

(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
2020年12月30日(30.12.2020)



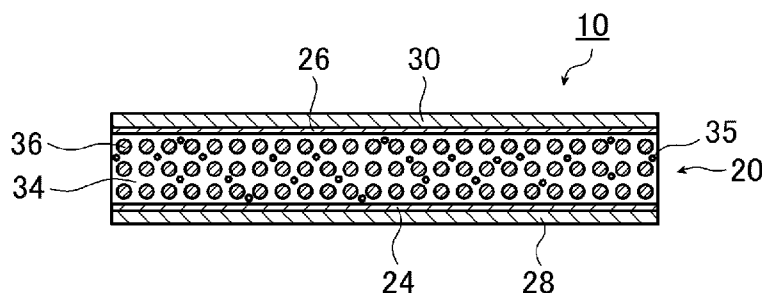
(10) 国際公開番号

WO 2020/261963 A1

- (51) 国際特許分類:
H04R 17/00 (2006.01) H01L 41/18 (2006.01)
H04R 17/02 (2006.01) H01L 41/193 (2006.01)
H01L 41/09 (2006.01) H01L 41/257 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/022535
- (22) 国際出願日: 2020年6月8日(08.06.2020)
- (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 2019-121167 2019年6月28日(28.06.2019) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鶴岡 巧 (TSURUOKA Takumi); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITOHI Hideaki et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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,

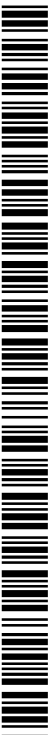
(54) Title: POLYMER COMPOSITE PIEZOELECTRIC BODY AND PIEZOELECTRIC FILM

(54) 発明の名称: 高分子複合圧電体および圧電フィルム



(57) Abstract: Provided are a polymer composite piezoelectric body and a piezoelectric film configured for high productivity and capable of suppressing the loss of piezoelectric conversion efficiency under harsh temperature/humidity conditions. The polymer composite piezoelectric body contains piezoelectric particles in a matrix including a polymer material, has a SP value of less than $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, and contains, in terms of mass ratio, more than 500 ppm but not more than 10,000 ppm of a substance that is liquid at a normal temperature. Voids are formed in the polymer composite piezoelectric body, and the area ratio of voids with respect to the cross section of the polymer composite piezoelectric body is 0.1-20%.

(57) 要約: 生産性が高く、温度や湿度が厳しい環境下において、圧電変換効率の低下を抑制できる高分子複合圧電体および圧電フィルムを提供する。高分子材料を含むマトリックス中に圧電体粒子を含む高分子複合圧電体であって、高分子複合圧電体は、SP値が $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 未満、かつ、常温で液体の物質を、質量比で500ppm超、10000ppm以下含有しており、高分子複合圧電体内には空隙が形成されており、高分子複合圧電体の断面における空隙の面積率が0.1%以上、20%以下である。



WO 2020/261963 A1

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 高分子複合圧電体および圧電フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、高分子複合圧電体、および、この高分子複合圧電体を用いた圧電フィルムに関する。

背景技術

[0002] 液晶ディスプレイや有機ELディスプレイなど、ディスプレイの薄型化に対応して、これらの薄型ディスプレイに用いられるスピーカにも軽量化および薄型化が要求されている。さらに、可撓性を有するフレキシブルディスプレイにおいて、軽量性および可撓性を損なうことなくフレキシブルディスプレイに一体化するために、可撓性も要求されている。このような軽量および薄型で可撓性を有するスピーカとして、印加電圧に応答して伸縮する性質を有するシート状の圧電フィルムを採用することが考えられている。

[0003] このような可撓性を有するシート状の圧電フィルムに、マトリックス中に圧電体粒子を分散してなる複合圧電体を用いることが提案されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、高分子材料からなるマトリックス中に圧電体粒子を分散してなる高分子複合圧電体と、高分子複合圧電体の両面に形成された薄膜電極と、薄膜電極の表面に形成された保護層とを有し、高分子複合圧電体は、SP値が $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 未満、かつ、常温で液体の物質を、質量比で20ppm～500ppm含有している電気音響変換フィルムが記載されている。

[0005] また、特許文献2には、有機基材中に圧電磁器粉末を体積割合で65%以上含有し、相対密度（理論密度 ρ_{cal} に対する実測密度 ρ_{meas} の百分率）が93.00～97.00%となるように気孔を形成した圧電複合材料を、圧力を厚み方向に印加して平板状に加硫成形した後、該圧力の印加方向に分極し、その表裏面に電極を配設して構成した水中音響変換器用圧電素子が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2016-063286号公報

特許文献2：特開平3-166778号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1に記載される電気音響変換フィルムの高分子複合圧電体は、SP値が $12.5 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 未満、かつ、常温で液体の物質を、質量比で20ppm~500ppm含有することで、温度や湿度が厳しい環境下においても、変換効率の低下、耐電圧の低下および可撓性の低下等を抑制することができる。

[0008] 特許文献1に記載されるように、高分子複合圧電体が含有する、SP値が $12.5 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 未満、かつ、常温で液体の物質の含有量が500ppmを超えると、加熱と冷却を繰り返す温度サイクル試験で、圧電変換効率の低下が見られた。

[0009] 上記物質は高分子複合圧電体となる塗料に溶媒と含有させるものである。そのため、塗料を塗布した後に、塗料を乾燥させて、高分子複合圧電体内の上記物質の含有量を制御する必要がある。しかしながら、塗料を塗布した後に、乾燥させて上記物質の含有量を500ppm以下にするのは時間がかかるため、生産性が悪いという問題があった。

[0010] 本発明の課題は、このような従来技術の問題点を解決することにより、生産性が高く、温度や湿度が厳しい環境下において、圧電変換効率の低下を抑制できる高分子複合圧電体および圧電フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 上述した目的を達成するために、本発明は、以下の構成を有する。

[1] 高分子材料を含むマトリックス中に圧電体粒子を含む高分子複合圧電体であって、

高分子複合圧電体は、SP値が $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 未満、かつ、常温で液体の物質を、質量比で500 ppm超、10000 ppm以下含有しており、

高分子複合圧電体内には空隙が形成されており、

高分子複合圧電体の断面における空隙の面積率が0.1%以上、20%以下である高分子複合圧電体。

[2] 空隙の面積率が0.1%以上、5%未満である[1]に記載の高分子複合圧電体。

[3] 高分子複合圧電体が厚さ方向に分極されたものである[1]または[2]に記載の高分子複合圧電体。

[4] 圧電特性に面内異方性を有さない[1]～[3]のいずれかに記載の高分子複合圧電体。

[5] 物質の含有量が500 ppm超、1000 ppm以下である[1]～[4]のいずれかに記載の高分子複合圧電体。

[6] 高分子材料が常温で粘弾性を有する[1]～[5]のいずれかに記載の高分子複合圧電体。

[7] 物質が、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、アセトン、シクロヘキサン、アセトニトリル、1プロパノール、2プロパノール、2メトキシアルコール、ジアセトンアルコール、ジメチルアセトアミド、ベンジルアルコール、n-ヘキサン、トルエン、o-キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランからなる群から選択される少なくとも1つである[1]～[6]のいずれかに記載の高分子複合圧電体。

[8] [1]～[7]のいずれかに記載の高分子複合圧電体と、高分子複合圧電体の両面に形成された電極層とを有する圧電フィルム。

[9] 電極層の、高分子複合圧電体側の面とは反対側の面に積層された保護層を有する[8]に記載の圧電フィルム。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、生産性が高く、温度や湿度が厳しい環境下において、圧電変換効率の低下を抑制できる高分子複合圧電体および圧電フィルムが提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の高分子複合圧電体を有する圧電フィルムの一列の概念図である。

[図2]圧電フィルムの作製方法の一列を説明するための概念図である。

[図3]圧電フィルムの作製方法の一列を説明するための概念図である。

[図4]圧電フィルムの作製方法の一列を説明するための概念図である。

[図5]図1に示す圧電フィルムを用いる圧電スピーカーの一列の概念図である。

[図6]圧電フィルムを積層した積層圧電素子を用いる電気音響変換器の一列の概念図である。

[図7]積層圧電素子の別の例の概念図である。

[図8]積層圧電素子の別の例の概念図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の高分子複合圧電体および圧電フィルムについて、添付の図面に示される好適実施例を基に、詳細に説明する。

[0015] 以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0016] 本発明の高分子複合圧電体は、

高分子材料を含むマトリックス中に圧電体粒子を含む高分子複合圧電体であって、

高分子複合圧電体は、SP値（溶解度パラメーター）が $12.5 \text{ (cal / cm}^3)^{1/2}$ 未満、かつ、常温で液体の物質を、質量比で500ppm超、1

0000 ppm以下含有しており、
高分子複合圧電体内には空隙が形成されており、
高分子複合圧電体の断面における空隙の面積率が0.1%以上、20%以下である高分子複合圧電体である。

[0017] また、本発明の圧電フィルムは、
上記高分子複合圧電体と、
高分子複合圧電体の両面に形成された電極層とを有する圧電フィルムである。

[0018] [圧電フィルム]

図1に、本発明の高分子複合圧電体を有する、本発明の圧電フィルムの一例を断面図によって概念的に示す。

図1に示すように、圧電フィルム10は、圧電性を有するシート状物である圧電体層20と、圧電体層20の一方の面に積層される下部電極24と、下部電極24に積層される下部保護層28と、圧電体層20の他方の面に積層される上部電極26と、上部電極26に積層される上部保護層30とを有する。

圧電体層20は、高分子材料を含むマトリックス34中に、圧電体粒子36を含むものである。すなわち、圧電体層20は、本発明における高分子複合圧電体である。また、下部電極24および上部電極26は、本発明における電極層である。また、下部保護層28および上部保護層30は、本発明における保護層である。

後述するが、圧電フィルム10（圧電体層20）は、好ましい態様として、厚さ方向に分極されている。

[0019] このような圧電フィルム10は、例えば、
音波センサー、超音波センサー、圧力センサー、触覚センサー、歪みセンサーおよび振動センサー等の各種センサー、
マイクロフォン、ピックアップ、スピーカーおよびエキサイター等の音響デバイス（具体的な用途としては、ノイズキャンセラー（車、電車、飛行機、

ロボット等に使用)、人工声帯、害虫・害獣侵入防止用ブザー、家具、壁紙、写真、ヘルメット、ゴーグル、サイネージ、ロボットなどが例示される)、

自動車、スマートフォン、スマートウォッチ、ゲーム等に適用して用いるハプティクス、

超音波探触子およびไฮドロホン等の超音波トランスデューサ、水滴付着防止、輸送、攪拌、分散、研磨等に用いるアクチュエータ、

容器、乗り物、建物、スキーおよびラケット等のスポーツ用具に用いる制振材(ダンパー)、ならびに、

道路、床、マットレス、椅子、靴、タイヤ、車輪およびパソコンキーボード等に適用して用いる振動発電装置として好適に使用することができる。

[0020] [高分子複合圧電体(圧電体層)]

本発明の高分子複合圧電体である圧電体層20は、マトリックス34に、圧電体粒子36を含むものである。

また、圧電体層20は、マトリックス34中に、SP値が12.5(cal/cm^3)^{1/2}未満、かつ、常温で液体の物質を、質量比で500ppm超、10000ppm以下含有している。

なお、SP値は、溶解パラメーター δ であり、モル蒸発熱 ΔH とモル体積 V より $\delta = \{(\Delta H - RT)/T\}^{1/2}$ で定義される。すなわち、 1cm^3 の液体が蒸発するために必要な蒸発熱の平方根(cal/cm^3)^{1/2}から計算される。文献値としてはThe Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient, Their Importance in Surface Coating Formulation (Charles M. Hansen)からも確認できる。

また、圧電体層20内には、複数の空隙35が形成されており、高分子複合圧電体の断面における空隙の面積率が0.1%以上、20%以下である。

なお、本明細書において、「常温」とは、0~50℃程度の温度域を指す。

[0021] ここで、圧電体層20を構成する高分子複合圧電体のマトリックス34(マトリックス兼バインダ)の材料として、常温で粘弾性を有する高分子材料

を用いるのが好ましい。

本発明の圧電フィルム10は、フレキシブルディスプレイ用のスピーカなど、フレキシブル性を有するスピーカ等に好適に用いられる。ここで、フレキシブル性を有するスピーカに用いられる高分子複合圧電体（圧電体層20）は、次の要件を具備したものであるのが好ましい。従って、以下の要件を具備する材料として、常温で粘弾性を有する高分子材料を用いるのが好ましい。

[0022] (i) 可撓性

例えば、携帯用として新聞や雑誌のように書類感覚で緩く撓めた状態で把持する場合、絶えず外部から、数Hz以下の比較的ゆっくりとした、大きな曲げ変形を受けることになる。この時、高分子複合圧電体が硬いと、その分大きな曲げ応力が発生し、マトリックスと圧電体粒子との界面で亀裂が発生し、やがて破壊に繋がる恐れがある。従って、高分子複合圧電体には適度な柔らかさが求められる。また、歪みエネルギーを熱として外部へ拡散できれば応力を緩和することができる。従って、高分子複合圧電体の損失正接が適度に大きいことが求められる。

(ii) 音質

スピーカは、20Hz～20kHzのオーディオ帯域の周波数で圧電体粒子を振動させ、その振動エネルギーによって高分子複合圧電体（圧電フィルム）全体が一体となって振動することで音が再生される。従って、振動エネルギーの伝達効率を高めるために高分子複合圧電体には適度な硬さが求められる。また、スピーカの周波数特性が平滑であれば、曲率の変化に伴い最低共振周波数が変化した際の音質の変化量も小さくなる。従って、高分子複合圧電体の損失正接は適度に大きいことが求められる。

[0023] 以上をまとめると、高分子複合圧電体は、20Hz～20kHzの振動に対しては硬く、数Hz以下の振動に対しては柔らかく振る舞うことが求められる。また、高分子複合圧電体の損失正接は、20kHz以下の全ての周波数の振動に対して、適度に大きいことが求められる。

[0024] 一般に、高分子固体は粘弾性緩和機構を有しており、温度上昇あるいは周波数の低下とともに大きなスケールの分子運動が貯蔵弾性率（ヤング率）の低下（緩和）あるいは損失弾性率の極大（吸収）として観測される。その中でも、非晶質領域の分子鎖のミクロブラウン運動によって引き起こされる緩和は、主分散と呼ばれ、非常に大きな緩和現象が見られる。この主分散が起きる温度がガラス転移点（ T_g ）であり、最も粘弾性緩和機構が顕著に現れる。

