



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202245485 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：111110972

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl. : H04R17/00 (2006.01)

H01L41/193 (2006.01)

(30)優先權：2021/03/26 日本

2021-052991

(71)申請人：日商富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：石田順平 ISHIDA, JUMPEI (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：2 項 圖式數：17 共 43 頁

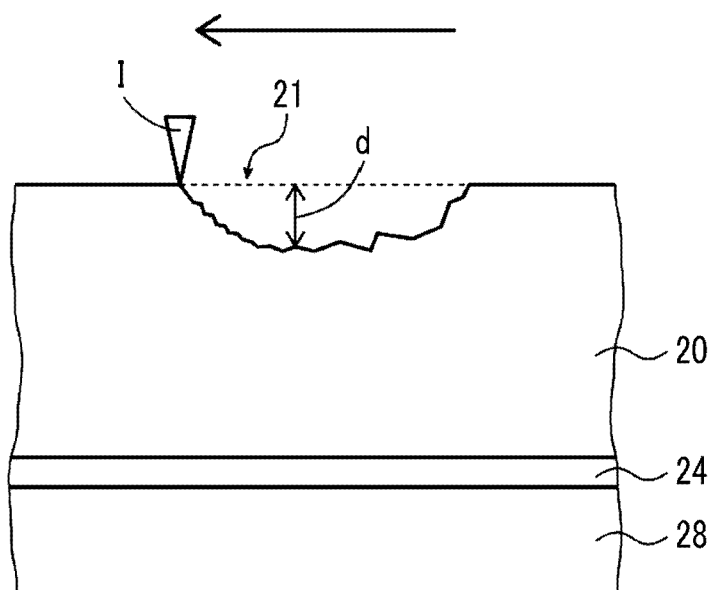
(54)名稱

壓電膜及積層壓電元件

(57)摘要

本發明提供一種即使長時間使用或反覆使用亦能夠抑制聲壓的降低之壓電膜。前述壓電膜具有：壓電體層，由在含有高分子材料之基質中含有壓電體粒子之高分子複合壓電體構成；及電極層，形成於壓電體層的兩面，在壓電體層的表面使用與表面垂直地按壓之前端曲率半徑 $1\mu\text{m}$ 的壓頭以荷重 3mN 進行刮痕試驗時的刮痕深度為 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $3.2\mu\text{m}$ 以下。

指定代表圖：



【圖2】

符號簡單說明：

20:壓電體層

21:刮痕損傷

24:第 1 電極層

28:第 1 保護層

d:刮痕深度

I:壓頭



【發明摘要】

【中文發明名稱】壓電膜及積層壓電元件

【英文發明名稱】PIEZOELECTRIC FILM AND LAMINATED
PIEZOELECTRIC ELEMENT

【中文】

本發明提供一種即使長時間使用或反覆使用亦能夠抑制聲壓的降低之壓電膜。前述壓電膜具有：壓電體層，由在含有高分子材料之基質中含有壓電體粒子之高分子複合壓電體構成；及電極層，形成於壓電體層的兩面，在壓電體層的表面使用與表面垂直地按壓之前端曲率半徑 $1\mu\text{m}$ 的壓頭以荷重 3mN 進行刮痕試驗時的刮痕深度為 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $3.2\mu\text{m}$ 以下。

【指定代表圖】圖2。

【代表圖之符號簡單說明】

20:壓電體層

21:刮痕損傷

24:第1電極層

28:第1保護層

d:刮痕深度

I:壓頭

【發明說明書】

【中文發明名稱】壓電膜及積層壓電元件

【英文發明名稱】PIEZOELECTRIC FILM AND LAMINATED
PIEZOELECTRIC ELEMENT

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種壓電膜及積層壓電元件。

【先前技術】

【0002】 應對液晶顯示器或有機 EL 顯示器等、顯示器的薄型化，對於該等薄型顯示器之揚聲器亦要求輕量化及薄型化。此外，在具有撓性之撓性顯示器中，為了在不損害輕量性及撓性的情況下與撓性顯示器一體化，還要求撓性。作為這樣的輕量及薄型且具有撓性之揚聲器，考慮採用具有與施加電壓相應而伸縮之性質之片狀壓電膜。

