(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
2013 年 9 月 6 日(06.09.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/129142 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 7/02 (2006.01) *C08K 9/02* (2006.01)
C08J 9/32 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08K 7/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053735

(22) 国際出願日: 2013 年 2 月 15 日(15.02.2013)

(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 2012-044541 2012 年 2 月 29 日(29.02.2012) JP
特願 2012-120669 2012 年 5 月 28 日(28.05.2012) JP
特願 2012-240412 2012 年 10 月 31 日(31.10.2012) JP

(71) 出願人: 日本バルカー工業株式会社 (NIPPON VALQUA INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1416024 東京都品川区大崎二丁目１番１号 Tokyo (JP). 学校法人関西大学(A SCHOOL CORPORATION 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: 米田 哲也(KOMEDA, Tetsuya); 〒6370014 奈良県五條市住川町テクノパーク・なら工業団地５－２ 日本バルカー工業株式会社内 Nara (JP). 山中 幸(YAMANAKA, Yuki); 〒6370014 奈良県五條市住川町テクノパーク・なら工業団地５－２ 日本バルカー工業株式会社内 Nara (JP). 田實 佳郎(TAJITSU, Yoshiro); 〒5648680 大阪府吹田市山手町３丁目３番３５号 学校法人関西大学システム理工学部内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人ＳＳＩＮＰＡＴ (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目１３番６号 五反田山崎ビル６階 Tokyo (JP).

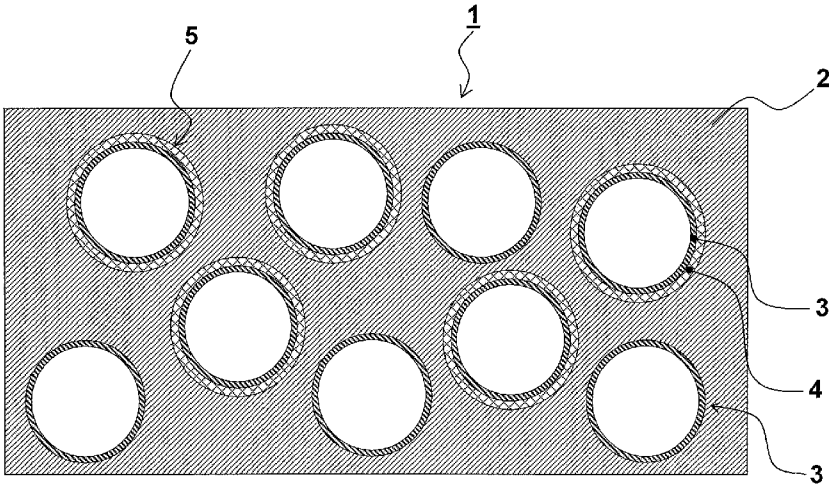
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

(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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) **Title**: CELLULAR RESIN SHEET FOR PIEZOELECTRIC ELEMENT AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 圧電素子用多孔質樹脂シートおよびその製造方法



(57) **Abstract**: [Problem] To provide a cellular resin sheet for piezoelectric elements which is capable of retaining high piezoelectric properties in a wide use temperature range over a long period and which is excellent in terms of environmental resistance and heat resistance and a process for producing the cellular resin sheet. [Solution] This cellular resin sheet for piezoelectric elements is characterized by comprising a matrix resin and at least charge-inducing hollow particles dispersed therein, the charge-inducing hollow particles comprising hollow particles and a conductive substance adherent to at least some of the surfaces of the hollow particles, and the conductive substance having a higher conductivity than the hollow particles and the matrix resin.

(57) 要約: ［課題］ 広い使用温度域で長期に亘って高い圧電特性を維持することができる、耐環境性、耐熱性に優れた圧電素子用多孔質樹脂シートおよびその製造方法を提供すること。 ［解決手段］ 本発明の圧電素子用多孔質樹脂シートは、少なくとも電荷誘起性中空粒子がマトリックス樹脂に分散してなり、該電荷誘起性中空粒子は、中空粒子の表面の少なくとも一部に導電性物質が付着してなり、該導電性物質は、中空粒子およびマトリックス樹脂よりも導電率が高い物質であることを特徴とする。

WO 2013/129142 A1

(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, RS, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 圧電素子用多孔質樹脂シートおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、導電性物質を表面に有する中空粒子がマトリックス樹脂中に分散してなる圧電素子用多孔質樹脂シートおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、高分子材料を利用した圧電材料は、分極構造を得るために、発泡、延伸などの方法で多孔質構造とすることや分極しやすい結晶構造とすることが検討されてきた。特に、高分子材料を多孔質構造にした場合には、高い圧電特性を示すことが知られており、例えば特許文献1には、ポリプロピレン等の有機高分子にガラス中空粒子を配合してなる成形体に電荷を注入してなるエレクトレットが開示されている。

[0003] しかしながら、特許文献１のように高分子材料を多孔質構造とすることによって、高分子材料内部に形成された空孔部分に電荷が保持されやすくなり高い圧電特性を示すが、経時による特性低下が著しく、また、高温での特性低下も大きい。また、特許文献1に開示されているエレクトレットは、短期的には良好な圧電特性を発揮することができるが、ガラス中空粒子をそのまま用いても、長期間にわたって圧電特性を維持することができないことがわかった。

[0004] さらに、耐熱性および圧電特性の経時安定性に優れた圧電材料の例として、特許文献２には、平均最大垂直弦長が1～40μｍかつ平均アスペクト比が0.7～4.0の気泡を有し、体積空孔率が20～75％であり、樹脂成分の比誘電率よりも高い比誘電率を有するセラミックス粒子を含有する圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートが開示されている。しかしながら、圧電・焦電素子用多孔質樹脂シートの製造過程で用いる相分離化剤を除去するのに溶媒抽出工程が必要とされるため、工業的な実用化が困難である。

[0005] また、多孔質系有機圧電材料における電荷減衰のメカニズムはいくつか想

定されている。その一つとして、多孔質構造に保持されている分極した電荷同士が、有機材料の熱運動や物理的な変形によって接近し互いに打ち消しあうこと、また、他の場合としては、偶発的な導電経路の形成によって外部環境と接続し、電荷自体が失われることが挙げられる。

[0006] 多孔質系有機圧電材料の特性としては、圧電率の初期値とその保持性が重要である。圧電率の初期値を高める方法としては、多孔構造の空孔率を大きくして多くの分極した電荷を保持し、さらに、変形しやすい構造とすることが挙げられる。一方、保持性を高めるには、空孔部分に保持した分極した電荷同士が電気的に短絡しない距離を保持することが重要である。しかしながら、圧電率を高めるために空孔率を大きくすることは、同じ体積では電荷を保持している空孔部同士の距離を小さくすることにつながり保持性を低下させることとなり、両者は背反条件であった。

[0007] このような状況下、高い空孔率を保ちつつ、空孔部同士の距離を大きく保つ構造を有し、且つ圧電率の初期値とその保持性に優れた圧電素子用多孔質樹脂シートの開発が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2010-80743号公報

特許文献2：特開2011-216661号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、広い使用温度域で長期に亘って高い圧電特性を維持することができる、耐環境性（極端な温度や湿度の変化、衝撃や振動などの過酷な環境に対する耐性）、耐熱性に優れた圧電素子用多孔質樹脂シートおよ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] そこで本発明者らは、高分子材料を利用した圧電材料において、有機高分

子からなるマトリックス樹脂に中空粒子の表面の少なくとも一部に導電性物質が付着してなる電荷誘起性中空粒子を配合すると、長期に亘って高い圧電特性を維持できることを見出し、本発明の完成に至った。

[0011] すなわち、本発明の圧電素子用多孔質樹脂シートは、少なくとも電荷誘起性中空粒子がマトリックス樹脂に分散してなり、該電荷誘起性中空粒子は、中空粒子の表面の少なくとも一部に導電性物質が付着してなり、該導電性物質は、中空粒子およびマトリックス樹脂よりも導電率が高い物質であることが好ましい。

[0012] さらに、上記の導電性物質は、中空粒子の表面の少なくとも一部に付着した、炭化水素基を有する物質の一部または全部を、該炭化水素基が酸素遮断条件下であるマトリックス樹脂中で熱分解させることで導電性を生じさせるような条件、例えば、マトリックス樹脂の熱分解開始温度より低い、100～350℃の温度で10分間～6時間程度、減圧～加圧下（例：0.1Ｐａ～10ＭＰａ）に、加熱処理することによって得られる。

[0013] その結果、炭化水素基を有する物質は、導電性が付与されていることからおそらく酸素遮断条件下で熱分解され炭化したものと想定される。なお、炭化水素基を有する物質の酸素遮断条件下での熱分解開始温度は、マトリックス樹脂の熱分解開始温度未満、好ましくは、マトリックス樹脂の熱分解開始温度より、通常50～300℃、好ましくは100～250℃程度低いことが、得られるシートの性能（例：圧電率の初期値が高く、かつ、圧電率の経時的低下も少ないなど）の点で好ましい。

[0014] 該炭化水素基を有する物質としては、炭化水素基を含む表面処理剤であり、該表面処理剤が、界面活性剤、シランカップリング剤、アルミネート系カップリング剤およびチタネート系カップリング剤からなる群から選択される一種以上であることが好ましい。なお、上記炭化水素基を有する物質としては、常圧下での熱分解開始温度が、通常100～300℃、好ましくは150～250℃のものが、操作性などの点で望ましい。

[0015] また、上記の導電性物質は、上記中空粒子の表面の少なくとも一部に導電

材料を蒸着して得られ、上記導電材料が、カーボン、グラファイト、白金、金およびＩＴＯ（酸化インジウムスズ）からなる群から選択される一種以上であることが好ましい。

[0016] 上記中空粒子は、ガラス、セラミックスまたは有機系高分子であることが好ましい。

[0017] また、上記マトリックス樹脂は、帯電特性の観点から、プラスに帯電しやすい該中空粒子と、帯電列でより離れた材料であることが好ましく、例えば含フッ素系樹脂、イミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂などが好ましい。また、耐熱特性の観点から、含フッ素系樹脂、イミド系樹脂が好ましい。

発明の効果

[0018] 本発明は、広い使用温度域で長期に亘って高い圧電特性を維持することができる、耐環境性、耐熱性に優れた圧電素子用多孔質樹脂シートおよびその製造方法を提供することができる。

[0019] 本発明によると、圧電素子用多孔質樹脂シートに中空粒子の表面の少なくとも一部に導電性物質が付着してなる電荷誘起性中空粒子が分散されていることで、分極処理において電界が電荷誘起性中空粒子表層の導電性物質とマトリックス樹脂および／または中空粒子との界面に集中し、さらに電荷が中空部分に効率的に導入されることによって高い圧電率を長期に亘って保持することができる。