高分子複合圧電体（圧電体層20）において、ガラス転移点が常温にある高分子材料、言い換えると、常温で粘弾性を有する高分子材料をマトリックスに用いることで、20 Hz～20 kHzの振動に対しては硬く、数Hz以下の遅い振動に対しては柔らかく振舞う高分子複合圧電体を実現する。特に、この振舞いが好適に発現する等の点で、周波数1 Hzでのガラス転移温度が常温、すなわち、0～50℃にある高分子材料を、高分子複合圧電体のマトリックスに用いるのが好ましい。

[0025] 常温で粘弾性を有する高分子材料としては、誘電性を有するものであれば、公知の各種のものが利用可能である。好ましくは、高分子材料は、常温、すなわち、0℃～50℃において、動的粘弾性試験による周波数1 Hzにおける損失正接の極大値が、0.5以上である高分子材料を用いる。

これにより、高分子複合圧電体が外力によってゆっくりと曲げられた際に、最大曲げモーメント部におけるマトリックスと圧電体粒子との界面の応力集中が緩和され、良好な可撓性が得られる。

[0026] また、高分子材料は、動的粘弾性測定による周波数1 Hzでの貯蔵弾性率（ E' ）が、0℃において100 MPa以上、50℃において10 MPa以下、であるのが好ましい。

これにより、高分子複合圧電体が外力によってゆっくりと曲げられた際に発生する曲げモーメントが低減できると同時に、20 Hz～20 kHzの音響振動に対しては硬く振る舞うことができる。

[0027] また、高分子材料は、比誘電率が25℃において10以上有ると、より好

適である。これにより、高分子複合圧電体に電圧を印加した際に、マトリックス中の圧電体粒子にはより高い電界が掛かるため、大きな変形量が期待できる。

しかしながら、その反面、良好な耐湿性の確保等を考慮すると、高分子材料は、比誘電率が25℃において10以下であるのも、好適である。

[0028] このような条件を満たす高分子材料としては、シアノエチル化ポリビニルアルコール（シアノエチル化PVA）、ポリ酢酸ビニル、ポリビニリデンクロライドコアクリロニトリル、ポリスチレンービニルポリイソプレンブロック共重合体、ポリビニルメチルケトン、および、ポリブチルメタクリレート等が例示される。また、これらの高分子材料としては、ハイブラー5127（クラレ社製）などの市販品も、好適に利用可能である。なかでも、高分子材料としては、シアノエチル基を有する材料を用いることが好ましく、シアノエチル化PVAを用いるのが特に好ましい。

なお、これらの高分子材料は、1種のみを用いてもよく、複数種を併用（混合）して用いてもよい。

[0029] このような高分子材料を用いるマトリックス34は、必要に応じて、複数の高分子材料を併用してもよい。

すなわち、マトリックス34には、誘電特性や機械的特性の調節等を目的として、常温で粘弾性を有する高分子材料に加え、必要に応じて、その他の誘電性高分子材料を添加しても良い。

[0030] 添加可能な誘電性高分子材料としては、一例として、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデンートリフルオロエチレン共重合体およびポリフッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体等のフッ素系高分子、シアン化ビニリデンー酢酸ビニル共重合体、シアノエチルセルロース、シアノエチルヒドロキシサッカロース、シアノエチルヒドロキシセルロース、シアノエチルヒドロキシプルラン、シアノエチルメタクリレート、シアノエチルアクリレート、シアノエチルヒドロキシエチ

ルセルロース、シアノエチルアミロース、シアノエチルヒドロキシプロピルセルロース、シアノエチルジヒドロキシプロピルセルロース、シアノエチルヒドロキシプロピルアミロース、シアノエチルポリアクリルアミド、シアノエチルポリアクリレート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリヒドロキシメチレン、シアノエチルグリシドールプルラン、シアノエチルサッカロースおよびシアノエチルソルビトール等のシアノ基またはシアノエチル基を有するポリマー、ならびに、ニトリルゴムやクロロプレンゴム等の合成ゴム等が例示される。

中でも、シアノエチル基を有する高分子材料は、好適に利用される。

また、圧電体層20のマトリックス34において、シアノエチル化PVA等の常温で粘弾性を有する高分子材料に加えて添加される誘電性高分子材料は、1種に限定はされず、複数種を添加してもよい。

[0031] また、マトリックス34には、誘電性高分子材料以外にも、ガラス転移点を調節する目的で、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、メタクリル樹脂、ポリブテン、および、イソブチレン等の熱可塑性樹脂、ならびに、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、および、マイカ等の熱硬化性樹脂を添加しても良い。

さらに、粘着性を向上する目的で、ロジンエステル、ロジン、テルペン、テルペンフェノール、および、石油樹脂等の粘着付与剤を添加しても良い。

[0032] 圧電体層20のマトリックス34において、シアノエチル化PVA等の粘弾性を有する高分子材料以外の材料を添加する際の添加量には、特に限定は無いが、マトリックス34に占める割合で30質量%以下とするのが好ましい。

これにより、マトリックス34における粘弾性緩和機構を損なうことなく、添加する高分子材料の特性を発現できるため、高誘電率化、耐熱性の向上、圧電体粒子36および電極層との密着性向上等の点で好ましい結果を得ることができる。

[0033] 圧電体層20は、このようなマトリックス34に、圧電体粒子36を含有

する、高分子複合圧電体である。

圧電体粒子 36 は、ペロブスカイト型またはウルツ鉱型の結晶構造を有するセラミックス粒子からなるものである。

圧電体粒子 36 を構成するセラミックス粒子としては、例えば、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT)、チタン酸ジルコン酸ランタン酸鉛 (PLZT)、チタン酸バリウム ($BaTiO_3$)、酸化亜鉛 (ZnO)、および、チタン酸バリウムとビスマスフェライト ($BiFe_3$) との固溶体 (BFBT) 等が例示される。

これらの圧電体粒子 36 は、1 種のみを用いてもよく、複数種を併用 (混合) して用いてもよい。

[0034] このような圧電体粒子 36 の粒径には制限はなく、高分子複合圧電体 (圧電フィルム 10) のサイズおよび用途等に応じて、適宜、選択すれば良い。

圧電体粒子 36 の粒径は、1 ~ 10 μm が好ましい。圧電体粒子 36 の粒径をこの範囲とすることにより、高分子複合圧電体 (圧電フィルム 10) が高い圧電特性とフレキシビリティとを両立できる等の点で好ましい結果を得ることができる。

[0035] なお、図 1 においては、圧電体層 20 中の圧電体粒子 36 は、マトリックス 34 中に、均一かつ規則性を持って分散されているが、本発明は、これに制限はされない。

すなわち、圧電体層 20 中の圧電体粒子 36 は、好ましくは均一に分散されていれば、マトリックス 34 中に不規則に分散されていてもよい。

[0036] 圧電体層 20 (高分子複合圧電体) において、圧電体層 20 中におけるマトリックス 34 と圧電体粒子 36 との量比には、制限はなく、圧電体層 20 の面方向の大きさおよび厚さ、高分子複合圧電体の用途、ならびに、高分子複合圧電体に要求される特性等に応じて、適宜、設定すればよい。

圧電体層 20 中における圧電体粒子 36 の体積分率は、30 ~ 80% が好ましく、50% 以上がより好ましく、従って、50 ~ 80% とするのが、さらに好ましい。

マトリックス34と圧電体粒子36との量比を上記範囲とすることにより、高い圧電特性と可撓性とを両立できる等の点で好ましい結果を得ることができる。

[0037] 圧電体層20の厚さには制限はなく、高分子複合圧電体の用途、および、高分子複合圧電体に要求される特性等に応じて、適宜、設定すればよい。圧電体層20が厚いほど、いわゆるシート状物のコシの強さなどの剛性等の点では有利であるが、同じ量だけ圧電体層20を伸縮させるために必要な電圧（電位差）は大きくなる。

圧電体層20の厚さは、10～300 μm が好ましく、20～200 μm がより好ましく、30～150 μm がさらに好ましい。

圧電体層20の厚さを、上記範囲とすることにより、剛性の確保と適度な柔軟性との両立等の点で好ましい結果を得ることができる。

[0038] ここで、圧電体層20のマトリックス34は、SP値が12.5 (cal/cm^3)^{1/2}未満、かつ、常温で液体の物質を、質量比で500ppm超、10000ppm以下含有している。

また、圧電体層20のマトリックス34には、空隙35が形成されており、圧電体層20の断面における空隙35の面積率が0.1%以上、20%以下である。

[0039] SP値が12.5 (cal/cm^3)^{1/2}未満、かつ、常温で液体の物質としては、具体的には、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、アセトン、シクロヘキサン、アセトニトリル、1プロパノール、2プロパノール、2メトキシアルコール、ジアセトンアルコール、ジメチルアセトアミド、ベンジルアルコール、n-ヘキサン、トルエン、o-キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の有機化合物が挙げられる。

上記物質は、一般に、有機溶媒として用いられるものである。すなわち、本発明は、高分子複合圧電体（圧電体層20）が、SP値12.5 (cal/cm^3)^{1/2}未満で、かつ、常温で液体の有機溶媒を、質量比で500ppm

超10000ppm以下含有する。

[0040] 高分子複合圧電体が上記物質を含有することにより、低湿度下であっても高分子複合圧電体が乾燥して硬化するのを防止できる。その結果、低湿度下で可撓性が低下するのを防止できる。

[0041] ここで、高分子複合圧電体が、SP値が $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上で、かつ、常温で液体の物質を含有する場合であっても、高分子複合圧電体の乾燥による硬化を防止することはできる。しかしながら、SP値が $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上の物質を含有させた場合には、物質が高分子複合圧電体中に均一に分散せず、凝集してしまうと推定される。そのため、高温に曝されて、圧電体内部の物質が蒸発した際に、比較的大きな空隙が生じて、圧電体粒子とマトリックスとの界面が剥離してしまう。その結果、圧電体粒子の振動がマトリックスに伝達しなくなるため、電圧と音の変換効率が低下したり、電流のリークや絶縁破壊が生じたりしてしまう。

これに対して、本発明においては、高分子複合圧電体層中に含有させる物質のSP値を $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 未満とすることで、物質を高分子複合圧電体中に均一に分散させることができるので、高温に曝されて高分子複合圧電体内部の物質が蒸発した際に、大きな空隙が生じるのを抑制して、圧電体粒子とマトリックスとの界面が剥離するのを防止することができる。従って、変換効率の低下や耐電圧の低下を抑制することができる。

[0042] ここで、前述のとおり、高分子複合圧電体中の、SP値が $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 未満、かつ、常温で液体の物質の含有量が500ppmを超えると、加熱と冷却を繰り返す温度サイクル試験で、圧電変換効率が低下するという問題があった。これは上記物質の含有量が多いと、高分子複合圧電体内部で上記物質が蒸発した際に、空隙が生じやすくなるため、圧電体粒子とマトリックスとの界面が剥離して、変換効率の低下や耐電圧の低下が生じてしまうためである。

[0043] そのため、特許文献1では、P値が $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 未満、かつ、常温で液体の物質の含有量を500ppm以下とすることで、高分子複

合圧電体内部の物質が蒸発した際に、大きな空隙が生じるのを抑制して、圧電体粒子とマトリックスとの界面が剥離するのを防止し、変換効率の低下や耐電圧の低下を抑制している。

[0044] ここで、上記物質は高分子複合圧電体となる塗料に溶媒と含有させるものである。そのため、塗料を塗布した後に、塗料を乾燥させて、高分子複合圧電体内の上記物質の含有量を制御する必要がある。しかしながら、塗料を塗布した後に、乾燥させて上記物質の含有量を500ppm以下にするのは時間がかかるため、生産性が悪いという問題があった。特に、生産性向上のため、高分子複合圧電体を連続的に製造する場合には、乾燥のためライン速度を遅くしたり、乾燥工程の長さを長くする必要があり、生産性が悪いという問題があった。

[0045] これに対して、本発明の高分子複合圧電体は、SP値が $12.5 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ 未満、かつ、常温で液体の物質を、質量比で500ppm超、10000ppm以下含有し、かつ、空隙が形成されており、高分子複合圧電体の断面における空隙の面積率が0.1%以上、20%以下である。

本発明の高分子複合圧電体は、高分子複合圧電体の断面における空隙の面積率が0.1%以上、20%以下、すなわち、空隙を少なくすることで、乾燥による上記物質の蒸発を抑制する効果が得られる。これにより、上記物質が蒸発して、空隙が生じ、圧電体粒子とマトリックスとの界面が剥離して、変換効率が低下することを抑制できる。

また、本発明の高分子複合圧電体は、上記物質の含有量が質量比で500ppm超、10000ppm以下であるため、高分子複合圧電体となる塗料を塗布した後の乾燥時間を短くすることができるため、ライン速度を速くしたり、乾燥工程の長さを短くすることができるため、生産性を向上できる。

[0046] ここで、高分子複合圧電体の断面における空隙の面積率が0.1%未満の場合、すなわち、空隙が少なすぎると、乾燥した際の上記物質の抜け道がなくなり、膨張、亀裂が発生する原因となる。そのため、高分子複合圧電体の断面における空隙の面積率は0.1%以上である。

[0047] 変換効率の低下をより好適に抑制できる、乾燥による上記物質の蒸発を抑制させる等の観点から、高分子複合圧電体の断面における空隙の面積率は0.1%以上、5%未満が好ましく、0.1%以上、2%以下がより好ましい。

[0048] 高分子複合圧電体の断面における空隙の面積率の測定方法は例えば、以下のとおりである。

高分子複合圧電体の断面観察のため、厚さ方向に切削する。切削はライカバイオシステム社製RM2265にDrukker社製histonaiフ刃幅8mmを取り付け、スピードをコントローラー目盛り1、噛み合い量を0.25 μm ~1 μm として切削して断面を出す。その断面を走査型電子顕微鏡(SEM)(株式会社日立ハイテクノロジーズ社製SU8220)により観察する。サンプルはPt蒸着で導電処理し、ワークディスタンスは8mmとする。観察条件はSE像(Upper)、加速電圧:0.5kVとし、フォーカス調整と非点収差調整によりシャープな画像を出し、高分子複合圧電体部が画面全体になる状態で自動明るさ調整(オート設定 ブライトネス:0、コントラスト:0)を実行する。撮影の倍率は両端の電極が一画面に収まり、かつ電極間の幅が、画面の半分以上となる倍率とする。画像の2値化は画像解析ソフトImageJを使用し、Threshold下限は保護層が着色しない最大の値とし、Threshold上限は設定値最大255とする。電極間にて着色した箇所の面積を空隙の面積と定義して分子とし、縦方向幅を電極間、横方向幅をSEM画像の両端とした高分子複合圧電体の面積を分母とし、高分子複合圧電体部の面積に占める空隙の面積比率を計算する。これを任意の10断面において行い、面積比率の平均値を高分子複合圧電体の断面における空隙の面積率とする。

[0049] 高分子複合圧電体の断面における空隙の面積率の調整方法としては、例えば、塗料を塗布する前にラインミキシング処理を行うことで、塗料中の気泡を微細化し、乾燥前に表面から抜けやすくすることで、空隙の原因となる気泡を排除する方法がある。その際、ライミキシングの処理時間および回転数