【0003】 又，還可以考慮藉由在具有撓性之振動板貼附具有撓性之激發器來使其成為具有撓性之揚聲器。激發器係指藉由與各種物品接觸來安裝振動物品發出聲音之激勵器。

【0004】 作為這樣的具有撓性之片狀壓電膜或者激發器，提出有使用基質中含有壓電體粒子之複合壓電體。

【0005】 例如，在專利文獻 1 中記載有揚聲器系統，其具備：電聲轉換膜，具有在常溫下由具有黏彈性之高分子材料構成之黏彈性基質中分散壓電體粒子而成之高分子複合壓電體、及形成於高分子複合壓電體的兩面

之薄膜電極；及以每一音階 5~7dB 的比例衰減源自訊號源的輸入訊號的訊號強度並將其供給於電聲轉換膜之驅動電路。又，在專利文獻 1 中記載有高分子材料為選自由氰乙基化聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚偏二氯乙烯共丙烯腈、聚苯乙烯-乙烯基聚異戊二烯封端共聚物、聚乙烯基甲基酮及聚丁基甲基丙烯酸酯構成之群組中之 1 以上。

【0006】 [專利文獻 1]日本特開 2014-209730 號公報

【0007】 在此，依據本發明人的探討，可知在長時間使用或反覆使用壓電膜時，存在導致聲壓降低的耐久性的問題，其中，前述壓電膜具有在由高分子材料構成之基質中分散壓電體粒子而成之高分子複合壓電體及形成於高分子複合壓電體的兩面之電極層。

【發明內容】

【0008】 本發明的課題在於解決這樣的以往技術的問題，並提供一種即使長時間使用或反覆使用亦能夠抑制聲壓降低之壓電膜。

【0009】 為了解決這樣的課題，本發明具有以下構成。

[1]一種壓電膜，其具有：壓電體層，由在含有高分子材料之基質中含有壓電體粒子之高分子複合壓電體構成；及電極層，形成於壓電體層的兩面，

在壓電體層的表面使用與表面垂直地按壓之前端曲率半徑 $1\mu\text{m}$ 的壓頭以荷重 3mN 進行刮痕試驗時的刮痕深度為 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $3.2\mu\text{m}$ 以下。

[2]一種積層壓電元件，其積層有複數層[1]所述之壓電膜。

[發明效果]

【0010】 依據這樣的本發明，能夠提供一種即使長時間使用或反覆使用亦能夠抑制聲壓的降低之壓電膜。

【圖式簡單說明】

【0011】 圖 1 係示意地表示本發明的壓電膜的例之圖。

圖 2 係用於說明刮痕深度的示意性剖面圖。

圖 3 係用於說明將壓電膜用作揚聲器時的課題的示意圖。

圖 4 係用於說明刮痕試驗前的壓電體層表面的掃描方法的圖。

圖 5 係用於說明刮痕試驗前的壓電體層的表面形狀的校正處理的圖。

圖 6 係表示進行刮痕試驗時的荷重與水平位置的設定條件之圖表。

圖 7 係用於說明刮痕試驗的圖。

圖 8 係用於說明求出刮痕試驗前後的表面形狀的差量的圖。

圖 9 係用於說明基底高度的計算區域的定義的圖。

圖 10 係用於說明獲取截面區域之區域的定義的圖。

圖 11 係用於說明截面曲線的獲取方法的圖。

圖 12 係表示水平位置與高度變化量的關係之截面曲線的圖表的例。

圖 13 係用於說明壓電膜的製作方法的一例之示意圖。

圖 14 係用於說明壓電膜的製作方法的一例之示意圖。

圖 15 係用於說明壓電膜的製作方法的一例之示意圖。

圖 16 係示意地表示具有本發明的壓電膜之積層壓電元件的一例之圖。

圖 17 係示意地表示具有本發明的壓電膜之積層壓電元件的另一例之圖。

【實施方式】

【0012】 以下，依據圖式所示之較佳實施態樣，對本發明的壓電膜進行詳細說明。

【0013】 以下所記載之構成要件的說明係依據本發明的代表性的實施態樣而完成者，但是本發明並不限定於該種實施態樣。

再者，在本說明書中，用“～”來表示之數值範圍係指將記載於“～”前後之數值作為下限值及上限值而包括之範圍。

【0014】 [壓電膜]

