

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-149262  
(P2019-149262A)

(43) 公開日 令和1年9月5日(2019.9.5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 R 11/01 (2006.01)	HO 1 R 11/01 5 O 1 C	5 E O 5 1
HO 1 R 43/00 (2006.01)	HO 1 R 11/01 5 O 1 A	
	HO 1 R 43/00 H	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2018-32603 (P2018-32603)	(71) 出願人	899000068 学校法人早稲田大学 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地
(22) 出願日	平成30年2月26日 (2018.2.26)	(74) 代理人	110002675 特許業務法人ドライト国際特許事務所
		(72) 発明者	野田 優 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学 校法人早稲田大学内
		(72) 発明者	川上 慧 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学 校法人早稲田大学内
		(72) 発明者	小林 峻司 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学 校法人早稲田大学内
		Fターム(参考)	5E051 CA03

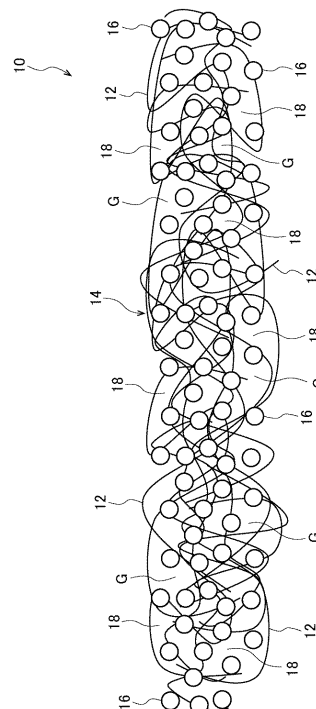
(54) 【発明の名称】 柔軟導電膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 柔軟導電膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 柔軟導電膜10は、繊維12のスポンジ状構造体14と、スポンジ状構造体14の内部の隙間18に包含された複数の導電性粒子16と、スポンジ状構造体14の内部の隙間18に包含された気体Gとを備えることを特徴とする。柔軟導電膜10は、繊維12と導電性粒子16とが溶媒に分散した分散液を調製する分散液調製工程と、分散液から溶媒を除去する溶媒除去工程とにより製造される。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

繊維のスポンジ状構造体と、  
前記スポンジ状構造体の内部の隙間に包含された複数の導電性粒子と、  
前記スポンジ状構造体の内部の隙間に包含された気体と  
を備えることを特徴とする柔軟導電膜。

## 【請求項 2】

前記気体の体積割合が、30 vol %以上90 vol %以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載の柔軟導電膜。

## 【請求項 3】

前記導電性粒子の質量割合が、70 wt %以上99 wt %以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の柔軟導電膜。

## 【請求項 4】

前記繊維は、カーボンナノチューブ、窒化ホウ素ナノチューブまたは有機系ナノファイバーであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の柔軟導電膜。

## 【請求項 5】

面直方向の抵抗値が  $5 \text{ cm}^2$  以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の柔軟導電膜。

## 【請求項 6】

$1/\sigma$  の単位で定義される面内方向の抵抗値を  $\text{cm}^2$  の単位で定義される面直方向の抵抗値で除した値が  $1 \times 10^3$  以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の柔軟導電膜。

## 【請求項 7】

前記気体は、空気または不活性ガスであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の柔軟導電膜。

## 【請求項 8】

繊維と導電性粒子とが溶媒に分散した分散液を調製する分散液調製工程と、  
前記分散液から前記溶媒を除去する溶媒除去工程と  
を有することを特徴とする柔軟導電膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、柔軟導電膜及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、電子デバイスを回路基板に実装するために、はんだ付けが一般的に用いられている。はんだ付けは、はんだを融点以上の高温に加熱する必要があるため、電子デバイスと回路基板の材料が耐熱性の高い材料に限られる。また、はんだ付けは、はんだ付け部の厚みが大きくなるため、電子デバイスを高い実装密度で回路基板に実装することが難しい。特に近年の電子機器の小型化に伴い、電子デバイスを高い実装密度で回路基板に実装できる、はんだ付けに代わる技術が求められている。

## 【0003】

電子デバイスを回路基板に実装するために、高密度に配列された電極を電氣的に接続する、高分子樹脂をマトリクスとした導電膜が知られている。このような導電膜は、電子デバイスに配列された電極と、回路基板に配列された電極との間に設けられ、電子デバイスと回路基板とが圧着されることにより、対向する電極間を導通させる。高分子樹脂をマトリクスとした導電膜としては、対向する電極間の導通と、隣接する電極間の絶縁とを実現する異方性導電膜がある。異方性導電膜は、膜面に対して直交する方向である面直方向の導電性と、膜面に平行な方向である面内方向の絶縁性とを有する。例えば、非特許文献 1 には、高分子樹脂により形成された膜の内部に複数の導電性粒子が包含された異方性導電

10

20

30

40

50

膜が記載されている。

【0004】

特許文献1には、導電性粒子が分散された高分子樹脂を網目状絶縁部材に塗布して形成した異方性導電膜が記載されている。網目状絶縁部材は、絶縁樹脂繊維の織物であり、絶縁樹脂繊維で囲まれた隙間に高分子樹脂とともに導電性粒子を保持する。網目状絶縁部材に保持された導電性粒子は、異方性導電膜の面内方向への移動が制限される。

【0005】

特許文献2には、電極間を接続する接続材料として、高分子樹脂などで形成された接着剤層に導電性粒子が分散した異方性導電膜または等方性導電膜が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2000-149666号公報

【特許文献2】特許第5163741号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Sun Chul Kim et al., Current Applied Physics., 13, S14 (2013)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

電子デバイスを実装するための導電膜には、面直方向の高い導電性と、凹凸形状に追従する柔軟性が要求される。しかしながら、非特許文献1及び特許文献1, 2では、電極と導電性粒子との間に高分子樹脂が残留し、対向する電極間の低抵抗化に限界がある。非特許文献1及び特許文献2では、電子デバイスと回路基板との圧着の際に、対向する電極間の導電性粒子が高分子樹脂とともに面内方向へ移動し、隣接する電極間で短絡が生じる。特許文献1では、網目状絶縁部材を作るための微細パターン形成が複雑であり、製造コストがかかる。特許文献2では、電極の凹凸を吸収する柔軟性に限界がある。

【0009】

そこで、本発明は、面直方向の導電性と凹凸形状に追従する柔軟性とを有する柔軟導電膜及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明に係る柔軟導電膜は、繊維のスポンジ状構造体と、前記スポンジ状構造体の内部の隙間に包含された複数の導電性粒子と、前記スポンジ状構造体の内部の隙間に包含された気体とを備えることを特徴とする。

