

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年12月16日(16.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/143687 A1

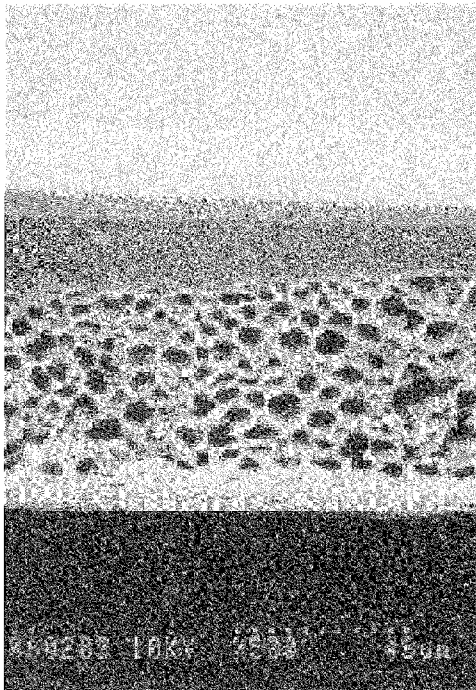
- (51) 国際特許分類:
H01L 41/193 (2006.01) H01L 37/02 (2006.01)
C08J 9/26 (2006.01) H01L 41/26 (2006.01)
H01B 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/059843
- (22) 国際出願日: 2010年6月10日(10.06.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-140424 2009年6月11日(11.06.2009) JP
特願 2010-131337 2010年6月8日(08.06.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP). 学校法人 関西大学(Kansai University) [JP/JP]; 〒5648680 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山崎 奈都子(YAMAZAKI, Natsuko) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 落合 恵子(OCHIAI, Keiko) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 津田尚(TSUDA, Hisashi) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 田實 佳郎(TAJITSU, Yoshiro) [JP/JP]; 〒5650847 大阪府吹田市千里山月が丘2丁目5番 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所(UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,

[続葉有]

(54) Title: POROUS RESIN SHEET FOR PIEZOELECTRIC/PYROELECTRIC ELEMENT, AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 圧電・焦電素子用多孔質樹脂シート及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a porous resin sheet for a piezoelectric/pyroelectric element, which has a high piezoelectric modulus and a high compressive stress and also has excellent heat resistance. Also disclosed is a process for producing the porous resin sheet. The porous resin sheet for a piezoelectric/pyroelectric element contains air bubbles having an average maximum vertical chord length of 1 to 40 μm and an average aspect ratio [an (average maximum horizontal chord length)/(average maximum vertical chord length) ratio] of 0.7 to 4.0 and has a volume porosity of 20 to 75%.

(57) 要約: 高い圧電率及び高い圧縮応力を有し、かつ耐熱性に優れた圧電・焦電素子用多孔質樹脂シート、及びその製造方法を提供することを目的とする。本発明の圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートは、平均最大垂直弦長が1～40 μm 、かつ平均アスペクト比(平均最大水平弦長/平均最大垂直弦長)が0.7～4.0の気泡を有し、体積空孔率が20～75%である。

WO 2010/143687 A1



CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

圧電・焦電素子用多孔質樹脂シート及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、タッチパネル、超音波診断装置、超音波発生装置、発電装置、探査装置、マイク、音響変成器、計測機器、圧電振動子、機械的フィルター、圧電トランス、遅延装置、及び温度センサーなどに設けられる圧電素子又は焦電素子用の多孔質樹脂シート及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 圧電・焦電素子を作製するための高分子材料としては、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、多孔質ポリプロピレン（EPP）などが用いられており、例えば、PVdFを圧電素子に用いた場合、その圧電定数 d_{33} は20 pC/N程度を示すことが知られている。これら高分子材料で作製された圧電・焦電素子は、無機材料で作製された圧電・焦電素子にはない可とう性、柔軟性、耐摩耗性を有しているため広く用いられている。

[0003] 例えば、特許文献1では、ポリフッ化ビニリデン系樹脂（PVdF）からなる結晶性極性高分子シートを延伸する際に分極電圧を印加して、結晶性極性高分子シートを分極処理することにより高分子圧電体フィルムを製造する方法が提案されている。

[0004] 特許文献2では、ポリフッ化ビニリデン等の熱可塑性樹脂に扁平状あるいは鱗片状充填剤を添加し、フィルムあるいはシートに成形加工した後に、場合によりフィルムあるいはシートを延伸処理を行った後に、直流高電圧を印加することで帯電処理を行って圧電素子材料を製造する方法が提案されている。

[0005] また、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）は、無極性のポリマーであるが、ポリマー表面に電荷がトラップされ

ることによって圧電・焦電素子になることが知られており、具体的には、FEPの無孔質シートにコロナ放電等によって電荷をトラップさせることによって圧電・焦電素子を作製している。

[0006] しかしながら、PVdF及びFEPからなる圧電・焦電素子は、無機材料からなる圧電・焦電素子に比べて圧電率が低いという問題があった。一方、圧電率を向上させるために、多孔質ポリプロピレン（EMFI: Electro Mechanical Film）からなる圧電・焦電素子が開発されている。

[0007] 例えば、特許文献3では、引張りにより約 $0.25\mu\text{m}$ の高さ、 $80\mu\text{m}$ の長さ、および $50\mu\text{m}$ の幅の平偏化された気泡を有する多孔構造の発泡ポリプロピレンフィルム層を含む誘電性フィルムが提案されている。

[0008] 多孔質ポリプロピレンフィルムは、多数の空孔が巨大な双極子を構成し、フィルム面に圧力が加わると空孔が容易に圧縮されるため双極子の値が大きく変化するという特性を有している。双極子の値が大きく変化すると、フィルムの両面の電極に誘導される電荷も大きく変化するため、多孔質ポリプロピレンフィルムからなる圧電・焦電素子は、高い圧電率を有している。

[0009] しかしながら、多孔質ポリプロピレンフィルムは、圧電率ではPVdF及びFEPより優れているが、耐熱性に劣るため使用環境が限定される等の問題を有している。また、多孔質ポリプロピレンフィルムは、連続気泡構造であるため、無孔質フィルムに比べて圧縮応力が小さく、潰れやすいという問題も有している。また、一度潰れるとフィルムの厚みが完全に元に戻らず、繰り返し使用した時に圧電性能が変化するという問題もあった。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2008-171935号公報

特許文献2：特開2006-111837号公報

特許文献3：特公平5-41104号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明の目的は、高い圧電率及び高い圧縮応力を有し、かつ耐熱性及び歪み回復性に優れた圧電・焦電素子用多孔質樹脂シート、及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 即ち本発明は、平均最大垂直弦長が $1 \sim 40 \mu\text{m}$ 、かつ平均アスペクト比（平均最大水平弦長／平均最大垂直弦長）が $0.7 \sim 4.0$ の気泡を有し、体積空孔率が $20 \sim 75\%$ である圧電・焦電素子用多孔質樹脂シート、に関する。
- [0013] 本発明者らは、高い圧電率及び高い圧縮応力を得るためには、双極子を形成する気泡を大きくして双極子の変化量を増やし、かつアスペクト比を小さくして厚み方向の弾性率を適切に調整することにより本発明の目的を解決できることを見出した。
- [0014] 平均最大垂直弦長が $1 \mu\text{m}$ 未満の場合には、弾性率が大きくなりすぎ、多孔質樹脂シートが変形し難くなるため圧電率を高くすることができない。一方、平均最大垂直弦長が $40 \mu\text{m}$ を超える場合には、帯電処理の際に気泡にかかる電圧密度が低くなり、火花放電が起き難くなる。
- [0015] また、平均アスペクト比が 0.7 未満の場合には、双極子の変化量が小さくなるため圧電率を高くすることができない。一方、平均アスペクト比が 4.0 を超える場合には、気泡の扁平率が大きくなり、歪み回復率が小さくなるため、短時間で同じ圧力が複数回加えられたときの圧電性能の再現性が悪くなる。
- [0016] また、体積空孔率が 20% 未満の場合には、トラップできる体積が少なくなるため、トラップできる電荷量も少なくなり、圧電率を高くすることができない。一方、体積空孔率が 75% を超える場合には、歪み回復率が小さくなるため、短時間で同じ圧力が複数回加えられたときの圧電性能の再現性が悪くなる。
- [0017] 多孔質樹脂シートの弾性率は、 $0.1 \sim 1.5 \text{ GPa}$ であることが好まし

