

伸縮性と耐熱性を備えた熱硬化樹脂フィルム

Stretchable and Heat-resistant Thermosetting Resin Film

道上 恭 佑
Kyosuke Michigami

深尾 朋 寛
Tomohiro Fukao

阿部 孝 寿
Takatoshi Abe

澤田 知 昭
Tomoaki Sawada

要 旨

ウェアラブルデバイスをはじめとする伸縮追随可能なデバイスのニーズが高まり、柔軟で伸縮可能なストレッチャブル回路基板が必要とされている。現状、熱可塑性ポリウレタンに伸縮性導電ペーストを印刷したものが用いられているが、熱可塑性ポリウレタンでは、加工温度の制限や塑性変形によって引張り後に元に戻らない問題がある。そこでエポキシ樹脂と環状ポリマーを配合することで伸縮性を備え、加工温度の制約が少ない耐熱性（160℃）、100%引張後も元どおりになる復元性を有するフィルムを開発した。開発したフィルムはプリントドエレクトロニクスで用いられているスクリーン印刷が可能であり、表面実装技術と組み合わせてデバイスを試作しウェアラブルデバイスに適用可能であることを確認した。

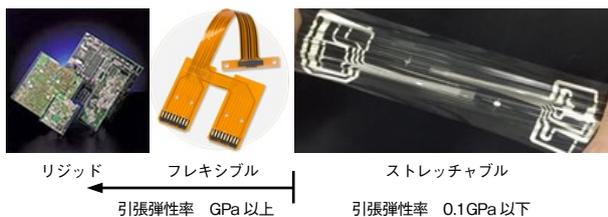
Abstract

A stretchable circuit board has been developed to address the increased demand for shape-following devices such as wearable electronics. Circuitry is printed on a substrate using a stretchable conductive material. Conventionally, thermoplastic polyurethane (TPU) has been a candidate for stretchable circuit substrate. However, processing temperature and elongation ratio are limited because of its melting point and the nature of plastic deformation. The thermosetting film is composed of epoxy resin and slide-ring polymer and features high temperature resistance (160 °C) with fewer restrictions on processing temperature, and low hysteresis after 100% elongation. The film can be screen-printed for use in printed electronics, and a device was manufactured in combination with surface mounting technology.

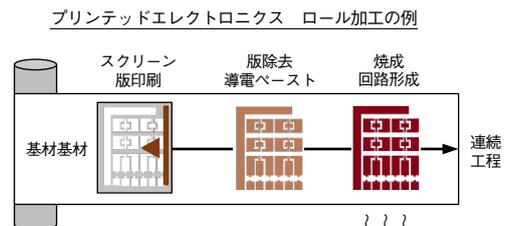
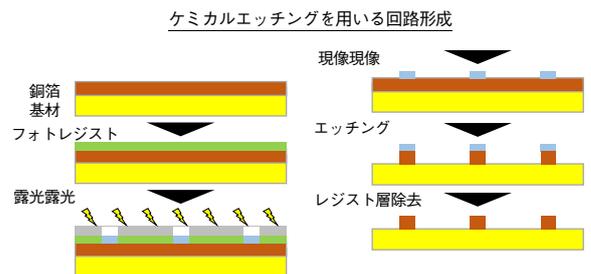
1. はじめに

リジッド（硬い）基板は古くから多様なデバイスの電子回路基板に使用され、現在もパソコンやサーバの高速伝送化などの技術進化を支えている（第1図）。その後登場したフレキシブル基板は樹脂層にポリイミドフィルムを用いており、折り曲げ可能であることから電子回路基板の設計自由度を向上させ、デバイスの小型化を実現させた。近年、身に付けられるウェアラブルデバイスの登場や、デバイスの被装着物への追従性要求が高まり、柔らかく伸びる性質をもち自由に形状変化できるストレッチャブル回路基板が必要とされている。なお、リジッド基板やフレキシブル基板の引張弾性率はGPaオーダー以上であり非常に硬く、ストレッチャブル基板では0.1 GPa以下である。

基板上に回路を形成する方法として、リジッド基板やフレキシブル基板の銅箔層をケミカルエッチングする方法が用いられてきた（第2図）。近年、製造効率化のためフィルムを基板として直接配線材料のペーストなどを印刷して回路形成や機能付与を行うプリントドエレクトロニクス（プリンタブルエレクトロニクスとも呼ばれる）が発展し、産業化されている[1]。