本發明的壓電膜具有：壓電體層，由在含有高分子材料之基質中含有壓電體粒子之高分子複合壓電體構成；及電極層，形成於壓電體層的兩面，在壓電體層的表面使用與表面垂直地按壓之、前端曲率半徑 $1\mu\text{m}$ 的壓頭，以荷重 3mN 進行刮痕試驗時的刮痕深度為 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $3.2\mu\text{m}$ 以下。

【0015】 圖 1 示意地表示本發明的壓電膜的一例。

如圖 1 所示，壓電膜 10 具有：壓電體層 20，具有壓電性之片狀物；第 1 電極層 24，積層於壓電體層 20 中的其中一個表面；第 1 保護層 28，積層於第 1 電極層 24 上；第 2 電極層 26，積層於壓電體層 20 的另一個表面；及第 2 保護層 30，積層於第 2 電極層 26 上。

壓電體層 20 係由在含有高分子材料之基質 34 中含有壓電體粒子 36 之高分子複合壓電體構成者。又，第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 為本發明中的電極層。

雖在後面進行敘述，作為較佳之態樣，壓電膜 10（壓電體層 20）在厚

度方向上極化。

【0016】 作為一例，這樣的壓電膜 10 可以被利用於如下：在揚聲器、麥克風及吉他等樂器中所使用之拾音器等各種音響器件（音響設備）中，基於與電訊號對應之振動之聲音的產生（再生）或用於將基於聲音之振動轉換成電訊號。

又，除此以外，壓電膜亦能夠利用於感壓感測器及發電元件等。

或者，壓電膜亦能夠用作藉由與各種物品基礎並安裝來使物品振動並發出聲音之激勵器（激發器）。

【0017】 壓電膜 10 中，第 2 電極層 26 與第 1 電極層 24 形成電極對。亦即，壓電膜 10 具有如下結構：藉由電極對亦即第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 夾持壓電體層 20 的兩面，藉由第 1 保護層 28 及第 2 保護層 30 夾持該積層體而成。

【0018】 如此，壓電膜 10 中，用第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 夾持之區域依據所施加之電壓而伸縮。

【0019】 再者，第 1 電極層 24 及第 1 保護層 28 以及第 2 電極層 26 及第 2 保護層 30 係依據壓電體層 20 的分極方向標註名稱者。因此，第 1 電極層 24 與第 2 電極層 26 以及第 1 保護層 28 與第 2 保護層 30 具有基本相同的構成。

【0020】 又，壓電膜 10 除了該等層以外，例如可以具有包覆側面等的壓電體層 20 露出之區域來防止短路等之絕緣層等。

【0021】 若對具有該等壓電膜 10 的第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 施加電壓，則壓電體粒子 36 依據所施加之電壓在分極方向上伸縮。其結果，

壓電膜 10（壓電體層 20）在厚度方向上伸縮。同時，因帕松比的關係，壓電膜 10 亦在面內方向上伸縮。該伸縮為 0.01~0.1% 左右。再者，在面內方向上，沿所有方向各向同性地伸縮。

【0022】 壓電體層 20 的厚度較佳為 10~300 μm 左右。因此，厚度方向的伸縮最大亦就 0.3 μm 左右而非常小。

相對於此，壓電膜 10 亦即壓電體層 20 在面方向上具有比厚度稍大的尺寸。因此，例如，若壓電膜 10 的長度為 20cm，則壓電膜 10 藉由電壓的施加最大亦就伸縮 0.2mm 左右。