[0020] また、本発明の圧電素子用多孔質樹脂シートは、圧電率を高める機能を有する中空率が大きい島構造と、分極された物理的な接近を妨げて圧電率の低下を抑制する中空率が小さい海構造を有するため、高い圧電率と長期圧電特性維持を両立することができる。

[0021] また、本発明の圧電素子用多孔質樹脂シートは、中空率が大きい島構造を構成する樹脂と、中空率が小さい海構造を構成する樹脂との弾性率が異なるため、圧縮歪に対して非線形の変形を誘起し、高い圧電率を示すことができる。

[0022] また、本発明によると、中空粒子は独立気孔構造であるため、圧電素子用多孔質樹脂シートに連続的な外部応力が加わっても長期間に亘って一定の弾性を保持することができ、さらに圧電特性の変化がほとんどない。

[0023] 本発明の圧電素子用多孔質樹脂シートにおいて、マトリックス樹脂として、含フッ素系樹脂、イミド系樹脂を用いると、耐熱性、耐候性に優れた圧電素子用多孔質樹脂シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、電荷誘起性中空粒子5（導電性物質4が表面に付着された中空粒子3）および中空粒子3が、マトリックス樹脂2中に分散している様子を模式的に示した本発明の圧電素子用多孔質樹脂シート1の断面図である。

[図2]図2は、実際に製造して得られた本発明の圧電素子用多孔質樹脂シートの断面のＳＥＭ画像を示し、（Ａ）および（Ｂ）はそれぞれ、電荷誘起性中空粒子5と中空粒子3との分散の態様が異なる。

[図3]図3の（Ａ）は、均一分散モデル図を示し、図3の（Ｂ）は、海島構造モデル図を示す。図3の（Ｂ）中の点線の囲み（ａ，ｂ等）は、電荷誘起性中空粒子5および/または中空粒子3の含有率が高く、中空率が大きい島構造部を示す。

[図4]図4は、本発明の圧電素子用多孔質樹脂シートの製造方法のフローチャートを表形式で示したものである。

[図5]図5は、比較例1および実施例1、2で得られた圧電素子用多孔質樹脂シートの圧電定数d_{33}（ｐＣ/Ｎ）を経時的にプロットしたグラフを示す。

[図6]図6は、比較例２および実施例３で得られた圧電素子用多孔質樹脂シートの圧電定数d_{33}（ｐＣ／Ｎ）を経時的にプロットしたグラフを示す。

発明を実施するための形態

[0025] 図1に示すように、本発明の「圧電素子用多孔質樹脂シート（以下、単に「樹脂シート」ともいう。）」1は、「導電性物質」4が付着していない「中空粒子」3、および「電荷誘起性中空粒子」5が「マトリックス樹脂」2中に分散してなっている。

[0026] 本発明では、導電性物質4が付着していない「中空粒子」3が樹脂シート1中

に存在しなくてもよい（図示せず）。

[0027] この電荷誘起性中空粒子5は、導電性物質4が付着していない上記中空粒子3の表面（表面の全部であっても、その一部だけであってもよい。）に導電性物質4が付着したものである。「電荷誘起性中空粒子」5、導電性物質4の導電率は、マトリックス樹脂2および中空粒子3の導電率より高いことを特徴とする。

[0028] 仮に、圧電素子用多孔質樹脂シート1中に、導電性物質4が付着していない（電荷誘起性ではない）中空粒子3が一切存在せず、図1における中空粒子3をすべて電荷誘起性中空粒子5に置換した場合（総個数では同じ）を想定すると、すなわち、電荷誘起性中空粒子5のみが分散しているとすると（図示せず）、前記中空粒子3と前記電荷誘起性中空粒子5の両者が分散している本発明の圧電素子用多孔質樹脂シート1と比べて、圧電特性の初期値（経過時間＝0日）は多少向上するが、圧電特性の経時的な減衰が顕著であると推測される。それは、電荷誘起性中空粒子5のみが分散している樹脂シート中、その厚さ方向に沿って並んでいる電荷誘起性中空粒子5が互いに近接・接触することにより「導電パス」が形成され易くなるため、樹脂シート表面から電荷が逃げやすくなると考えられるからである。本発明は、電荷誘起性ではない中空粒子3を電荷誘起性中空粒子5と併用・混在させることによって、電荷誘起性中空粒子からなる導電パスを遮断することができるものとも言える。

[0029] 導電パスが遮断されると、圧電素子用多孔質樹脂シートの電荷保持率が向上するため、長期に亘って高い圧電特性を維持することができると考えられる。

[0030] 本発明の圧電素子用多孔質樹脂シートを実際に製造し、その断面を走査型電子顕微鏡〔ＳＥＭ〕により撮像した。なお、撮像に使用した走査型電子顕微鏡は、(株)日立ハイテクノロジーズ製「Ｓ-3400」であり、倍率は100倍である。これらのＳＥＭ画像を、図2の(Ａ),(Ｂ)に示す。いずれの樹脂シートにも、電荷誘起性中空粒子5と中空粒子3とが特定の割合で含有されているが、両者の粒子を画像上区別することはできない。図2(Ａ)のＳＥＭ画像から、

それら粒子が該樹脂シート（海構造）中に均一に分散しているように見え、図2(Ｂ)のＳＥＭ画像からは、それら粒子が塊（島）状に集まり、各島が均一に分散しているように見える。

[0031] 本発明につき、さらに理解を容易にするために、図2のＳＥＭ画像に基き、均一分散モデルと海島構造モデルとを、それぞれ図3の(Ａ),(Ｂ)に示す。図3(Ａ)では、図1と同様、それぞれの粒子が均一に分散しているのに対して、図3(Ｂ)では、中空粒子3および/または電荷誘起性中空粒子5の含有率が高く、中空率が大きい島構造a,bを含有し、それら島構造部a,bが均一に分散している。

[0032] 島構造として、典型的には、図3(Ｂ)中のaおよびbの点線の囲みで示される態様が挙げられる。島aは、島の中心に存在する電荷誘起性中空粒子5を中空粒子3が取り囲む態様であり、島bは、電荷誘起性中空粒子5が中心にはなく島の最外層に存在する態様である。図3(Ｂ)に示す島（特に好ましくは島a）は、擬似的に大きな中空粒子として振る舞うことができると考えられる。

[0033] 図3(Ｂ)における隣接する島（大きな中空粒子）間の距離は、図3(Ａ)における隣接する中空粒子間の距離より長いため、電荷誘起性中空粒子5から樹脂シート表面へ通じる導電パスが形成されにくく、特に島aにおいては、電荷誘起性中空粒子5の周囲に導電パスを遮断する中空粒子3が存在するために特に導電パスが形成されにくく、圧電素子用多孔質樹脂シートの電荷保持率が向上するため、図3(Ｂ)の海島構造モデルは、図3(Ａ)の均一分散モデルより圧電特性の経時的な減衰が緩慢となり、長期に亘って高い圧電特性を維持することができると推察される。

[0034] 図３の（Ｂ）についてさらに詳しく述べると以下のとおりである。

[0035] 海島構造の他の一例としては、中空率が小さい海構造（すなわち、中空粒子３および/または電荷誘起性中空粒子5の含有率が低い構造部）、中空率が大きい島構造（すなわち、中空粒子３および/または電荷誘起性中空粒子５の含有率が高い構造部）からなる海島構造から構成されるものが挙げられる。中空率が大きい島構造で高い圧電率を発現させ、海構造が分極された電荷同

士の物理的な接近を妨げ、圧電率の低下を抑制する。これら海構造と島構造とからなる海島構造がシート内部に分散して存在することにより、すなわち中空粒子および/または電荷誘起性中空粒子5がシート内部にて不均一に分散して存在することにより、高い圧電率及び長期圧電特性維持を両立させることができると推察される。

[0036] また、海島構造を後述する二段階分散により製造する場合、凝集体用樹脂（島構造作成用樹脂）としてマトリックス樹脂と弾性率および／または導電率の異なる樹脂を用いることができる。

[0037] 凝集体用樹脂として、マトリックス樹脂と弾性率が異なる樹脂を用いて製造された樹脂シートは、電荷の取り出しの際の圧縮歪に対して非線形の変形を起こすため、微小な応力によって樹脂シート全体の変形を誘起することができ、よって高い圧電率を示すことができる。

[0038] （電荷誘起性中空粒子5）

本発明で用いる電荷誘起性中空粒子5は、導電性物質4が付着していない（電荷誘起性ではない）中空粒子3の表面に、導電性物質4が少なくとも一部または全面に付着している。

[0039] （中空粒子3）

本発明で用いられる、導電性物質による表面被覆に供される中空粒子3（単に、中空粒子ともいう。）は、その内部が密閉状態、すなわち外部から独立した空間を有するものであり、マトリックス樹脂と溶融混練する際に溶融・破壊されないものであればよく、このような中空粒子としては、例えば、ガラスからなるもの、その他セラミックスからなるものや有機系高分子からなるもの等が挙げられ、絶縁性の材料からなる中空粒子が好ましい。中空粒子3の内部は、得られるシートの用途に応じて真空、常圧のいずれでもよく、常圧の場合は空気等で満たされることが多い。

[0040] ガラスからなる中空粒子3としては、例えばソーダ石灰ガラス、ほうケイ酸ガラス、ソーダ石灰ほうケイ酸ガラス、ほうケイ酸ソーダガラス、ケイ酸ソーダガラス、アルミノケイ酸ガラスなどからなる中空粒子が挙げられる。

[0041] 前記ガラスからなる中空粒子のガラス含量は、１０～３０体積％であるものが好ましい。前記ガラス含量が１０体積％以上であれば、中空粒子が十分な機械強度を有するため、加工工程で破壊されることなく中空構造を維持することができ、３０体積％以下であれば、十分な空隙率を確保することができる。

[0042] セラミックスからなるものとしては、例えばアルミナなどからなる中空粒子が挙げられる。

[0043] 有機高分子からなるものとしては、既膨張型、熱膨張型のいずれも適用可能であり、既膨張型有機高分子としては、例えば架橋スチレンアクリル系、アクリロニトリル系などが、熱膨張型有機高分子としては、アクリロニトリル系などが挙げられる。

[0044] 中空粒子の大きさは、特に限定されるものではないが、その50％粒子径（または累積中位径）が1～100μｍであるものが高い圧電特性と高い保持率およびシート自体の機械的強度を担保するという点で好ましい。中空粒子の粒子径は、動的光散乱法に基づいて測定される。

[0045] 中空粒子は独立気孔構造であるため、圧電素子用多孔質樹脂シートに連続的な外部応力が加わっても長期間に亘って一定の弾性を保持することができるとともに、圧電素子用多孔質樹脂シートの圧電特性はほとんど低下しない。