第1図 回路基板の進化
Fig. 1 History of the circuit board



第2図 回路形成方法
Fig. 2 Patterning method

伸縮可能な回路基板を実現するためには、フィルムだけではなく配線にも伸縮性が必要となる。しかしながらケミカルエッチングが適用できる銅箔の配線は伸縮しないため、伸縮性をもつ銀ペーストをスクリーン印刷して配線形成する必要がある。加えてプリントエレクトロニクスでは Roll to Roll での配線形成が一般的であるため、Roll to Roll 工程のスクリーン印刷で回路形成できるフィルムを想定して開発を行った。

2. 目標値の設定

2.1 既存材料の課題と目標値

ストレッチャブルエレクトロニクスは開発途上の技術領域であり目標値の設定が困難である。筆者らは、実際の加工工程（印刷～焼成）で用いることができるフィルムの想定物性と既存のストレッチャブル材料のもつ課題に基づき目標値を設定した。

柔らかく伸ばせる性質である「柔軟性」、引張り後にきちんと元に戻る「復元性」、銀ペーストをはじめとするプリントエレクトロニクスの材料加工温度と処理時間に耐え得る「耐熱性」、銀ペーストがフィルムから剥離しないための「銀導体層密着性」の4つを必須項目として、それぞれの目標値を設定した。また、既存の熱硬化樹脂材料であるシリコーン、熱可塑性ポリウレタンとの特性比較を行った（第1表）。

ストレッチャブル材料として熱可塑性ポリウレタン（Thermoplastic polyurethane, TPU）が着目されているが、一般的なストレッチャブルエレクトロニクスに用いられる銀ペーストの加工温度をカバーできる160℃において溶融するため汎用性が低い。

TPUは熱可塑性樹脂であるため塑性変形する性質をもつ。よって、引張り後に元のサイズに戻らないことから、復元性が悪く繰り返し伸縮性が求められるウェアラブル用途などでの適用には制限が生じる。高耐熱かつ復元性に優れたシリコーンの検討もなされているが、回路を形成する導体材料との密着性に課題がある。したがって、柔軟で伸縮できることに加えて復元性、耐熱性、銀導体層密着性を満足する材料の開発が必要である。

また、柔軟なフィルムだけではロール搬送や印刷加工ができないため、第3図のフィルム層構成図のとおり加工前まで表面を保護するための保護フィルムと柔軟なフィルムを支えて印刷加工や連続搬送を行うための支持フィルムが必要である。支持フィルムは銀ペーストの焼結温度に耐え得るために160℃で寸法変化しないものを選定した。以降は熱硬化樹脂フィルムとの設計と評価について述べる。

第1表 フィルムの目標値

Table. 1 Product design

必須項目		目標値	シリコーン	熱可塑性 ポリウレタン
柔軟性	50% モジュラス	0.5~5 MPa	1.4 MPa	2.8 MPa
	破断伸び	> 150%	400 %	> 800 %
復元性 (100%伸長後の残留歪)		< 0.1 %	< 0.1 %	4 % 塑性変形
耐熱性 (160℃, 4時間加熱)	50% モジュラス	0.5~5 MPa	目標値内	溶融し 使用不可
	破断伸び	> 150 %		
銀導体層密着性		剥離なし	剥離	剥離なし

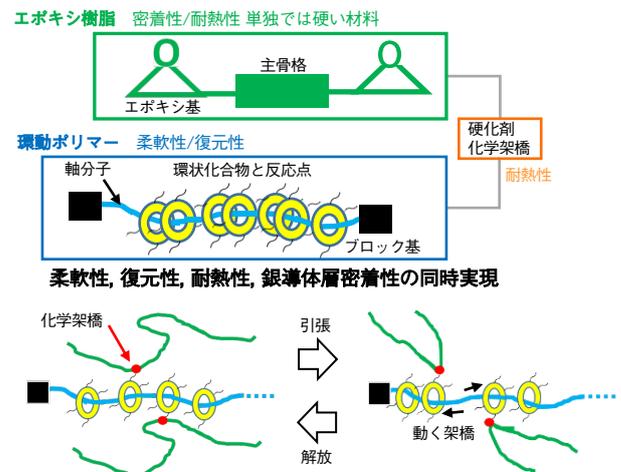


第3図 印刷加工するためのフィルム層構成図

Fig. 3 Layer structure for printing process

2.2 材料の設計

第4図に示すとおりエポキシ樹脂と環動ポリマーを熱硬化反応によって化学的に架橋させることで前述の柔軟性、復元性、耐熱性、銀導体層密着性の4つの課題を解決した。環動ポリマーは軸分子上に環状化合物がネックレス状に連なり動くことができる。また環状化合物が軸分子から脱離しないように末端にブロック基をもつ。