又，若對壓電膜 10 施加壓力，則藉由壓電體粒子 36 的作用產生電力。

藉由利用該點，壓電膜 10 如上所述能夠用於揚聲器、麥克風及壓力感測器等各種用途。

【0023】 在此，在本發明中，如圖 2 所示，壓電膜 10 在壓電體層 20 的表面使用與表面垂直地按壓之前端曲率半徑 1 μm 的壓頭 I，以荷重 3mN 進行刮痕試驗時的刮痕深度 d 為 0.3 μm 以上且 3.2 μm 以下。

【0024】 如前述，可知在長時間使用或反覆使用壓電膜時，存在導致聲壓降低的耐久性的問題，其中，前述壓電膜具有在由高分子材料構成之基質中分散壓電體粒子而成之高分子複合壓電體及形成於高分子複合壓電體的兩面之電極層。

【0025】 關於這一點，本發明人進行深入探討之結果，發現因長時間的使用或者反覆的使用而產生壓電體層的破壞並且降低聲壓。對壓電體層的破壞進行進一步探討之結果，發現除了壓電體層的基質本身的硬度以外，因存在於壓電體層中之空隙的影響而產生壓電體層的容易破壞性。具體而

言，由於存在於壓電體層中之空隙成為壓電體層的破壞的起點，因此空隙的數量較多，又，大小愈大，壓電體層愈變得容易破壞。

【0026】 相對於此，本發明人發現了，藉由評價在壓電體層的表面進行刮痕試驗時所形成之刮痕損傷的深度，能夠評價壓電體層的基質本身的硬度及存在於壓電體層中之空隙的狀態。具體而言，壓電體層的基質本身的硬度愈軟，刮痕損傷的深度愈容易變深。又，存在於壓電體層中之空隙多且愈大，刮痕損傷的深度愈容易變深。如此，基於刮痕試驗之刮痕損傷的深度取決於壓電體層的基質本身的硬度及存在於壓電體層中之空隙的狀態。因此，基於刮痕試驗之刮痕損傷的深度及壓電膜的相對於長時間的使用或者反覆的使用之耐久性相關。

【0027】 依據本發明人的探討，藉由將使用前端曲率半徑 $1\mu\text{m}$ 的壓頭以荷重 3mN 進行刮痕試驗時的刮痕深度設為 $3.2\mu\text{m}$ 以下，壓電體層的基質本身較硬，又，存在於壓電體層中之空隙較少且變小，因此即使長時間使用或反覆使用壓電膜亦能夠抑制壓電體層的損傷，並且能夠防止聲壓降低。亦即，能夠提高耐久性。

【0028】 另一方面，在刮痕深度過小之情況下，壓電體層的基質本身太硬，又，存在於壓電體層中之空隙較少且變得太小，因此變脆。例如，如圖 3 所示，將壓電膜 10 的端部振動自如地固定於框體 40 而用作揚聲器之情況下，如圖所示，在壓電膜 10 的固定部大幅彎曲，但是若壓電體層太硬而變脆，則因該彎曲導致壓電膜被破壞，其結果存在聲壓降低之虞。因此，藉由將刮痕深度設為 $0.3\mu\text{m}$ 以上，能夠抑制壓電體層變脆，並且能夠防止壓電膜被破壞而聲壓降低。

【0029】 從上述耐久性的觀點考慮，刮痕深度為 $2.8\mu\text{m}$ 以下為較佳， $2.1\mu\text{m}$ 以下為更佳。又，從防止因脆性而引起之破壞之觀點考慮，刮痕深度為 $0.4\mu\text{m}$ 以上為較佳， $0.5\mu\text{m}$ 以上為更佳。

【0030】 以下，對刮痕深度的測量方法進行說明。

首先，藉由前處理，從壓電膜去除保護層及電極層。具體而言，對製作之壓電膜的保護層表面照射二氧化碳雷射，形成直徑 5mm 的貫通孔，露出壓電層。壓電層是否露出能夠藉由表面的掃描型電子顯微鏡（SEM）觀察試樣的一部分來確認壓電體粒子是否可見。又，藉由用切片機得到厚度方向的截面之後的截面的 SEM 觀察來確認雷射照射部的壓電層厚度相對於雷射未照射部殘留 90% 以上。