い。弾性率が0.1 GPa未満の場合には、歪み回復率が小さくなり、短時間で同じ圧力が複数回加えられた時の圧電性能の再現性が悪くなる傾向にある。一方、弾性率が1.5 GPaを超える場合には、圧力が加えられた時に気泡が変形し難くなるため圧電性能が低下する傾向にある。

[0018] また、本発明は、樹脂成分と、該樹脂成分の硬化体と相分離する相分離化剤とを含む樹脂組成物を基板上に塗布し、硬化させてミクロ相分離構造を有する樹脂シートを作製する工程、樹脂シートから前記相分離化剤を除去して多孔質樹脂シートを作製する工程、及び多孔質樹脂シートに電子線照射処理又はコロナ放電処理を施すことにより気泡内部を帯電させる工程を含む圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートの製造方法、に関する。

[0019] 本発明の製造方法によると、従来の延伸方法では得られない、気泡径が大きく、かつアスペクト比が小さい気泡を有する圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートを容易に製造することができる。

[0020] 本発明においては、樹脂成分として、熱硬化性樹脂、エンジニアリングプラスチック、又はスーパーエンジニアリングプラスチックを用いることが好ましい。これら樹脂を用いることにより耐熱性及び歪み回復性に優れた圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートを製造することができる。

[0021] 本発明においては、樹脂シートから相分離化剤を除去する方法として、溶剤抽出法を採用することが好ましく、溶剤としては、液化二酸化炭素又は超臨界二酸化炭素を用いることが好ましい。

[0022] さらに、本発明は、前記方法によって製造される圧電・焦電素子用多孔質樹脂シート、に関する。当該圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートは、気泡径が大きく、かつアスペクト比が小さい気泡を多数有しており、該気泡は巨大な双極子を構成している。それにより、本発明の圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートは、高い圧電率及び高い圧縮応力を有している。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]実施例1で作製した多孔質樹脂シートの垂直方向における断面の顕微鏡写真である。

[図2]実施例2で作製した多孔質樹脂シートの垂直方向における断面の顕微鏡写真である。

[図3]実施例3で作製した多孔質樹脂シートの垂直方向における断面の顕微鏡写真である。

[図4]比較例1で作製した多孔質樹脂シートの垂直方向における断面の顕微鏡写真である。

[図5]比較例2で作製した多孔質樹脂シートの垂直方向における断面の顕微鏡写真である。

[図6]比較例3で作製した多孔質樹脂シートの垂直方向における断面の顕微鏡写真である。

[図7]実施例4で作製した多孔質樹脂シートの垂直方向における断面の顕微鏡写真である。

[図8]実施例5で作製した多孔質樹脂シートの垂直方向における断面の顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートは、平均最大垂直弦長が $1 \sim 40 \mu\text{m}$ 、かつ平均アスペクト比（平均最大水平弦長／平均最大垂直弦長）が $0.7 \sim 4.0$ の気泡を有し、体積空孔率が $20 \sim 75\%$ である。

[0025] 前記圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートは、例えば、樹脂成分と、該樹脂成分の硬化体と相分離する相分離化剤とを含む樹脂組成物を基板上に塗布し、硬化させてミクロ相分離構造を有する樹脂シートを作製し、該樹脂シートから前記相分離化剤を除去して多孔質樹脂シートを作製し、該多孔質樹脂シートに電子線照射処理又はコロナ放電処理を施して気泡内部を帯電させることにより製造することができる。

[0026] 樹脂成分としては、 5% 重量減少温度が 250°C 以上、好ましくは 280°C 以上である樹脂であれば特に制限されず、例えば、ポリスチレン、（メタ）アクリル樹脂、ABS樹脂、及びAS樹脂などの汎用プラスチック；ポリ

アミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、及び環状ポリオレフィンなどのエンジニアリングプラスチック；ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミドイミド、熱可塑性ポリイミド、及びポリエーテルイミドなどのスーパーエンジニアリングプラスチック；エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂（ユリア樹脂）、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、熱硬化性ポリイミド、シリコーン樹脂、及びジアリルフタレート樹脂などの熱硬化性樹脂が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらのモノマー、オリゴマーを用いてもよい。これらのうち、ポリスチレン、環状ポリオレフィン、及びポリエーテルイミドなどの低極性ポリマーを用いることが好ましい。

[0027] 本発明で用いる相分離化剤とは、樹脂成分に対して相溶性であり、かつ該樹脂成分の硬化体と相分離する化合物である。ただし、樹脂成分と相分離する化合物であっても、有機溶剤を加えることで均一状態（均一溶液）となるものは使用可能である。相分離化剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、及びポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール；ポリアルキレングリコールの片末端又は両末端メチル封鎖物；ポリアルキレングリコールの片末端又は両末端（メタ）アクリレート封鎖物；ウレタンプレポリマー；フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、 ε -カプロラクトン（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、及びオリゴエステル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレート系化合物などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。オリゴマーの場合、重量平均分子量は100～10000であることが好ましく、より好ましくは100～3000である。重量平均分子量が100未満の場合には、樹脂成分の硬化体と相分離し難くなり、一方、重量平均分

子量が10000を超えると、ミクロ相分離構造が大きくなりすぎたり、樹脂シート中から除去し難くなる。

[0028] 多孔質樹脂シートの気泡径、体積空孔率、孔径分布などは、使用する樹脂成分、相分離化剤などの原料の種類や配合比率、及び反応誘起相分離時における加熱温度や加熱時間などの反応条件により変化するため、目的とする気泡径、体積空孔率、孔径分布を得るために系の相図を作成して最適な条件を選択することが好ましい。

[0029] 平均最大垂直弦長が1～40 μm 、かつ平均アスペクト比（平均最大水平弦長／平均最大垂直弦長）が0.7～4.0の気泡を有し、体積空孔率が20～75%である多孔質樹脂シートを作製するためには、樹脂成分100重量部に対して相分離化剤を25～300重量部用いることが好ましく、より好ましくは60～200重量部である。

[0030] 以下、本発明の圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートの製造方法について詳しく説明する。

[0031] まず、前記樹脂成分と相分離化剤とを含む樹脂組成物を基板上に塗布する。

[0032] 均一な樹脂組成物を調製するために、トルエン、及びキシレンなどの芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、及びイソプロピルアルコールなどのアルコール類；メチルエチルケトン、及びアセトンなどのケトン類；N-メチルー2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、及びジメチルホルムアミドなどのアミド類などの有機溶媒を使用してもよい。有機溶媒の使用量は、樹脂成分100重量部に対して通常100～500重量部であり、好ましくは300～500重量部である。

[0033] 基材としては、平滑な表面を有するものであれば特に制限されず、例えば、PET、PE、及びPPなどのプラスチックフィルム；ガラス板；ステンレス、銅、及びアルミニウムなどの金属箔が挙げられる。連続して樹脂シートを製造するために、ベルト状の基材を用いてもよい。

[0034] 樹脂組成物を基材上に塗布する方法は特に制限されず、連続的に塗布する

方法としては、例えば、ワイヤーバー、キスコート、及びグラビアなどが挙げられ、バッチで塗布する方法としては、例えば、アプリケーション、ワイヤーバー、及びナイフコーターなどが挙げられる。

[0035] 次に、基板上に塗布した樹脂組成物を硬化させて、相分離化剤がミクロ相分離した樹脂シートを作製する。ミクロ相分離構造は、通常、樹脂成分を海、相分離化剤を島とする海島構造となる。

[0036] 樹脂組成物が溶媒を含まない場合には、塗布膜に熱硬化処理などの硬化処理を施し、塗布膜中の樹脂成分を硬化させて相分離化剤を不溶化する。

[0037] 樹脂組成物が溶媒を含む場合には、塗布膜中の溶媒を蒸発（乾燥）させてミクロ相分離構造を形成した後に樹脂成分を硬化させてもよく、樹脂成分を硬化させた後に溶媒を蒸発（乾燥）させてミクロ相分離構造を形成してもよい。溶媒を蒸発（乾燥）させる際の温度は特に制限されず、用いた溶媒の種類により適宜調整すればよいが、通常10～250℃であり、好ましくは10～200℃である。