【0011】

本発明に係る柔軟導電膜の製造方法は、繊維と導電性粒子とが溶媒に分散した分散液を調製する分散液調製工程と、前記分散液から前記溶媒を除去する溶媒除去工程とを有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、面直方向の導電性と凹凸形状に追従する柔軟性とに優れる柔軟導電膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明を実施した柔軟導電膜を示す概略図である。

【図2】柔軟導電膜を用いて回路基板に電子デバイスを実装する方法を説明する図であり、回路基板と電子デバイスとを圧着させる前の柔軟導電膜を示す模式図である。

【図3】柔軟導電膜を用いて回路基板に電子デバイスを実装する方法を説明する図であり、回路基板と電子デバイスとを圧着させた後の柔軟導電膜を示す模式図である。

10

20

30

40

50

【図 4】柔軟導電膜の製造方法を説明するフローチャートである。

【図 5】図 5 A は粒子の膜中の質量割合と面直抵抗及び面内抵抗との関係を示すグラフであり、図 5 B は粒子 / 繊維の質量比と面直抵抗及び面内抵抗との関係を示すグラフである。

【図 6】図 6 A は粒子の膜中の質量割合と面内抵抗/面直抵抗比との関係を示すグラフであり、図 6 B は粒子 / 繊維の質量比と面内抵抗/面直抵抗比との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

1. 実施形態

図 1 において、柔軟導電膜 10 は、繊維 12 のスポンジ状構造体 14 の内部に隙間 18 を有する。隙間 18 には複数の導電性粒子 16 と気体 G が包含されている。導電性粒子 16 は、スポンジ状構造体 14 に保持されている。気体 G は、空気または不活性ガスである。不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、窒素ガス等が挙げられる。なお、柔軟導電膜 10 は、真空環境で使用することも可能である。柔軟導電膜 10 を真空環境で使用する場合は、気体 G は、大気圧よりも低い圧力の気体である。柔軟導電膜 10 は、例えばテープ状に形成されている。

【0015】

繊維 12 は、ナノファイバーである。ここでは、直径が 100 nm 以下であり、アスペクト比が 10 以上の繊維状物質のことをナノファイバーと呼ぶ。カーボンナノチューブ (CNT; carbon nanotube)、窒化ホウ素ナノチューブ (BNNT; boron nitride nanotube)、または、有機系ナノファイバーなどが挙げられる。有機系ナノファイバーとしては、セルロースナノファイバー (CNF; cellulose nanofiber)、キチンナノファイバー、キトサンナノファイバー等が挙げられる。CNT は導電性繊維である。BNNT と有機系ナノファイバーは絶縁性繊維である。

【0016】

スポンジ状構造体 14 は、多孔性の膜であり、例えば繊維 12 の不織布である。スポンジ状構造体 14 は、加圧されることによって、隙間 18 から気体 G を流出させながら圧縮される。

【0017】

導電性粒子 16 は、繊維 12 に接続して保持されているため移動が制限されている。導電性粒子 16 は、導電性を有する材料により形成される。導電性粒子 16 は、例えば、銀、銅、金、錫、ニッケル、インジウム、ビスマス及びこれらを含む合金等により形成される。

【0018】

図 2 及び図 3 を参照し、柔軟導電膜 10 を用いて回路基板 21 に電子デバイス 22 を実装する方法を説明する。

【0019】

図 2 に示すように、回路基板 21 は、基材 21a と、基材 21a に対して突出して設けられた複数の電極 21b とを備えている。電子デバイス 22 は、チップ 22a と、チップ 22a に対して突出して設けられた複数の電極 22b とを備えている。電極 21b と電極 22b とは互いに対向する。柔軟導電膜 10 は、回路基板 21 と電子デバイス 22 との間に配置される。

【0020】

図 3 に示すように、柔軟導電膜 10 は、回路基板 21 と電子デバイス 22 とが所定の圧力 P で圧着されることにより、互いに対向する電極 21b と電極 22b とを一括して接続する。この例では  $P = 1 \text{ MPa}$  としている。本図では電子デバイス 22 を加圧しているが、回路基板 21 を加圧してもよいし、回路基板 21 と電子デバイス 22 との両方を加圧してもよい。

【0021】

10

20

30

40

50

柔軟導電膜 10 は、圧着によって、対向する電極 21b と電極 22b とに接触する部分が、電極 21b と電極 22b の凹凸形状に追従して変形し、面直方向に圧縮される。柔軟導電膜 10 の圧縮部分では、隙間 18 から気体 G が流出し、導電性粒子 16 同士が接触する。また、柔軟導電膜 10 の圧縮部分に包含される導電性粒子 16 は、対向する電極 21b と電極 22b とを接続する。これにより、圧着後の柔軟導電膜 10 は、対向する電極 21b と電極 22b とが導電性粒子 16 を介して導通し、面直方向の電気抵抗が低減する。

【0022】

柔軟導電膜 10 の製造方法について、図 4 を用いて以下に説明する。

【0023】

柔軟導電膜 10 は、分散液調製工程 32 と溶媒除去工程 36 とにより製造される。分散液調製工程 32 は、繊維 12 と導電性粒子 16 と溶媒 30 との混合物に対して分散処理を行うことにより、繊維 12 と導電性粒子 16 とが溶媒 30 に分散した分散液 34 を調製する。分散処理としては、超音波分散処理、ビーズミル、ボールミル、ジェットミル等が挙げられる。分散処理は、例えば 10 秒～1 分間行われる。

【0024】

溶媒除去工程 36 は、分散液 34 から溶媒 30 を除去する。例えば、溶媒除去工程 36 は、図示しないろ過装置のフィルタに分散液 34 を供給し、分散液 34 をろ過することにより、フィルタの表面に繊維 12 を集積させる。繊維 12 は、導電性粒子 16 を取り込みながら絡まり合うことによりスポンジ状構造体 14 となる。これにより、フィルタの表面に、スポンジ状構造体 14 の内部の隙間 18 に導電性粒子 16 が保持された膜状体が形成される。この膜状体を乾燥し、フィルタから剥離したものが柔軟導電膜 10 である。