第4図 柔軟性、復元性、耐熱性、導体材料との密着性を
実現するための樹脂設計

Fig. 4 Resin formulation for low-modulus, low-hysteresis, heat resistance,
and adhesion to conductive materials

エポキシ樹脂は回路基板材料として従来用いられており、耐熱性があり配線材料との密着性も良好である。しかしながら、単独な硬化物（化学架橋物）では一般に弾性率がGPaオーダーと非常に大きいため、硬く柔軟性がなかった。そこで環動ポリマーと組み合わせることでエポキシ樹脂に動く架橋点を作り、柔軟性を付与した樹脂を設計した。この樹脂は力を加えると変形するが力を開放すると最安定な構造へと戻ることからゴムのような伸縮性を示すとともに、化学架橋であることからTPUのような物理架橋で問題となる溶融が起こらず耐熱性が向上した。

3. 必須項目の評価

3.1 開発した熱硬化フィルムの評価結果

開発した熱硬化フィルム（以下、開発フィルムと称す）は、第4図の材料を溶剤で溶解し、離型支持フィルムに塗布し溶剤を乾燥させたのち、より高温で硬化させることで作製した。このフィルムの評価詳細については次のとおりであり第1表の目標値を達成している。

- ・柔軟性：50 %モジュラス1.5 MPa、破断伸び200 %
- ・復元性：残留歪（ひず）みなく<0.1 %
- ・耐熱性：160℃ 4時間加熱後目標値内の機械物性
- ・銀導体層密着性：剥離なし

次節に各試験方法の詳細を示す。

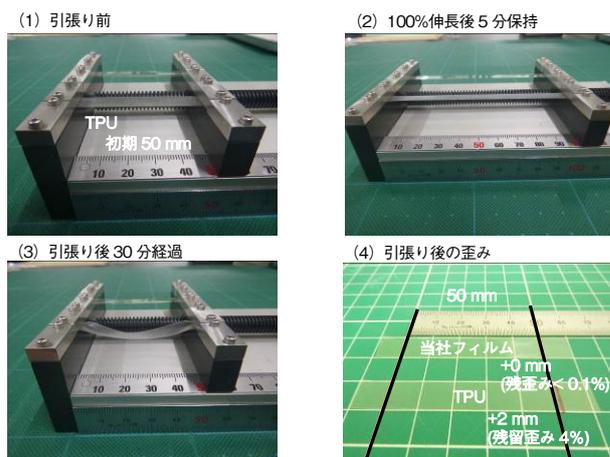
3.2 評価詳細

〔1〕柔軟性

引張試験機を用いプラスチックフィルムの引張試験規格（ASTM D882）に基づき評価を実施した結果、50 %モジュラス1.5 MPa、破断伸び200 %であった。ここで50 %モジュラスとは、フィルムを初期試験片長から50 %引き延ばしたときの応力 [MPa]であり、破断伸び [%]は破断時の初期試験片長に対する伸び率である。なお、引張速度は500 mm/min、試験片長は5 cm、幅は5.5 mmである。

〔2〕復元性

幅1 cmに切った開発フィルムとTPUフィルムを手動引張機に初期試験片長50 mmの位置で固定し（第5図（1））、100 %（初期の2倍長）まで伸長し5分保持し（第5図（2））、つかみ具を0 %の位置まで戻し（第5図（3））、復元性を評価した。この結果、TPUフィルムは30分静置後もたわんでいた一方、開発フィルムは完全な復元性を示した（第5図（3））。引張り後の試験片長を測定すると、TPUフィルムのみ初期より2 mm変形していた（第5図（4））。残留歪みは初期長に対する伸び率であり、TPUフィルムでは初期長に対して4 %残留歪みがあり、開発フィルムでは残留歪みがなく<0.1 %であった。