[0038] 次に、樹脂シートからミクロ相分離した相分離化剤を除去して多孔質樹脂シートを作製する。なお、相分離化剤を除去する前に樹脂シートを基材から剥離しておいてもよい。

[0039] 樹脂シートから相分離化剤を除去する方法は特に制限されないが、溶剤で抽出する方法が好ましい。溶剤は、相分離化剤に対して良溶媒であり、かつ樹脂成分の硬化体を溶解しないものを用いる必要があり、例えば、トルエン、エタノール、酢酸エチル、及びヘプタンなどの有機溶剤、液化二酸化炭素、超臨界二酸化炭素などが挙げられる。液化二酸化炭素、及び超臨界二酸化炭素は、樹脂シート内に浸透しやすいため相分離化剤を効率よく除去することができる。

[0040] 溶剤として液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素を用いる場合には、通常、圧力容器を用いる。圧力容器としては、例えば、バッチ式の圧力容器、耐圧性のシート繰り出し・巻き取り装置を有する圧力容器などを用いることができる。圧力容器には、通常、ポンプ、配管、及びバルブなどにより構成

される二酸化炭素供給手段が設けられている。

- [0041] 液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素で相分離化剤を抽出する際の温度及び圧力は、二酸化炭素の臨界点以上であればよく、通常、 $32 \sim 230^{\circ}\text{C}$ 、 $7.3 \sim 100\text{MPa}$ であり、好ましくは $40 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $10 \sim 50\text{MPa}$ である。
- [0042] 抽出は、樹脂シートを入れた圧力容器内に、液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素を連続的に供給・排出して行ってもよく、圧力容器を閉鎖系（投入した樹脂シート、液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素が容器外に移動しない状態）にして行ってもよい。超臨界二酸化炭素を用いた場合には、樹脂シートの膨潤が促進され、かつ不溶化した相分離化剤の拡散係数の向上によって効率的に樹脂シートから相分離化剤が除去される。液化二酸化炭素を用いた場合には、前記拡散係数は低下するが、樹脂シート内への浸透性が向上するため効率的に樹脂シートから相分離化剤が除去される。
- [0043] 抽出時間は、抽出時の温度、圧力、相分離化剤の配合量、及び樹脂シートの厚みなどにより適宜調整する必要があるが、通常、 $1 \sim 10$ 時間であり、好ましくは $2 \sim 10$ 時間である。
- [0044] 一方、溶剤として有機溶剤を用いて抽出する場合、大気圧下で相分離化剤を除去できるため、液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素を用いて抽出する場合に比べて多孔質樹脂シートの変形を抑制できる。また、抽出時間を短縮することもできる。さらに、有機溶剤中に順次樹脂シートを通すことにより、連続的に相分離化剤の抽出処理を行うことができる。
- [0045] 有機溶剤を用いた抽出方法としては、例えば、有機溶剤中に樹脂シートを浸漬する方法、樹脂シートに有機溶剤を吹き付ける方法などが挙げられる。相分離化剤の除去効率の観点から浸漬法が好ましい。また、数回に亘って有機溶剤を交換したり、攪拌しながら抽出することで効率的に相分離化剤を除去することができる。
- [0046] 相分離化剤を除去した後に多孔質樹脂シートを乾燥処理等してもよい。
- [0047] 多孔質樹脂シートの厚さは用途により異なるが、通常 $1 \sim 500\mu\text{m}$ であ

り、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $30 \sim 150 \mu\text{m}$ である。

[0048] 本発明の製造方法により得られる多孔質樹脂シートは、平均最大垂直弦長が $1 \sim 40 \mu\text{m}$ 、かつ平均アスペクト比（平均最大水平弦長／平均最大垂直弦長）が $0.7 \sim 4.0$ の気泡を有し、体積空孔率が $20 \sim 75\%$ であることが好ましい。平均最大垂直弦長は $1 \sim 25 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、平均アスペクト比は $1.0 \sim 2.0$ であることがより好ましく、体積空孔率は $35 \sim 75\%$ であることがより好ましい。

[0049] また、多孔質樹脂シートの弾性率は、 $0.1 \sim 1.5 \text{ GPa}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 1.2 \text{ GPa}$ である。

[0050] また、多孔質樹脂シートの熱変形温度は、 100°C 以上であることが好ましく、より好ましくは 150°C 以上である。熱変形温度が 100°C 未満の場合には、多孔質樹脂シートを電気機器などの発熱する装置と接触させて使用する時に、多孔質樹脂シートが変形したり、圧電性能が低下するなどの問題が生じるおそれがある。

[0051] その後、多孔質樹脂シートに電子線照射処理又はコロナ放電処理を施すことにより気泡内部を帯電させることにより圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートを作製する。帯電処理の方法は特に制限されず、従来公知の方法を採用することができる。例えば、アースをつないだ金属板上に多孔質樹脂シートを粘着テープで固定し、該多孔質樹脂シートの中心部の上空 $5 \sim 15 \text{ mm}$ 程度の位置に針の先端を設置する。そして、常温、湿度 20% の環境下で、 $5 \sim 15 \text{ kV}$ 程度の直流高電圧を針の先端に印加する。印加時間は通常 $0.5 \sim 3$ 分程度である。

[0052] 本発明の圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートは、従来にない気泡構造を有しており、圧電率及び圧縮応力が高いという特性を持ち、圧電素子または焦電素子の材料として好適に用いられる。

実施例

[0053] 以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により

なんら限定されるものではない。

[0054] 〔測定及び評価方法〕

（５％重量減少温度の測定）

示差熱重量同時測定装置（セイコーインスツルメンツ社製、TG／DTA 300）を用い、大気中で昇温速度 10℃／min の条件にて、多孔質樹脂シートの重量が５％減少した時の温度を測定した。

[0055] （平均最大垂直弦長、平均最大水平弦長、及び平均アスペクト比の測定）

多孔質樹脂シートを液体窒素で冷却し、刃物を用いてシート面に対して垂直に切断してサンプルAを作製した。サンプルAの切断面にAu蒸着処理を施し、該切断面をSEMで観察した。その画像を画像処理ソフト（三谷商事（株）製、WinROOF）で二値化処理し、気泡部と樹脂部とに分離して気泡の最大垂直弦長を測定した。同様の方法で、シート面に対して水平に切断してサンプルBを作製し、気泡の最大水平弦長を測定した。なお、最大垂直弦長とは、気泡をシート面に対して垂直に切断した時の各気泡の最大長さであり、最大水平弦長とは、気泡をシート面に対して水平に切断した時の各気泡の最大長さである。50個の気泡について最大垂直弦長及び最大水平弦長をそれぞれ測定し、その平均値を平均最大垂直弦長及び平均最大水平弦長とした。また、下記式により平均アスペクト比を算出した。

平均アスペクト比＝平均最大水平弦長／平均最大垂直弦長

[0056] （体積空孔率の測定）

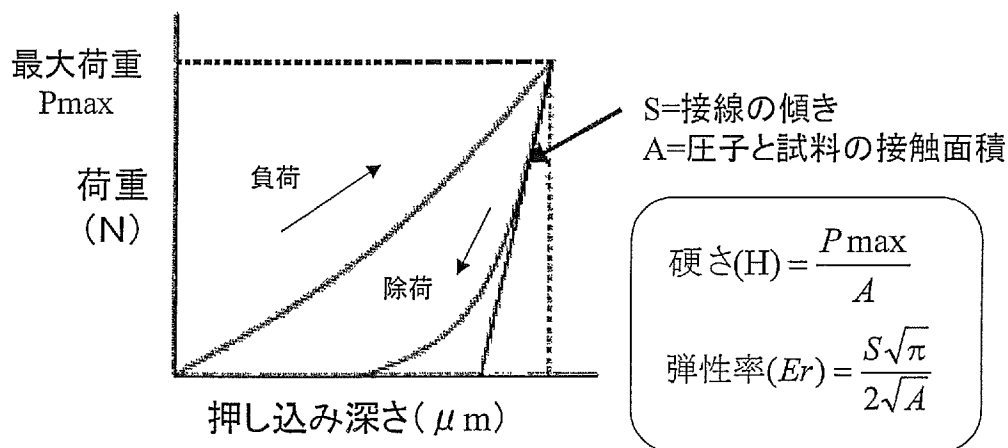
多孔質樹脂シートから24mmφのサンプルを切り出し、その面積s、厚みl、及び重量mを測定した。また、多孔質樹脂シートの樹脂成分の比重σをJIS Z 8807-1976に準拠して測定した。具体的には、樹脂成分を4cm×8.5cmの短冊状（厚み：任意）に切り出したものを比重測定用試料とし、温度23℃±2℃、湿度50%±5%の環境で16時間静置した。その後、比重計（ザルトリウス社製）を用いて比重σを測定した。そして、下記式により体積空孔率を算出した。