【0025】

以上のように、柔軟導電膜 10 は、対向する電極間に配置され、圧着されることにより、電極の凹凸形状に追従して変形する。柔軟導電膜 10 は、導電性粒子 16 の表面が露出しており、隙間 18 に包含された気体 G が圧着の際にスポンジ状構造体 14 の外へ逃げるので、導電性粒子 16 が面直方向に互いに接触することで導電性を発現する。また、柔軟導電膜 10 は、繊維 12 と導電性粒子 16 とが溶媒 30 に分散した分散液 34 を調製し、この分散液 34 から溶媒 30 を除去するだけで簡易に製造することができる。

【0026】

## 2. 実施例

分散液調製工程 32 において、溶媒 30 に分散させる繊維 12 の質量と導電性粒子 16 の質量を変更して分散液 34 を調製し、溶媒除去工程 36 において、分散液 34 をフィルタに供給してろ過し、フィルタ上に形成された膜状体を乾燥し、膜状体をフィルタから剥離することにより、柔軟導電膜を製造し、実施例 1～65 とした。繊維 12 の質量と導電性粒子 16 の質量を変えて柔軟導電膜を製造し、比較例 1, 2 とした。

【0027】

表 1～4 に示すように、導電性粒子 16 は、銀粒子である。表 1～4 には、「粒子」の「種類」欄に「Ag」と記載している。銀粒子は、銀の前駆体である硝酸銀の水溶液に分散安定剤となるポリビニルピロリドン (PVP) を添加し、攪拌しながら還元剤となるアスコルビン酸 (AA) を添加することにより合成した。合成後、銀粒子を含む溶液を遠心分離して銀粒子と溶媒とを分離し、エタノールで洗浄して不純物を除去し、銀粒子を得た。銀粒子の直径は  $1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$  であり、柔軟導電膜の厚みに対して  $1/10$  程度である。銀粒子の直径は、走査型電子顕微鏡 (SEM; Scanning Electron Microscope) により撮影して得られた SEM 画像から求めた。導電性粒子 16 の直径は、 $0.1\ \mu\text{m}$  以上  $10\ \mu\text{m}$  以下の範囲内であることが好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$  以上  $5\ \mu\text{m}$  以下の範囲内であることがより好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$  以上  $3\ \mu\text{m}$  以下の範囲内であることが特に好ましい。また、導電性粒子 16 の直径は、柔軟導電膜の厚みに対して、 $1/300$  以上  $1/3$  以下の範囲内であることが好ましい。銀粒子の直径は、硝酸銀の濃度と反応温度とにより制御することができる。

【0028】

10

20

30

40

50

繊維12は、表1～4の「繊維」の「種類」欄に示すCNFまたはCNTである。CNFは、株式会社スギノマシン製のCNF（品番BMa100）である。CNFは、平均長さが10 $\mu$ mであり、直径が20nm～50nmである。CNTは、特許第5447367号公報、特許第5862559号公報、D.Y. Kim, H. Sugime, K. Hasegawa, T. Osawa, and S. Noda, Carbon 49(6), 1972-1979 (2011).、Z. Chen, D.Y. Kim, K. Hasegawa, T. Osawa, and S. Noda, Carbon 80, 339-350 (2014).などに記載されている流動層CVD法により合成した。CNTは、平均長さが約200 $\mu$ mであり、平均直径が約10nmである。

【0029】

【表 1】

	粒子			纖維			膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	空隙率 (vol%)	面直抵抗 ( $\Omega\text{cm}^2$ )	面内抵抗 ( $\Omega/\text{sq}$ )	面内抵抗/ 面直抵抗
	種類	質量割合 (wt%)	体積割合 (vol%)	種類	質量割合 (wt%)	体積割合 (vol%)					
実施例 1	Ag	70	11.06	CNF	30	31.08	10	57.86	1.47E+00	1E+08	6.78E+07
実施例 2	Ag	70	9.98	CNF	30	28.03	11	61.99	4.28E-01	1E+08	2.34E+08
実施例 3	Ag	80	14.28	CNF	20	23.41	14	62.31	2.76E-02	1E+08	3.62E+09
実施例 4	Ag	80	13.13	CNF	20	21.52	15	65.35	2.73E-01	1E+08	3.66E+08
実施例 5	Ag	90	24.40	CNF	10	17.78	15	57.82	3.82E-03	1E+08	2.62E+10
実施例 6	Ag	90	21.60	CNF	10	15.74	16	62.66	2.06E-03	1E+08	4.85E+10
実施例 7	Ag	90	20.93	CNF	10	15.25	21	63.82	6.41E-03	1E+08	1.56E+10
実施例 8	Ag	90	20.73	CNF	10	15.10	17	64.17	4.28E-03	1E+08	2.34E+10
実施例 9	Ag	90	20.07	CNF	10	14.62	16	65.31	4.52E-03	1E+08	2.21E+10
実施例 10	Ag	90	20.05	CNF	10	14.61	21	65.34	3.11E-03	1E+08	3.21E+10
実施例 11	Ag	90	19.54	CNF	10	14.24	20	66.22	6.58E-03	1E+08	1.52E+10
実施例 12	Ag	90	19.03	CNF	10	13.87	19	67.10	9.76E-04	1E+08	1.02E+11
実施例 13	Ag	90	18.63	CNF	10	13.57	29	67.81	1.29E-01	1E+08	7.73E+08
実施例 14	Ag	90	18.61	CNF	10	13.56	19	67.83	3.82E-03	1E+08	2.62E+10
実施例 15	Ag	90	18.25	CNF	10	13.30	18	68.45	1.18E-03	1E+08	8.51E+10
実施例 16	Ag	90	18.24	CNF	10	13.29	18	68.47	2.75E-03	1E+08	3.63E+10
実施例 17	Ag	90	18.20	CNF	10	13.26	22	68.54	7.01E-03	1E+08	1.43E+10
実施例 18	Ag	90	17.96	CNF	10	13.08	20	68.96	8.12E-03	1E+08	1.23E+10
実施例 19	Ag	90	17.54	CNF	10	12.77	20	69.69	1.86E-03	1E+08	5.37E+10
実施例 20	Ag	90	17.51	CNF	10	12.75	19	69.74	4.28E-03	1E+08	2.34E+10