を変えることで、塗料中の気泡サイズを調整して、乾燥時に抜ける気泡の量を調整することができる。

ラインミキシングの処理時間および回転数は、所望の空隙の面積率、マトリックスの種類、溶媒（上記物質）の種類、溶媒の比率、塗料の粘度、および、形成する高分子複合圧電体の厚さ等に応じて適宜、設定すればよい。

[0050] また、変換効率の低下をより好適に抑制できる、生産性を向上できる、可撓性の低下を抑制できる等の観点から、SP値が $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 未満、かつ、常温で液体の物質の含有量は、質量比で、500ppm超10000ppm以下であるのが好ましく、500ppm超1000ppm以下であるのがより好ましく、500ppm超700ppm以下であるのがさらに好ましい。

[0051] 高分子複合圧電体中の上記物質の含有量は、ガスクロマトグラフィで測定される。その際、温度 25°C 、湿度 $50\% \text{RH}$ の環境下にサンプルを24時間放置した時点での値を上記物質の含有量とする。具体的には、例えば、上記物質の含有量は、以下のようにして測定する。

高分子複合圧電体からサンプルを $8 \times 8 \text{ mm}$ 角に一部切り出し、ガスクロマトグラフ装置（島津製作所製 GC-12A）を用い、上記物質の含有量を測定する。カラムは島津製作所製 $221-14368-11$ 、充填剤は信和加工製 Chromosorb 101を使用する。試料気化室および検出器温度は 200°C 、カラム温度は 160°C 一定とし、 0.4 MPa のヘリウムをキャリアガスとして使用し測定する。

電極層の外側に位置する保護層を含むモジュール等が有機溶剤を含む粘着層で接着している場合は、測定に影響を及ぼすため、これらを剥離し粘着層を除去してから切り出し、上記物質の含有量測定を実施する。

切り出したサンプルは、ガスクロマトグラフ測定を実施する前に質量を測定しておく。ガスクロマトグラフ測定後、同じサンプルから有機溶剤等を使用して高分子複合圧電体を除去し、残された保護層もしくは保護層を含むモジュール等の質量を測定し、ガスクロマトグラフ測定前に測定していた質量

から引くことで、高分子複合圧電体正味の質量を計算する。ガスクロマトグラフ測定により得られた上記物質の質量を、高分子複合圧電体正味の質量で除することで、上記物質の含有量質量比を計算する。

[0052] 高分子複合圧電体内に上記物質を所定の濃度で含有させる方法には特に限定はなく、例えば、高分子複合圧電体となる塗料を調製する際に、上記物質を所定量、添加すればよい。

好ましくは、上記物質を、調製する塗料の溶媒として用いて、塗料を塗布した後の乾燥条件を調整して、高分子複合圧電体内の上記物質の含有量を制御する。その際の乾燥条件は、上記物質の種類、所望の含有量、マトリックスの種類、圧電体層の厚さ等に応じて適宜、設定すればよい。また、乾燥方法としては、ヒータによる加熱乾燥、温風による加熱乾燥等の公知の乾燥方法が利用可能である。

[0053] また、変換効率低下の防止の観点から、上記物質のSP値は、 $9.0 \sim 12.3$ (cal / cm^3)^{1/2}が好ましく、 $9.3 \sim 12.1$ (cal / cm^3)^{1/2}がより好ましい。

[0054] また、圧電体層20の厚さには、特に限定はなく、圧電フィルム10のサイズ、圧電フィルム10の用途、圧電フィルム10に要求される特性等に応じて、適宜、設定すればよい。

ここで、本発明者の検討によれば、前述のとおり、圧電体層20の厚さは $10 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $30 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

圧電体層20の厚さを上記範囲とすることで、上述のように乾燥によって上記物質の含有量を制御する際に、より容易に調整することができる。また、圧電体層20中での上記物質の濃度をより均一にすることができる。また、塗料を塗布した後、空隙の原因となる気泡が抜けやすくなり、空隙の面積率を小さく調整することができる。

また、圧電体層20の厚さを、上記範囲とすることにより、剛性の確保と適度な柔軟性との両立等の点でも好ましい結果を得ることができる。

なお、圧電体層 20 は、分極処理（ポーリング）されているのが好ましいのは、前述のとおりである。

[0055] 〔電極層および保護層〕

図 1 に示すように、図示例の圧電フィルム 10 は、このような圧電体層 20 の一面に、下部電極 24 を有し、その表面に下部保護層 28 を有し、圧電体層 20 の他方の面に、上部電極 26 を有し、その表面に上部保護層 30 を有してなる構成を有する。ここで、上部電極 26 と下部電極 24 とが電極対を形成する。

なお、圧電フィルム 10 は、これらの層に加えて、例えば、上部電極 26、および、下部電極 24 からの電極の引出しを行う電極引出し部を有し、電極引き出し部が電源に接続される。また、圧電フィルム 10 は、圧電体層 20 が露出する領域を覆って、ショート等を防止する絶縁層等を有していてもよい。

[0056] すなわち、圧電フィルム 10 は、圧電体層 20 の両面を電極対、すなわち、上部電極 26 および下部電極 24 で挟持し、この積層体を、下部保護層 28 および上部保護層 30 で挟持してなる構成を有する。

このように、圧電フィルム 10 において、上部電極 26 および下部電極 24 で挟持された領域は、印加された電圧に応じて伸縮される。

[0057] 圧電フィルム 10 において、下部保護層 28 および上部保護層 30 は、必須の構成要件ではなく、好ましい態様として設けられるものである。

下部保護層 28 および上部保護層 30 は、上部電極 26 および下部電極 24 を被覆すると共に、圧電体層 20 に適度な剛性と機械的強度を付与する役目を担っている。すなわち、圧電フィルム 10 において、マトリックス 34 と圧電体粒子 36 とからなる圧電体層 20 は、ゆっくりとした曲げ変形に対しては、非常に優れた可撓性を示す一方で、用途によっては、剛性や機械的強度が不足する場合がある。圧電フィルム 10 は、それを補うために下部保護層 28 および上部保護層 30 が設けられる。

[0058] 下部保護層 28 および上部保護層 30 には、制限はなく、各種のシート状

物が利用可能であり、一例として、各種の樹脂フィルムが好適に例示される。

中でも、優れた機械的特性および耐熱性を有するなどの理由により、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリカーボネート（PC）、ポリフェニレンサルファイト（PPS）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリイミド（PI）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、トリアセチルセルロース（TAC）、および、環状オレフィン系樹脂等からなる樹脂フィルムが、好適に利用される。

[0059] 下部保護層28および上部保護層30の厚さにも、制限はない。また、下部保護層28および上部保護層30の厚さは、基本的に同じであるが、異なってもよい。

ここで、下部保護層28および上部保護層30の剛性が高過ぎると、圧電体層20の伸縮を拘束するばかりか、可撓性も損なわれる。そのため、機械的強度やシート状物としての良好なハンドリング性が要求される場合を除けば、下部保護層28および上部保護層30は、薄いほど有利である。

[0060] 圧電フィルム10においては、下部保護層28および上部保護層30の厚さが、圧電体層20の厚さの2倍以下であれば、剛性の確保と適度な柔軟性との両立等の点で好ましい結果を得ることができる。

例えば、圧電体層20の厚さが50 μm で下部保護層28および上部保護層30がPETからなる場合、下部保護層28および上部保護層30の厚さは、100 μm 以下が好ましく、50 μm 以下がより好ましく、25 μm 以下がさらに好ましい。

[0061] 圧電フィルム10において、圧電体層20と下部保護層28の間には下部電極24が、圧電体層20と上部保護層30の間には上部電極26が、それぞれ形成される。

下部電極24および上部電極26は、圧電体層20に駆動電圧を印加するために設けられる。

[0062] 本発明において、下部電極 24 および上部電極 26 の形成材料には制限はなく、各種の導電体が利用可能である。具体的には、炭素、パラジウム、鉄、錫、アルミニウム、ニッケル、白金、金、銀、銅、チタン、クロムおよびモリブデン等、これらの合金、これらの金属および合金の積層体および複合体、ならびに、酸化インジウムスズ等が例示される。中でも、銅、アルミニウム、金、銀、白金、および、酸化インジウムスズは、下部電極 24 および上部電極 26 として好適に例示される。

[0063] また、下部電極 24 および上部電極 26 の形成方法にも制限はなく、真空蒸着およびスパッタリング等の気相堆積法（真空成膜法）、めっきによる成膜、ならびに、上記材料で形成された箔を貼着する方法等、公知の方法が、各種、利用可能である。

[0064] 中でも特に、圧電フィルム 10 の可撓性が確保できる等の理由で、真空蒸着によって成膜された銅およびアルミニウム等の薄膜は、下部電極 24 および上部電極 26 として、好適に利用される。その中でも特に、真空蒸着による銅の薄膜は、好適に利用される。

下部電極 24 および上部電極 26 の厚さには、制限はない。また、下部電極 24 および上部電極 26 の厚さは、基本的に同じであるが、異なってもよい。

[0065] ここで、前述の下部保護層 28 および上部保護層 30 と同様に、下部電極 24 および上部電極 26 の剛性が高過ぎると、圧電体層 20 の伸縮を拘束するばかりか、可撓性も損なわれる。そのため、下部電極 24 および上部電極 26 は、電気抵抗が高くなり過ぎない範囲であれば、薄いほど有利である。すなわち、下部電極 24 および上部電極 26 は、薄膜電極であるのが好ましい。

[0066] 圧電フィルム 10 においては、下部電極 24 および上部電極 26 の厚さと、ヤング率との積が、下部保護層 28 および上部保護層 30 の厚さとヤング率との積を下回れば、可撓性を大きく損なうことがないため、好適である。

例えば、下部保護層 28 および上部保護層 30 が PET（ヤング率：約 6

、2 GPa)で、下部電極24および上部電極26が銅(ヤング率:約130 GPa)からなる組み合わせの場合、下部保護層28および上部保護層30の厚さが25 μmだとすると、下部電極24および上部電極26の厚さは、1.2 μm以下が好ましく、0.3 μm以下がより好ましく、中でも0.1 μm以下とするのが好ましい。

[0067] 圧電フィルム10は、動的粘弾性測定による周波数1 Hzでの損失正接(Tan δ)の極大値が常温に存在するのが好ましく、0.1以上となる極大値が常温に存在するのがより好ましい。

これにより、圧電フィルム10が外部から数Hz以下の比較的ゆっくりとした、大きな曲げ変形を受けたとしても、歪みエネルギーを効果的に熱として外部へ拡散できるため、マトリックスと圧電体粒子との界面で亀裂が発生するのを防ぐことができる。

[0068] 圧電フィルム10は、動的粘弾性測定による周波数1 Hzでの貯蔵弾性率(E')が、0°Cで10 GPa~30 GPa、50°Cで1 GPa~10 GPaであるのが好ましい。なお、この条件に関しては、圧電体層20も同様である。

これにより、圧電フィルム10が貯蔵弾性率(E')に大きな周波数分散を有することができる。すなわち、20 Hz~20 kHzの振動に対しては硬く、数Hz以下の振動に対しては柔らかく振る舞うことができる。

[0069] また、圧電フィルム10は、厚さと動的粘弾性測定による周波数1 Hzでの貯蔵弾性率との積が、0°Cにおいて $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ (1.0 E+05~2.0 E+06) N/m、50°Cにおいて $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ (1.0 E+05~1.0 E+06) N/m、であるのが好ましい。なお、この条件に関しては、圧電体層20も同様である。

これにより、圧電フィルム10が可撓性および音響特性を損なわない範囲で、適度な剛性と機械的強度を備えることができる。

[0070] さらに、圧電フィルム10は、動的粘弾性測定から得られたマスターカーブにおいて、25°C、周波数1 kHzにおける損失正接が、0.05以上で

あるのが好ましい。なお、この条件に関しては、圧電体層 20 も同様である。

これにより、圧電フィルム 10 を用いたスピーカークの周波数特性が平滑になり、スピーカークの曲率の変化に伴い最低共振周波数 f_0 が変化した際の音質の変化を小さくできる。

[0071] なお、本発明において、圧電フィルム 10 および圧電体層 20 等の貯蔵弾性率（ヤング率）および損失正接は、公知の方法で測定すればよい。一例として、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製（S I I ナノテクノロジー社製）の動的粘弾性測定装置 DMS 6100 を用いて測定すればよい。

測定条件としては、一例として、測定周波数は 0.1 Hz ~ 20 Hz（0.1 Hz、0.2 Hz、0.5 Hz、1 Hz、2 Hz、5 Hz、10 Hz および 20 Hz）が、測定温度は -50 ~ 150 °C が、昇温速度は 2 °C / 分（窒素雰囲気中）が、サンプルサイズは 40 mm × 10 mm（クランプ領域込み）が、チャック間距離は 20 mm が、それぞれ、例示される。

[0072] 以下、図 2 ~ 図 4 を参照して、圧電フィルム 10 の製造方法の一例を説明する。

[0073] まず、図 2 に示すように、下部保護層 28 の上に下部電極 24 が形成されたシート状物 10 a を準備する。このシート状物 10 a は、下部保護層 28 の表面に、真空蒸着、スパッタリング、および、めっき等によって、下部電極 24 として銅薄膜等を形成して作製すればよい。

[0074] 一方で、有機溶媒に、マトリックスの材料となる高分子材料を溶解し、さらに、PZT 粒子等の圧電体粒子 36 を添加し、攪拌して分散してなる塗料を調製する。なお、有機溶媒として、常温で液体の、SP 値 12.5 (cal / cm³)^{1/2} 未満の物質を用いるのが好ましいが、この物質以外の有機溶媒を用いる場合には、この物質を塗料に添加すればよい。

上記物質以外の有機溶媒としては制限はなく各種の有機溶媒が利用可能である。

[0075] ここで、前述のとおり、調製した塗料を塗布する前に、ラインミキシング

処理を行う。ラインミキシング処理を行うことで、塗料中の気泡を微細化し、乾燥前に表面から抜けやすくすることで、作製した高分子複合圧電体中の空隙の面積率を小さくすることができる。

[0076] シート状物 10 a を準備し、かつ、塗料を調製したら、この塗料をシート状物 10 a にキャスト（塗布）して、有機溶媒を蒸発して乾燥する。これにより、図 3 に示すように、下部保護層 28 の上に下部電極 24 を有し、下部電極 24 の上に圧電体層 20 を形成してなる積層体 10 b を作製する。なお、下部電極 24 とは、圧電体層 20 を塗布する際の基材側の電極を差し、積層体における上下の位置関係を示すものではない。