第5図 100%引張り後の復元性評価

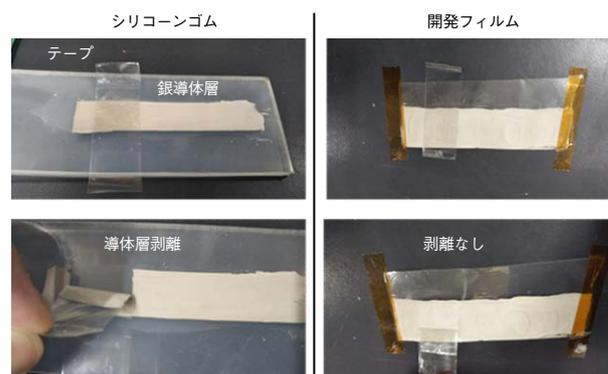
Fig. 5 100% elongation and recovery test

〔3〕耐熱性

開発フィルムとTPUフィルムを160℃のオーブンで4時間加熱した後に引張物性を評価した。試験方法は柔軟性の評価と同じくASTM D882に沿って実施した。TPUフィルムは溶融し評価不可であったのに対して、当社フィルムは初期に比べて50 %モジュラスが30 %上昇し破断伸びは4 %低下したものの柔軟性の設定目標値内での推移であった。

〔4〕密着性

第6図に示すように導体として用いられる銀ペーストを開発フィルムとシリコンゴムに印刷し硬化させて導体層を形成した。



第6図 シリコンゴムと開発フィルムの銀導体層の密着性評価

Fig. 6 Adhesion test

(Silver conductive layer on silicone film or developed film)

その後、密着性の評価方法（JIS H8504）に基づき、導体層の上からテープをはり付けて引きはがすことでフィルムからの導体層剥離の有無を調べた。汎用性を確認するために市販の6種の銀ペーストで密着性を確認した結果、開発フィルムがすべての銀ペーストの導体層と密着して剥離

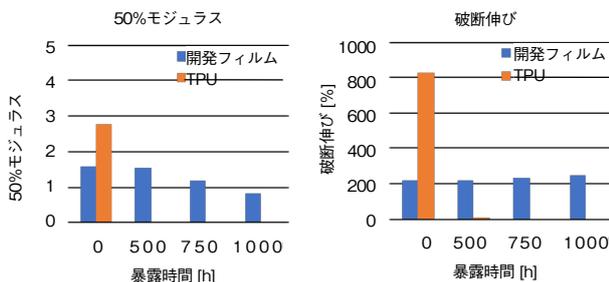
しなかったのに対して、シリコーンゴムはすべての導体層で剥離が発生した。この結果、開発フィルムは銀ペーストから形成される導体層と密着性を示しており汎用性に優れていることがわかった。

4. フィルム材料の他の特徴

開発フィルムの必須項目以外の特長について、評価した結果を示す。

4.1 高温高湿耐久性

開発フィルムとTPUフィルムを85℃ 85%RHの環境に暴露させ、500時間、750時間、1000時間でサンプル採取した。その後、引張試験で柔軟性の評価を行った結果を第7図に示す。TPUフィルムは500時間までにサンプルの著しい劣化が認められ、以降は採取不能であった。一方、開発フィルムは化学的に架橋されているため1000時間暴露後も引張物性を維持していた。この結果、開発フィルムはTPUフィルムに対して高温高湿耐久性に優れていることが示された。



第7図 85℃ 85%RH暴露後の引張試験結果 (TPUフィルムと開発フィルム)

Fig. 7 85℃ 85%RH exposure and elongation test (TPU film and developed film)