[0046] （導電性物質4）

本発明で用いる導電性物質4は、中空粒子3の表面の一部または全部に付着しており、圧電素子用多孔質樹脂シートにおいて電荷を保持する作用を有するものである。この導電性物質の導電率は、中空粒子3およびマトリックス樹脂よりも導電率が高い物質であり、より好ましくは、導電率が1.0×10^{-10}Ｓ／ｃｍ以上である。導電性物質の導電率は、導電性物質単体の導電率に基づいて、二重リング電極法を用いて測定される。

[0047] 中空粒子3の表面に導電性物質を有することによって、分極処理の際により低い電圧で電荷を注入することができ、さらに圧電素子用多孔質樹脂シート1

の圧電特性を長期間に亘って維持することができる。また、図1に示すように、導電性物質を設けない中空粒子3と、電荷誘起性中空粒子5とを併用することで、高い圧電初期値と長期の保持特性を発揮することができる。

[0048] 例えば、図5に示されるように、圧電率d_{33}初期値が110ｐＣ/Ｎ以上、好ましくは115～160ｐＣ/Ｎ程度であり、5日後での圧電率d_{33}が60ｐＣ/Ｎ以上、好ましくは70ｐＣ/Ｎ以上であり、25日経過後での圧電率d_{33}が50ｐＣ/Ｎ以上となる。

[0049] このような導電性物質4は、中空粒子3の表面に付着した物質を酸素遮断雰囲気下であるマトリックス樹脂中で熱処理することによって（その結果、この物質はおそらくは炭化していると想定される。）得られるものであればよく、例えば、炭化水素基を含む表面処理剤を（その熱分解温度以上の温度で、通常、マトリックス樹脂の融点以上、分解温度未満の温度で）熱処理することによって（炭化して）得られ、このように熱処理に供される、該炭化水素基を含む表面処理剤としては、例えば界面活性剤、シランカップリング剤、アルミネート系カップリング剤、チタネート系カップリング剤などが挙げられ、一種単独で用いても、二種以上併用してもよい。

[0050] 上記界面活性剤について詳説すると、該界面活性剤としては、炭化水素基を有するノニオン系、両性イオン系、陽イオン系などの界面活性剤が挙げられ、マトリックス樹脂中(酸素供給遮断条件下)で界面活性剤の分解温度以上の温度に加熱され熱分解して導電性物質となり（恐らく炭素、水、不定形の界面活性剤熱分解生成物等に分解される。）、環境負荷が生じず、安価なものが望ましく、インターネットホームページ「http://www.ecosci.jp/sa/sa.html」等に記載されているようなものが挙げられる。

[0051] ノニオン系界面活性剤としては、脂肪酸ジエタノールアミド {$R\text{-}CON(CH_2CH_2OH)_2$、Ｒ：Ｃ１～Ｃ２０のアルキル基、好ましくはＣ５～Ｃ１５程度のアルキル基。}、具体的には、例えば、$C_{11}H_{23}\text{-}CON(CH_2CH_2OH)_2$等、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（AE）［高級アルコール系、$R\text{-}O(CH_2CH_2O)_nH$、Ｒ：C1～２０程度のアルキル基、ｎ：1～３０、好ましくは5～15程度の整数］、具体

的には、例えば、$C_{12}H_{25}$-O(CH_2CH_2O)$_8$H等、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル｛(APE) (R-(C_6H_4)O(CH_2CH_2O)$_n$H、R：C1～２０のアルキル基、好ましくはＣ５～１５程度のアルキル基、ｎ：1～３０、好ましくは5～15程度の整数）｝、具体的には、例えばC_9H_{19}-(C_6H_4)O(CH_2CH_2O)$_8$H等が挙げられる。

[0052] 両性イオン系界面活性剤としては、アルキルカルボキシベタイン［ベタイン系］ {R-N^+(CH_3)$_2$・CH_2COO^-、R：C1～２０、好ましくは、Ｃ５～１５程度のアルキル基｝、具体的には、例えば、$C_{12}H_{25}$-N^+(CH_3)$_2$・CH_2COO^- 等が挙げられる。

[0053] また、陽イオン系界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩 {R-N^+(CH_3)$_3$・Cl^-、Ｒ：Ｃ１～Ｃ２０、好ましくはＣ５～Ｃ１５程度のアルキル基。｝、具体的には、例えば、$C_{12}H_{25}$-N^+(CH_3)$_3$・Cl^-等、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリド｛ R_2-N^+(CH_3)$_2$・Cl^-、 R：C1～２０、好ましくは、Ｃ５～１５程度のアルキル基）｝、具体的には、例えば、$C_{12}H_{25}$-N^+(C_8H_{17})(CH_3)$_2$・Cl^-等、アルキルピリジニウムクロリド {R-($N^+C_5H_5$)・Cl^-、 R：Ｃ１～２０、好ましくは、Ｃ５～１５程度のアルキル基）｝、具体的には、例えば、$C_{12}H_{25}$-($N^+C_5H_5$)・Cl^-等が挙げられる。

[0054] これらのうちでは熱処理後の電荷減衰を抑制する点でノニオン系界面活性剤が好ましく、中でも、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが特に好ましい。

[0055] 界面活性剤としては、上記炭化水素基含有タイプの界面活性剤以外に、パーフルオロアルキル基を有し、優れた濡れ性、浸透性などを有するフッ素系界面活性剤が挙げられ、具体的には、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸（$CF_3(CF_2)_nSO_3H$、n:繰り返し単位）（PFOS）、パーフルオロアルキルカルボン酸（$CF_3(CF_2)_nCOOH$、n:繰り返し単位）（PFOA）、フッ素テロマーアルコール（$F(CF_2)_nCH_2CH_2OH$、n:繰り返し単位）等が挙げられる。

[0056] 上記ノニオン系界面活性剤としては、例えば日本油脂株式会社製の「ノニオンID-206」のノニオン性界面活性剤（常圧下の熱分解開始温度：150℃）を好ましく使用することができる。また上記フッ素系界面活性剤としては、Ａ

ＧＣセイミケミカル(株)製の含フッ素系界面活性剤（サーフロン）の「Ｓ-241」（常圧下の熱分解開始温度：220℃、ノニオン系)や、(株)ネオス製の「フタージェント251」（常圧下の熱分解開始温度：220℃)などのノニオン性フッ素系界面活性剤またはアニオン性フッ素系界面活性剤（例えば(株)ネオスの市販品等）を好ましく使用することができる。

[0057] 界面活性剤の配合量は、中空粒子１００重量％に対して通常０．１～５重量％程度であることが、中空粒子表面に熱処理によって導電性物質４を付着させた場合に効率よく電荷誘起効果を示す点で望ましい。

[0058] また、導電性物質4は、カーボン、グラファイトおよび白金からなる群から選択される一種以上でもよく、電荷誘起性中空粒子5としては、このような導電性物質4が、上記絶縁性中空粒子3の表面に蒸着されたものでもよい。

[0059] （マトリックス樹脂2)

本発明で用いるマトリックス樹脂2は特に限定されないが、熱分解開始温度が１５０～４５０℃である樹脂が挙げられ、例えばテトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニールエーテルの共重合体〔ＰＦＡ〕（例えば見掛密度：１．０～１．２ｇ／ｍｌ（ＡＳＴＭ　Ｄ２１１６準拠））、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体〔ＦＥＰ〕（例えば見掛密度：１．０～１．２ｇ／ｍｌ）、ポリクロロトリフルオロエチレン〔ＰＣＴＦＥ〕（例えば見掛密度：０．９～１．２ｇ／ｍｌ）、テトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体〔ＥＴＦＥ〕（例えば見掛密度：１．０～１．２ｇ／ｍｌ）、ポリビニリデンフルオライド〔ＰＶｄＦ〕、ポリビニルフルオライド〔ＰＶＦ〕、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとビニリデンフルオライドとの共重合体〔ＴＨＶ〕等の含フッ素系樹脂；ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチ

レンサクシネート、ポリエチレンサクシネートアジペート等のポリエステル系重合体；6-ナイロン、6,6-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン等のポリアミド類；ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ビスマレイミド等のイミド系樹脂；ポリカーボネートやシクロオレフィン類等多くのエンジニアリングプラスチック類などの熱可塑性樹脂、または、不飽和ポリエステル、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ケイ素系樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、ジクロペンタジエン樹脂、アクリル樹脂、アリルカーボネート樹脂等の熱硬化性樹脂などが挙げられる。

[0060] これらのマトリックス樹脂2のうち、中空粒子3、電荷誘起性中空粒子5を均一に分散させる作業の容易さという観点から、熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。

[0061] また、上記マトリックス樹脂は、帯電特性の観点から、プラスに帯電しやすい該中空粒子と、帯電列でより離れた材料であることが好ましく、例えば含フッ素系樹脂、イミド系樹脂であることが好ましい。なお、本明細書で用いる「帯電列により離れた材料」とは、繊維学会編，「繊維便覧（原料編）」，丸善（1968）、および、土田英俊，篠原巧，高分子，16，347（1967）に開示されている帯電列表に基づき、ガラス製の中空粒子より帯電列がマイナス側に位置する含フッ素系樹脂等の材料を意味する。

[0062] また、上記マトリックス樹脂は、耐熱特性の観点から、溶融温度が高く、熱分解開始温度が高い樹脂であることが好ましく、例えば含フッ素系樹脂、イミド系樹脂であることが好ましい。

[0063] さらに、中空粒子3の表面の少なくとも一部に導電性物質を熱処理することにより形成する場合、炭化水素基を含む表面処理剤が熱処理されて所望の導電性を有するようになる（恐らく炭化する）のに必要な最低温度、すなわち表面処理剤の熱分解開始温度（空気中の熱原料測定において5%減量されたときの温度をいう）より高い熱分解開始温度を有するマトリックス樹脂2であることが好ましい。このようなマトリックス樹脂2として、熱分解開始温度が1

５０℃～４５０℃の範囲にあるものが好ましく、熱分解開始温度が３００℃～４５０℃の範囲にあるものがより好ましく、例えばＰＦＡ（熱分解開始温度：約410℃）、ＦＥＰ（熱分解開始温度：約400℃）、ＥＴＦＥ（熱分解開始温度：約360℃）、ＰＣＴＦＥ（熱分解開始温度：約340℃）等の含フッ素系樹脂、例えばポリイミド（熱分解開始温度：約400℃）、ビスマレイミド（熱分解開始温度：約400℃）等のイミド系樹脂を用いることが望ましい。炭化水素基を含む表面処理剤が熱処理されて導電性を発揮する熱分解開始温度（炭化温度）としては、より具体的には、マトリックス樹脂2の熱分解温度より、通常50℃以上低い温度、好ましくは、100℃以上低い温度であることが熱処理温度管理の容易性の点で望ましい。