【表 2】

	粒子			纖維			粒子/ 纖維	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	空隙率 (vol%)	面直抵抗 ( $\Omega\text{cm}^2$ )	面内抵抗 ( $\Omega/\text{sq}$ )	面内抵抗/ 面直抵抗
	種類	質量割合 (wt%)	体積割合 (vol%)	種類	質量割合 (wt%)	体積割合 (vol%)						
実施例 21	Ag	90	17.46	CNF	10	12.72	9.00	20	69.82	5.27E-03	1E+08	1.90E+10
実施例 22	Ag	90	17.11	CNF	10	12.46	9.00	20	70.43	7.10E-03	1E+08	1.41E+10
実施例 23	Ag	90	16.96	CNF	10	12.36	9.00	21	70.68	4.66E-03	1E+08	2.15E+10
実施例 24	Ag	90	16.93	CNF	10	12.33	9.00	25	70.74	4.82E-03	1E+08	2.08E+10
実施例 25	Ag	90	16.79	CNF	10	12.23	9.00	24	70.99	6.06E-03	1E+08	1.65E+10
実施例 26	Ag	90	16.63	CNF	10	12.11	9.00	19	71.25	5.39E-03	1E+08	1.86E+10
実施例 27	Ag	90	16.32	CNF	10	11.89	9.00	21	71.79	2.87E-03	1E+08	3.48E+10
実施例 28	Ag	90	16.16	CNF	10	11.77	9.00	20	72.07	5.22E-03	1E+08	1.91E+10
実施例 29	Ag	90	15.75	CNF	10	11.47	9.00	21	72.78	2.73E-03	1E+08	3.67E+10
実施例 30	Ag	90	15.36	CNF	10	11.19	9.00	20	73.45	9.64E-03	1E+08	1.04E+10
実施例 31	Ag	90	14.42	CNF	10	10.51	9.00	21	75.07	5.50E-03	1E+08	1.82E+10
実施例 32	Ag	90	14.29	CNF	10	10.41	9.00	21	75.31	6.47E-03	1E+08	1.55E+10
実施例 33	Ag	90	13.91	CNF	10	10.14	9.00	12	75.95	1.30E-03	1E+08	7.69E+10
実施例 34	Ag	92	22.22	CNF	8	12.67	11.50	29	65.12	1.16E-02	1E+08	8.65E+09
実施例 35	Ag	92	20.18	CNF	8	11.50	11.50	25	68.32	9.67E-04	1E+08	1.03E+11
実施例 36	Ag	92	16.92	CNF	8	9.64	11.50	25	73.44	7.67E-04	1E+08	1.30E+11
実施例 37	Ag	92	16.90	CNF	8	9.63	11.50	25	73.47	1.06E-03	1E+08	9.41E+10
実施例 38	Ag	92	15.84	CNF	8	9.03	11.50	14	75.13	5.97E-04	1E+08	1.68E+11
実施例 39	Ag	94	22.29	CNF	6	9.33	15.67	29	68.39	4.50E-04	3.18E+03	7.07E+06
実施例 40	Ag	94	20.05	CNF	6	8.39	15.67	29	71.56	6.28E-04	2.73E+03	4.35E+06



【表 3】

	粒子			纖維			粒子/ 纖維	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	空隙率 (vol%)	面直抵抗 ( $\Omega\text{cm}^2$ )	面内抵抗 ( $\Omega/\text{sq}$ )	面内抵抗/ 面直抵抗
	種類	質量割合		種類	質量割合							
		(wt%)	体積割合 (vol%)		(wt%)	体積割合 (vol%)						
実施例 41	Ag	94	19.30	CNF	6	8.08	15.67	32	72.62	6.84E-04	1.73E+04	2.53E+07
実施例 42	Ag	94	18.91	CNF	6	7.91	15.67	30	73.17	7.01E-04	7.22E+01	1.03E+05
実施例 43	Ag	94	18.84	CNF	6	7.88	15.67	35	73.28	5.94E-04	8.42E+02	1.42E+06
実施例 44	Ag	94	18.59	CNF	6	7.78	15.67	32	73.63	5.88E-04	2.06E+01	3.50E+04
実施例 45	Ag	94	18.36	CNF	6	7.68	15.67	31	73.96	4.68E-04	2.63E+00	5.62E+03
実施例 46	Ag	94	18.18	CNF	6	7.61	15.67	38	74.21	2.97E-03	1E+08	3.37E+10
実施例 47	Ag	94	17.92	CNF	6	7.50	15.67	31	74.58	9.65E-04	1.07E+02	1.11E+05
実施例 48	Ag	94	17.65	CNF	6	7.39	15.67	31	74.97	5.67E-04	3.94E+00	6.94E+03
実施例 49	Ag	94	16.81	CNF	6	7.04	15.67	33	76.15	5.45E-04	6.67E+01	1.22E+05
実施例 50	Ag	95	19.99	CNF	5	6.90	19.00	35	73.11	3.67E-04	1.48E+00	4.04E+03
実施例 51	Ag	95	19.59	CNF	5	6.76	19.00	35	73.65	3.67E-04	1.80E+00	4.91E+03
実施例 52	Ag	95	19.26	CNF	5	6.65	19.00	35	74.09	4.06E-04	4.00E+00	9.85E+03
実施例 53	Ag	96	26.16	CNF	4	7.15	24.00	37	66.69	3.82E-04	3.96E+00	1.04E+04
実施例 54	Ag	96	23.26	CNF	4	6.35	24.00	41	70.39	4.20E-04	5.70E+00	1.36E+04
実施例 55	Ag	96	21.56	CNF	4	5.89	24.00	44	72.56	4.06E-04	8.19E+00	2.02E+04
実施例 56	Ag	96	21.31	CNF	4	5.82	24.00	44	72.86	6.98E-04	4.40E+02	6.31E+05
実施例 57	Ag	96	18.33	CNF	4	5.01	24.00	45	76.66	3.39E-04	1.07E+00	3.15E+03
実施例 58	Ag	96	18.13	CNF	4	4.95	24.00	25	76.91	4.03E-04	1.34E+02	3.33E+05
実施例 59	Ag	96	17.68	CNF	4	4.83	24.00	45	77.49	3.43E-04	6.87E-01	2.00E+03
実施例 60	Ag	99	40.25	CNF	1	2.67	99.00	97	57.08	7.35E-04	8.39E-02	1.14E+02

【表 4】

	粒子			繊維			粒子/ 繊維	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	空隙率 (vol%)	面直抵抗 ( $\Omega\text{cm}^2$ )	面内抵抗 ( $\Omega/\text{sq}$ )	面内抵抗/ 面直抵抗
	種類	質量割合 (wt%)	体積割合 (vol%)	種類	質量割合 (wt%)	体積割合 (vol%)						
実施例 61	Ag	99	33.47	CNF	1	2.22	99.00	120	64.31	3.04E-04	5.09E-02	1.67E+02
実施例 62	Ag	90	11.55	CNT	10	8.98	9.00	28	79.47	2.72E-03	1.49E+01	5.47E+03
実施例 63	Ag	90	9.27	CNT	10	7.20	9.00	16	83.53	5.70E-03	3.13E+01	5.49E+03
実施例 64	Ag	99	28.09	CNT	1	1.98	99.00	73	69.93	3.57E-04	1.65E+00	4.63E+03
実施例 65	Ag	99	23.29	CNT	1	1.64	99.00	39	75.07	2.69E-04	2.33E-01	8.66E+02
比較例 1	Ag	50	5.20	CNF	50	34.08	1.00	9	60.72	5.02E+00	1E+08	1.99E+07
比較例 2	Ag	99.7	-	CNF	0.3	-	332.33	-	-	-	-	-