ここで、前述のとおり、塗料の乾燥条件を調整して、質量比で 500 ppm 超 10000 ppm 以下の上記物質（有機溶媒）を、圧電体層 20 中に残存させる。

[0077] この塗料のキャスト方法には制限はなく、スライドコータおよびドクターナイフ等の公知の方法（塗布装置）が、全て、利用可能である。

[0078] 上述したように、圧電フィルム 10 において、マトリックス 34 には、シアノエチル化 PVA 等の粘弾性材料以外にも、誘電性の高分子材料を添加しても良い。

マトリックス 34 に、これらの高分子材料を添加する際には、上述した塗料に添加する高分子材料を溶解すればよい。

[0079] 下部保護層 28 の上に下部電極 24 を有し、下部電極 24 の上に圧電体層 20 を形成してなる積層体 10 b を作製したら、好ましくは、圧電体層 20 の分極処理（ポーリング）を行う。

[0080] 圧電体層 20 の分極処理の方法には、制限はなく、公知の方法が利用可能である。

なお、分極処理の前に、圧電体層 20 の表面を加熱ローラ等を用いて平滑化する、カレンダー処理を施してもよい。このカレンダー処理を施すことで、後述する熱圧着工程がスムーズに行える。

[0081] このようにして積層体 10 b の圧電体層 20 の分極処理を行う一方で、上

部保護層 30 の上に上部電極 26 が形成されたシート状物 10c を、準備する。このシート状物 10c は、上部保護層 30 の表面に、真空蒸着、スパッタリング、めっき等によって上部電極 26 として銅薄膜等を形成して、作製すればよい。

次いで、図 4 に示すように、上部電極 26 を圧電体層 20 に向けて、シート状物 10c を、圧電体層 20 の分極処理を終了した積層体 10b に積層する。

さらに、この積層体 10b とシート状物 10c との積層体を、上部保護層 30 と下部保護層 28 とを挟持するようにして、加熱プレス装置や加熱ローラ対等で熱圧着して、圧電フィルム 10 を作製する。

[0082] 後述する積層圧電素子 14 は、このような本発明の圧電フィルム 10 を積層して、好ましい態様として貼着層 19 で貼着した構成を有する。図 6 に示す積層圧電素子 14 は、好ましい態様として、圧電体層 20 に付した矢印で示すように、隣接する圧電フィルム 10 における分極方向が互いに逆である。

[0083] 圧電セラミックスを積層した一般的な積層セラミック圧電素子は、圧電セラミックスの積層体を作製した後に分極処理を行う。各圧電層の界面には共通電極しか存在せず、そのため、各圧電層の分極方向は積層方向で交互になる。

[0084] これに対して、本発明の圧電フィルム 10 を用いる積層圧電素子は、積層前の圧電フィルム 10 の状態で分極処理を行うことができる。

従って、本発明の圧電フィルムを用いる積層圧電素子は、分極処理済の圧電フィルム 10 を積層して作製できる。好ましくは、分極処理を施した長尺な圧電フィルム（大面積の圧電フィルム）を作製し、切断して個々の圧電フィルム 10 とした後に、圧電フィルム 10 を積層して積層圧電素子 14 とする。

そのため、本発明の圧電フィルムを用いる積層圧電素子は、隣接する圧電フィルム 10 における分極方向を、図 8 に示す積層圧電素子 60 のように積

層方向で揃えることもできるし、図6に示す積層圧電素子14のように、交互にもできる。

[0085] また、P V D F（ポリフッ化ビニリデン）等の高分子材料からなる一般的な圧電フィルムは、分極処理後に一軸方向に延伸処理することで、延伸方向に対して分子鎖が配向し、結果として延伸方向に大きな圧電特性が得られることが知られている。そのため、一般的な圧電フィルムは、圧電特性に面内異方性を有し、電圧を印加された場合の面方向の伸縮量に異方性がある。

これに対して、マトリックス34中に圧電体粒子36を含む本発明の高分子複合圧電体は、分極処理後に延伸処理をしなくても大きな圧電特性が得られる。そのため、本発明の高分子複合圧電体は、圧電特性に面内異方性がなく、後述するように駆動電圧を印加すると、面内方向では全方向に等方的に伸縮する。

[0086] このような本発明の高分子複合圧電体および圧電フィルム10の製造は、カットシート状のシート状物を用いて製造を行っても良いが、好ましくは、ロール・トゥ・ロール（Roll to Roll 以下、R to Rともいう）を利用する。

周知のように、R to Rとは、長尺な原材料を巻回してなるロールから、原材料を引き出して、長手方向に搬送しつつ、成膜や表面処理等の各種の処理を行い、処理済の原材料を、再度、ロール状に巻回する製造方法である。

[0087] R to Rによって、前述の製造方法で圧電フィルム10を製造する際には、長尺な下部保護層28の上に下部電極24が形成されたシート状物10aを巻回してなる第1のロール、および、長尺な上部保護層30の上に上部電極26が形成されたシート状物10cを巻回してなる第2のロールを用いる。

第1のロールおよび第2のロールは、全く、同じものでよい。

[0088] このロールから、シート状物10aを引き出して、長手方向に搬送しつつ、マトリックス34および圧電体粒子36を含有する塗料を塗布し、加熱等によって乾燥して、下部電極24の上に圧電体層20を形成し、前述の積層

体10bとする。

次いで、圧電体層20の分極処理を行う。ここで、RtoRによって圧電フィルム10を製造する際には、積層体10bを搬送しつつ、積層体10bの搬送方向と直交する方向に圧電体層20の分極処理を行う。なお、この分極処置の前に、カレンダー処理を行ってもよいのは、前述のとおりである。

次いで、第2のロールからシート状物10cを引き出し、このシート状物10cおよび積層体を搬送しつつ、貼り合わせローラ等を用いる公知の方法で、前述のように、上部電極26を圧電体層20に向けて、積層体10bの上にシート状物10cを積層する。

その後、加熱ローラ対によって、積層した積層体10bとシート状物10cとを挟持搬送することで熱圧着して、本発明の圧電フィルム10を完成し、この圧電フィルム10を、ロール状に巻回する。

[0089] なお、以上の例は、RtoRによって、シート状物（積層体）を、1回だけ、長手方向に搬送して、本発明の圧電フィルム10を作製しているが、これに限定はされない。

例えば、上述した積層体10bを形成し、分極処理を行った後に、一度、ロール状に、この積層体を巻回した積層体ロールとする。次いで、この積層体ロールから積層体を引き出して、長手方向に搬送しつつ、前述のように、上部保護層30の上に上部電極26が形成されたシート状物の積層を行って、圧電フィルム10を完成し、この圧電フィルム10を、ロール状に巻回してもよい。

[0090] このような圧電フィルム10は、下部電極24および上部電極26に電圧を印加すると、印加した電圧に応じて圧電体粒子36が分極方向に伸縮する。その結果、圧電フィルム10（圧電体層20）が厚さ方向に収縮する。同時に、ポアゾン比の関係で、圧電フィルム10は、面内方向にも伸縮する。この伸縮は、0.01~0.1%程度である。なお、面内方向では全方向に等方的に伸縮するのは、上述のとおりである。

上述したように、圧電体層20の厚さは、好ましくは10~300 μ m程

度である。従って、厚さ方向の伸縮は、最大でも0.3 μm 程度と非常に小さい。

これに対して、圧電フィルム10すなわち圧電体層20は、面方向には、厚さよりもはるかに大きなサイズを有する。従って、例えば、圧電フィルム10の長さが20cmであれば、電圧の印加によって、最大で0.2mm程度、圧電フィルム10は伸縮する。

また、圧電フィルム10に圧力を加えると、圧電体粒子36の作用によって、電力を発生する。

これを利用することで、圧電フィルム10は、上述のように、スピーカー、マイクロフォン、および、感圧センサ等の各種の用途に利用可能である。

[0091] [圧電スピーカー]

図5に、本発明の圧電フィルム10を有する平板型の圧電スピーカーの一例の概念図を示す。

この圧電スピーカー45は、本発明の圧電フィルム10を、電気信号を振動エネルギーに変換する振動板として用いる、平板型の圧電スピーカーである。なお、圧電スピーカー45は、マイクロフォンおよびセンサー等として使用することも可能である。

[0092] 圧電スピーカー45は、圧電フィルム10と、ケース43と、粘弾性支持体46と、枠体48とを有して構成される。

ケース43は、プラスチック等で形成される、一面が開放する薄い正四角筒状の筐体である。

また、枠体48は、中央に貫通孔を有する、ケース43の上端面（開放面側）と同様の形状を有する板材である。

粘弾性支持体46は、適度な粘性と弾性を有し、圧電フィルム10を支持すると共に、圧電フィルムのどの場所でも一定の機械的バイアスを与えることによって、圧電フィルム10の伸縮運動を無駄なく前後運動（フィルムの面に垂直な方向の運動）に変換させるためのものである。一例として、羊毛のフェルト、レーヨンやPETを含んだ羊毛のフェルトなどの不織布、グラ

スウール等が例示される。

[0093] 圧電スピーカー４５は、ケース４３の中に粘弾性支持体４６を収容して、圧電フィルム１０によってケース４３および粘弾性支持体４６を覆い、圧電フィルム１０の周辺を枠体４８によってケース４３の上端面に押圧した状態で、枠体４８をケース４３に固定して、構成される。

[0094] ここで、圧電スピーカー４５においては、粘弾性支持体４６は、高さ（厚さ）がケース４３の内面の高さよりも厚い、四角柱状である。

そのため、圧電スピーカー４５では、粘弾性支持体４６の周辺部では、粘弾性支持体４６が圧電フィルム１０によって下方に押圧されて厚さが薄くなった状態で、保持される。また、同じく粘弾性支持体４６の周辺部において、圧電フィルム１０の曲率が急激に変動し、圧電フィルム１０に、粘弾性支持体４６の周辺に向かって低くなる立上がり部４５aが形成される。さらに、圧電フィルム１０の中央領域は四角柱状の粘弾性支持体４６に押圧されて、（略）平面状になっている。

[0095] 圧電スピーカー４５は、下部電極２４および上部電極２６への駆動電圧の印加によって、圧電フィルム１０が面内方向に伸長すると、この伸長分を吸収するために、粘弾性支持体４６の作用によって、圧電フィルム１０の立上がり部４５aが、立ち上がる方向に角度を変える。その結果、平面状の部分を有する圧電フィルム１０は、上方に移動する。

逆に、下部電極２４および上部電極２６への駆動電圧の印加によって、圧電フィルム１０が面内方向に収縮すると、この収縮分を吸収するために、圧電フィルム１０の立上がり部４５aが、倒れる方向（平面に近くなる方向）に角度を変える。その結果、平面状の部分を有する圧電フィルム１０は、下方に移動する。

圧電スピーカー４５は、この圧電フィルム１０の振動によって、音を発生する。

[0096] なお、本発明の圧電フィルム１０において、伸縮運動から振動への変換は、圧電フィルム１０を湾曲させた状態で保持することでも達成できる。

従って、本発明の圧電フィルム10は、このような圧電スピーカー45ではなく単に湾曲状態で保持することでも、可撓性を有するスピーカーとして機能させることができる。

[0097] [電気音響変換器]

図6に、本発明の圧電フィルム10を有する電気音響変換器の一例を概念的に示す。

図6に示す電気音響変換器50は、積層圧電素子14と、振動板12とを有する。積層圧電素子14は、本発明の圧電フィルムを複数層、積層したものである。図6に示す例では、積層圧電素子14は、上述した本発明の圧電フィルム10を、3層、積層したものである。

電気音響変換器50において、積層圧電素子14と振動板12とは、貼着層16によって貼着されている。

電気音響変換器50の積層圧電素子14を構成する圧電フィルム10には、駆動電圧を印加するための電源PSが接続されている。

[0098] 図面を簡略化するために、図6では、下部保護層28および上部保護層30を省略している。しかしながら、図6に示す積層圧電素子14は、好ましい態様として、全ての圧電フィルム10が、下部保護層28および上部保護層30の両方を有している。

なお、積層圧電素子は、これに制限はされず、保護層を有する圧電フィルムと、有さない圧電フィルムとが混在してもよい。さらに、圧電フィルムが保護層を有する場合には、圧電フィルムは、下部保護層28のみを有してもよく、上部保護層30のみを有してもよい。一例として、図6に示すような3層構成の積層圧電素子14であれば、図中最上層の圧電フィルムが上部保護層30のみを有し、真ん中の圧電フィルムが保護層を有さず、最下層の圧電フィルムが下部保護層28のみを有するような構成でもよい。

この点に関しては、後述する図7に示す積層圧電素子56および図8に示す積層圧電素子60も、同様である。

[0099] 後に詳述するが、このような電気音響変換器50は、積層圧電素子14の

圧電フィルム10に駆動電圧を印加することで、圧電フィルム10が面方向に伸縮し、この圧電フィルム10の伸縮によって、積層圧電素子14が面方向に伸縮する。

この積層圧電素子14の面方向の伸縮によって、振動板12が撓み、その結果、振動板12が、厚さ方向に振動する。この厚さ方向の振動によって、振動板12は、音を発生する。振動板12は、圧電フィルム10に印加した駆動電圧の大きさに応じて振動して、圧電フィルム10に印加した駆動電圧に応じた音を発生する。

すなわち、この電気音響変換器50は、積層圧電素子14をエキサイターとして用いるスピーカーである。

[0100] 電気音響変換器50において、振動板12は、好ましい態様として、可撓性を有するものである。なお、本発明において、可撓性を有するとは、一般的な解釈における可撓性を有すると同義であり、曲げること、および、撓めることが可能であることを示し、具体的には、破壊および損傷を生じることなく、曲げ伸ばしができることを示す。

振動板12は、好ましくは可撓性を有し、後述する積層圧電素子14との関係を満たすものであれば、制限はなく、各種のシート状物（板状物、フィルム）が利用可能である。

一例として、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリカーボネート（PC）、ポリフェニレンサルファイト（PPS）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリイミド（PI）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、トリアセチルセルロース（TAC）および環状オレフィン系樹脂等からなる樹脂フィルム、発泡ポリスチレン、発泡スチレンおよび発泡ポリエチレン等からなる発泡プラスチック、ならびに、波状にした板紙の片面または両面に他の板紙をはりつけてなる各種の段ボール材等が例示される。

また、電気音響変換器50では、可撓性を有するものであれば、振動板1

2として、有機エレクトロルミネセンス（OLED（Organic Light Emitting Diode））ディスプレイ、液晶ディスプレイ、マイクロLED（Light Emitting Diode）ディスプレイ、および、無機エレクトロルミネセンスディスプレイなどの表示デバイス等も好適に利用可能である。