体積空孔率（％）＝{100－（m／（s×l×σ））}×100

[0057] (弾性率の測定)

表面界面物性解析装置（ダイプラウインテス社製、SAICAS）、サイズ $6\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ の長方形平面圧子を用いて、押し込み速度 $0.2\text{ }\mu\text{ m/s}$ 及び押し込み深さ $20\text{ }\mu\text{ m}$ の条件で、多孔質樹脂シート（試料）の弾性率を測定した。弾性率は、下記数式により求められる。

[数1]



[0058] (圧電性能の評価)

多孔質樹脂シート ($3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$) の両面にアルミ箔からなる矩形電極（三菱アルミ社製、FOIL、厚み $11\text{ }\mu\text{ m}$ ）を設けてサンプルを得た。圧電性能測定装置を用い、サンプルをおもりの下に設置し、室温雰囲気下、湿度 20% の条件で、サンプルの厚み方向に一定の交流加速度 α （周波数： $90-300\text{ Hz}$ 、大きさ： $2-10\text{ m/s}^2$ ）を与え、そのときの応答電荷を測定し、圧電定数 d_{33} を求めた。

[0059] (歪み回復性の評価)

多孔質樹脂シート ($3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$) をサンプルとし、その厚さを測定した。また、小型真空加熱プレス（井元製作所社製、IMC-11FD）を用いて 1 MPa の圧力を 1 分間加えた後のサンプルの厚さを測定した。歪み回復性は下記式にて求められる歪み回復率により評価した。

$$\text{歪み回復率}(\%) = (\text{加圧後のサンプルの厚さ} / \text{加圧前のサンプルの厚さ}) \times 100$$

[0060] 実施例 1

ポリエーテルイミド樹脂（GE社製、商品名：ULTEM（UC6846グレード1000カラー#1000））100重量部、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン400重量部、及び相分離化剤としてトリプロピレングリコールモノメチルエーテル100重量部を混合して、透明で均一な樹脂組成物を調製した。500 μ mのクリアランスを持つアプリケーションターを用いて、該樹脂組成物をPETフィルム（三菱ポリエステル社製、DIAFOIL # MRF38、厚み38 μ m）のシリコン処理面上に乾燥後の膜厚が100 μ mになるように塗布し、その後、90℃の恒温乾燥機内で25分間乾燥してNMPを蒸発除去して樹脂シートを作製した。

[0061] 樹脂シートをPETフィルムから剥離し、該樹脂シートを100mm×150mmの短冊状に切断した。切断した樹脂シートを500ccの耐圧容器に入れ、25℃に加熱、及び25MPaに加圧した後、該圧力を保ったまま7.4（l/min）の流量で二酸化炭素を注入し、排出してトリプロピレングリコールモノメチルエーテルを抽出する操作を2時間行って多孔質樹脂シートを作製した。

[0062] 多孔質樹脂シートを3cm×3cmの大きさに切断し、アースにつないだ金属板上に粘着テープで固定した。多孔質樹脂シート上8mmの位置に設置した針の先端に、室温および湿度20%の環境下で、直流高電圧（-7kV）を1分間印加して多孔質樹脂シートの気泡内部を帯電させることにより圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートを作製した。

[0063] 作製した多孔質樹脂シートを樹脂に包埋させ、面に対して垂直に切断してサンプルを得た。該サンプルの断面を走査型電子顕微鏡（日立社製、S-570）を用いて、加速電圧10kVにて観察した。該サンプルの断面の顕微鏡写真を図1に示す。

[0064] 実施例 2

ポリスチレン樹脂（WAKO社製）100重量部、溶媒としてトルエン233重量部、及び相分離化剤としてジエチレングリコールモノメチルエーテ

ル 100 重量部を混合して、透明で均一な樹脂組成物を調製した。500 μ m のクリアランスを持つアプリケーションターを用いて、該樹脂組成物を PET フィルム（三菱ポリエステル社製、DIAFOIL # MRF38、厚み 38 μ m）のシリコン処理面上に乾燥後の膜厚が 100 μ m になるように塗布し、その後、45℃の恒温乾燥機内で 5 分間乾燥してトルエンを蒸発除去して樹脂シートを作製した。その後、実施例 1 と同様の方法で圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートを作製した。また、実施例 1 と同様の方法で多孔質樹脂シートの断面を観察した。その顕微鏡写真を図 2 に示す。

[0065] 実施例 3

シクロオレフィン共重合体（JSR 社製、商品名：アートン）100 重量部、溶媒としてトルエン 400 重量部、及び相分離化剤としてトリプロピレングリコール 75 重量部を混合して、透明で均一な樹脂組成物を調製した。500 μ m のクリアランスを持つアプリケーションターを用いて、該樹脂組成物を PET フィルム（三菱ポリエステル社製、厚み 50 μ m）上に乾燥後の膜厚が 100 μ m になるように塗布し、その後、室温で 30 分間放置してトルエンを蒸発除去して樹脂シートを作製した。

[0066] 樹脂シートを PET フィルムから剥離し、該樹脂シートを 100 mm $\times$ 150 mm の短冊状に切断した。切断した樹脂シートをエタノールが入った容器に投入し、トリプロピレングリコールを抽出する操作を 1 時間行い、その後室温で乾燥させて多孔質樹脂シートを作製した。その後、実施例 1 と同様の方法で圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートを作製した。また、加速電圧を 3 kV にした以外は実施例 1 と同様の方法で多孔質樹脂シートの断面を観察した。その顕微鏡写真を図 3 に示す。

[0067] 比較例 1

多孔質樹脂シートとしてポリプロピレン発泡シート（日東電工社製、平均孔径 50 μ m、厚み 200 μ m）を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートを作製した。作製した多孔質樹脂シートをイオンビームでエッチングしてサンプルを得た。該サンプルの断面を走査型

電子顕微鏡（日立社製、S-570）を用いて、加速電圧5 kVにて観察した。該サンプルの断面の顕微鏡写真を図4に示す。

[0068] 比較例2

多孔質樹脂シートとしてPPエレクトレット圧電シート（Emfit社製、厚み70 μm ）を用いた以外は実施例1と同様の方法で圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートを作製した。作製した多孔質樹脂シートをイオンビームでエッチングしてサンプルを得た。該サンプルの断面を走査型電子顕微鏡（日立社製、S-570）を用いて、加速電圧5 kVにて観察した。該サンプルの断面の顕微鏡写真を図5に示す。

[0069] 比較例3

多孔質樹脂シートとして架橋ポリエチレン発泡シート（積水化学社製、商品名：ボラーラ（XL-H）、厚み100 μm ）を用いた以外は実施例1と同様の方法で圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートを作製した。作製した多孔質樹脂シートをイオンビームでエッチングしてサンプルを得た。該サンプルの断面を走査型電子顕微鏡（日立社製、S-570）を用いて、加速電圧5 kVにて観察した。該サンプルの断面の顕微鏡写真を図6に示す。

[0070] 実施例4

シクロオレフィン共重合体（JSR社製、商品名：アートン）100重量部、溶媒としてトルエン400重量部、及び相分離化剤としてトリプロピレングリコール75重量部を混合して、透明で均一な樹脂組成物を調製した。500 μm のクリアランスを持つアプリケーターを用いて、該樹脂組成物をPETフィルム（三菱ポリエステル社製、厚み50 μm ）上に乾燥後の膜厚が100 μm になるように塗布し、その後、60℃で2分間乾燥させてトルエンを蒸発除去して樹脂シートを作製した。