## 【0033】

分散液 34 は、導電性粒子 16 と繊維 12 との質量割合が所望の値となるように、適量の導電性粒子 16 と繊維 12 を溶媒 30 に入れて、10 秒～1 分間攪拌することにより調製した。溶媒 30 は水である。導電性粒子 16 の質量割合は、表 1～4 の「粒子」の「質

量割合」欄に示す。繊維 1 2 の質量割合は、表 1 ~ 4 の「繊維」の「質量割合」欄に示す。表 1 ~ 4 の「粒子 / 繊維」欄に示す値は、溶媒 3 0 に入れた導電性粒子 1 6 の質量を繊維 1 2 の質量で除した値である。以降の説明では、導電性粒子 1 6 の質量を繊維 1 2 の質量で除した値を、粒子 / 繊維の質量比と記載する。

#### 【 0 0 3 4 】

溶媒除去工程 3 6 で用いたフィルタは、メルク社製のオムニポアメンブレンフィルタ J A W P 0 2 5 0 0 であり、孔径が  $1 \mu\text{m}$  である。溶媒除去工程 3 6 において、フィルタ上に形成された膜状体を剥離し、自立膜として回収した後、エタノールや水などで洗浄し、柔軟導電膜を製造した。柔軟導電膜は、平面形状が円形である。比較例 2 は、フィルタから膜状体を剥離する際に、膜状体が粉状に崩れ、自立膜として回収できなかった。表 4 に示す比較例 2 の「 - 」は、自立膜として回収できなかったことにより、各種の測定及び計算を行わなかったことを示す。各実施例及び比較例 1 について、膜重量、膜厚、直径をそれぞれ測定した。表 1 ~ 4 には、膜重量、膜厚、直径のうち、膜厚のみを記載している。

10

#### 【 0 0 3 5 】

各実施例及び比較例 1 について、圧着前における、導電性粒子 1 6 の体積割合、繊維 1 2 の体積割合、空隙率をそれぞれ求めた。これらの結果を表 1 ~ 4 に示す。導電性粒子 1 6 の体積割合は、導電性粒子 1 6 の質量、導電性粒子 1 6 の密度、膜厚、直径に基づき算出した。繊維 1 2 の体積割合は、繊維 1 2 の質量、繊維 1 2 の密度、膜厚、直径に基づき算出した。空隙率は、柔軟導電膜の総体積に占める空隙の体積の割合であり、導電性粒子 1 6 の体積割合と繊維 1 2 の体積割合とに基づき算出した。空隙率は、柔軟導電膜における気体 G の体積割合である。

20

#### 【 0 0 3 6 】

各実施例及び比較例 1 について、圧着後における、面直方向の抵抗値と面内方向の抵抗値とを測定した。面直方向の抵抗値は、表 1 ~ 4 の「面直抵抗」欄に示す。面内方向の抵抗値は、表 1 ~ 4 の「面内抵抗」欄に示す。表 1 ~ 4 の「面内抵抗 / 面直抵抗」欄に示す値は、面内方向の抵抗値を面直方向の抵抗値で除した値である。以降の説明では、面内方向の抵抗値を面直方向の抵抗値で除した値を、面内抵抗 / 面直抵抗比と記載する。

#### 【 0 0 3 7 】

面直方向の抵抗値は、以下の方法で測定した。幅  $0.7 \text{ cm}$  のリボン状の銅板 2 枚を直交して配置し、その間に柔軟導電膜を挟み、各銅板を KEITHLEY 社製 デジタルマルチメータ ( KEITHLEY 2400 ) と接続した。この銅板 / 柔軟導電膜 / 銅板の積層物を 2 枚のガラス板の間に配置し、一方のガラス板に対し荷重装置を用いて圧力を加え、デジタルマルチメータから直流電流を流して 2 枚の銅板間の電位差を読み取ることで抵抗測定を行った。二枚の銅板が重なる領域は一辺の長さが  $0.7 \text{ cm}$  の正方形である。すなわち、 $0.49 \text{ cm}^2$  の領域を介して、電流は銅板 - 柔軟導電膜 - 銅板の順に流れる。荷重装置の圧力は  $1 \text{ MPa}$  である。銅板は、ニラコ社製、型番 CU 113321、厚さ  $0.1 \text{ mm}$ 、表面粗さは算術平均粗さが  $R_a = 0.045 \mu\text{m}$ 、最大高さが  $R_z = 0.67 \mu\text{m}$  (  $20 \mu\text{m}$  四方での原子間力顕微鏡測定値 ) である。面直方向の抵抗値は、デジタルマルチメータの測定値と上記接触面積とを乗算した値とした。面直方向の抵抗値は、 $\text{cm}^2$  の単位で定義される。柔軟導電膜の面直方向の導電性は、測定した面直方向の抵抗値を用いて評価することができる。面直方向の抵抗値が  $5 \text{ cm}^2$  以下を示せば、導電性を有するといえる。

30

40

#### 【 0 0 3 8 】

面内方向の抵抗値は、以下の方法で測定した。四探針法を行う四探針測定装置で測定した。面内方向の抵抗値は、 $\text{sq}$  ( ohms per square ) の単位で定義される。柔軟導電膜の面内方向の絶縁性は、測定した面内方向の抵抗値を用いて評価することができる。面内方向の抵抗値が  $1 \times 10^8 \text{ sq}$  超を示した際は、表 1 ~ 4 の「面内抵抗」欄において  $1 \text{ E} + 08$  と記載した。図 5 A , 図 5 B , 図 6 A , 図 6 B は  $1 \times 10^8 \text{ sq}$  の値を用いて作図した。なお、面内方向の抵抗値が  $1 \times 10^8 \text{ sq}$  以上を示せば、絶縁性を有するといえる。