[0101] 図6に示す電気音響変換器50においては、好ましい態様として、このような振動板12と、積層圧電素子14とは、貼着層16によって貼着されている。

[0102] 貼着層16は、振動板12と積層圧電素子14とを貼着可能であれば、公知のものが、各種、利用可能である。

従って、貼着層16は、貼り合わせる際には流動性を有し、その後、固体になる、接着剤からなる層でも、貼り合わせる際にゲル状（ゴム状）の柔らかい固体で、その後もゲル状の状態が変化しない、粘着剤からなる層でも、接着剤と粘着剤との両方の特徴を持った材料からなる層でもよい。

ここで、電気音響変換器50では、積層圧電素子14を伸縮させることで、振動板12を撓ませ振動させて、音を発生させる。従って、電気音響変換器50では、積層圧電素子14の伸縮が、直接的に振動板12に伝達されるのが好ましい。振動板12と積層圧電素子14との間に、振動を緩和するような粘性を有する物質が存在すると、振動板12への積層圧電素子14の伸縮のエネルギーの伝達効率が低くなってしまい、電気音響変換器50の駆動効率が低下してしまう。

この点を考慮すると、貼着層16は、粘着剤からなる粘着剤層よりも、固体で硬い貼着層16が得られる、接着剤からなる接着剤層であるのが好ましい。より好ましい貼着層16としては、具体的には、ポリエステル系接着剤およびスチレン・ブタジエンゴム（SBR）系接着剤等の熱可塑タイプの接着剤からなる貼着層が例示される。

接着は、粘着とは異なり、高い接着温度を求める際に有用である。また、熱可塑タイプの接着剤は『比較的低温、短時間、および、強接着』を兼ね備えており、好適である。

[0103] 貼着層 16 の厚さには、制限はなく、貼着層 16 の材料に応じて、十分な貼着力（接着力、粘着力）が得られる厚さを、適宜、設定すればよい。

ここで、電気音響変換器 50 においては、貼着層 16 が薄い方が、振動板 12 に伝達する積層圧電素子 14 の伸縮エネルギー（振動エネルギー）の伝達効果を高くして、エネルギー効率を高くできる。また、貼着層 16 が厚く剛性が高いと、積層圧電素子 14 の伸縮を拘束する可能性もある。

この点を考慮すると、貼着層 16 は、薄い方が好ましい。具体的には、貼着層 16 の厚さは、貼着後の厚さで 0.1～50 μm が好ましく、0.1～30 μm がより好ましく、0.1～10 μm がさらに好ましい。

[0104] なお、電気音響変換器 50 において、貼着層 16 は、好ましい態様として設けられるものであり、必須の構成要素ではない。

従って、電気音響変換器 50 は、貼着層 16 を有さず、公知の圧着手段、締結手段、および、固定手段等を用いて、振動板 12 と積層圧電素子 14 とを固定してもよい。例えば、積層圧電素子 14 が矩形である場合には、四隅をボルトナットのような部材で締結して電気音響変換器を構成してもよく、または、四隅と中心部とをボルトナットのような部材で締結して電気音響変換器を構成してもよい。

しかしながら、この場合には、電源 PS から駆動電圧を印加した際に、振動板 12 に対して積層圧電素子 14 が独立して伸縮してしまい、場合によっては、積層圧電素子 14 のみが撓んで、積層圧電素子 14 の伸縮が振動板 12 に伝わらない。このように、振動板 12 に対して積層圧電素子 14 が独立して伸縮した場合には、積層圧電素子 14 による振動板 12 の振動効率が低下してしまい、振動板 12 を十分に振動させられなくなってしまう可能性がある。

この点を考慮すると、振動板 12 と積層圧電素子 14 とは、図 6 に示すように、貼着層 16 で貼着するのが好ましい。

[0105] 図 6 に示す電気音響変換器 50 において、積層圧電素子 14 は、圧電フィルム 10 を 3 枚積層して、隣接する圧電フィルム 10 を、貼着層 19 で貼着

した構成を有する。各圧電フィルム10には、圧電フィルム10を伸縮させる駆動電圧を印加する電源PSが接続される。

なお、図6に示す積層圧電素子14は、圧電フィルム10を3層積層したものであるが、本発明は、これに制限はされない。すなわち、積層圧電素子は、圧電フィルム10を、複数層、積層したものであれば、圧電フィルム10の積層数は、2層でもよく、あるいは、4層以上であってもよい。この点に関しては、後述する図7に示す積層圧電素子56および図8に示す積層圧電素子60も、同様である。

また、電気音響変換器は、積層圧電素子14に変えて、本発明の圧電フィルムによって、同様の作用効果で振動板12を振動させて、音を発生するものであってもよい。すなわち、電気音響変換器は、本発明の圧電フィルムをエキサイターとして用いてもよい。

[0106] 図6に示す積層圧電素子14は、好ましい態様として、隣接する圧電フィルム10の分極方向を互いに逆にして、複数層（図6に示す例は3層）の圧電フィルム10を積層し、隣接する圧電フィルム10を貼着層19で貼着した構成を有する。

[0107] 貼着層19は、隣接する圧電フィルム10を貼着可能であれば、公知のものが、各種、利用可能である。

従って、貼着層19は、上述した、接着剤からなる層でも、粘着剤からなる層でも、接着剤と粘着剤との両方の特徴を持った材料からなる層でもよい。

ここで、積層圧電素子14は、積層した複数枚の圧電フィルム10を伸縮させることで、振動板12を振動させて、音を発生させる。従って、積層圧電素子14は、各圧電フィルム10の伸縮が、直接的に伝達されるのが好ましい。圧電フィルム10の間に、振動を緩和するような粘性を有する物質が存在すると、圧電フィルム10の伸縮のエネルギーの伝達効率が低くなってしまい、積層圧電素子14の駆動効率が低下してしまう。

この点を考慮すると、貼着層19は、粘着剤からなる粘着剤層よりも、固

体で硬い貼着層 19 が得られる、接着剤からなる接着剤層であるのが好ましい。より好ましい貼着層 19 としては、具体的には、ポリエステル系接着剤およびスチレン・ブタジエンゴム（SBR）系接着剤等の熱可塑タイプの接着剤からなる貼着層が好適に例示される。

接着は、粘着とは異なり、高い接着温度を求める際に有用である。また、熱可塑タイプの接着剤は『比較的低温、短時間、および、強接着』を兼ね備えており、好適である。

[0108] 貼着層 19 の厚さには制限はなく、貼着層 19 の形成材料に応じて、十分な貼着力を発現できる厚さを、適宜、設定すればよい。

ここで、図 6 に示す積層圧電素子 14 は、貼着層 19 が薄い方が、圧電フィルム 10 の伸縮エネルギーの伝達効果を高くして、エネルギー効率を高くできる。また、貼着層 19 が厚く剛性が高いと、圧電フィルム 10 の伸縮を拘束する可能性もある。

この点を考慮すると、貼着層 19 は、圧電体層 20 よりも薄いのが好ましい。すなわち、積層圧電素子 14 において、貼着層 19 は、硬く、薄いのが好ましい。具体的には、貼着層 19 の厚さは、貼着後の厚さで $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

なお、後述するが、図 6 に示す積層圧電素子 14 は、隣接する圧電フィルムの分極方向が互いに逆であり、隣接する圧電フィルム 10 同士がショートする恐れが無いので、貼着層 19 を薄くできる。

[0109] 図 6 に示す積層圧電素子 14 においては、貼着層 19 のバネ定数（厚さ×ヤング率）が高いと、圧電フィルム 10 の伸縮を拘束する可能性がある。従って、貼着層 19 のバネ定数は圧電フィルム 10 のバネ定数と同等か、それ以下であるのが好ましい。

具体的には、貼着層 19 の厚さと、動的粘弾性測定による周波数 1 Hz での貯蔵弾性率（ E' ）との積が、 0°C において $2.0 \times 10^6 \text{ N/m}$ 以下、 50°C において $1.0 \times 10^6 \text{ N/m}$ 以下であるのが好ましい。

また、貼着層の動的粘弾性測定による周波数1 Hzでの内部損失が、粘着剤からなる貼着層19の場合には25℃において1.0以下、接着剤からなる貼着層19の場合には25℃において0.1以下であるのが好ましい。

[0110] なお、電気音響変換器50を構成する積層圧電素子14において、貼着層19は、好ましい態様として設けられるものであり、必須の構成要素ではない。

従って、電気音響変換器を構成する積層圧電素子は、貼着層19を有さず、公知の圧着手段、締結手段、および、固定手段等を用いて、圧電フィルム10を積層して、密着させて、積層圧電素子を構成してもよい。例えば、圧電フィルム10が矩形である場合には、四隅をボルトナット等で締結して積層圧電素子を構成してもよく、または、四隅と中心部とをボルトナット等で締結して積層圧電素子を構成してもよい。あるいは、圧電フィルム10を積層した後、周辺部（端面）に粘着テープを貼着することで、積層した圧電フィルム10を固定して、積層圧電素子を構成してもよい。

しかしながら、この場合には、電源PSから駆動電圧を印加した際に、個々の圧電フィルム10が独立して伸縮してしまい、場合によっては、各圧電フィルム10各層が逆方向に撓んで空隙ができてしまう。このように、個々の圧電フィルム10が独立して伸縮した場合には、積層圧電素子としての駆動効率が低下してしまい、積層圧電素子全体としての伸縮が小さくなって、当接した振動板等を十分に振動させられなくなってしまう可能性がある。特に、各圧電フィルム10各層が逆方向に撓んで空隙ができてしまった場合には、積層圧電素子としての駆動効率の低下は大きい。

この点を考慮すると、積層圧電素子は、図6に示す積層圧電素子14のように、隣接する圧電フィルム10同士を貼着する貼着層19を有するのが好ましい。

[0111] 図6に示すように、電気音響変換器50において、各圧電フィルム10の下部電極24および上部電極26には、圧電フィルム10を伸縮させる駆動電圧を印加すなわち駆動電力を供給する、電源PSが接続される。

電源 P S には、制限はなく、直流電源でも交流電源でもよい。また、駆動電圧も、各圧電フィルム 10 の圧電体層 20 の厚さおよび形成材料等に応じて、各圧電フィルム 10 を適正に駆動できる駆動電圧を、適宜、設定すればよい。

後述するが、積層圧電素子 14 は、隣接する圧電フィルム 10 の分極方向が逆である。そのため、隣接する圧電フィルム 10 では、下部電極 24 同士および上部電極 26 同士が対面する。従って、電源 P S は、交流電源でも直流電源でも、対面する電極には、常に同じ極性の電力を供給する。例えば、図 6 に示す積層圧電素子 14 では、図中最下層の圧電フィルム 10 の上部電極 26 と、2 層目（真ん中）の圧電フィルム 10 の上部電極 26 とには、常に同じ極性の電力が供給され、2 層目の圧電フィルム 10 の下部電極 24 と、図中最上層の圧電フィルム 10 の下部電極 24 とには、常に同じ極性の電力が供給される。

[0112] 下部電極 24 および上部電極 26 から電極の引き出し方法には、制限はなく、公知の各種の方法が利用可能である。

一例として、下部電極 24 および上部電極 26 に銅箔等の導電体を接続して外部に電極を引き出す方法、および、レーザ等によって下部保護層 28 および上部保護層 30 に貫通孔を形成して、この貫通孔に導電性材料を充填して外部に電極を引き出す方法、等が例示される。

好適な電極の引き出し方法として、特開 2014-209724 号公報に記載される方法、および、特開 2016-015354 号公報に記載される方法等が例示される。

[0113] 上述したように、圧電体層 20 は、マトリックス 34 に圧電体粒子 36 を含有するものである。また、圧電体層 20 を厚さ方向で挟むように、下部電極 24 および上部電極 26 が設けられる。

このような圧電体層 20 を有する圧電フィルム 10 の下部電極 24 および上部電極 26 に電圧を印加すると、印加した電圧に応じて圧電体粒子 36 が分極方向に伸縮する。その結果、圧電フィルム 10（圧電体層 20）が厚さ

方向に収縮する。同時に、ポアゾン比の関係で、圧電フィルム10は、面内方向にも伸縮する。

この伸縮は、0.01~0.1%程度である。

上述したように、圧電体層20の厚さは、好ましくは10~300 μ m程度である。従って、厚さ方向の伸縮は、最大でも0.3 μ m程度と非常に小さい。

これに対して、圧電フィルム10すなわち圧電体層20は、面方向には、厚さよりもはるかに大きなサイズを有する。従って、例えば、圧電フィルム10の長さが20cmであれば、電圧の印加によって、最大で0.2mm程度、圧電フィルム10は伸縮する。

[0114] 積層圧電素子14は、圧電フィルム10を積層して貼着したものである。従って、圧電フィルム10が伸縮すれば、積層圧電素子14も伸縮する。

振動板12は、貼着層16によって積層圧電素子14に貼着されている。従って、積層圧電素子14の伸縮によって、振動板12は撓み、その結果、振動板12は、厚さ方向に振動する。

この厚さ方向の振動によって、振動板12は、音を発生する。すなわち、振動板12は、圧電フィルム10に印加した電圧（駆動電圧）の大きさに応じて振動して、圧電フィルム10に印加した駆動電圧に応じた音を発生する。

[0115] 上述したように、PVD F等の高分子材料からなる一般的な圧電フィルムは、圧電特性に面内異方性を有し、電圧を印加された場合の面方向の伸縮量に異方性がある。

これに対して、図6に示す電気音響変換器50において、積層圧電素子14を構成する本発明の圧電フィルム10は、圧電特性に面内異方性がなく、面内方向では全方向に等方的に伸縮する。すなわち、図6に示す電気音響変換器50において、積層圧電素子14を構成する圧電フィルム10は、等方的に二次元的に伸縮する。

このような等方的に二次元的に伸縮する圧電フィルム10を積層した積層

圧電素子 14 によれば、一方向にしか大きく伸縮しない P V D F 等の一般的な圧電フィルムを積層した場合に比べ、大きな力で振動板 12 を振動することができ、より大きく、かつ、美しい音を発生できる。

[0116] 図 6 に示す積層圧電素子 14 は、圧電フィルム 10 を、複数枚、積層したものである。積層圧電素子 14 は、好ましい態様として、さらに、隣接する圧電フィルム 10 同士を、貼着層 19 で貼着している。

そのため、1 枚毎の圧電フィルム 10 の剛性が低く、伸縮力は小さくても、圧電フィルム 10 を積層することにより、剛性が高くなり、積層圧電素子 14 としての伸縮力は大きくなる。その結果、積層圧電素子 14 は、振動板 12 がある程度の剛性を有するものであっても、大きな力で振動板 12 を十分に撓ませて、厚さ方向に振動板 12 を十分に振動させて、振動板 12 に音を発生させることができる。

また、圧電体層 20 が厚い方が、圧電フィルム 10 の伸縮力は大きくなるが、その分、同じ量、伸縮させるのに必要な駆動電圧は大きくなる。ここで、上述したように、積層圧電素子 14 において、好ましい圧電体層 20 の厚さは、最大でも 300 μ m 程度であるので、個々の圧電フィルム 10 に印加する電圧が小さくても、十分に、圧電フィルム 10 を伸縮させることが可能である。