[0071] 樹脂シートをPETフィルムから剥離し、該樹脂シートを100 mm×150 mmの短冊状に切断した。切断した樹脂シートを500 ccの耐圧容器に入れ、25℃に加熱し、25 MPaに加圧した後、該圧力を保ったまま7.4 (l/min)の流量で二酸化炭素を注入し、排出してトリプロピレン

グリコールを抽出する操作を2時間行って多孔質樹脂シートを作製した。その後、実施例1と同様の方法で圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートを作製した。また、実施例1と同様の方法で多孔質樹脂シートの断面を観察した。その顕微鏡写真を図7に示す。

[0072] 実施例5

シクロオレフィン共重合体（ポリプラスチック社製、商品名：トパス）100重量部、溶媒としてシクロヘキサントルエン混合溶媒（重量比1：1）400重量部、及び相分離化剤としてジプロピレングリコールモノメチルエーテル100重量部を混合して、透明で均一な樹脂組成物を調製した。500 μ mのクリアランスを持つアプリケーションャーを用いて、該樹脂組成物をPETフィルム（三菱ポリエステル社製、厚み50 μ m）上に乾燥後の膜厚が100 μ mになるように塗布し、その後、60℃で2分間乾燥させてシクロヘキサントルエンを蒸発除去して樹脂シートを作製した。

[0073] 樹脂シートをPETフィルムから剥離し、該樹脂シートを100mm×150mmの短冊状に切断した。切断した樹脂シートを500ccの耐圧容器に入れ、25℃に加熱し、25MPaに加圧した後、該圧力を保ったまま7.4（l/min）の流量で二酸化炭素を注入し、排出してジプロピレングリコールモノメチルエーテルを抽出する操作を2時間行って多孔質樹脂シートを作製した。その後、実施例1と同様の方法で圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートを作製した。また、実施例1と同様の方法で多孔質樹脂シートの断面を観察した。その顕微鏡写真を図8に示す。

[0074]

[表1]

	樹脂	5%重量減少温度 (°C)	平均最大垂直弦長 (μm)	平均最大水平弦長 (μm)	平均アスペクト比	体積空隙率 (%)	弾性率 (GPa)	圧電定数 d_{33} (pC/N)	歪み回復率 (%)
実施例1	ポリエーテルイミド	515	3.65	5.27	1.44	67	0.737	1449	—
実施例2	ポリスチレン	291	4.63	4.79	1.03	51	0.250	66	—
実施例3	シクロオレフィン共重合体	383	2.63	3.06	1.16	40	0.717	735	—
比較例1	ポリプロピレン	320	12.6	28.1	2.23	97	0.010	83	—
比較例2	ポリプロピレン	274	4.36	18.8	4.30	65	0.064	400	87
比較例3	ポリエチレン	334	17.9	92.2	5.13	67	0.048	208	—
実施例4	シクロオレフィン共重合体	383	4.80	5.12	1.07	50	0.120	201	99
実施例5	シクロオレフィン共重合体	395	4.37	5.62	1.29	50	0.473	584	99

産業上の利用可能性

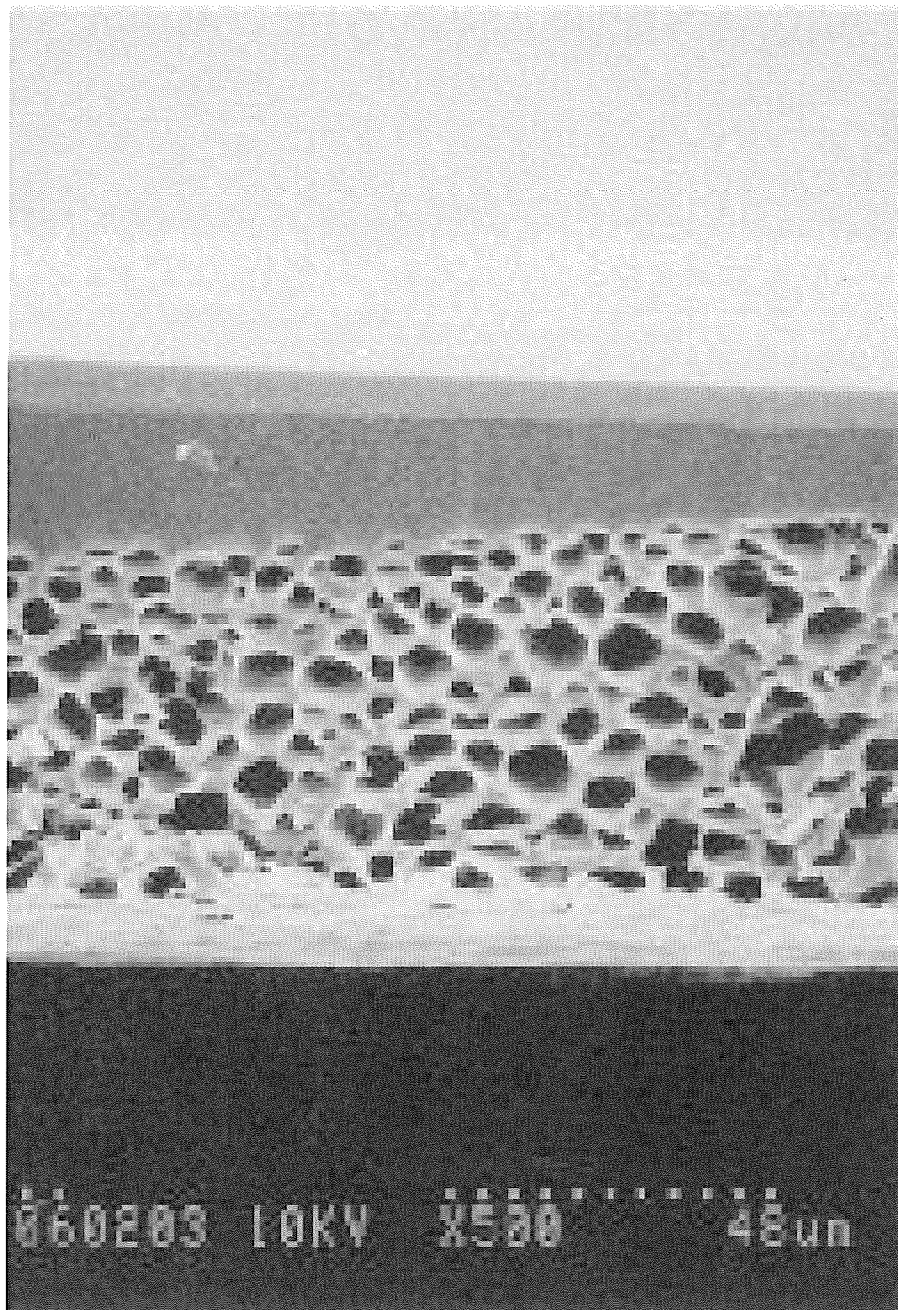
[0075] 本発明の圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートは、可とう性を有する圧電素

子または焦電素子の材料として利用可能である。このような圧電素子または焦電素子を備えた機器としては、例えば、計算機、コンピュータ、及び携帯電話などの電子機器が挙げられる。さらに、制御機器を狭小部に搭載する必要のある自動車及び飛行機等の機械の制御回路にも利用可能である。また、本発明の圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートは、歪み回復性に優れるため、設置場所が地面、床、足の裏と鞋底の間、鞋底の裏、寝具など人に由来する圧力が断続的に加わる場所で使用されるセンサーとして利用可能である。