50

## 【 0 0 3 9 】

面直方向の抵抗値と面内方向の抵抗値とを用いて、柔軟導電膜の異方性を評価することができる。 / s q の単位で定義される面内方向の抵抗値を  $\text{cm}^2$  の単位で定義される面直方向の抵抗値で除した値が  $1 \times 10^3$  以上を示せば、異方性を有するといえる。

## 【 0 0 4 0 】

図 5 A は、導電性粒子 1 6 の質量割合を横軸に、面直抵抗と面内抵抗を縦軸にしてプロットした結果である。図 5 B は、粒子 / 繊維の質量比を横軸に、面直抵抗と面内抵抗を縦軸にしてプロットした結果である。図 6 A は、導電性粒子 1 6 の質量割合を横軸に、面内抵抗 / 面直抵抗比を縦軸にしてプロットした結果である。図 6 B は、粒子 / 繊維の質量比を横軸に、面内抵抗 / 面直抵抗比を縦軸にしてプロットした結果である。なお、図 5 A , 10  
図 5 B 及び図 6 A , 図 6 B では、実施例 1 ~ 6 5 と比較例 1 のデータをプロットしており、自立膜として回収できなかった比較例 2 のデータはプロットしていない。

## 【 0 0 4 1 】

図 5 A , 図 5 B 及び図 6 A , 図 6 B より、絶縁性繊維である CNF を繊維 1 2 として用いた実施例 1 ~ 6 1 の場合の面直方向の抵抗値は、導電性粒子 1 6 の質量割合が増加するとともに小さくなるのがわかる。導電性繊維である CNT を繊維 1 2 として用いた実施例 6 2 ~ 6 5 の場合においても、面直方向の抵抗値は、導電性粒子 1 6 の質量割合が増加するとともに小さくなるのがわかる。面直方向の抵抗値の絶対値は、絶縁性繊維を用いた場合でも導電性繊維を用いた場合でも、また、導電性粒子 1 6 の質量割合が同等の場合には同等であることがわかる。これより、面直方向の抵抗値は、導電性粒子 1 6 の面直方向への接続の影響が大きいと考えられる。実施例 1 ~ 6 5 (導電性粒子 1 6 の質量割合 7 0 w t % 以上 9 9 w t % 以下) と比較例 1 (導電性粒子 1 6 の質量割合 5 0 w t %) とを比べると、比較例 1 は面直方向の抵抗値が  $5 \text{ cm}^2$  を超えているのに対し、実施例 1 ~ 6 5 は面直方向の抵抗値が  $5 \text{ cm}^2$  以下であった。これは、導電性粒子 1 6 の質量割合が 5 0 w t % 以下であると、面直方向における導電性粒子 1 6 同士の接続が不十分となるためと考えられる。導電性粒子 1 6 の質量割合が 9 9 w t % を超える比較例 2 では、柔軟導電膜の機械的強度を確保することができず、自立膜とすることが難しくなることがわかる。以上から、実施例 1 ~ 6 5 は、繊維 1 2 として絶縁性繊維を用いた場合も導電性繊維を用いた場合も、面直方向に高い導電性を有することが確認できた。このため、柔軟性導電膜は、導電性粒子 1 6 の質量割合が 7 0 w t % 以上 9 9 w t % 以下の範囲内であることが好ましい。 20  
30

## 【 0 0 4 2 】

図 5 A , 図 5 B 及び図 6 A , 図 6 B より、絶縁性繊維である CNF を繊維 1 2 として用いた実施例 1 ~ 6 1 の場合は、面内方向の抵抗値は、導電性粒子 1 6 の質量割合が 9 2 w t % 以下の範囲では測定限界以上であり、9 4 w t % では測定限界以上の場合も有限の抵抗値を示す場合もあり結果が変動するが、導電性粒子 1 6 の質量割合が 9 4 w t % を超えると、導電性粒子 1 6 の質量割合の増加とともに面内方向の抵抗値が急激に減少することがわかる。面内方向の抵抗値は、導電性粒子 1 6 の質量割合が 9 4 w t % を超えると、導電性粒子 1 6 が面内方向に接続するようになり、急激に抵抗が減少したためと考えられる。導電性繊維である CNT を繊維 1 2 として用いた実施例 6 2 ~ 6 5 の場合は、面内方向の抵抗値は、導電性粒子 1 6 の質量割合が 9 4 w t % 以下の範囲でも、面内方向の抵抗値が小さいことがわかる。面内方向の抵抗値は、導電性粒子 1 6 の質量割合が増加するとともに小さくなることもわかる。導電性繊維の場合は、繊維 1 2 が導電性を有するので導電性粒子 1 6 の質量割合に関わらず面内方向の抵抗値が小さいが、導電性粒子 1 6 の質量割合が増加すると、さらに導電性粒子 1 6 の面内方向への接続の効果も加わり、面内方向の抵抗値が小さくなったと考えられる。 40

## 【 0 0 4 3 】

図 6 A , 図 6 B より、面内抵抗 / 面直抵抗比は、絶縁性繊維である CNF を繊維 1 2 として用いた実施例 1 ~ 6 1 では、導電性粒子 1 6 の質量割合が 9 6 w t % 以下の範囲では  $1 \times 10^3$  以上となり異方性が大きくなり、9 3 w t % 以下であると異方性が  $1 \times 10^6$  50

以上とより大きくなるが、導電性粒子 16 の質量割合が 96 wt % を超えると  $1 \times 10^3$  未満となり異方性が小さくなるのがわかる。また、導電性粒子 16 の質量割合が 90 wt % 以上である実施例 5 ~ 65 では、面直抵抗が  $0.01 \text{ cm}^2$  以下となり、面直方向に高い導電性を示すことがわかる。以上から、柔軟導電膜を異方性導電膜として使用する場合は、導電性粒子 16 の質量割合が 70 wt % 以上 99 wt % 以下の範囲内であることが好ましく、80 wt % 以上 96 wt % 以下の範囲内であることがより好ましく、90 wt % 以上 93 wt % 以下の範囲内であることが特に好ましい。柔軟導電膜を異方性導電膜として使用する場合は、スポンジ状構造体 14 の内部の隙間 18 に包含された気体 G は、絶縁性マトリクスとして機能する。

#### 【0044】

柔軟導電膜を異方性導電膜として使用する場合は、絶縁性繊維である繊維 12 の質量割合は、1 wt % 以上 30 wt % 以下の範囲内であることが好ましく、3 wt % 以上 20 wt % 以下の範囲内であることがより好ましく、7 wt % 以上 10 wt % 以下の範囲内であることが特に好ましい。