[0117] 積層圧電素子 14 の厚さと動的粘弾性測定による周波数 1 Hz、25°C での貯蔵弾性率との積が、振動板 12 の厚さとヤング率との積の、0.1~3 倍であるのが好ましい。

[0118] 上述したように、本発明の圧電フィルム 10 は、良好な可撓性を有するものであり、この圧電フィルム 10 を積層した積層圧電素子 14 も、良好な可撓性を有する。

一方、振動板 12 は、ある程度の剛性を有するものである。このような振動板 12 に剛性の高い積層圧電素子 14 が組み合わせられると、硬く、曲げにくくなり、電気音響変換器 50 の可撓性の点で不利である。

これに対して、電気音響変換器 50 は、好ましくは、積層圧電素子 14 の

厚さと動的粘弾性測定による周波数 1 Hz、25℃での貯蔵弾性率との積が、振動板 12 の厚さとヤング率との積の、3 倍以下である。すなわち、積層圧電素子 14 は、ゆっくりとした動きに対しては、バネ定数が、振動板 12 の 3 倍以下であるのが好ましい。

このような構成を有することにより、電気音響変換器 50 は、折り曲げる、および、丸める等の外力によるゆっくりとした動きに対しては、柔らかく振舞うことができ、すなわち、ゆっくりとした動きに対して、良好な可撓性を発現する。

電気音響変換器 50 において、積層圧電素子 14 の厚さと動的粘弾性測定による周波数 1 Hz、25℃での貯蔵弾性率との積は、振動板 12 の厚さとヤング率との積の、2 倍以下であるのがより好ましく、1 倍以下であるのがさらに好ましく、0.3 倍以下であるのが特に好ましい。

[0119] 他方、積層圧電素子 14 に利用される材料、好ましい積層圧電素子 14 の構成等を考慮すると、積層圧電素子 14 の厚さと動的粘弾性測定による周波数 1 Hz、25℃での貯蔵弾性率との積は、振動板 12 の厚さとヤング率との積の、0.1 倍以上であるのが好ましい。

[0120] 電気音響変換器 50 は、積層圧電素子 14 の厚さと動的粘弾性測定から得られたマスターカーブにおける周波数 1 kHz、25℃での貯蔵弾性率との積が、振動板 12 の厚さとヤング率との積の、0.3～10 倍であるのが好ましい。すなわち、積層圧電素子 14 は、駆動された状態の早い動きでは、バネ定数が、振動板 12 の 0.3～10 倍であるのが好ましい。

[0121] 上述したように、電気音響変換器 50 は、積層圧電素子 14 の面方向の伸縮によって振動板 12 を振動させることにより、音を発生する。従って、積層圧電素子 14 は、オーディオ帯域の周波数（20 Hz～20 kHz）では、振動板 12 に対して、ある程度の剛性（硬さ、コシ）を有するのが好ましい。

電気音響変換器 50 は、積層圧電素子 14 の厚さと動的粘弾性測定から得られたマスターカーブにおける周波数 1 kHz、25℃での貯蔵弾性率との

積を、振動板 12 の厚さとヤング率との積の、好ましくは 0.3 倍以上、より好ましくは 0.5 倍以上、さらに好ましくは 1 倍以上とする。すなわち、積層圧電素子 14 は、早い動きに対しては、バネ定数が、振動板 12 の 0.3 倍以上であるのが好ましく、0.5 倍以上であるのがより好ましく、1 倍以上であるのがさらに好ましい。

これにより、オーディオ帯域の周波数において、振動板 12 に対する積層圧電素子 14 の剛性を十分に確保して、電気音響変換器 50 が、高いエネルギー効率で、高い音圧の音を出力できる。

[0122] 他方、積層圧電素子 14 に利用可能な材料、好ましい積層圧電素子 14 の構成等を考慮すると、積層圧電素子 14 の厚さと動的粘弾性測定による周波数 1 kHz、25℃での貯蔵弾性率との積は、振動板 12 の厚さとヤング率との積の、10 倍以下であるのが好ましい。

[0123] 上述した厚さと貯蔵弾性率との積に関しては、積層圧電素子 14 に変えて、圧電フィルム 10 を用いて電気音響変換器を構成する場合にも、同様である。

[0124] 図 6 に示す電気音響変換器 50 は、好ましい態様として、上述したように、積層圧電素子 14 は、隣接する圧電フィルム 10 の圧電体層 20 の分極方向が、互いに逆である。

圧電フィルム 10 において、圧電体層 20 に印加する電圧の極性は、分極方向に応じたものとなる。従って、印加する電圧の極性は、図 6 に矢印で示す分極方向において、矢印が向かう方向側（矢印の下流側）の電極の極性と、逆側（矢印の上流側）の電極の極性とは、全ての圧電フィルム 10 で一致させる。

図 6 に示す例においては、分極方向を示す矢印が向かう方向側の電極を下部電極 24、逆側の電極を上部電極 26 として、全ての圧電フィルム 10 において、上部電極 26 と下部電極 24 との極性を同極性にする。

従って、隣接する圧電フィルム 10 の圧電体層 20 の分極方向が、互いに逆である積層圧電素子 14 においては、隣接する圧電フィルム 10 では、一

方の面で上部電極 26 同士が対面し、他方の面で下部電極同士が対面する。そのため、積層圧電素子 14 では、隣接する圧電フィルム 10 の電極同士が接触しても、ショート（短絡）する恐れがない。

[0125] 上述したように、積層圧電素子 14 を良好なエネルギー効率で伸縮するためには、貼着層 19 が圧電体層 20 の伸縮を妨害しないように、貼着層 19 を薄くするのが好ましい。

これに対して、隣接する圧電フィルム 10 の電極同士が接触しても、ショートする恐れが無い図 6 に示す積層圧電素子 14 では、貼着層 19 が無くてもよく、好ましい態様として貼着層 19 を有する場合でも、必要な貼着力が得られれば、貼着層 19 を極めて薄くできる。

そのため、高いエネルギー効率で積層圧電素子 14 を伸縮させることができる。

[0126] なお、上述したように、圧電フィルム 10 においては、厚さ方向の圧電体層 20 の伸縮の絶対量は非常に小さく、圧電フィルム 10 の伸縮は、実質的に、面方向のみとなる。

従って、積層される圧電フィルム 10 の分極方向が逆であっても、下部電極 24 および上部電極 26 に印加する電圧の極性さえ正しければ、全ての圧電フィルム 10 は同じ方向に伸縮する。

[0127] なお、積層圧電素子 14 において、圧電フィルム 10 の分極方向は、d 33 メーター等で検出すれば良い。

または、分極処理の処理条件から、圧電フィルム 10 の分極方向を知見してもよい。

[0128] 図 6 に示す積層圧電素子 14 は、好ましくは、上述したように、長尺（大面積）の圧電フィルムを作製し、長尺な圧電フィルムを切断して、個々の圧電フィルム 10 とする。従って、この場合は、積層圧電素子 14 を構成する複数枚の圧電フィルム 10 は、全て同じものである。

しかしながら、本発明は、これに制限はされない。すなわち、電気音響変換器において、圧電積層体は、例えば、下部保護層 28 および上部保護層 3

0を有する圧電フィルムと有さない圧電フィルムなど、異なる層構成の圧電フィルムを積層した構成、および、圧電体層20の厚さが異なる圧電フィルムを積層した構成等、各種の構成が利用可能である。

[0129] 図6に示す電気音響変換器50において、積層圧電素子14は、複数枚の圧電フィルム10を、隣接する圧電フィルム同士で分極方向を逆にして積層して、好ましい態様として、隣接する圧電フィルム10を貼着層19で貼着したものである。

本発明の積層圧電素子は、これに制限はされず、各種の構成が利用可能である。

[0130] 図7に、その一例を示す。なお、図7に示す積層圧電素子56は、上述した積層圧電素子14と同じ部材を、複数、用いるので、同じ部材には同じ符号を付し、説明は、異なる部位を主に行う。

図7に示す積層圧電素子56は、本発明における積層圧電素子のより好ましい態様であり、長尺な圧電フィルム10Lを、長手方向に、1回以上、好ましくは複数回、折り返すことにより、圧電フィルム10Lを複数層、積層したものである。また、上述した図6等を示す積層圧電素子14と同様、図7に示される積層圧電素子56も、好ましい態様として、折り返しによって積層された圧電フィルム10Lを、貼着層19によって貼着している。

厚さ方向に分極された長尺な1枚の圧電フィルム10Lを、折り返して積層することで、積層方向に隣接（対面）する圧電フィルム10Lの分極方向は、図7中に矢印で示すように、逆方向になる。

[0131] この構成によれば、一枚の長尺な圧電フィルム10Lのみで積層圧電素子56を構成でき、また、駆動電圧を印加するための電源PSが1個で済み、さらに、圧電フィルム10Lからの電極の引き出しも、1か所でよい。

そのため、図7に示す積層圧電素子56によれば、部品点数を低減し、かつ、構成を簡略化して、圧電素子（モジュール）としての信頼性を向上し、さらに、コストダウンを図ることができる。

[0132] 図7に示す積層圧電素子56のように、長尺な圧電フィルム10Lを折り

返した積層圧電素子56では、圧電フィルム10Lの折り返し部に、圧電フィルム10Lに当接して芯棒58を挿入するのが好ましい。

上述したように、圧電フィルム10Lの下部電極24および上部電極26は、金属の蒸着膜等で形成される。金属の蒸着膜は、鋭角で折り曲げられると、ヒビ（クラック）等が入りやすく、電極が断線してしまう可能性がある。すなわち、図7に示す積層圧電素子56では、屈曲部の内側において、電極にヒビ等が入り易い。

これに対して、長尺な圧電フィルム10Lを折り返した積層圧電素子56において、圧電フィルム10Lの折り返し部に芯棒58を挿入することにより、下部電極24および上部電極26が折り曲げられることを防止して、断線が生じることを好適に防止できる。

[0133] 本発明において、積層圧電素子は、導電性を有する貼着層19を用いてもよい。特に、図7に示すような、長尺な1枚の圧電フィルム10Lを、折り返して積層した積層圧電素子56では、導電性を有する貼着層19は、好ましく利用される。

図6および図7に示すような、隣接する圧電フィルム10の分極方向が逆である積層圧電素子においては、積層される圧電フィルム10において、対面する電極には、同じ極性の電力が供給される。従って、対面する電極間で短絡が生じることは無い。

一方で、上述したように、圧電フィルム10Lを、折り返して積層した積層圧電素子56は、鋭角的に折り返される屈曲部の内側において、電極の断線が生じやすい。

従って、導電性を有する貼着層19によって、積層した圧電フィルム10Lを貼着することにより、屈曲部の内側において電極の断線が生じても、貼着層19によって導通を確保できるので、断線を防止して、積層圧電素子56の信頼性を大幅に向上できる。

[0134] ここで、積層圧電素子56を構成する圧電フィルム10Lは、好ましくは、図1に示すように、下部電極24および上部電極26に対面して積層体を

挟持するように、下部保護層 28 および上部保護層 30 を有する。

この場合には、導電性を有する貼着層 19 を用いても、導電性を確保できない。そのため、圧電フィルム 10L が保護層を有する場合には、積層される圧電フィルム 10L の下部電極 24 同士および上部電極 26 同士が対面する領域において、下部保護層 28 および上部保護層 30 に貫通孔を設けて、下部電極 24 および上部電極 26 と、導電性を有する貼着層 19 とを接触させればよい。好ましくは、下部保護層 28 および上部保護層 30 に形成した貫通孔を銀ペーストまたは導電性の貼着剤で塞ぎ、その上で、導電性を有する貼着層 19 で隣接する圧電フィルム 10L を貼着する。

[0135] 下部保護層 28 および上部保護層 30 の貫通孔は、レーザ加工、ならびに、溶剤エッチングおよび機械研磨などによる保護層の除去等によって形成すればよい。

下部保護層 28 および上部保護層 30 の貫通孔は、好ましくは圧電フィルム 10L の屈曲部以外で、積層される圧電フィルム 10L の下部電極 24 同士および上部電極 26 同士が対面する領域に 1 か所でもよく、複数個所でもよい。または、下部保護層 28 および上部保護層 30 の貫通孔は、下部保護層 28 および上部保護層 30 の全面に、規則的または、不規則に形成してもよい。

導電性を有する貼着層 19 には、制限はなく、公知のものが、各種、利用可能である。

[0136] 以上の積層圧電素子は、積層された圧電フィルム 10 の分極方向が、隣接する圧電フィルム 10 で逆方向であるが、本発明は、これに制限はされない。

すなわち、本発明において、圧電フィルム 10 を積層した積層圧電素子は、図 8 に示す積層圧電素子 60 のように、圧電体層 20 の分極方向が、全て同方向であってもよい。

ただし、図 8 に示すように、積層する圧電フィルム 10 の分極方向が、全て同方向である積層圧電素子 60 では、隣接する圧電フィルム 10 同士では

、下部電極 24 と上部電極 26 とが対面する。そのため、貼着層 19 を十分に厚くしないと、貼着層 19 の面方向の外側の端部において、隣接する圧電フィルム 10 の下部電極 24 と上部電極 26 とが接触して、ショートしてしまう恐れがある。

そのため、図 8 に示すように、積層する圧電フィルム 10 の分極方向が、全て同方向である積層圧電素子 60 では、貼着層 19 を薄くすることができず、図 6 および図 7 に示す積層圧電素子に対して、エネルギー効率の点で、不利である。

[0137] 以上、本発明の高分子複合圧電体および圧電フィルムについて詳細に説明したが、本発明は上述の例に限定はされず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、各種の改良や変更を行ってもよいのは、もちろんである。

実施例

[0138] 以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明についてより詳細に説明する。

[0139] [実施例 1]

<塗料の調製>

まず、下記の組成比で、シアノエチル化 PVA (CR-V 信越化学工業社製) をシクロヘキサノン (SP 値 : 9.9 (cal/cm³)^{1/2}) に溶解した。その後、この溶液に、PZT 粒子を下記の組成比で添加して、プロペラミキサー (回転数 2000 rpm) で分散させて、圧電体層を形成するための塗料を調製した。

この塗布液をインラインミキサー (株式会社 OHR 流体工学研究所製 MX-F8) に流量 5 kg/min で通液する処理を 2 パス繰り返し、塗布液中の気泡を微細化した。

[0140] (塗料)

- ・ PZT 粒子 300 質量部
- ・ シアノエチル化 PVA 30 質量部
- ・ シクロヘキサノン 70 質量部

なお、PZT粒子は、市販のPZT原料粉を1000～1200℃で焼結した後、これを平均粒径5 μmになるように解砕および分級処理したものを用いた。

[0141] <塗料の塗布>

一方、厚さ4 μmのPETフィルムに、厚さ0.1 μmの銅薄膜を真空蒸着してなるシート状物を用意した。すなわち、本例においては、薄膜電極は、厚さ0.1 μmの銅蒸着薄膜であり、保護層は厚さ4 μmのPETフィルムとなる。