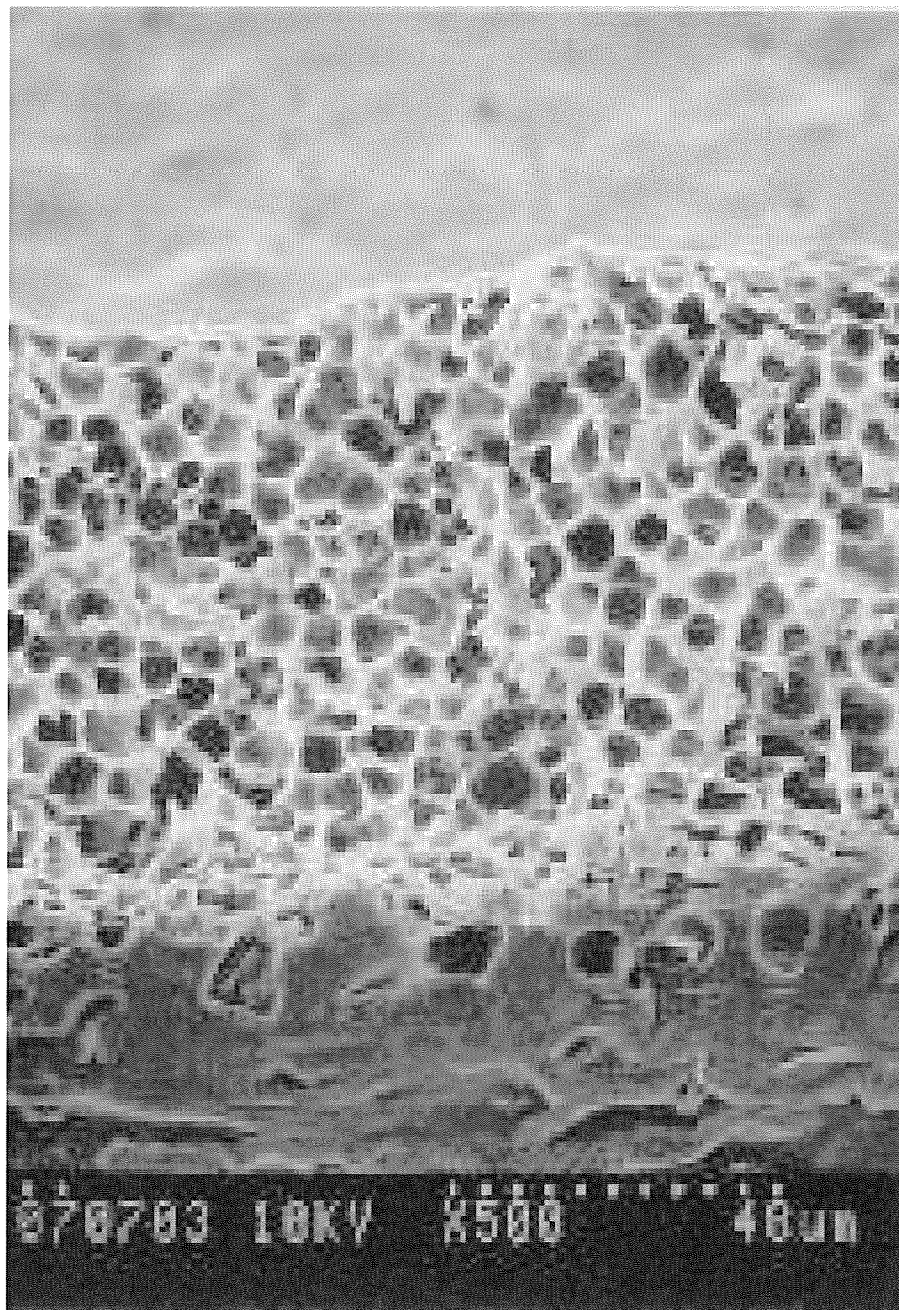
請求の範囲

- [請求項1] 平均最大垂直弦長が $1 \sim 40 \mu\text{m}$ 、かつ平均アスペクト比（平均最大水平弦長／平均最大垂直弦長）が $0.7 \sim 4.0$ の気泡を有し、体積空孔率が $20 \sim 75\%$ である圧電・焦電素子用多孔質樹脂シート。
- [請求項2] 弾性率が $0.1 \sim 1.5 \text{ GPa}$ である請求項1記載の圧電・焦電素子用多孔質樹脂シート。
- [請求項3] 樹脂成分と、該樹脂成分の硬化体と相分離する相分離化剤とを含む樹脂組成物を基板上に塗布し、硬化させてミクロ相分離構造を有する樹脂シートを作製する工程、樹脂シートから前記相分離化剤を除去して多孔質樹脂シートを作製する工程、及び多孔質樹脂シートに電子線照射処理又はコロナ放電処理を施すことにより気泡内部を帯電させる工程を含む圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートの製造方法。
- [請求項4] 樹脂成分が、熱硬化性樹脂、エンジニアリングプラスチック、又はスーパーエンジニアリングプラスチックである請求項3記載の圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートの製造方法。
- [請求項5] 前記相分離化剤を溶剤抽出により除去する請求項3又は4記載の圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートの製造方法。
- [請求項6] 溶剤が液化二酸化炭素又は超臨界二酸化炭素である請求項5記載の圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートの製造方法。
- [請求項7] 請求項3記載の方法によって製造される圧電・焦電素子用多孔質樹脂シート。

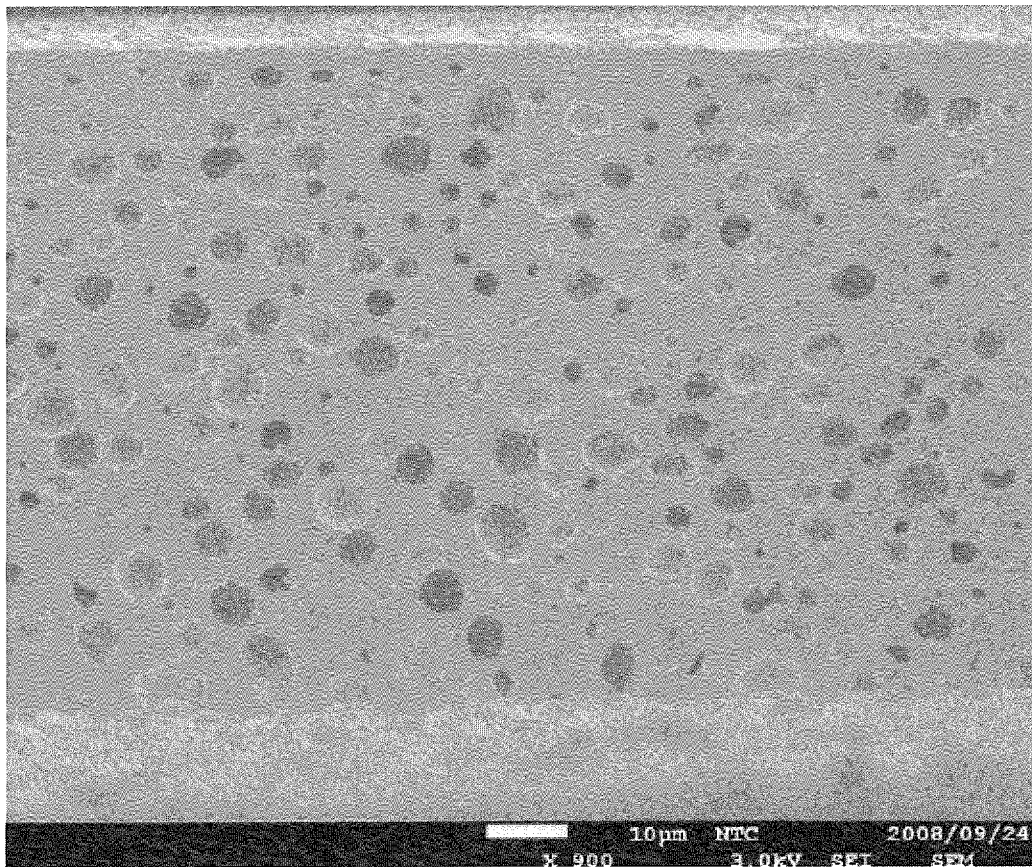
[図1]