[0064] このような含フッ素系樹脂、イミド系樹脂を用いる場合、圧電素子用多孔質樹脂シート1が耐熱性、耐候性に優れ、特に80℃以上の高温における圧電特性の経時安定性に優れるため、より好ましい。

[0065] （圧電素子用多孔質樹脂シート1の製造方法）

本発明の圧電素子用多孔質樹脂シート1の製造方法は、図4に示すとおり、「前炭化法」、「後炭化法」および「蒸着法」のいずれかを採用できる。

[0066] また、本発明の圧電素子用多孔質樹脂シート中に上記の海島構造を形成させるには、上記の製造方法に、さらに「二段階分散法」を適用することによって製造することができる。

[0067] ＜前炭化法＞

工程(1a)：炭化水素基を含む表面処理剤が中空粒子3の表面の少なくとも一部に付着した中空粒子を１００～３００℃で熱分解させることによって、付着した該表面処理剤の一部または全部に導電性を生じさせ（おそらく炭化され）、中空粒子の表面の少なくとも一部に導電性物質が付着された電荷誘起性中空粒子5を得る工程；

工程(2)：工程(1a)で得られた、電荷誘起性中空粒子5と、マトリックス樹脂2とを、マトリックス樹脂の溶融温度で混練した後、シート状に成型する工程；ならびに

工程(3)：工程(2)で得られたシートに分極処理を施すことによって、該シートに電荷を注入する工程

を含む。

[0068] この前炭化法は、工程(1a)において、電荷誘起性中空粒子5を形成することができる。

[0069] なお、炭化水素基を含む表面処理剤として界面活性剤を用いて中空粒子の表面の少なくとも一部（好ましくは全部）を被覆する場合、例えば、炭化水素基を含む界面活性剤を適当な溶媒（たとえばメチルアルコール）で希釈し、その界面活性剤溶液に中空粒子を浸漬させる方法などを用いることができる。この場合、中空粒子を被覆するために必要な界面活性剤の溶媒への配合量は、その界面活性剤の種類にも依るが、中空粒子の重量に対して、5%未満が好ましく、より好ましくは0.1～1.0%程度である。中空粒子重量に対して界面活性剤の量が5%を超えると、圧電素子用多孔質樹脂シートから電荷が逃げやすくなるおそれがある。また、0.1%未満であると、中空粒子に導電性物質が形成されづらい場合がある。このように、炭化水素基を含む表面処理剤を用いた場合、少ない量で効率良く導電性物質を形成できる。なお、溶媒中への界面活性剤の配合量は、中空粒子3の表面に良好に表面処理剤含有液を付着させうる限り、特に限定されない。

[0070] 中空粒子の熱処理としては、例えば酸素を遮断し250～400℃で10～120分間の処理などが挙げられる。このような熱処理によって、中空粒子3はその表面に導電性が付与されるが、その理由としては、炭化水素基を含む表面処理剤の炭化水素基部分の少なくとも一部（好ましくは全部）はおそらく炭化されるものと考えられ、それとともに、中空粒子の表面の少なくとも一部（好ましくは全部）に導電性物質が形成されると考えられる。

[0071] 次に、工程(2)として、工程(1a)で得られた電荷誘起性中空粒子を、マトリックス樹脂と混練した後、成型することによって樹脂シートを得ることができる。この樹脂シートは、従来公知の方法で製造することができ、例えばマトリックス樹脂が熱可塑性樹脂である場合は、単軸・二軸押出機等の成形機

により、電荷誘起性中空粒子とマトリックス樹脂とを溶融混練した後、例えば加圧成形機やＴダイ等でシート状に成型する。成型温度は、通常マトリックス樹脂の溶融温度と同程度である。

[0072] また、シート製造前の混練段階で弾性制御補助剤（例：シリコン樹脂微粒子、スチレン樹脂微粒子、アクリル樹脂微粒子など）を添加することで、マトリックス樹脂の弾性を変化させて、外部応力に対する感受性（＝圧電特性）を最適化することができる。

[0073] 工程(3)として、工程(2)で得られたシートに分極処理を施すことによって、該シートに電荷を注入することができる。より具体的には、工程(2)で成型したシート表面から、例えばコロナ放電などの分極処理によって電荷を注入する。

[0074] 注入された電荷は、電荷誘起性中空粒子の殻部分に集中し、中空構造に分極を誘起させる。誘起された電荷の一部は、電荷誘起性中空粒子とマトリックス樹脂との界面に電荷を保持するものと考えられる。

[0075] 内部分極したシートは、シート厚さ方向に圧縮荷重を印加することによって、シート表裏面を通して電荷を取り出すことが可能となる。すなわち、外部負荷（電気回路）に対して電荷移動が生じて起電力が得られる。

[0076] ＜後炭化法＞

工程(1b)：炭化水素基を含む表面処理剤で中空粒子の表面の一部または全部を室温から１００℃程度、１０分～２時間程度、常圧下（必要であれば減圧または加圧下）で被覆する工程；

工程(2')：工程(1b)で得られた、炭化水素基を含む表面処理剤が表面の少なくとも一部に付着した中空粒子と、マトリックス樹脂とを（マトリックス樹脂の溶融温度で）溶融混練した後、マトリックス樹脂の融点以上、分解温度未満の温度であって、前記溶融混練温度と同等またはより高い温度(例：１０～６０℃高い温度)でシート状に成型するとともに、中空粒子の表面の少なくとも一部に付着した該炭化水素基を含む表面処理剤を（熱分解させることで）導電性を生じさせ（おそらく炭化し）、中空粒子の表面の少なくとも一

部に導電性物質が付着した電荷誘起性中空粒子を得る工程；ならびに

工程(3)：工程(2')で得られたシートに分極処理を施すことによって、該シートに電荷を注入する工程

を含む。

[0077] 工程(1b)として、炭化水素基を含む表面処理剤で中空粒子の表面の少なくとも一部（好ましくは全部）を被覆した後、工程(2')として、該工程(1b)で得られた、炭化水素基を含む表面処理剤が表面の少なくとも一部（好ましくは全部）に付着した中空粒子を、マトリックス樹脂と混練した後、シート状に成型するとともに、中空粒子の表面の少なくとも一部（好ましくは全部）に付着した該表面処理剤が酸素の非供給雰囲気下に混練されることで熱分解を受け、おそらく炭化されることによって、中空粒子の表面に導電性物質を形成できる。

[0078] 工程(1b)は、上述した工程(1a)の被覆の場合と同様である。

[0079] 工程(2')の溶融混練条件および成形条件は、以下のとおりである。

[0080] 溶融温度は、マトリックス樹脂の融点より１０～５０℃高い温度が好ましい。溶融時間が１～３０分間が好ましい。

[0081] 成形時の加熱温度は、前記溶融混練温度より１０～５０℃高い温度であり、且つマトリックス樹脂の熱分解開始温度未満の温度が好ましい。また、加熱時間は、１０～１２０分間が好ましい。

[0082] また、工程(2')において、マトリックス樹脂として例えばＦＥＰ（融点260℃、熱分解開始温度：400℃）を用いる場合を例に挙げて説明すると以下のとおりである。例えば単軸・二軸押出機等の成形機により、炭化水素基を含む表面処理剤で表面を付着した中空粒子とＦＥＰとを溶融混練する（通常300～310℃で30分間程度）。得られた混練物を、例えば加圧成形機やＴダイ等でシート状に圧縮成型する際、例えば、上記溶融混練温度よりも高温（例：10～50℃程度高温）でマトリックス樹脂の熱分解開始温度未満の350℃で10～120分間加熱した後、空冷条件（例：常温）で40～150ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で、あるいは加熱下で、所望形状になるように加圧する。

[0083] 溶融混練（および必要により圧縮成型）の際300℃～350℃の温度で所定時間加熱すると、中空粒子の表面を被覆した炭化水素基を含む表面処理剤の炭化水素基部分は、その少なくとも一部（好ましくは全部）が酸素の非供給雰囲気下に上記高温で加熱されることで熱分解を受け炭化されるものと考えられ、その結果、中空粒子の表面に導電性物質が付着した電荷誘起性中空粒子が得られるのであろうと思われる。

[0084] 工程(3)については上述のとおりである。

[0085] ＜蒸着法＞

工程(1c)：中空粒子の表面の少なくとも一部に導電材料を蒸着させることによって、中空粒子の表面の少なくとも一部に導電性物質が付着した電荷誘起性中空粒子を得る工程；

工程(2)：工程(1c)で得られた電荷誘起性中空粒子を、マトリックス樹脂と混練した後、シート状に成型する工程；および

工程(3)：工程(2)で得られたシートに分極処理を施すことによって、該シートに電荷を注入する工程

を含む。

[0086] 工程(1c)において、中空粒子の表面の少なくとも一部（好ましくは全部）に導電材料を蒸着させることによって、電荷誘起性中空粒子を形成することができ、蒸着可能な導電材料としては、例えばカーボン、グラファイト、白金などが挙げられ、一種単独で用いても二種以上併用してもよい。蒸着方法は従来公知のものを用いることができる。

[0087] 工程(2),(3)は、上述したものと同様である。

[0088] また、上記蒸着法の工程(1c)に変えて、めっきにより中空粒子の表面に導電性材料を付着させても良い。

[0089] ＜二段階分散法＞

図3(Ｂ)中、符号aおよびbに示すような島構造部（中空粒子3および/または電荷誘起性中空粒子5の含有率が高い凝集物、好ましくは、中空粒子3と電荷誘起性中空粒子5の含有率が高い凝集物）が均一に分散している本発明の圧電

素子用多孔質樹脂シートは、以下のようにして製造することができる。

[0090] すなわち、前炭化法および蒸着法の工程(2)ならびに後炭化法の工程(2')のそれぞれにおいて、「電荷誘起性中空粒子」または「表面処理剤等付き中空粒子」の代わりに、「電荷誘起性中空粒子または表面処理剤等付き中空粒子と、（未処理の）中空粒子3とを特定の割合で、マトリックス樹脂2よりも粘度が高い樹脂とを混練することによって得られた凝集体」を用いる以外は、前炭化法、後炭化法および蒸着法のいずれかと同様にして、海島構造を有する本発明の圧電素子用多孔質樹脂シートを製造することができる。

[0091] さらに好ましい態様は以下のとおりである。

[0092] すなわち、マトリックス樹脂よりも粘度が高い樹脂（凝集体用樹脂、すなわち島構造作成用樹脂）および、電荷誘起性中空粒子および／または中空粒子を溶融混練することにより凝集体（島構造）を作製する工程、前記凝集体とマトリックス樹脂（海構造）を溶融混練する工程、得られた混練物をシート状に成型する工程、および該シートに分極処理を施すことによって電荷を注入する工程を含むことにより、海島構造を有する本発明の圧電素子用多孔質樹脂シートを製造することができる。