#### 【0045】

実施例 1 ~ 65 は、空隙率、すなわち気体 G の体積割合が 30 vol % 以上 90 vol % 以下の範囲内であることがわかる。気体 G の体積割合が 30 vol % 未満であると、相対的に繊維 12 と導電性粒子 16 の体積割合が大きくなりすぎて、圧着の際に電極の凹凸形状に追従して変形し難しくなる。また、気体 G の体積割合が 90 vol % を超えると、繊維 12 の体積割合が小さくなりすぎて柔軟導電膜の機械的強度を確保することができず、自立膜とすることが難しくなる。これより、実施例 1 ~ 65 は、凹凸形状に追従する柔軟性を有する自立膜であることが確認できた。以上から、柔軟導電膜は、気体 G の体積割合が 30 vol % 以上 90 vol % 以下の範囲内であることが好ましく、40 vol % 以上 85 vol % 以下の範囲内であることがより好ましく、50 vol % 以上 80 vol % 以下の範囲内であることが特に好ましい。

#### 【0046】

特に繊維 12 を絶縁性繊維とした場合、気体 G の体積割合が 30 vol % 未満であると、相対的に繊維 12 の体積割合が大きくなり、面直方向への圧着時に導電性粒子 16 の間に繊維 12 が介在することで面直方向の導電性が低下する。また、気体 G の体積割合が 90 vol % を超えると、導電性粒子 16 の体積割合が小さくなりすぎて面直方向の導電性が低下する。気体 G の体積割合を 30 vol % 以上 90 vol % 以下とすることにより、絶縁性繊維である CNF を繊維 12 とした実施例 1 ~ 61 は、面直方向の導電性の低下が抑制されていることが確認できた。

#### 【0047】

実施例 1 ~ 65 は、繊維 12 の体積割合が 1 vol % 以上 40 vol % 以下の範囲内であることがわかる。繊維 12 の体積割合が 1 vol % 未満であると、柔軟導電膜の機械的強度を確保することができず、自立膜とすることが難しくなる。また、繊維 12 の体積割合が 40 vol % を超えると、相対的に気体 G の体積割合が小さくなりすぎて、圧着の際に電極の凹凸形状に追従して変形し難しくなる。これより、実施例 1 ~ 65 は、凹凸形状に追従する柔軟性を有する自立膜であることが確認できた。以上から、柔軟導電膜は、繊維 12 の体積割合が 1 vol % 以上 40 vol % 以下の範囲内であることが好ましく、3 vol % 以上 30 vol % 以下の範囲内であることがより好ましく、7 vol % 以上 20 vol % 以下の範囲内であることが特に好ましい。

#### 【0048】

特に繊維 12 を絶縁性繊維とした場合、繊維 12 の体積割合が 40 vol % を超えると、面直方向における導電性粒子 16 同士の接続が不十分となり、面直方向の導電性が低下する。繊維 12 の体積割合を 40 vol % 以下とすることにより、実施例 1 ~ 61 は、繊維 12 を絶縁性繊維としたにもかかわらず、面直方向の導電性の低下が抑制されていることが確認できた。

#### 【0049】

10

20

30

40

50

柔軟導電膜は、導電性粒子 16 の体積割合が 8 vol % 以上 50 vol % 以下の範囲内であることが好ましく、10 vol % 以上 30 vol % 以下の範囲内であることがより好ましく、12 vol % 以上 25 vol % 以下の範囲内であることが特に好ましい。

【0050】

以上のように、柔軟導電膜 10 は、繊維 12 のスポンジ状構造体 14 の内部の隙間 18 に導電性粒子 16 と気体 G が包含されているので、面直方向の導電性と凹凸形状に追従する柔軟性とを有する。

【0051】

なお、繊維 12 の長さや直径は、アスペクト比が 10 以上となる値であることが好ましい。例えば、繊維 12 の長さは、0.3 μm 以上 3 mm 以下の範囲内であることが好ましく、0.5 μm 以上 2 mm 以下の範囲内であることがより好ましく、1 μm 以上 1 mm 以下の範囲内であることが特に好ましい。繊維 12 の直径は、0.5 nm 以上 100 nm 以下の範囲内であることが好ましく、1 nm 以上 70 nm 以下の範囲内であることがより好ましく、2 nm 以上 50 nm 以下の範囲内であることが特に好ましい。

10

【0052】

柔軟導電膜 10 の厚みは、圧着時に柔軟導電膜 10 が電極の凹凸形状に追従し、面直方向の電気抵抗を低減することができれば特に限定されないが、例えば 3 μm 以上 1000 μm 以下の範囲内とされる。柔軟導電膜 10 の厚みは、5 μm 以上 500 μm 以下の範囲内であることがより好ましく、10 μm 以上 300 μm 以下の範囲内であることが特に好ましい。

20

【0053】

3. 変形例

柔軟導電膜 10 の空隙率は、例えば、プレスなどの処理を施すことによって調節することができる。また、柔軟導電膜 10 を水またはエタノールなどの有機溶剤で洗浄することにより、柔軟導電膜 10 の空隙率を調節することもできる。柔軟導電膜 10 を水で洗浄した場合は、水の表面張力が高いため柔軟導電膜 10 が収縮し、空隙率が下がる。柔軟導電膜 10 を有機溶剤で洗浄した場合は、有機溶剤の表面張力が低いため柔軟導電膜 10 があまり収縮せず、空隙率が上がる。また、特定の溶媒に溶ける犠牲粒子を用いて柔軟導電膜 10 の空隙率を調節することもできる。さらにフリーズドライ法を用いると、空隙率を容易に高めることができる。

30

【0054】

柔軟導電膜 10 は、テープ状に形成したものに限られず、例えば、平面形状が円形、楕円形、矩形、多角形等のシート状に形成してもよい。

【0055】

溶媒除去工程 36 は、ろ過法により分散液 34 から溶媒 30 を除去する場合に限られない。例えば、ろ過法で溶媒を含むスポンジ状構造体 14 を形成したあとに、温風乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥、フリーズドライ法で乾燥させても良い。また、ブレードコート法、スプレーコート法、ドロップキャスト法、ディップコート法、スピンコート法等により、分散液 34 を薄膜状に成型してから、温風乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥、フリーズドライ法などで溶媒 30 を除去してもよい。