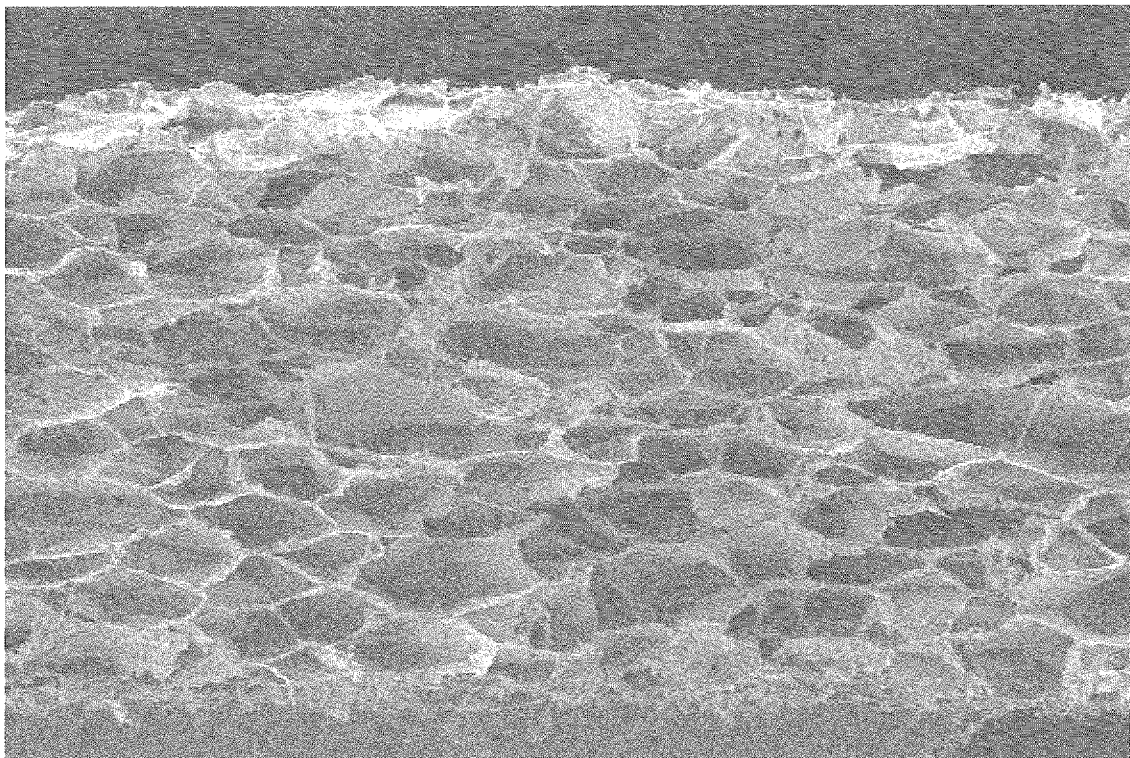
[図2]



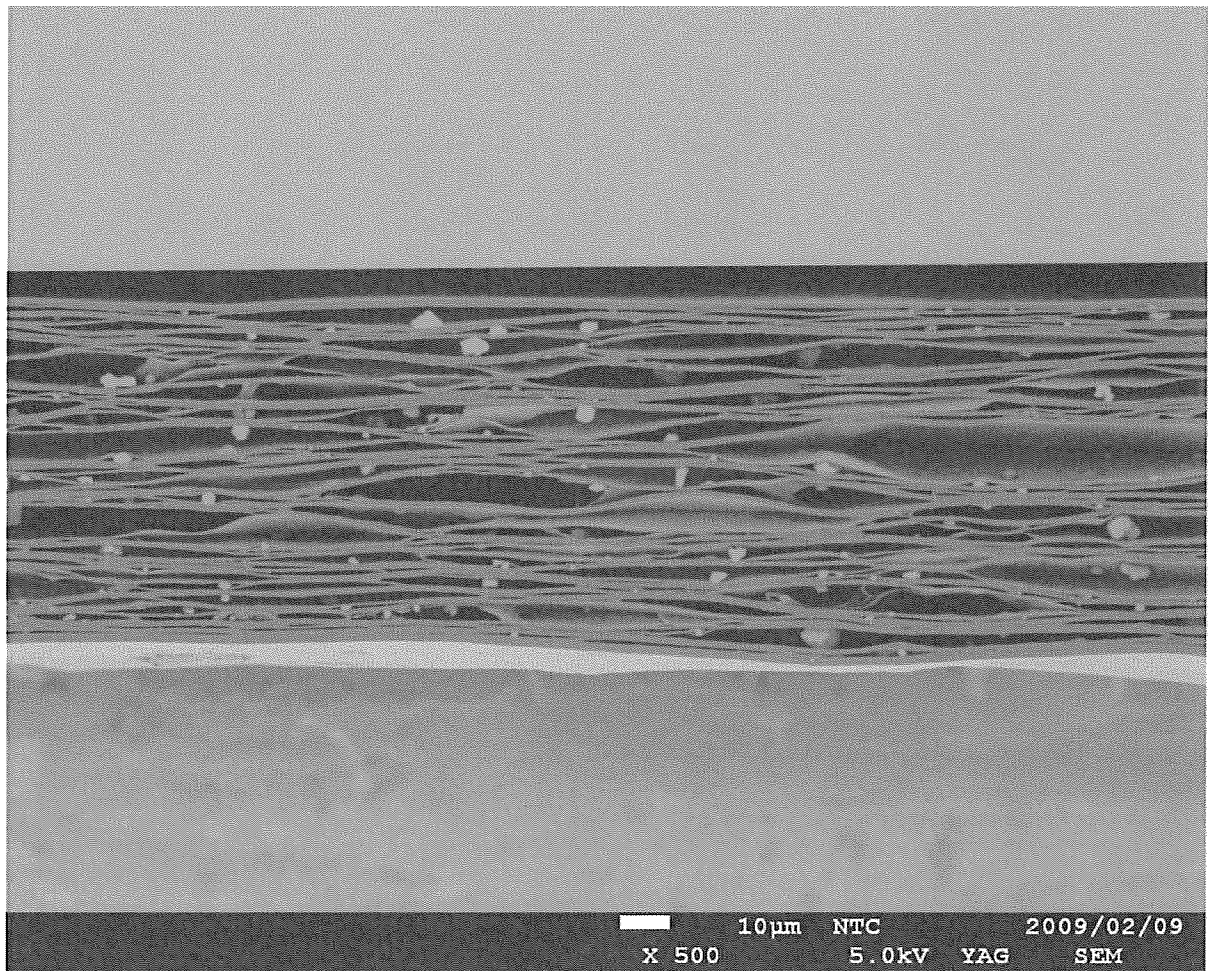
[図3]



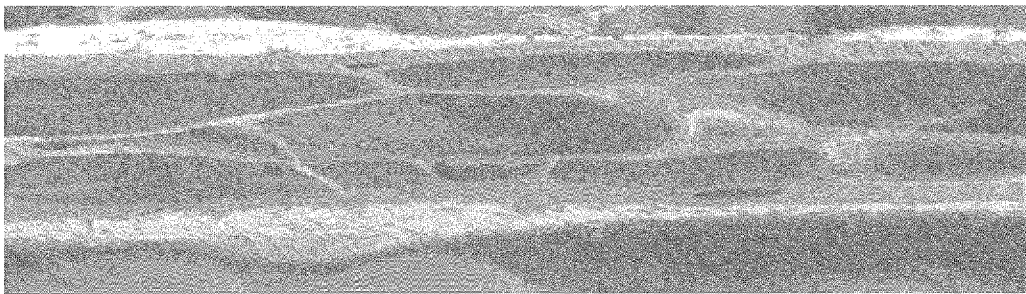
[図4]