[0093] マトリックス樹脂よりも粘度が高い樹脂で上記凝集体を予め作製することによって、凝集体を溶融したマトリックス樹脂で希釈しても凝集構造が解けにくく、目的とする島構造を有したままの樹脂シートを得ることができる。

[0094] また、前記樹脂シート中に含有される島構造（すなわち、中空粒子３および／または電荷誘起性中空粒子５の含有率が海構造部位に比して高い凝集物）の中空率は３０～８０体積％がシート内に十分な電荷を蓄え、圧電率を高める点で好ましく、海構造（すなわち、中空粒子３および/または電荷誘起性中空粒子5の含有率が、島構造部位に比して低い構造部）の中空率は０～１０体積％が空孔間距離を保持し、島構造に分極した電荷を長期に亘って保持できる点で好ましい。

[0095] また、前記島構造と海構造の体積割合は、島構造：海構造＝３０～９０体積％：１０～７０体積％であり、好ましくは５０～８０体積％：２０～５０

体積％である（ただし、島構造と海構造との体積合計は１００％）。

[0096] 海島構造全体としては、中空率として１０～７０体積％、好ましくは１５～６０体積％であることが、圧電率の初期値とその保持性、長期間の機械強度保持の点で望ましい。

[0097] 海構造、島構造および海島構造全体の中空率は、シート作成に用いる材料配合量に基づき、下記式により算出される。

[0098] 中空率（％）＝（（体積Ａ－体積Ｂ）／体積Ａ）×１００、

体積Ａ：材料重量および材料比重（真比重）より算出される体積。

[0099] 体積Ｂ：材料重量および、中空構造を除いた比重より算出される体積。

[0100] 海島構造全体に対する中空率が１５体積％未満では、十分な電荷を蓄えることができず、圧電材料として十分な圧電率を担保できない場合がある。また、中空率が６０体積％を超えると、島構造同士の距離が実質的に接近するために、海島構造を形成する効果が小さくなり、即ち、圧電特性の保持性を高めるという目的を達成できない場合がある。

[0101] 島構造の大きさは、シート成形物の厚さに対して、0.1倍～1.0倍程度の大きさが好ましい。

[0102] 凝集体の調製に用いる樹脂（凝集体用樹脂）としては、混練、成型時においてマトリックス樹脂よりも粘度が高い樹脂であれば特に限定されず、マトリックス樹脂として上記のように例示した樹脂などが挙げられる。これらのうち、凝集体用樹脂（島構造作成用樹脂）として、マトリックス樹脂と弾性率が異なる樹脂を用いることが好ましい。

[0103] 凝集体用樹脂とマトリックス樹脂との弾性率の差は、圧電率の初期値が高く、保持率も高くできるという点から、１０ＭＰａ以上が好ましい。

[0104] さらに、凝集体用樹脂の粘度は、混練温度において、マトリックス樹脂の粘度の１０倍以上が好ましい。

[0105] これら樹脂の弾性率は、JIS K7210に準拠し、以下の方法に基づいて測定できる。

[0106] 原料となる樹脂を公知の方法により３ｃｍ×３ｃｍ×２ｍｍのシート状に

成形し、得られたシートを万能圧縮試験機（ミネベア株式会社製；「テクノグラフＴＧ－５０ｋＮ」）で試験速度５ｍｍ／分で測定し、測定値から圧縮応力－ひずみ曲線を作成し、これに基づいて算出する。

[0107] 凝集体用樹脂として、マトリックス樹脂と弾性率が異なる樹脂を用いて製造された樹脂シートは、圧縮歪に対して非線形の変形を起こすため、微小な応力によって樹脂シート全体の変形を誘起することができ、よって外部応力が加わった際に高い圧電率を示すことができる。

[0108] また、凝集体用樹脂およびマトリックス樹脂として、共に含フッ素樹脂、イミド樹脂を用いると、圧電素子用多孔質樹脂シートの耐熱性、耐候性などの観点から、より好ましい。

[0109] 凝集体として、上記のように作製された凝集体の表面にさらに凝集体からなる層を形成することができ、この方法を本発明において「三段階分散法」という。三段階分散法は、図3(Ｂ)の島構造aを形成することが容易な点から好ましい。

実施例

[0110] 次に、本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0111] ［実施例1］

（圧電素子用多孔質樹脂シートの製造）

中空粒子として、住友スリーエム(株)製の3M™ グラスバブルズ「ｉM30Ｋ」（組成がソーダ石灰ほうケイ酸ガラスであり、50%粒子径が16μｍであり、ガラス量（計算値）が24（体積比%）であり、導電率が1.0×10^{-13}S/cmである。）を用い、中空粒子の重量に対して、1重量%のノニオン性界面活性剤（日油社製のノニオンID-206；ポリオキシエチレンイソデシルエーテル：熱分解開始温度：150℃）で、中空粒子の表面を被覆した。具体的には、所定量の界面活性剤をメチルアルコールで50倍に希釈した液中に、中空粒子を浸漬させて被覆した。中空粒子表面へのノニオン性界面活性剤による被覆はＳＥＭを用いて確認した。なお、このノニオン性界面活性剤（ノニオンID-206）には

溶剤は含まれていない。

[0112] 界面活性剤がその表面に付着した中空粒子18.6ｇと、ＦＥＰ〔テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体；ダイキン工業(株)製のネオフロン™ ＦＥＰ「ＮＰ-101」；熱分解開始温度：400℃；導電率：1.0×10^{-16}S/cm；MFR:24g/10分(ASTMD2116)；融点:255℃(ASTMD2116)；見掛け密度1.21g/ml(JISK6891)) 100ｇとを300～310℃で30分間溶融混練した後、シート状に圧縮成型（350℃で40分間加熱した後、空冷条件で60ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で加圧した。）し、厚さ0.5ｍｍのサンプルシートを作製した。

[0113] サンプルシートの中空率は30体積％であった。

[0114] 中空率の算出は，以下の方法で行なった。

[0115] 中空率（体積％）＝（（体積Ａ－体積Ｂ）／体積Ａ）×１００、

体積Ａ：材料重量および材料比重（真比重）より算出される体積。

[0116] 体積Ｂ：材料重量および、中空構造を除いた比重より算出される体積。

[0117] このとき、中空粒子の真比重は0.6g/cm^3（住友スリーエム(株)、製品カタログ「グラスバブルズ－高機能添加剤」参照）、中空粒子の中空構造を除いた比重は2.5g/cm^3、ＦＥＰの比重は2.1g/cm^{3}として算出した。

[0118] 上記シート作製工程により、中空粒子表面に付着していた界面活性剤は、その分解温度を超える温度であるＦＥＰ等の溶融温度で加熱されることにより、導電率が1.0×10^{-10}S/cmである導電性物質となっていた。このことから、上記シート作製工程により、中空粒子表面に付着していた界面活性剤は、その一部または全部が炭化されたものと考えられる（以下、「炭化層」と略記する場合がある。）。

[0119] なお、炭化層の導電率の測定は、ガラス基板上にて界面活性剤のコーティング層を300℃で所定時間減圧（酸素遮断環境）下で加熱して作成した炭化層について、抵抗率計（デジタル超絶縁／微小電流計ＤＳＭ－８１０４（日置電機株式会社製））を用い、二重リング電極法に基づいて行った。

[0120] このサンプルシートを、春日電機(株)製のコロナ放電装置を用いて、電極

間距離12.5ｍｍ、電極間電圧3ｋＶ、室温下で3分間コロナ放電による分極処理を行い、圧電素子用多孔質樹脂シートを製造した。

[0121] （圧電素子用多孔質樹脂シートの圧電性能の評価）

得られた圧電素子用多孔質樹脂シート（3ｃｍ×3ｃｍ×0.5ｍｍ厚）の両面に、アルミ箔からなる矩形電極（三菱アルミ(株)製の「ＦＯＩＬ」；厚さ11μｍ）を設けて評価用サンプルを作製した。

[0122] そして、室温（20℃）雰囲気下、湿度20％の条件で、評価用サンプルの厚さ方向に一定の交流加速度α（周波数：90～300Ｈｚ、大きさ：2～10ｍ/ｓ^2）を与え、そのときの応答電荷を測定し、初期の圧電率ｄ$_{33}$（ｐＣ/Ｎ）を求めた（この時点を0日とする）。

[0123] その後、帯電している評価用サンプルを室温（20℃）で湿度20％の雰囲気下に静置し、2,3,5,10,11,20,27日経過後に、それぞれ同様の方法で圧電定数ｄ$_{33}$を求めた。

[0124] その結果を表1および図5に示す。なお、得られたデータはすべてｎ＝3の平均値である。

[0125] ［実施例2］

実施例1において、中空粒子の重量に対して使用するノニオン性界面活性剤を0.5重量％に変更した以外は実施例1と同様にして圧電素子用多孔質樹脂シートを製造した。そして、実施例1と同様にしてその圧電性能を評価し、その結果を表1および図5に示す。

[0126] ［比較例1］

実施例1において、中空粒子の重量に対して使用するノニオン性界面活性剤を0％に変更した（すなわち中空粒子を界面活性剤で被覆しなかった）以外は実施例1と同様にして圧電素子用多孔質樹脂シートを製造した。そして、実施例1と同様にしてその圧電性能を評価し、その結果を表1および図5に示す。

[0127]

[表1]

		比較例 1	実施例 1	実施例 2
界面活性剤		なし	ノニオンID-206 1重量%	ノニオンID-206 0.5重量%
d_{33} (pC/N)	0日	155	125	138
	2日後	—	68	—
	3日後	29	—	96
	5日後	—	—	68
	10日後	25	67	—
	11日後	—	62	—
	27日後	—	50	—

[0128] 表1から明らかなように、実施例で製造した圧電素子用多孔質樹脂シートのd_{33}はいずれも、5日経過後であっても60ｐＣ/Ｎ以上を維持しており、導電性物質が表面に付着していない中空粒子を用いた比較例１と比較して圧電特性の保持性が高いことがわかる。

[0129] ［実施例３］

（圧電素子用多孔質樹脂シートの耐熱特性評価）

実施例２で製造された圧電素子用多孔質樹脂シートを、実施例２における５日後の評価を行った後に、８０℃に維持した電気炉内に１００時間静置することにより熱処理を行った。その後、該シートを電気炉より取り出し、室温まで冷却後、実施例１と同様に圧電特性の評価を行った（製造日より９日経過後の測定に相当する。）。その結果、熱処理後の圧電素子用多孔質樹脂シートのd_{33}は61ｐＣ／Ｎであり、熱処理前のシートと同等の特性を維持していた。

[0130] このことから、本発明の圧電素子用多孔質樹脂シートは、８０℃などの高温環境下においても、圧電特性を失活しない耐熱性を有していることが明らかとなった。

[0131] ［実施例４］

＜島構造用ペレットの作製＞

中空粒子として、中空ガラスビーズ（ポッターズバロティーニ社製、60P18、導電率：1.0×10^{-14}S/cm）（組成がほうケイ酸ガラスであり、粒子径が16μ