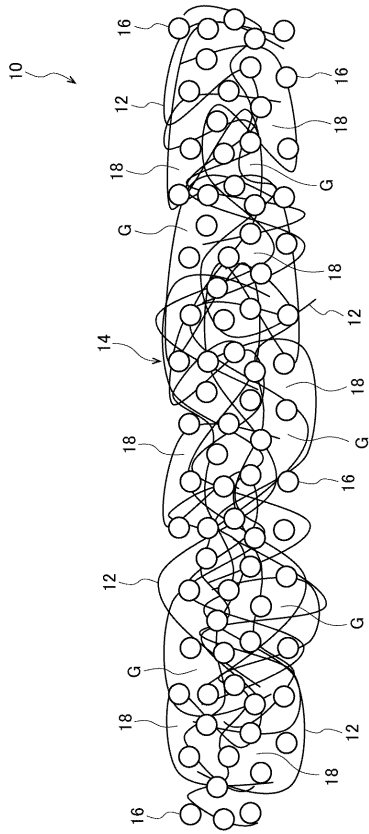
40

【符号の説明】

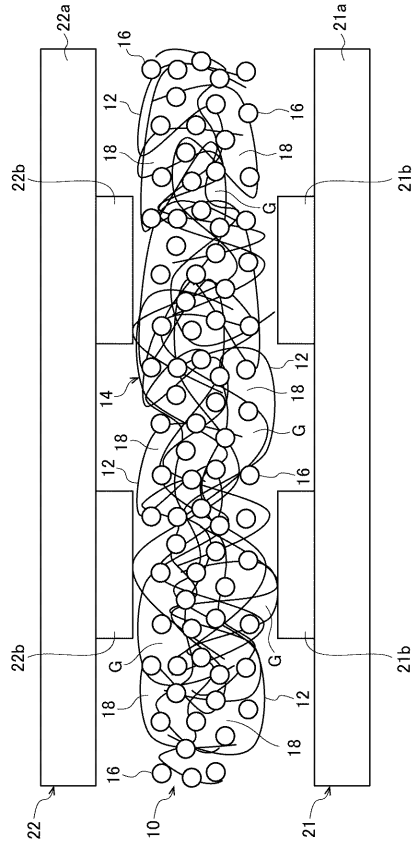
【0056】

- 10 柔軟導電膜
- 12 繊維
- 14 スポンジ状構造体
- 16 導電性粒子
- 18 隙間
- G 気体

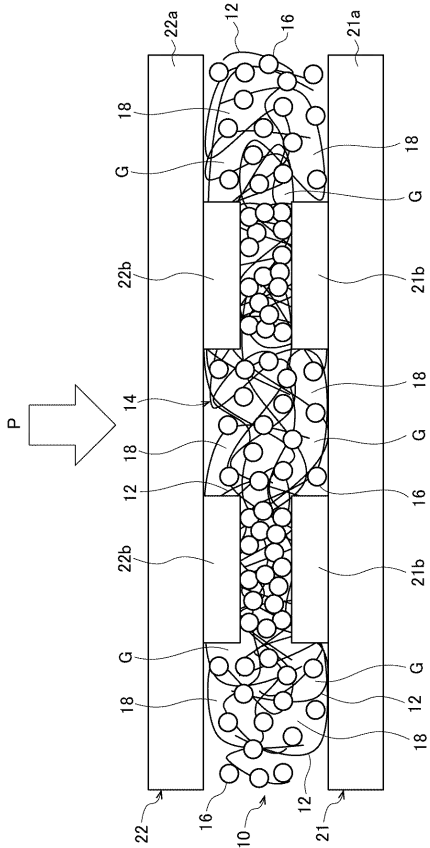
【図1】



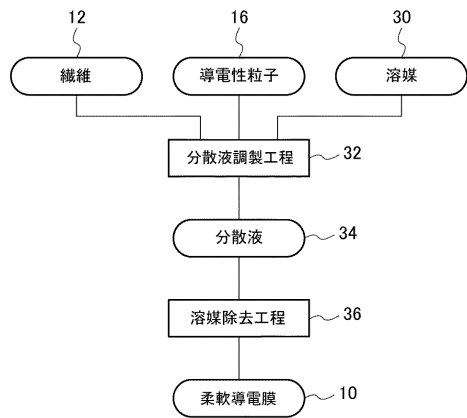
【図2】



【図3】



【図4】



【 図 5 】

図5A

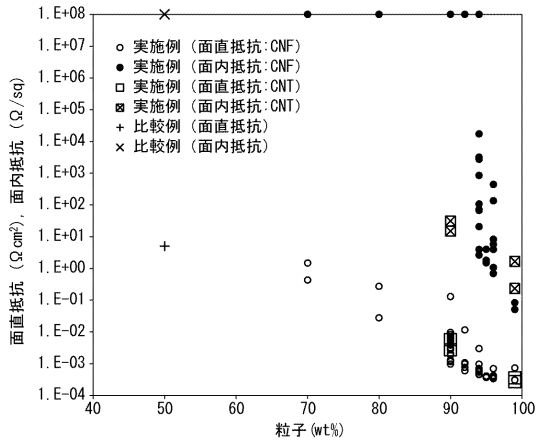
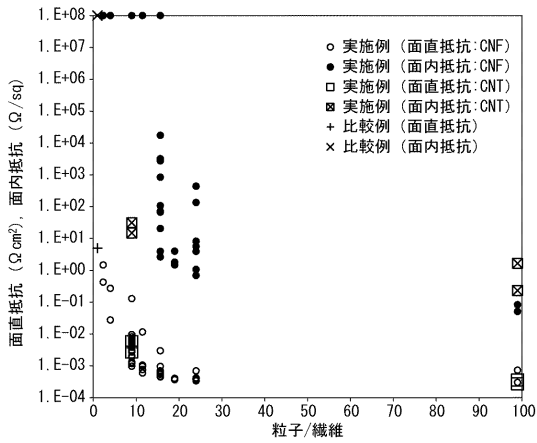


図5B



【 図 6 】

図6A

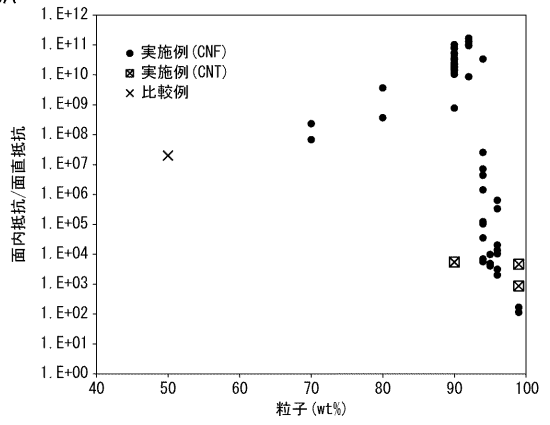


図6B