このシート状物の薄膜電極（銅蒸着薄膜）の上に、スライドコーターを用いて、先に調製した圧電体層を形成するための塗料を塗布した。なお、塗料は、乾燥後の塗膜の膜厚が40 μmになるように、塗布した。

[0142] <塗料の乾燥>

次いで、シート状物の上に塗料を塗布した物を、100℃のホットプレート上で60分間、加熱乾燥することでシクロヘキサノンの一部を蒸発させた。これにより、PET製の保護層の上に銅製の薄膜電極を有し、その上に、厚さが40 μmの圧電体層（高分子複合圧電体）を形成してなる積層体を作製した。

[0143] <分極処理>

次に、この積層体の圧電体層を、上述の方法で分極処理した。

[0144] <シート状物の積層>

分極処理を行った積層体の上に、薄膜電極（銅薄膜側）を圧電体層に向けてシート状物を積層した。次いで、積層体とシート状物との積層体を、ラミネータ装置を用いて圧電体層と薄膜電極とを接着した。

以上の工程によって、圧電フィルムを作製した。

[0145] <空隙の面積率の測定>

作製した圧電フィルムからサンプルを切り出し、以下の方法で高分子複合圧電体中の空隙の面積率を測定した。

高分子複合圧電体の断面観察のため、厚さ方向に切削した。切削はライカ

バイオシステム社製RM2265にDrukker社製histoナイフ刃幅8mmを取り付け、スピードをコントローラー目盛り1、噛み合い量を0.25 μm ~1 μm として切削して断面を出した。その断面をSEM（株式会社日立ハイテクノロジーズ社製SU8220）により観察した。サンプルはPt蒸着で導電処理し、ワークディスタンスは8mmとする。観察条件はSE像（Upper）、加速電圧：0.5kVとし、フォーカス調整と非点収差調整によりシャープな画像を出し、高分子複合圧電体部が画面全体になる状態で自動明るさ調整（オート設定 ブライトネス：0、コントラスト：0）を実行した。撮影の倍率は両端の電極が一画面に収まり、かつ電極間の幅が、画面の半分以上となる倍率とした。画像の2値化は画像解析ソフトImageJを使用し、Threshold下限は保護層が着色しない最大の値とし、Threshold上限は設定値最大255とした。電極間にて着色した箇所の面積を空隙の面積と定義して分子とし、縦方向幅を電極間、横方向幅をSEM画像の両端とした高分子複合圧電体の面積を分母とし、高分子複合圧電体部の面積に占める空隙の面積比率を計算した。これを任意の10断面において行い、面積比率の平均値を高分子複合圧電体の断面における空隙の面積率として算出した。その結果、高分子複合圧電体の断面における空隙の面積率は、1.2%であった。

[0146] <溶媒の含有量の測定>

作製した圧電フィルムからサンプルを切り出し、以下の方法で高分子複合圧電体中の、SP値が12.5 (cal/cm^3)^{1/2}未満、かつ、常温で液体の物質（溶媒）の含有量を測定した。

高分子複合圧電体からサンプルを8×8mm角に一部切り出し、ガスクロマトグラフ装置（島津製作所製GC-12A）を用い、シクロヘキサノンの含有量を測定した。カラムは島津製作所製221-14368-11、充填剤は信和加工製Chromosorb101を使用した。試料気化室および検出器温度は200℃、カラム温度は160℃一定とし、0.4MPaのヘリウムをキャリアガスとして使用し測定した。得られたシクロヘキサノン

の質量を、サンプル中の高分子複合圧電体正味の質量で除することで、その質量比を計算した。その結果、高分子複合圧電体中の、SP値が12.5 (cal/cm^3)^{1/2}未満、かつ、常温で液体の物質（溶媒）の含有量は、520 ppmであった。

[0147] [実施例2～6]

圧電体層となる塗料のミキシング方法及び乾燥条件を下記表1に示す条件にそれぞれ変更した以外は、実施例1と同様にして圧電フィルムを作製した。

[0148] [実施例7]

圧電体層となる塗料に含まれる溶媒をシクロヘキサノンに代えてジメチルホルムアミド（DMF）（SP値：12.1 (cal/cm^3)^{1/2}）とした以外は実施例1と同様にして圧電フィルムを作製した。

[0149] [実施例8]

圧電体層となる塗料に含まれる溶媒をシクロヘキサノンに代えてメチルエチルケトン（MEK）（SP値：9.3 (cal/cm^3)^{1/2}）とし、塗料の乾燥条件を下記表1に示す条件に変更した以外は実施例1と同様にして圧電フィルムを作製した。

[0150] [比較例1]

圧電体層となる塗料のミキシングを実施せず、乾燥条件を下記表1に示す条件に変更した以外は、実施例1と同様にして圧電フィルムを作製した。

[0151] [比較例2]

圧電体層となる塗料の乾燥条件を下記表1に示す条件に変更した以外は、実施例1と同様にして圧電フィルムを作製した。

[0152] [比較例3]

圧電体層となる塗料のミキシング方法及び乾燥条件を下記表1に示す条件に変更した以外は、実施例1と同様にして圧電フィルムを作製した。

[0153] [評価]

作製した圧電フィルムの温度サイクル試験前後の変換効率の変化を評価し

た。

[0154] まず、作製した直後の圧電フィルムを圧電スピーカーに組み込んでスピーカ性能を評価した。

具体的には、作製した圧電フィルムから、 $\phi 150$ mmの円形試験片を切り出した。この試験片を、内径138 mm、深さ9 mmのプラスチック製の丸形のケースの開口面を覆うように固定して、ケース内部の圧力を、1.02気圧に維持した。これにより、変換フィルムをコンタクトレンズのように凸型に撓ませて圧電スピーカーとした。

このようにして作製した圧電スピーカーの音圧レベル-周波数特性を、定電流型パワーアンプを用いたサイン波スイープ測定によって測定した。なお、計測用マイクロフォンは、圧電スピーカーの中心の真上10 cmの位置に配置した。

[0155] 次に、圧電フィルムを圧電スピーカーから取り外して、JISC60068-2-14に則って温度サイクル試験を行った。温度85℃でさらし時間10分間加熱後、温度-33℃でさらし時間10分間冷却した。この加熱および冷却を5回繰り返した。

[0156] 温度サイクル試験の後、再度、圧電フィルムを圧電スピーカーに組み込んで、上記の方法で、圧電スピーカーの音圧レベル-周波数特性を測定した。

作製直後（温度サイクル試験前）の圧電スピーカーの変換効率に対する、温度サイクル試験後の圧電スピーカーの変換効率の比率を求めて以下の基準で評価した。

A：95%以上である。

B：90%以上95%未満である。

C：90%未満である。

結果を表1に示す。

[0157]

[表1]

表 1

	作製条件				高分子複合圧電体			評価
	ラインミキシング		乾燥		溶媒		空隙	
	流量 [kg/min]	パス数 [回]	温度 [°C]	時間 [分]	種類	含有量 [ppm]	面積率 [%]	変換効率 の比率
実施例1	5	2	100	60	シクロヘキサノ	520	1.2	A
実施例2	5	4	100	30	シクロヘキサノ	620	0.1	A
実施例3	4	1	100	30	シクロヘキサノ	650	6.9	B
実施例4	3	1	100	30	シクロヘキサノ	660	19.3	B
実施例5	5	2	80	30	シクロヘキサノ	2170	3.2	A
実施例6	5	2	60	10	シクロヘキサノ	9780	4.7	A
実施例7	5	2	100	60	DMF	510	2.8	A
実施例8	5	2	25	60	MEK	510	0.9	A
比較例1	-	-	100	30	シクロヘキサノ	670	25.6	C
比較例2	5	2	45	10	シクロヘキサノ	12450	5.6	C
比較例3	5	8	100	30	シクロヘキサノ	600	0.05	C

[0158] 表 1 から、本発明の実施例 1 ～ 8 は、比較例に比べて温度サイクル試験後の圧電スピーカーの変換効率の低下が小さいことがわかる。

比較例 1 は、高分子複合圧電体の断面における空隙の面積率が 20% 超であるため、乾燥により溶媒が蒸発して、空隙が生じ、圧電体粒子とマトリックスとの界面が剥離して、変換効率が低下したと考えられる。

比較例 2 は、溶媒の含有量が 10000 ppm 超であるため、乾燥により溶媒が蒸発して、空隙が生じ、圧電体粒子とマトリックスとの界面が剥離して、変換効率が低下したと考えられる。

比較例 3 は、空隙の面積率が 0.1% 未満であるため、乾燥した際の溶媒の抜け道がなくなり、膨張、亀裂が発生し、変換効率が低下したと考えられる。

また、実施例 1 ～ 4 の対比から、空隙の面積率は、0.1% 以上 5% 未満が好ましいことがわかる。

以上から本発明の効果は明らかである。

産業上の利用可能性

[0159] スピーカーおよびマイクロフォン等の音響機器、ならびに、感圧センサな

ど、各種の用途に好適に利用可能である。

符号の説明

- [0160] 10, 10L 圧電フィルム
10a, 10c シート状物
10b 積層体
12 振動板
14, 56, 60 積層圧電素子
16, 19 貼着層
20 圧電体層
20a 上面
24 下部電極
26 上部電極
28 下部保護層
30 上部保護層
34 マトリックス
35 空隙
36 圧電体粒子
43 ケース
45 圧電スピーカー
45a 立ち上がり部
46 粘弾性支持体
48 枠体
50 電気音響変換器
58 芯棒
PS 電源
g 間隔

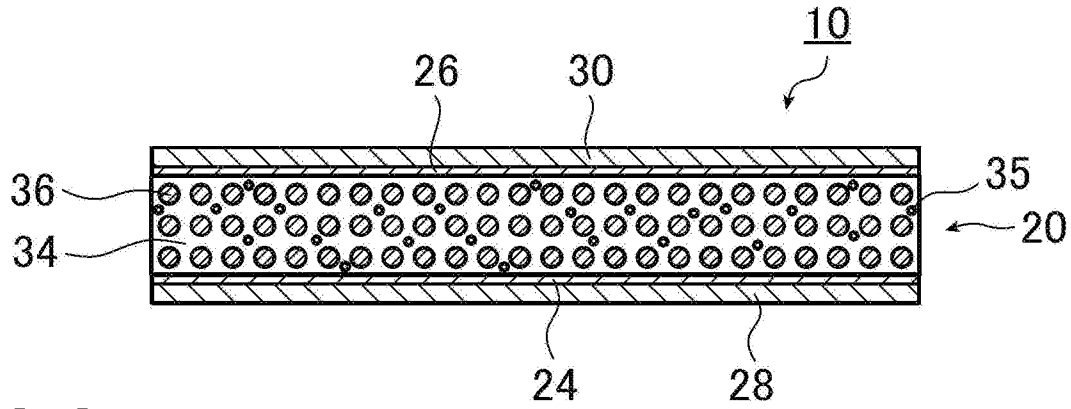
請求の範囲

- [請求項1] 高分子材料を含むマトリックス中に圧電体粒子を含む高分子複合圧電体であって、
- 前記高分子複合圧電体は、SP値が $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 未満、かつ、常温で液体の物質を、質量比で500ppm超、1000ppm以下含有しており、
- 前記高分子複合圧電体内には空隙が形成されており、
- 前記高分子複合圧電体の断面における前記空隙の面積率が0.1%以上、20%以下である高分子複合圧電体。
- [請求項2] 前記空隙の面積率が0.1%以上、5%未満である請求項1に記載の高分子複合圧電体。
- [請求項3] 前記高分子複合圧電体が厚さ方向に分極されたものである請求項1または2に記載の高分子複合圧電体。
- [請求項4] 圧電特性に面内異方性を有さない請求項1～3のいずれか一項に記載の高分子複合圧電体。
- [請求項5] 前記物質の含有量が500ppm超、1000ppm以下である請求項1～4のいずれか一項に記載の高分子複合圧電体。
- [請求項6] 前記高分子材料が常温で粘弾性を有する請求項1～5のいずれか一項に記載の高分子複合圧電体。
- [請求項7] 前記物質が、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、アセトン、シクロヘキサン、アセトニトリル、1プロパノール、2プロパノール、2メトキシアルコール、ジアセトンアルコール、ジメチルアセトアミド、ベンジルアルコール、n-ヘキサン、トルエン、o-キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランからなる群から選択される少なくとも1つである請求項1～6のいずれか一項に記載の高分子複合圧電体。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の高分子複合圧電体と、
- 前記高分子複合圧電体の両面に形成された電極層とを有する圧電フ

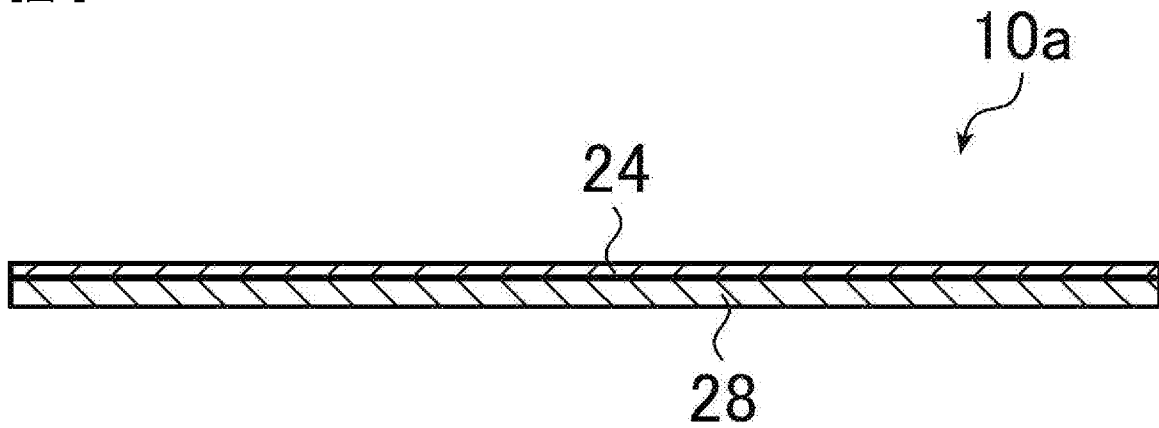
イルム。

[請求項9] 前記電極層の、前記高分子複合圧電体側の面とは反対側の面に積層された保護層を有する請求項8に記載の圧電フィルム。

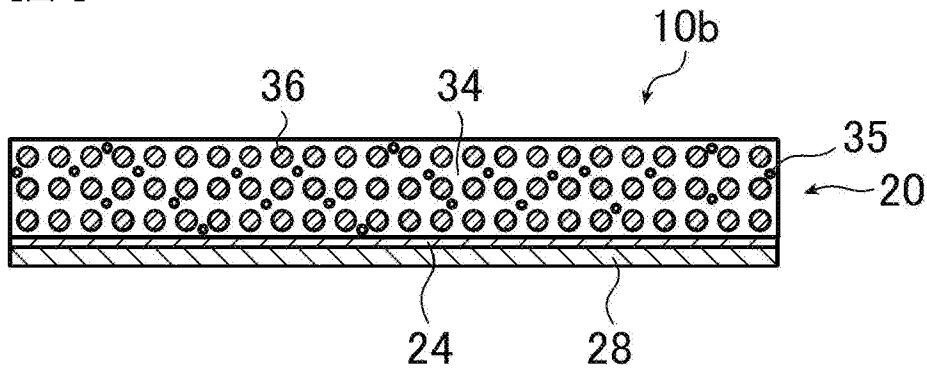
[図1]