ｍであり、真比重が0.6g/cm^3、中空粒子を中実体と仮定した比重が2.5g/cm^3、ガラス量（計算値）が24（体積比％）である。）を用い、中空粒子の重量（100重量％）に対して、1重量％のノニオン性界面活性剤（日油社製のノニオンID-206；熱分解開始温度：150℃）で、中空粒子の表面を被覆した。具体的には、所定量の界面活性剤をメチルアルコールで50重量倍に希釈した液中に常温、常圧下で、中空粒子を浸漬させて被覆した。なお、このノニオン性界面活性剤（ノニオンID-206）には溶剤は含まれていない。

[0132] 界面活性剤がその表面に付着した中空粒子16.5ｇと、ＰＦＡ（テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニールエーテルの共重合体；ダイキン工業(株)製のネオフロン™ ＰＦＡ「AP-230」；MFR:2.0g/10分（ASTM D2116準拠）、300℃での粘度:1.0×10^{4}poise、融点306℃（ASTM D2116準拠）、見掛密度1.21g/ml（JIS K 6891準拠）、熱分解開始温度：400℃、比重：2.1g/cm^3）30ｇとを混練機：（ラボプラストミル（東洋精機製作所製、4C150-01型））を用いて310℃/10分の条件で混練した。その後、混練品を粉砕して中空率が50体積％である島構造用ペレットを作製した。

[0133] ＜海島構造用ペレットの作製＞

海構造として、ネオフロンFEP（ダイキン工業製、型番：NP101、MFR:24g/10分（ASTM D2116準拠）、300℃での粘度:1.0×10^{6}poise、融点255℃（ASTM D2116準拠）、見掛密度1.21 g/ml（JIS K 6891準拠）、比重：2.1g/cm^3、導電率：1.0×10^{-16}S/cm ）29.0ｇを、ラボプラストミルを用いて300℃で5分間混練し、さらに島構造として上記島構造用ペレット23.0 gを投入した後、300℃で10分間混練することで海島構造用ペレットを作成した。

[0134] このときの材料比率としては、海構造の割合と島構造の割合は、海構造の割合：島構造の割合＝40体積％：60体積％であり、海島構造全体の中空率は30体積％である。

[0135] 前記材料比率は、各材料重量および密度、中空粒子ガラス量より算出した。

[0136] ＜サンプルシートの成形＞

海島構造用ペレットを原料として用いて、寸法3 cm x 3 cm x 0.2 mmになるように金型成形し、サンプルシートを得た。

[0137] 具体的には、海島構造用ペレットを金型に入れ、350℃/1hで加熱後、空冷下3 MPaで圧縮してサンプルシートを成形した。

[0138] また、中空粒子表面に付着していた界面活性剤は、導電率が1.0×10^{-10}S/cmである導電性物質となっていた。

[0139] なお、導電率の測定は、ガラス基板上にて界面活性剤のコーティング層を300℃で所定時間減圧（酸素遮断環境）下で加熱して作成した炭化層について、抵抗率計（デジタル超絶縁／微小電流計ＤＳＭ－８１０４（日置電機株式会社製））を用い、二重リング電極法に基づいて行った。

[0140] ＜評価用サンプルの作製＞

上記サンプルシートを、春日電機(株)製のコロナ放電装置を用いて、電極間距離12.5ｍｍ、電極間電圧3ｋＶ、室温下で3分間コロナ放電による分極処理を行い、圧電素子用多孔質樹脂シートを製造した。その後、シートの両面に、アルミ箔からなる矩形電極（三菱アルミ社製、FOIL、11μm）を設けて、評価用サンプルを作製した。

[0141] ＜圧電率の評価＞

室温（20℃）雰囲気下、湿度20％の条件で、評価用シートの厚さ方向に一定の交流加速度α（周波数：90～300 Hz、大きさ：2～10m/s^2）を与え、その時の応答電荷を測定し、初期の圧電率d33（pC/N)を求めた（この時点を0日とする。）。

[0142] その後、帯電している評価用シートを室温（20℃）で湿度20％の雰囲気に静置し1，5，22日経過後に、それぞれ同様の方法で圧電率d33を求めた。その結果を表２および図６に示す。

[0143]

[表2]

		実施例3
海島構造		○
圧電率 d33 (pC/N)	0日	134
	1日後	92
	2日後	—
	5日後	69
	11日後	—
	22日後	66
	27日後	—

符号の説明

[0144] 1・・・圧電素子用多孔質樹脂シート（工程(3)の分極処理前後で構造は同じ。）、

2・・・マトリックス樹脂、

3・・・中空粒子、

4・・・導電性物質、

5・・・電荷誘起性中空粒子、

a、b・・・島構造部（中空粒子3および/または電荷誘起性中空粒子5の含有率が高い凝集物

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも電荷誘起性中空粒子がマトリックス樹脂に分散してなり、

該電荷誘起性中空粒子は、中空粒子の表面の少なくとも一部に導電性物質が付着してなり、

該導電性物質は、中空粒子およびマトリックス樹脂よりも導電率が高い物質であることを特徴とする圧電素子用多孔質樹脂シート。

[請求項2] 上記導電性物質の導電率が、1.0×10^{-10}S/cm以上であることを特徴とする、請求項１に記載の圧電素子用多孔質樹脂シート。

[請求項3] 上記マトリックス樹脂が、含フッ素系樹脂、イミド系樹脂であることを特徴とする、請求項１または２に記載の圧電素子用多孔質樹脂シート。

[請求項4] 上記導電性物質が、中空粒子の表面の少なくとも一部に付着した、炭化水素基を有する物質の一部または全部を熱分解させることで導電性を生じさせることによって得られることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の圧電素子用多孔質樹脂シート。

[請求項5] 上記の中空粒子の表面の少なくとも一部に付着した、炭化水素基を有する物質が、炭化水素基を含む表面処理剤であり、

該表面処理剤が、界面活性剤、シランカップリング剤、アルミネート系カップリング剤およびチタネート系カップリング剤からなる群から選択される一種以上である請求項４に記載の圧電素子用多孔質樹脂シート。

[請求項6] 上記導電性物質が、中空粒子の表面の少なくとも一部に導電材料を蒸着して得られ、

該導電材料が、カーボン、グラファイト、白金、金およびＩＴＯ(酸化インジウムスズ)からなる群から選択される一種以上である請求項１～３のいずれか一項に記載の圧電素子用多孔質樹脂シート。

[請求項7] 請求項４に記載の圧電素子用多孔質樹脂シートの製造方法であって

、

工程(1b)：炭化水素基を含む表面処理剤で中空粒子の表面の一部または全部を被覆する工程；

工程(2')：工程(1b)で得られた、炭化水素基を含む表面処理剤が表面の少なくとも一部に付着した中空粒子と、マトリックス樹脂とを、マトリックス樹脂の溶融温度で溶融混練した後、シート状に成型するとともに、中空粒子の表面の少なくとも一部に付着した該炭化水素基を含む表面処理剤を熱分解させることで導電性を生じさせ、中空粒子の表面の少なくとも一部に導電性物質が付着した電荷誘起性中空粒子を得る工程；ならびに

工程(3)：工程(2')で得られたシートに分極処理を施すことによって、該シートに電荷を注入する工程

を含むものである、圧電素子用多孔質樹脂シートの製造方法。

[請求項8] 上記圧電素子用多孔質樹脂シートが海島構造を有するものであり、島構造の中空率が３０～８０体積%、海構造の中空率が０～１０体積%であり、島構造と海構造の体積割合が、島構造：海構造＝３０～９０体積%：１０～７０体積%（ただし、島構造と海構造との体積合計が１００%である。）である、請求項１～６のいずれか一項に記載の圧電素子用多孔質樹脂シート。

[請求項9] 請求項８に記載の圧電素子用多孔質樹脂シートの製造方法であって、

マトリックス樹脂よりも粘度が高い樹脂（凝集体用樹脂）および、電荷誘起性中空粒子および／または中空粒子をマトリックス樹脂の溶融温度で溶融混練することにより凝集体（島構造）を作製する工程、

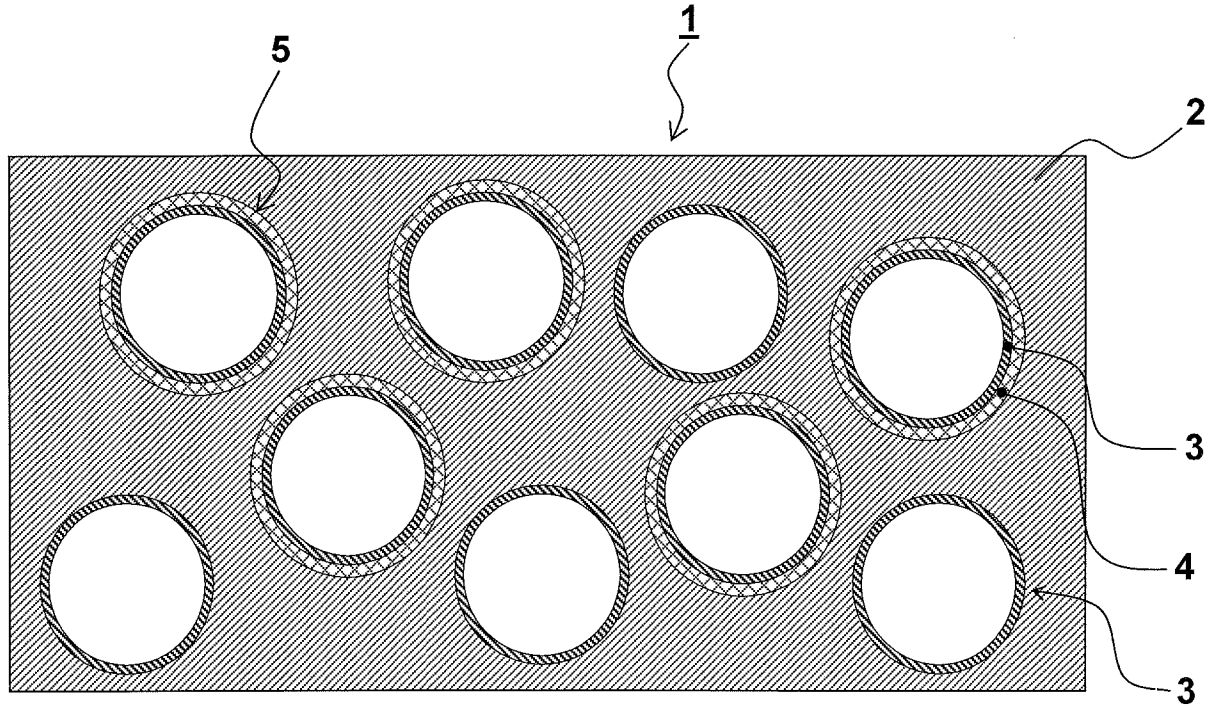
当該凝集体とマトリックス樹脂（海構造）とをマトリックス樹脂の溶融温度で溶融混練する工程、