4.2 生体適合性について

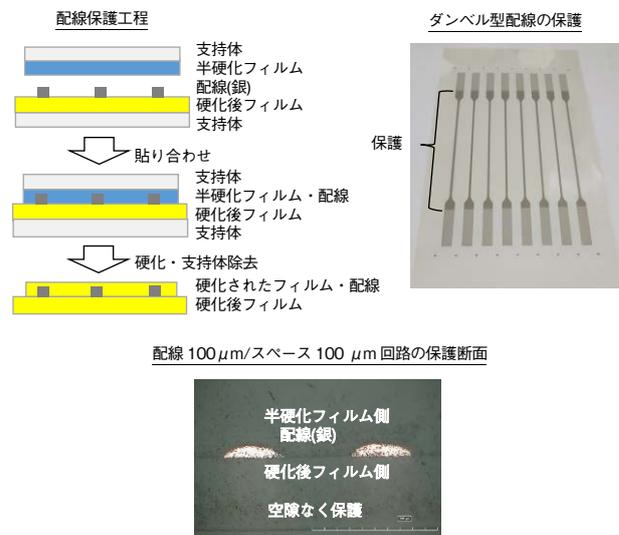
開発フィルムで以下の試験を実施し細胞毒性、皮膚感作性、刺激性がないことを確認した。

- ISO10993-5に基づく「V79細胞を用いる細胞毒性試験」で細胞毒性を有さない。
- ISO10993-10に基づく「モルモットにおける皮膚感作性試験」で皮膚感作性を示さない。
- ISO10993-10に基づく「ウサギにおける皮内反応試験」で刺激性を有さない。

4.3 半硬化フィルムの作製と配線保護材としての活用

熱硬化を完了させず硬化のための加熱を中断し、樹脂の架橋を一部に留めることにより、未架橋部分が多く残る半硬化フィルムとしての活用について述べる。

半硬化フィルムは、硬化後のフィルムを含む各種フィルムにはり合わせることが可能であり、はり合わせ後に加熱することで配線側の硬化後フィルムに密着する。第8図に示すとおり、硬化後の開発フィルムに銀配線を形成後、半硬化フィルムをはり合わせて硬化させることにより、配線を絶縁保護できる。銀配線の微細パターン（配線/スペース=100μm/100μm）に対してもすき間なく配線を絶縁保護できる。また同一の化学構造のフィルムで配線を上下から保護できるため、異種の素材同士で保護する場合に生じる引きつりや保護層のはがれが起きにくい。



配線 100μm/スペース 100μm 回路の保護断面

第8図 半硬化フィルムを用いた配線の絶縁保護

Fig. 8 Insulation protection of conductive pattern utilizing a half-cured film

5. まとめ

エポキシ樹脂と環動ポリマーを熱硬化反応によって化学的に架橋することで、ストレッチャブル材料に必要な「伸縮性」、「復元性」、「耐熱性」、「銀導体層密着性」を備えた熱硬化樹脂フィルムを開発した。

開発フィルムは100%伸縮後に完全に復元することから、伸縮を伴う条件下で長期間、安定的に使用可能である。さらに、検討した6社の銀ペーストの加工温度をカバーできる160℃での耐熱性を示し、配線材料の密着性が良好 (JIS H8504のテープ試験で剥離なし) であることから、デバイス製造を容易化できる。また、開発フィルムは生体適合性や高温高湿耐久性を有していることから、衣料、医用、車載などの用途のデバイスへの適用が期待できる。

プリントドエレクトロニクスで用いられるスクリーン印刷を用いて開発フィルムに回路を形成し、LEDデバイスを試作し、伸縮試験等の初期評価において所定の動作を行

うことを確認した（第9図）。しかしながら，用途ごとに要求される仕様が異なることから，用途に応じた材料開発および評価検討を行い，ストレッチャブルエレクトロニクスへの適用を進めていく。



第9図 開発フィルムを用いた試作事例（LEDデバイス）

Fig. 9 Usage case (LED device)

参考文献

- [1] 沼倉研史, “よくわかるプリンタブル・エレクトロニクスのできるまで,” 日刊工業新聞社, 2009年初版1刷

執筆者紹介



道上 恭佑 Kyosuke Michigami
パナソニック インダストリー（株）
電子材料事業部
Electronic Materials Business Div., Panasonic Industry
Co., Ltd.
博士（理学）



深尾 朋寛 Tomohiro Fukao
パナソニック デバイス販売アメリカ（株）
Panasonic Industrial Devices Sales Company of
America



阿部 孝寿 Takatoshi Abe
パナソニック インダストリー（株）
電子材料事業部
Electronic Materials Business Div., Panasonic Industry
Co., Ltd.



澤田 知昭 Tomoaki Sawada
パナソニック インダストリー（株）
電子材料事業部
Electronic Materials Business Div., Panasonic Industry
Co., Ltd.