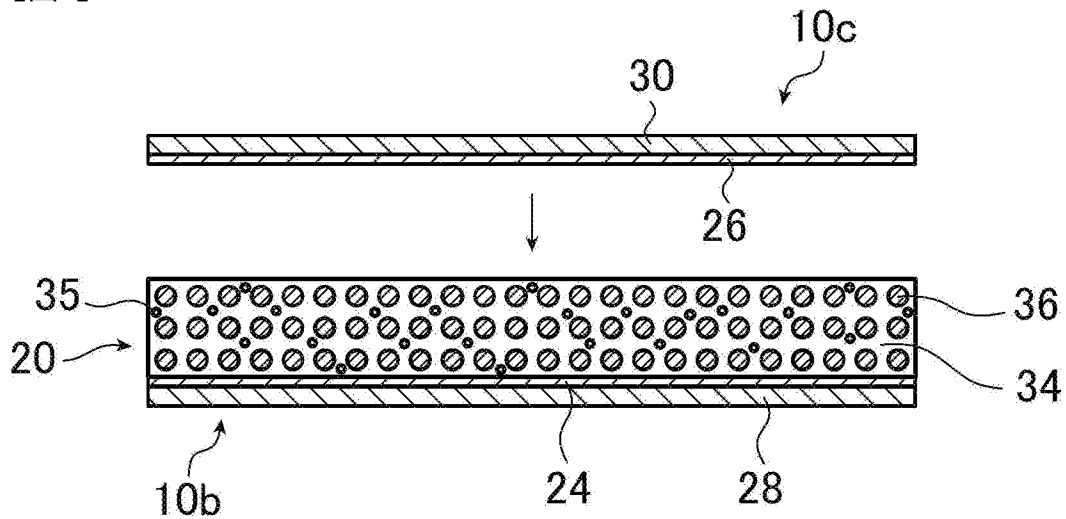
[図2]



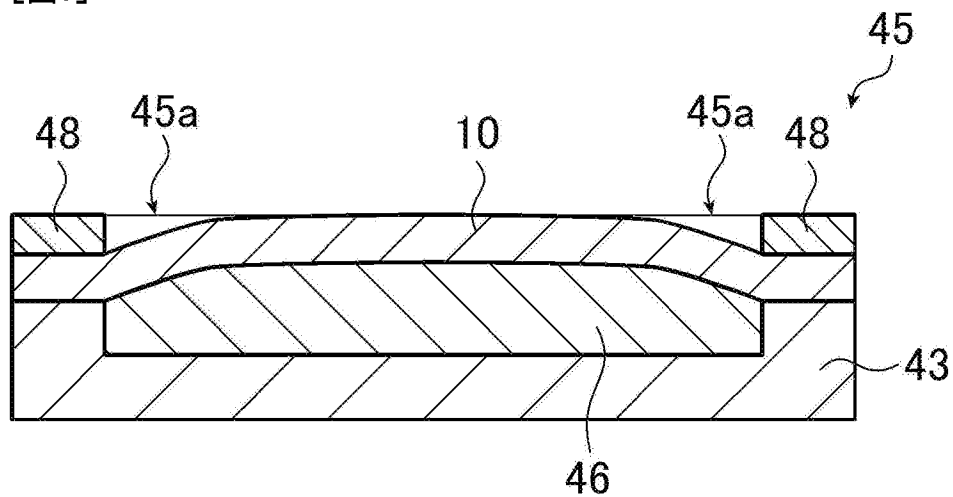
[図3]



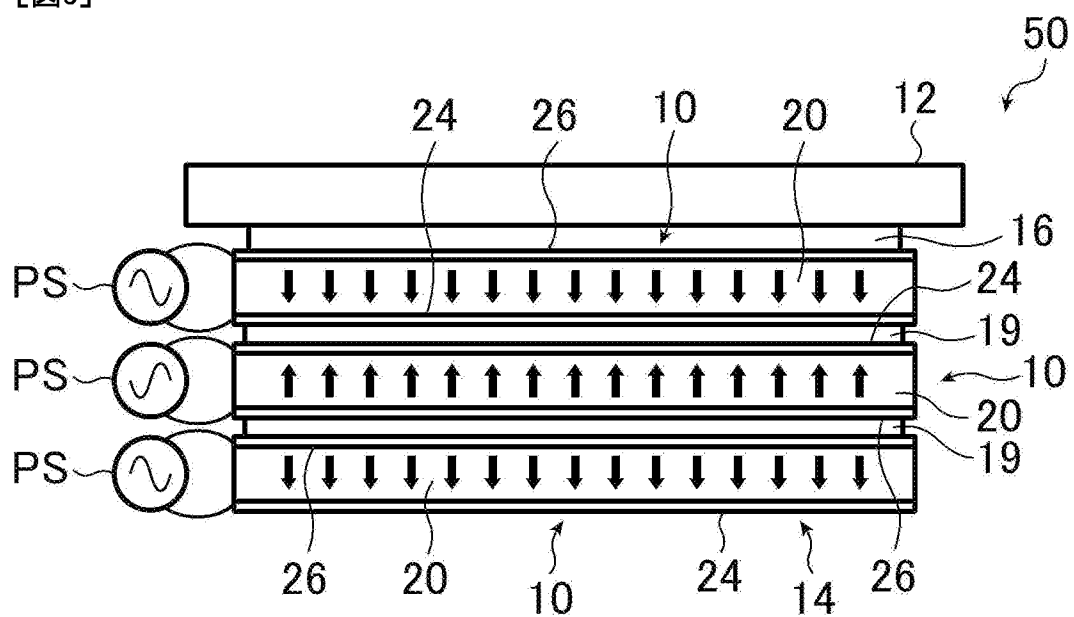
[図4]



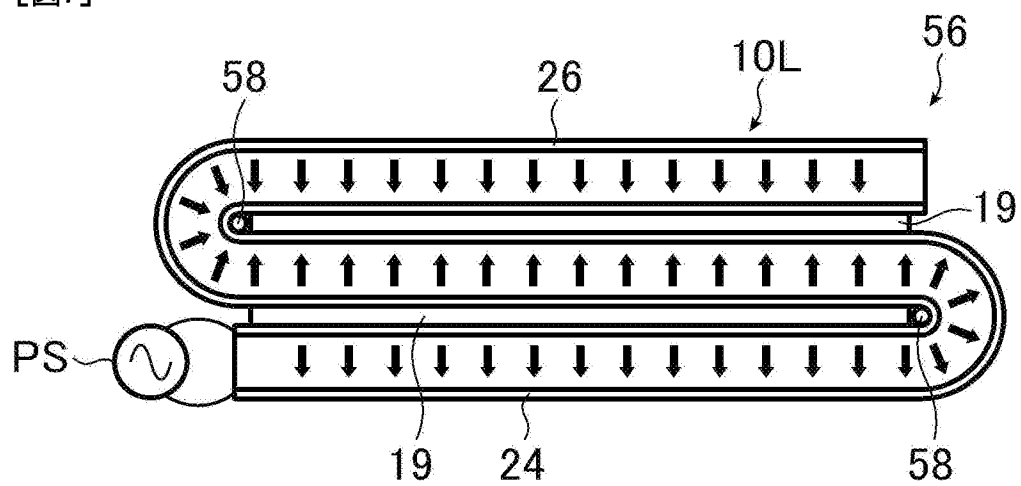
[図5]



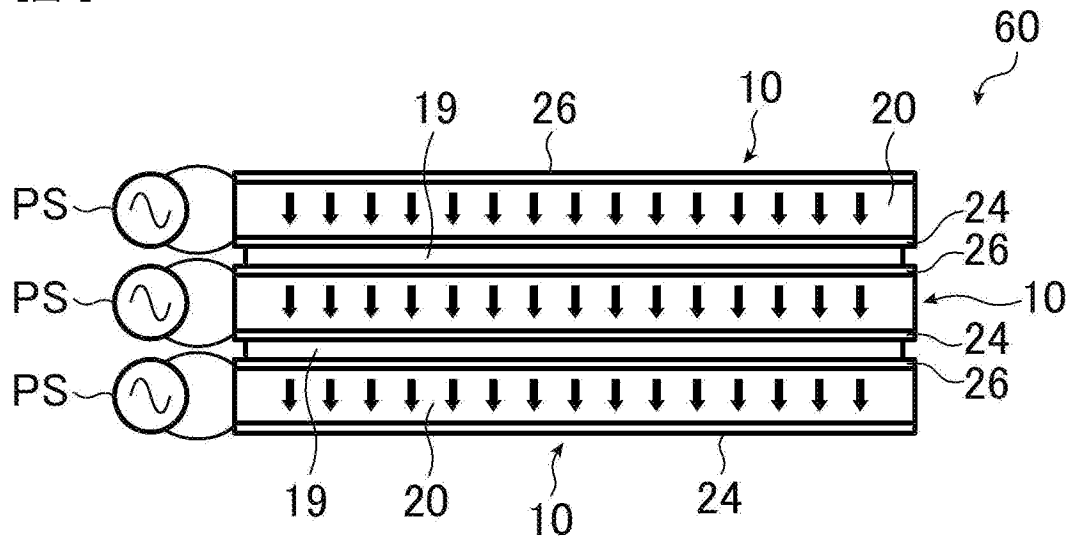
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/022535

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. H04R17/00 (2006.01) i, H04R17/02 (2006.01) i, H01L41/09 (2006.01) i, H01L41/18 (2006.01) i, H01L41/193 (2006.01) i, H01L41/257 (2013.01) i FI: H01L41/18, H01L41/193, H01L41/257, H04R17/00, H04R17/02, H01L41/09 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. H04R17/00, H04R17/02, H01L41/09, H01L41/18, H01L41/193, H01L41/257</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1971-2020</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1996-2020</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1994-2020</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020	Registered utility model specifications of Japan	1996-2020	Published registered utility model applications of Japan	1994-2020				
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996													
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020													
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020													
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020													
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2016-63286 A (FUJIFILM CORPORATION) 25.04.2016 (2016-04-25), paragraphs [0014]-[0044], fig. 1-3</td> <td align="center">1-9</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2007-17420 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 25.01.2007 (2007-01-25), paragraphs [0052]-[0117], fig. 1-17</td> <td align="center">1-9</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2018-56287 A (SUMITOMO RIKO COMPANY LIMITED) 05.04.2018 (2018-04-05), paragraphs [0018]-[0034], fig. 1-7</td> <td align="center">1-9</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 2016-63286 A (FUJIFILM CORPORATION) 25.04.2016 (2016-04-25), paragraphs [0014]-[0044], fig. 1-3	1-9	A	JP 2007-17420 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 25.01.2007 (2007-01-25), paragraphs [0052]-[0117], fig. 1-17	1-9	A	JP 2018-56287 A (SUMITOMO RIKO COMPANY LIMITED) 05.04.2018 (2018-04-05), paragraphs [0018]-[0034], fig. 1-7	1-9
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	JP 2016-63286 A (FUJIFILM CORPORATION) 25.04.2016 (2016-04-25), paragraphs [0014]-[0044], fig. 1-3	1-9												
A	JP 2007-17420 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 25.01.2007 (2007-01-25), paragraphs [0052]-[0117], fig. 1-17	1-9												
A	JP 2018-56287 A (SUMITOMO RIKO COMPANY LIMITED) 05.04.2018 (2018-04-05), paragraphs [0018]-[0034], fig. 1-7	1-9												
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>													
<p>Date of the actual completion of the international search 05.08.2020</p>		<p>Date of mailing of the international search report 18.08.2020</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/022535

JP 2016-63286 A	25.04.2016	(Family: none)
JP 2007-17420 A	25.01.2007	US 2007/0186689 A1 paragraphs [0035]-[0102], fig. 1-17 WO 2006/046341 A1 EP 1806568 A1
JP 2018-56287 A	05.04.2018	(Family: none)

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H04R 17/00(2006.01)i; H04R 17/02(2006.01)i; H01L 41/09(2006.01)i; H01L 41/18(2006.01)i; H01L 41/193(2006.01)i; H01L 41/257(2013.01)i FI: H01L41/18; H01L41/193; H01L41/257; H04R17/00; H04R17/02; H01L41/09</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H04R17/00; H04R17/02; H01L41/09; H01L41/18; H01L41/193; H01L41/257</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-63286 A（富士フイルム株式会社）25.04.2016（2016 - 04 - 25） 段落0014-0044, 図1-3</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007-17420 A（松下電器産業株式会社）25.01.2007（2007 - 01 - 25） 段落0052-0117, 図1-17</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-56287 A（住友理工株式会社）05.04.2018（2018 - 04 - 05） 段落0018-0034, 図1-7</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			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 2016-63286 A（富士フイルム株式会社）25.04.2016（2016 - 04 - 25） 段落0014-0044, 図1-3	1-9	A	JP 2007-17420 A（松下電器産業株式会社）25.01.2007（2007 - 01 - 25） 段落0052-0117, 図1-17	1-9	A	JP 2018-56287 A（住友理工株式会社）05.04.2018（2018 - 04 - 05） 段落0018-0034, 図1-7	1-9
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 2016-63286 A（富士フイルム株式会社）25.04.2016（2016 - 04 - 25） 段落0014-0044, 図1-3	1-9												
A	JP 2007-17420 A（松下電器産業株式会社）25.01.2007（2007 - 01 - 25） 段落0052-0117, 図1-17	1-9												
A	JP 2018-56287 A（住友理工株式会社）05.04.2018（2018 - 04 - 05） 段落0018-0034, 図1-7	1-9												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.08.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>18.08.2020</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>小山 満 5F 9458</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3516</p>													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2020/022535

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-63286 A	25.04.2016	(ファミリーなし)	
JP 2007-17420 A	25.01.2007	US 2007/0186689 A1 段落0035-0102, 図1-17 WO 2006/046341 A1 EP 1806568 A1	
JP 2018-56287 A	05.04.2018	(ファミリーなし)	