【0031】 接著，將試樣的露出壓電體層之面作為表，將背面的面接著於滑動玻璃上。接著劑使用二液硬化型環氧接著劑（例如，CEMEDINE SUPER）。接著之後，在恆溫槽內在 60°C 下放置 12 小時硬化接著劑。在硬化接著劑之後，在滑動玻璃的背面側固定磁盤試樣台。固定時使用修正液等。試樣的表面以水平的方式磁性固定於裝置載台，靜置 30 分鐘以上。

【0032】 接著，首先，測量刮痕試驗前的試樣的表面形狀。作為測量裝置，使用 Triboindenter TI-950/Bruker Corporation。形狀測量及後述之刮痕操作時使用相同的鑽石製球狀壓頭（前端曲率半徑 $1\mu\text{m}$ ）。在試樣的壓電體層的表面所露出之任意位置（從試樣端部的距離為 2mm 以內的區域除外）與表面垂直地以荷重 $1\mu\text{m}$ 接觸壓頭，掃描 $15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$ 的範圍內的壓頭，測量表面形狀。測量線數量為 256，每個線的資料點數為 256，每個線的掃描頻率設為 0.3Hz 。以下，將各測量線的朝向設為左右方向，將與其正交之

朝向設為上下方向。

【0033】 又，如圖 4 所示，獲取表面形狀的測量沿右方向掃描時的高度圖像（以下，右掃描圖像）與沿左方向掃描時的高度圖像（以下，左掃描圖像）這兩者之圖 4 係從與表面垂直的方向觀察壓電體層 20 之圖，左右的圖分別表示沿右方向掃描相同區域之情況及沿左方向掃描之情況。在高度圖像的各點，比較右掃描圖像及左掃描圖像的高度值，算出採用小的高度值之圖像（以下，校正像）（圖 5）。再者，圖像解析時使用 ImageJ（NIH）。藉由以上，獲取刮痕試驗前的表面形狀的校正圖像。

【0034】 接著，進行刮痕試驗。從測量刮痕試驗前的表面形狀之區域的中央的點向上 $3\mu\text{m}$ 的位置定義為刮痕始點，從相同中央的點向下 $3\mu\text{m}$ 的位置定義為刮痕終點。從刮痕始點向上 $2\mu\text{m}$ 的位置接觸鉛直荷重 $1\mu\text{N}$ 壓頭，施加如圖 6 所示的負荷，進行刮痕試驗。亦即，對刮痕始點為止的距離 $2\mu\text{m}$ 以鉛直荷重 $1\mu\text{N}$ 、掃描速度 $0.8\mu\text{m}/\text{sec}$ 沿下方向以直線狀進行掃描之後，在刮痕始點停止水平方向的動作之狀態下對鉛直荷重以 $600\mu\text{N}/\text{sec}$ 的比例增加至 3mN （圖 6 中，相當於負荷）。荷重成為 3mN 之後，在從刮痕始點至刮痕終點的距離 $6\mu\text{m}$ 之間以鉛直荷重 3mN 、掃描速度 $0.4\mu\text{m}/\text{sec}$ 沿下方向以直線狀進行掃描（圖 6 中，相當於一定荷重刮痕）。到達至刮痕終點之後，在停止水平方向的動作之狀態下將鉛直荷重以 $600\mu\text{N}/\text{sec}$ 的比例減少至 $1\mu\text{N}$ （圖 6 中，相當於除荷）之後，從刮痕終點向下距離 $2\mu\text{m}$ 以鉛直荷重 $1\mu\text{N}$ 、掃描速度 $0.8\mu\text{m}/\text{sec}$ 沿下方向以直線狀進行掃描。藉由以上的刮痕操作，如圖 7 所示那樣，在壓電體層 20 的表面形成刮痕損傷 21。