得られた混練物をシート状に成型する工程

を含むものである、圧電素子用多孔質樹脂シートの製造方法。

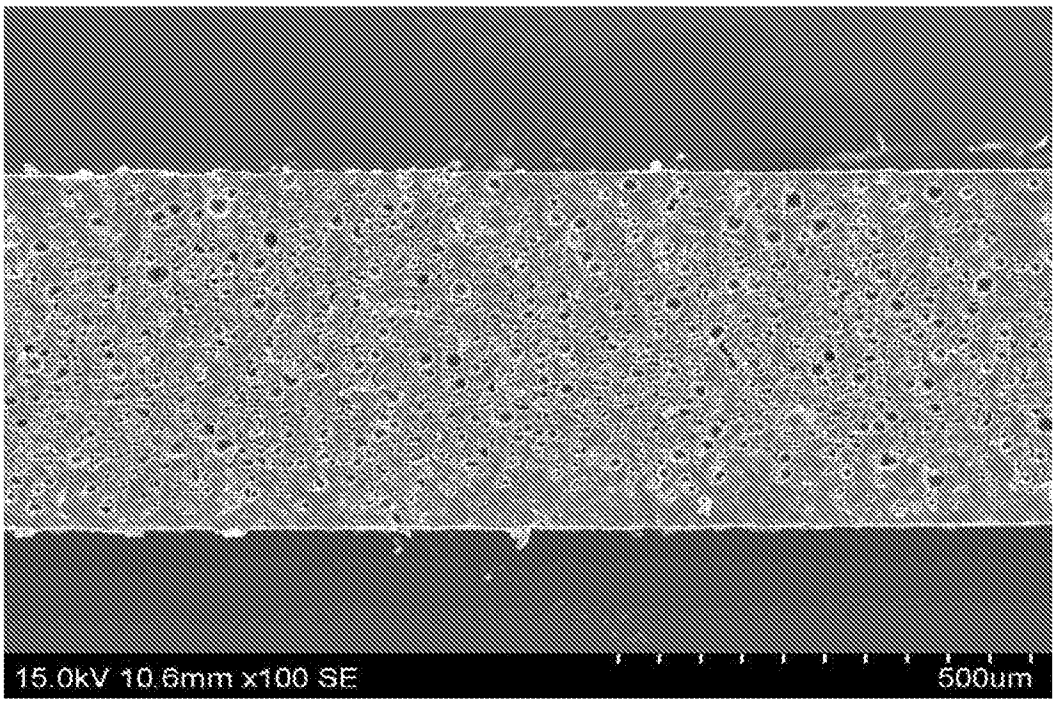
［請求項10］ 請求項９の製造方法により得られる請求項８に記載の圧電素子用多孔質樹脂シート。

[図1]

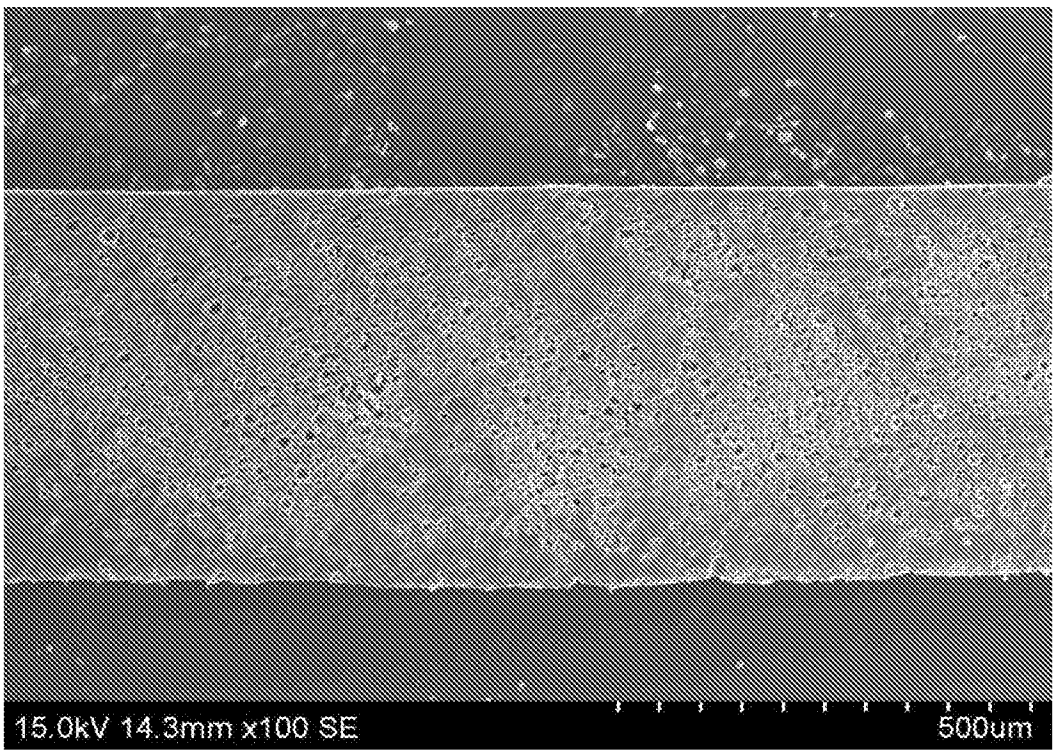


[図2]

(A)

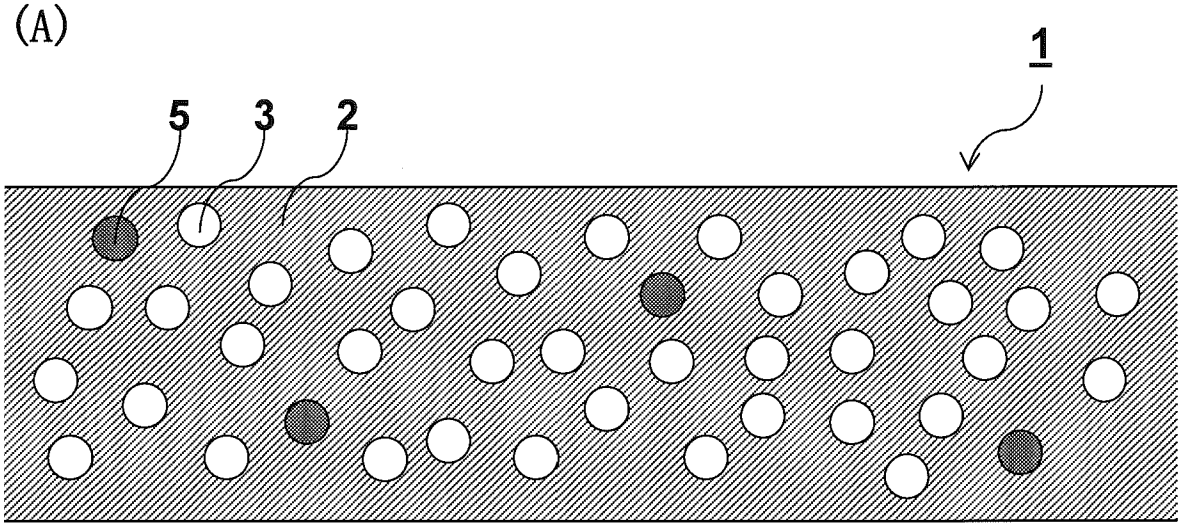


(B)

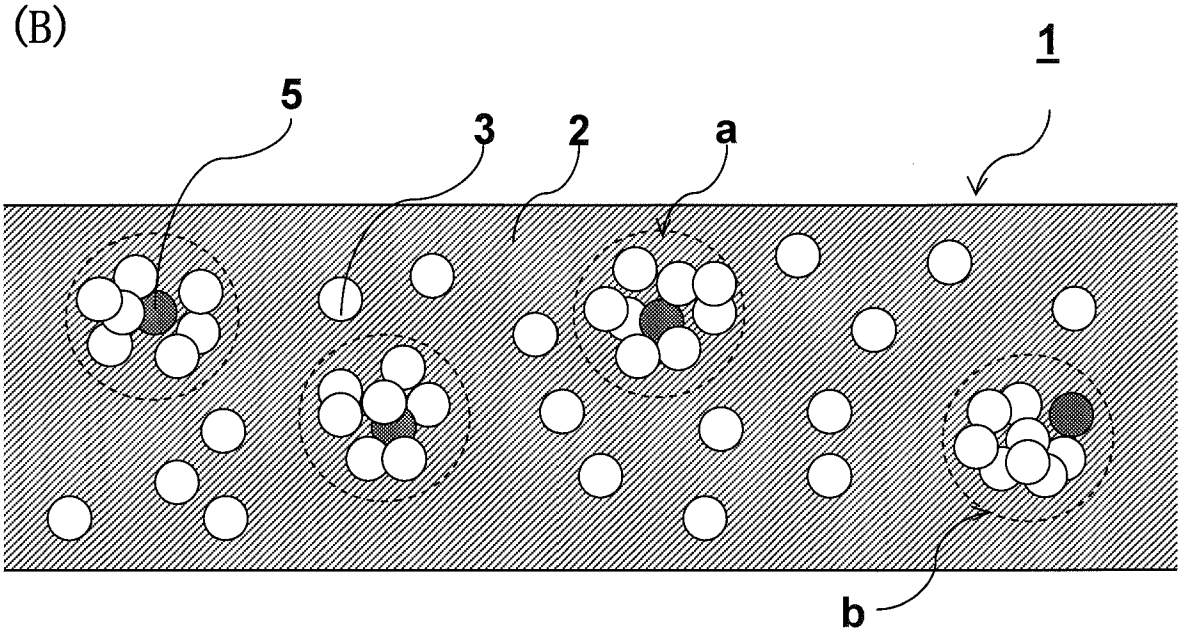


[図3]