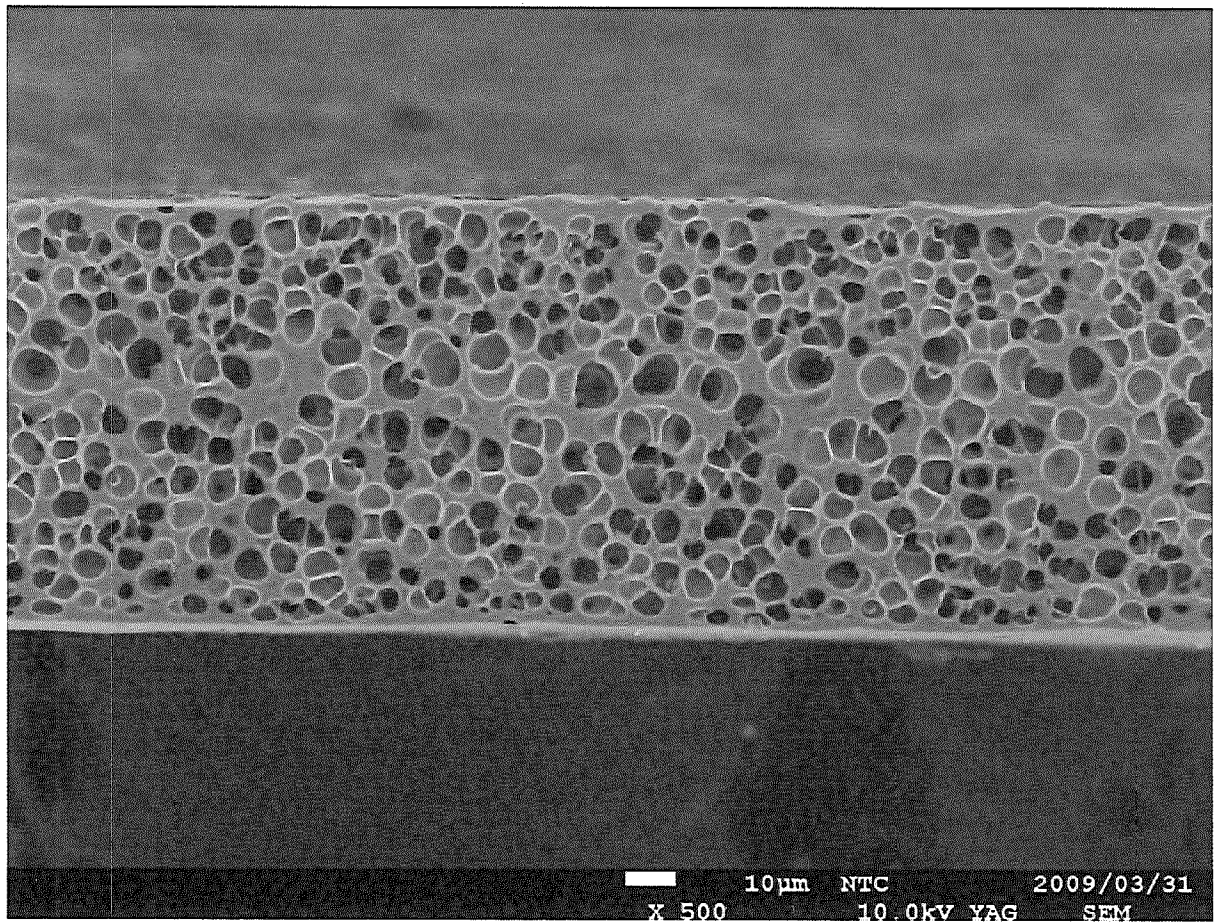
[図5]



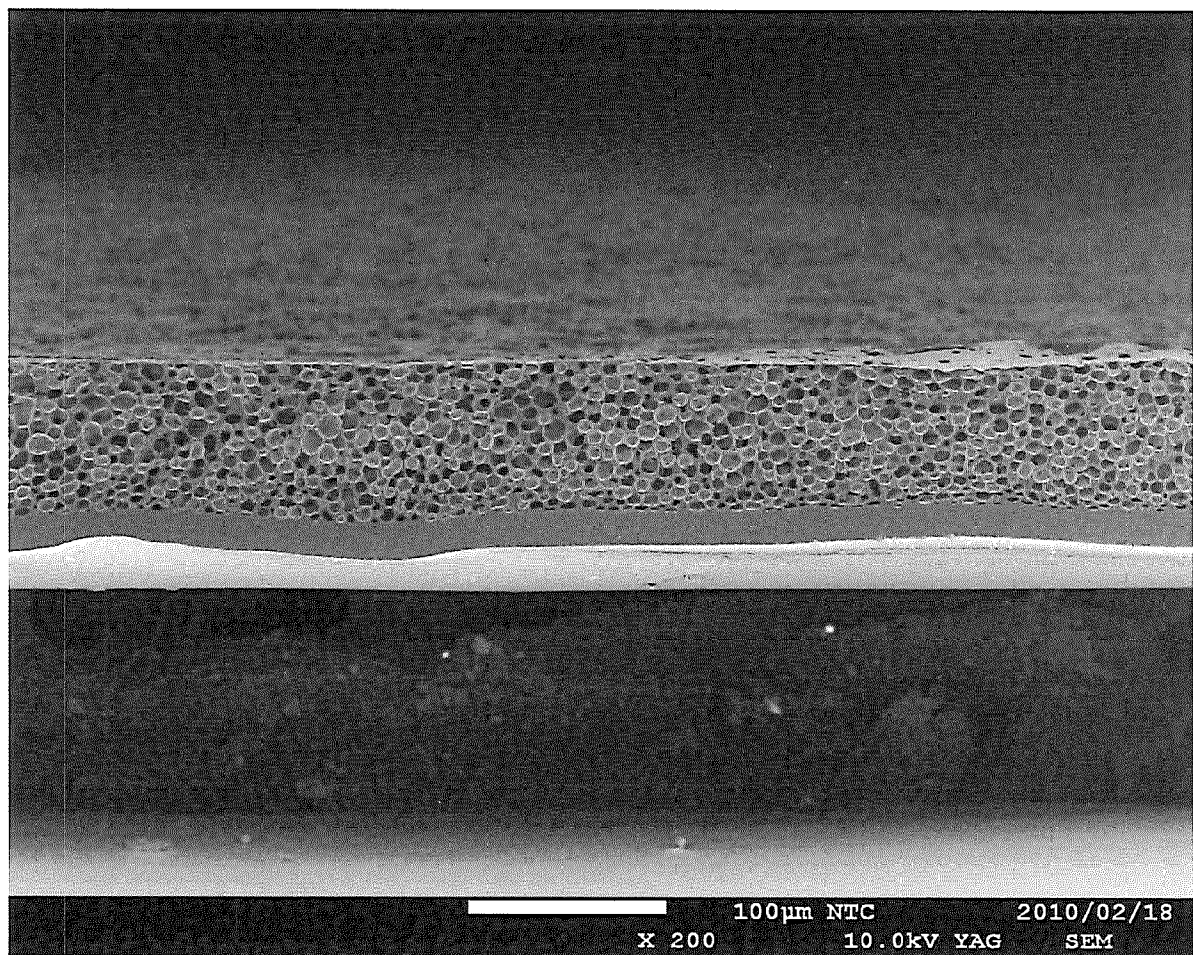
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L41/193(2006.01)i, C08J9/26(2006.01)i, H01B3/00(2006.01)i, H01L37/02(2006.01)i, H01L41/26(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L41/193, C08J9/26, H01B3/00, H01L37/02, H01L41/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-231077 A (Junkosha Co., Ltd.), 13 September 2007 (13.09.2007), paragraphs [0011] to [0038]; fig. 1 to 5 (Family: none)	1, 3-4 2, 5-7
A	JP 2007-248857 A (Yugen Kaisha Nakajima Kogyo), 27 September 2007 (27.09.2007), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 5-41104 B2 (Kari Kirjavainen), 22 June 1993 (22.06.1993), entire text & US 4654546 A & EP 182764 A2 & DE 3582121 D & NO 854629 A & DK 533685 A & AT 61706 T & DK 533685 A0	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 June, 2010 (29.06.10)

Date of mailing of the international search report
13 July, 2010 (13.07.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L41/193(2006.01)i, C08J9/26(2006.01)i, H01B3/00(2006.01)i, H01L37/02(2006.01)i,
H01L41/26(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L41/193, C08J9/26, H01B3/00, H01L37/02, H01L41/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2007-231077 A (株式会社潤工社) 2007.09.13, [0011]-[0038], [図 1]-[図 5] (ファミリーなし)	1, 3-4 2, 5-7
A	JP 2007-248857 A (有限会社中島工業) 2007.09.27, 全文 (ファミ リーなし)	1-7
A	JP 5-41104 B2 (カリ・キルヤヴァイネン) 1993.06.22, 全文 & US 4654546 A & EP 182764 A2 & DE 3582121 D & NO 854629 A & DK 533685 A & AT 61706 T & DK 533685 A0	1-7

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河合 俊英

4 M

3 2 3 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 2