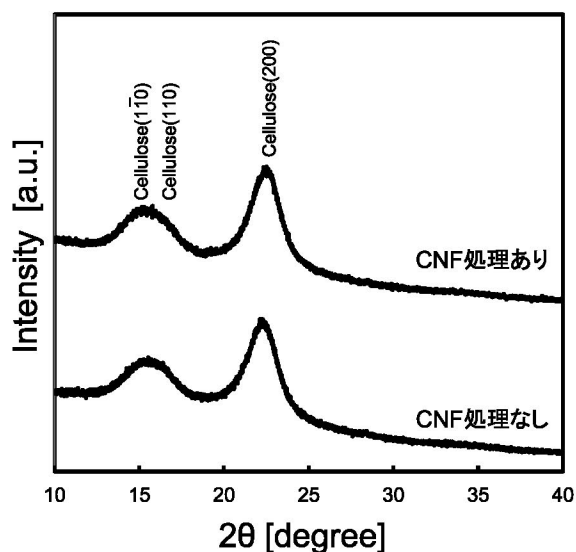


図1 シートのX線回折パターン

図2にCuペーストを大気中900°Cで焼成した膜の光学像を示す。Cuペーストには、濃度2 wt%のCNF処理なし水懸濁液、CNF処理あり懸濁液を用いた。光学像からは、セルロース熱分解温度以上で焼成した膜表面において収縮による亀裂や反りは確認されなかった。CNF処理ありをバインダーとして形成した膜は、CNF処理なしをバインダーとして形成した膜よりも薄く、透明化することが分かった。酸や濾過処理により、セルロース非晶部分が加水分解して、除かれたと考えられる。このセルロース濃度が低減(粘度低下)したCNF短繊維化処理あり懸濁液を混合して得られたCuペーストを石英板上にコーティングバー掃引したため、膜厚が薄くなったと考えられる。

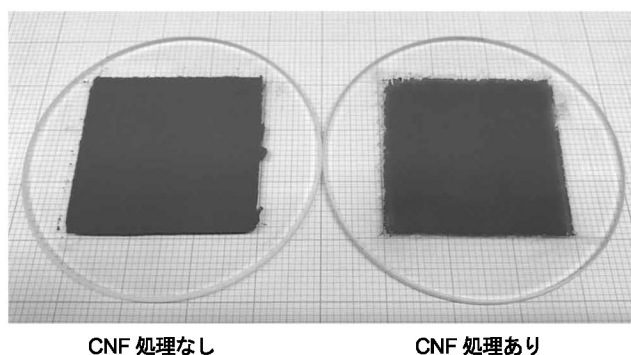


図2 焼成した膜の光学像

Cuペーストを大気中で焼成した膜に対するX線回折を $\theta$ -2 $\theta$  スキャンで行った。得られた強度をCuO( $\bar{1}11$ )で規格化した結果を図3に示す。スライドガラスに粘性があるCuペースト(バインダー:CNF処理なし)を塗布し450°Cで焼成した膜の回折ピークは、それぞれCu、Cu<sub>2</sub>O、CuOに対応していた。石英板上にCuペースト(バインダー:CNF処理なし、CNF処理あり)を塗布し900°Cで焼成した膜の回折ピークは、それぞれCuOに対応していた。

キーワード：ナノセルロース、短繊維化、バインダー、金属ペースト、薄膜化

### Application of Nanocellulose to Metal Paste

Life Materials Development Section; Hiroyuki TAMBO  
Mechanics and Digital Engineering Section; Yuichi SAKAI

Influence of nanocellulose on film formation has been investigated to apply for electronic component. Dilute sulfuric acid was added to cellulose nanofiber (CNF)/water suspension and heated at 90°C. The acid treated CNF suspension was repeatedly filtered. Copper powders were mixed with suspension. Then, the mixed paste was bar coated on glass and heated at 900°C using electric furnace. It was found that the thickness of the film is thinner than that of the film formed by use of non-acid treated CNF.

焼成温度450°Cではスライドガラスを覆う全てのCu粉末は酸化していないこと、900°Cで石英板上に焼成した膜の方がCuOの回折ピークは狭くなることが分かった。Cu粉末の表面にバインダーとして付着していたセルロースが熱分解して、Cuが酸化したためであると考えられる。

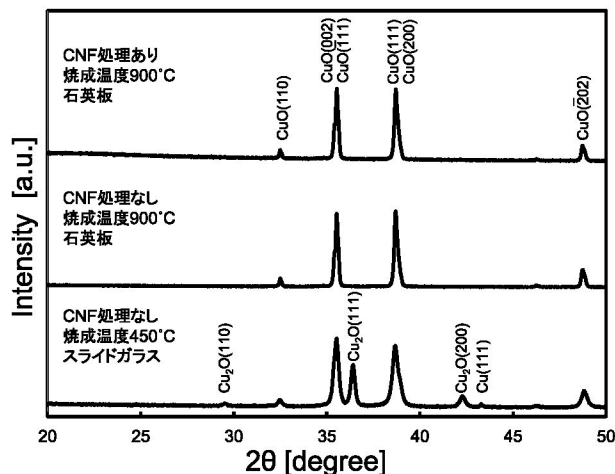


図3 焼成した膜のX線回折パターン

#### 4. 結言

CNF水懸濁液へ希硫酸を加え、加熱した後、水洗濾過した。このCNF短繊維化処理あり懸濁液とCu粉末を混合して作製した金属ペーストを石英板上に塗布し焼成した。CNF短繊維化処理ありをバインダーとして用いることで、透明化した薄い焼成体を得ることができた。

#### 参考文献

- 1)丹保 他:富山県産業技術研究開発センター研究報告, 34 (2020) 17
- 2)丹保 他:富山県産業技術研究開発センター研究報告, 35 (2021) 46