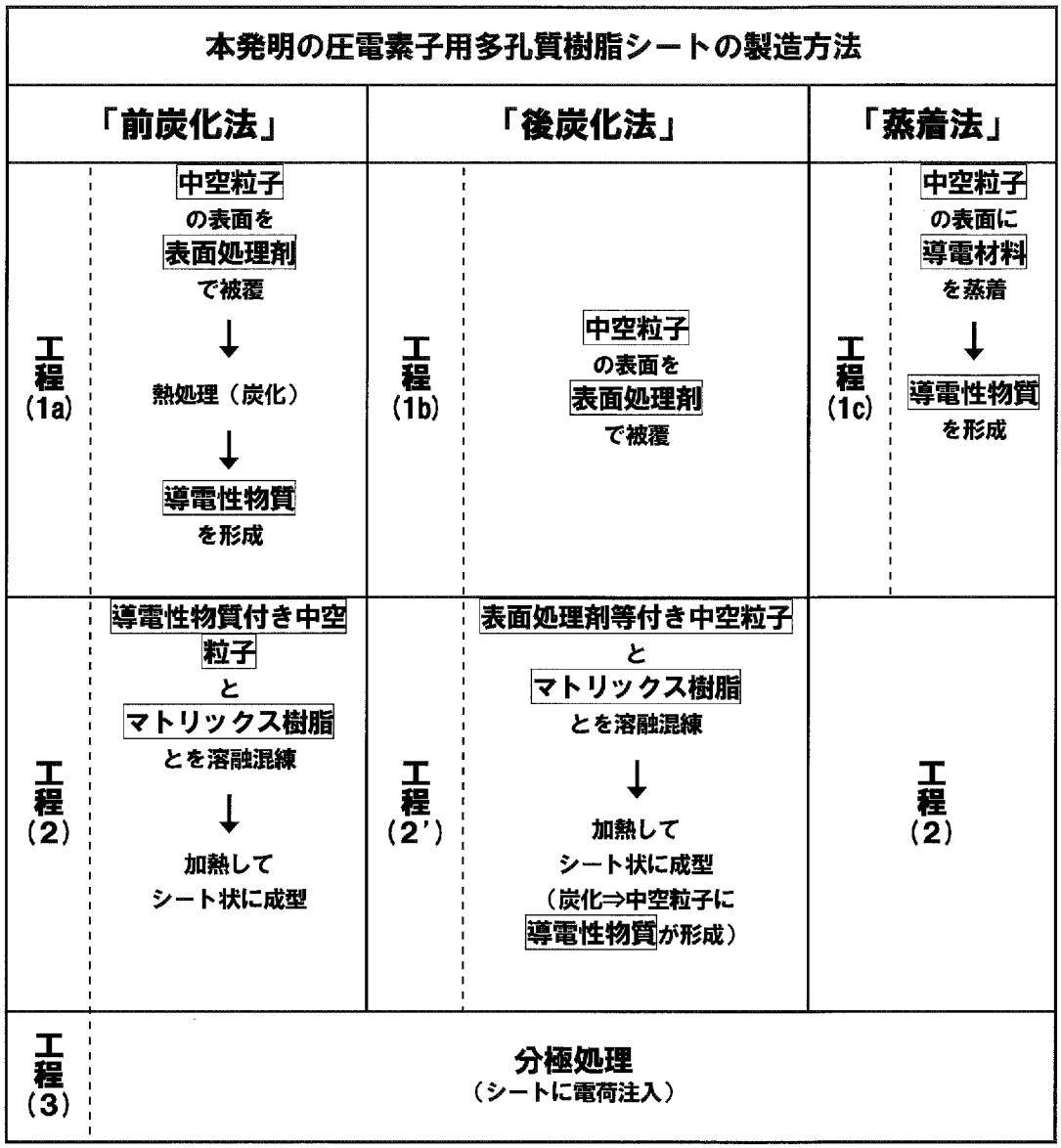
(A)



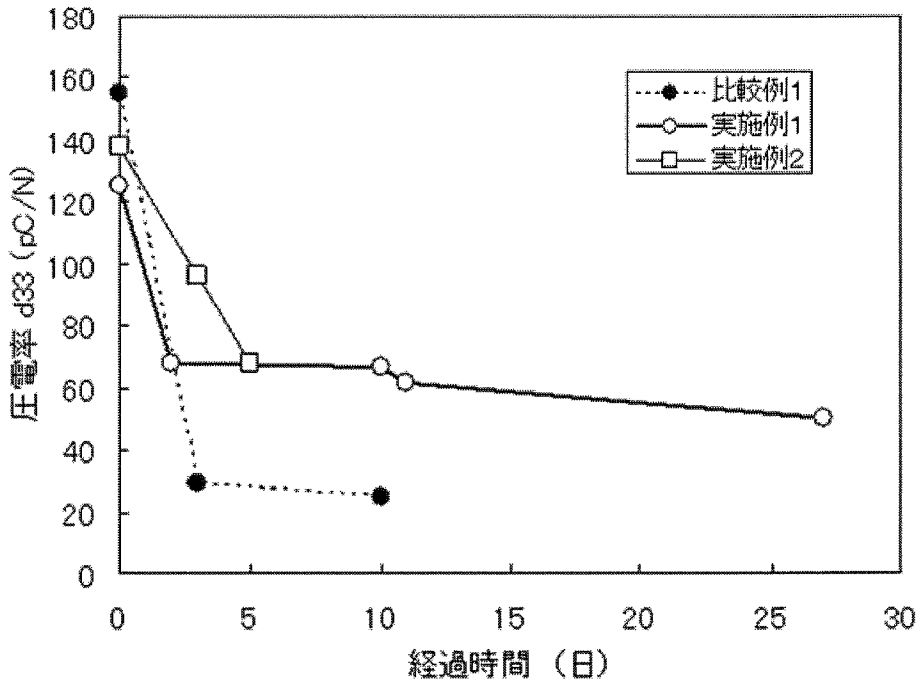
(B)



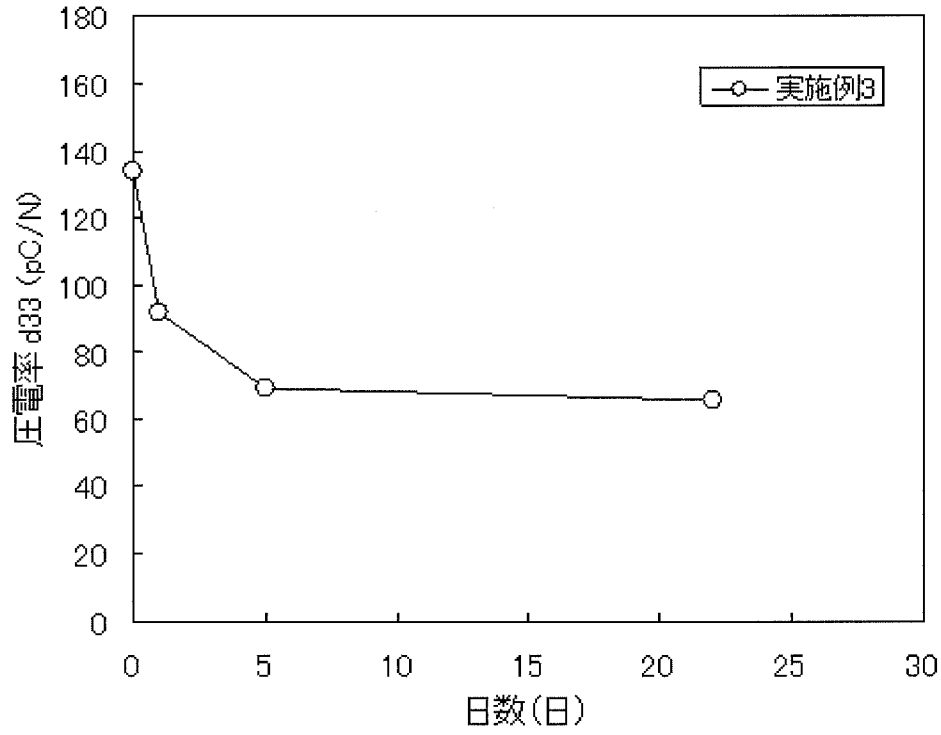
[図4]


本発明の圧電素子用多孔質樹脂シートの製造方法
「前炭化法」
「後炭化法」
「蒸着法」
工程(1a)
中空粒子の表面を表面処理剤で被覆
↓
熱処理（炭化）
↓
導電性物質を形成
工程(1b)
中空粒子の表面を表面処理剤で被覆
工程(1c)
中空粒子の表面に導電材料を蒸着
↓
導電性物質を形成
工程(2)
導電性物質付き中空粒子と
マトリックス樹脂とを溶融混練
↓
加熱してシート状に成型
工程(2')
表面処理剤等付き中空粒子と
マトリックス樹脂とを溶融混練
↓
加熱してシート状に成型
（炭化⇒中空粒子に導電性物質が形成）
工程(2)
工程(3)
分極処理
（シートに電荷注入）

[図5]


180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
圧電率 d33 (pC/N)
0
5
10
15
20
25
30
経過時間 (日)
比較例1
実施例1
実施例2

[図6]


180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
圧電率 d33 (pC/N)
0
5
10
15
20
25
30
日数(日)
実施例3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/053735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01G7/02(2006.01)i, *C08J9/32*(2006.01)i, *C08K7/22*(2006.01)i, *C08K9/02*(2006.01)i, *C08L101/00*(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)
H01G7/02, C08J9/32, C08K7/22, C08K9/02, C08L101/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2010-80743 A (Kaneka Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), paragraphs [0010] to [0022] (Family: none)	1-10
A	WO 2009/113432 A1 (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 17 September 2009 (17.09.2009), claims & US 2011/0021916 A1	1-10
A	JP 58-171878 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 08 October 1983 (08.10.1983), claims (Family: none)	1-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
08 May, 2013 (08.05.13)	21 May, 2013 (21.05.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/053735

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-508416 A (Hexcel Composites, Ltd.), 18 March 2010 (18.03.2010), claims & US 2008/0295955 A1 & GB 622060 D & EP 2069138 A	1-10
A	JP 2008-266563 A (The University of Tokyo), 06 November 2008 (06.11.2008), claims & US 2010/0127595 A1 & EP 2128878 A1 & WO 2008/114489 A1	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５３７３５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G7/02(2006.01)i, C08J9/32(2006.01)i, C08K7/22(2006.01)i, C08K9/02(2006.01)i, C08L101/00(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G7/02, C08J9/32, C08K7/22, C08K9/02, C08L101/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
A	JP 2010-80743 A (株式会社カネカ) 2010.04.08, 段落【0010】－【0022】（ファミリーなし）	1-10
A	WO 2009/113432 A1 (コニカミノルタエムジー株式会社) 2009.09.17, 特許請求の範囲 & US 2011/0021916 A1	1-10
A	JP 58-171878 A (三菱油化株式会社) 1983.10.08, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-10

☑　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 ０８．０５．２０１３	国際調査報告の発送日 ２１．０５．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　５Ｄ　３８００ 田中　晃洋 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５１

C（続き）．　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
A	JP 2010-508416 A (ヘクセル　コンポジット、リミテッド) 2010.03.18, 特許請求の範囲 & US 2008/0295955 A1 & GB 622060 D & EP 2069138 A	1-10
A	JP 2008-266563 A (国立大学法人　東京大学) 2008.11.06, 特許請求の範囲 & US 2010/0127595 A1 & EP 2128878 A1 & WO 2008/114489 A1	1-10