【0035】 刮痕操作之後，對與刮痕試驗前的表面形狀的測量相同的區

域，在相同的條件下，測量刮痕試驗後的表面形狀。在該情況下，亦與之前相同地獲取沿右方向掃描時的高度圖像（右掃描圖像）及沿左方向掃描時的高度圖像（左掃描圖像）這兩者，在高度圖像的各點，比較右掃描圖像與左掃描圖像的高度值，算出採用較小的高度值之圖像（校正圖像）。

【0036】 比較在刮痕操作的前後獲取之校正圖像，基於試樣的漂移之相對位置的偏移小於 10px 的情況下，算出藉由手動修正相對位置的偏移量之後，從刮痕後的校正圖像減去刮痕前的校正圖像之量（以下，高度變化量）的圖像（以下為差量圖像）（圖 8）。在允許 10px 以上的漂移之情況下，該區域的測量結果被拒絕。

【0037】 將測量表面形狀之區域的上邊（刮痕方向的始點側的邊）至 $2.2\mu\text{m}$ 以內、從下邊至 $3.0\mu\text{m}$ 以內、從左邊至 $4.1\mu\text{m}$ 以內、從右邊至 $4.1\mu\text{m}$ 以內的區域定義為基底高度計算區域（參閱圖 9）。將差量圖像的基底高度計算區域內的高度變化量的平均值作為基底高度來算出，並且算出從差量圖像整體減去基底高度值之圖像（以下為基底高度校正後差量圖像）。

【0038】 將從基底高度校正後差量圖像的上邊至 $4.5\mu\text{m}$ 以上且 $7.5\mu\text{m}$ 以下的區域定義為截面曲線獲取區域（參閱圖 10）。針對基底高度校正後差量圖像的截面曲線獲取區域，在左右方向的各位置上，藉由算出上下方向（寬度 $3\mu\text{m}$ ）上的高度的變化量的平均值，獲取截面曲線（參閱圖 11）。針對截面曲線，將高度變化量的絕對值的最大值作為刮痕損傷的深度 d 來算出（參閱圖 12）。

【0039】 在 20 個視場中進行以上的測量，獲取各自的資料。但是，不同之測量視場之間的距離設為遠離 $150\mu\text{m}$ 以上。又，算出上述之差量圖

像時，允許 10px 以上的漂移，廢棄測量結果之情況除外，獲取 20 個視場量的資料。將獲取之整個視場的刮痕損傷的深度的平均值設為該試樣的刮痕深度。

【0040】 對將壓電體層的刮痕深度設為 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $3.2\mu\text{m}$ 以下之方法進行後述。

【0041】 <壓電體層>

壓電體層為由在含有高分子材料之基質中含有壓電體粒子之高分子複合壓電體構成之層，並且為顯示藉由施加電壓來進行伸縮之壓電效果之層。

【0042】 在壓電膜 10 中，作為較佳的態樣，壓電體層 20 係由在由在常溫下具有黏彈性之高分子材料構成之基質 34 中分散壓電體粒子 36 而成之高分子複合壓電體構成者。再者，在本說明書中，“常溫”是指 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 左右的溫度範圍。

【0043】 本發明的壓電膜 10 可較佳地用於柔性顯示器用揚聲器等、具有柔性之揚聲器等。在此，用於具有柔性之揚聲器之高分子複合壓電體（壓電體層 20）為具備以下要件者為較佳。因此，作為具備以下要件之材料，使用在常溫下具有黏彈性之高分子材料為較佳。

【0044】 (i) 撓性

例如，作為可攜式，如報紙或雜誌那樣文檔以輕輕彎曲之狀態把持時，不斷地從外部受到數 Hz 以下的比較緩慢且較大的彎曲變形。此時，若高分子複合壓電體硬，則產生其相應的大的彎曲應力，在高分子基質與壓電體粒子的界面產生龜裂，結果有可能會導致破壞。因此，要求高分子複合壓

電體具有適當的柔軟性。又，若能夠將應變能作為熱量向外部擴散，則能夠緩解應力。因此，要求高分子複合壓電體的損耗正切適度大。

【0045】 (ii) 音質

揚聲器中，使壓電體粒子以 20Hz~20kHz 的音頻頻帶的頻率振動，藉由其振動能，整個高分子複合壓電體（壓電膜）成為一體而進行振動，藉此播放聲音。因此，為了提高振動能的傳遞效率，要求高分子複合壓電體具有適當的硬度。又，若揚聲器的頻率特性平滑，則最低共振頻率隨著曲率的變化而變化時的音質的變化量亦變小。因此，要求高分子複合壓電體的損耗正切適度大。

【0046】 綜上所述，要求高分子複合壓電體相對於 20Hz~20kHz 的振動展現硬性，而相對於數 Hz 以下的振動展現柔軟性。又，要求高分子複合壓電體的損耗正切相對於 20kHz 以下的所有頻率的振動適度大。

【0047】 通常，高分子固體具有黏彈性鬆弛機構，伴隨溫度上升或頻率下降，大規模的分子運動被觀測為儲存彈性係數（楊氏模量）的下降（鬆弛）或損失彈性係數的極大（吸收）。其中，藉由非晶區的分子鏈的微布朗運動引起之鬆弛稱為主分散，可以看到非常大的鬆弛現象。引起該主分散之溫度為玻璃轉移點（ T_g ），最顯著地顯現黏彈性鬆弛機構。

【0048】 在高分子複合壓電體（壓電體層 20）中，藉由將玻璃轉移點在常溫下之高分子材料，換言之，在常溫下具有黏彈性之高分子材料用於基質中，實現相對於 20Hz~20kHz 的振動展現硬性，相對於數 Hz 以下的慢振動展現柔軟性之高分子複合壓電體。尤其，從較佳地發現該動作等方面考慮，將頻率在 1Hz 的玻璃轉移點在常溫亦即 0~50°C 下之高分子材

料用於高分子複合壓電體的基質中為較佳。

【0049】 作為在常溫下具有黏彈性之高分子材料，能夠利用公知的各種者。較佳為，在常溫亦即 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 下，使用基於動態黏彈性試驗而得之頻率在 1Hz 的損耗正切 $\text{Tan}\delta$ 的極大值有 0.5 以上之高分子材料。藉此，在高分子複合壓電體藉由外力而被緩慢彎曲時，最大彎曲力矩部中之高分子基質與壓電體粒子的界面的應力集中得到鬆弛，能夠期待高撓性。

【0050】 又，在常溫下具有黏彈性之高分子材料如下為較佳，亦即，基於動態黏彈性測量而得頻率在 1Hz 的儲存彈性係數 (E') 在 0°C 下為 100MPa 以上，在 50°C 下為 10MPa 以下。藉此，能夠減小在高分子複合壓電體藉由外力緩慢地彎曲時產生之彎曲力矩，同時能夠相對於 $20\text{Hz}\sim 20\text{kHz}$ 的音響振動展現硬性。

【0051】 又，在常溫下具有黏彈性之高分子材料中，若在 25°C 下相對介電常數為 10 以上，則為更佳。藉此，向高分子複合壓電體施加電壓時，對高分子基質中的壓電體粒子施加更高的電場，因此能夠期待較大的變形量。然而，另一方面，若考慮良好的耐濕性的確保等，則高分子材料在 25°C 下相對介電常數為 10 以下亦較佳。

【0052】 作為滿足該等條件之在常溫下具有黏彈性之高分子材料，例示出氰乙基化聚乙烯醇（氰乙基化 PVA）、聚乙酸乙烯酯、聚偏二氯乙烯丙烯腈、聚苯乙烯-乙烯基聚異戊二烯封端共聚物、聚乙烯基甲基酮及聚甲基丙烯酸丁酯等。又，作為該等高分子材料，亦能夠適當地使用 HYBRAR5127（KURARAY CO.,LTD 製）等市售品。其中，作為高分子材料，使用具有氰乙基之材料為較佳，使用氰乙基化 PVA 為特佳。再者，該等高分子材料

可以僅使用 1 種，亦可以併用（混合）複數種進行使用。

【0053】 使用該等在常溫下具有黏彈性之高分子材料之基質 34 依據需要可以併用複數種高分子材料。亦即，在基質 34 中，以調節介電特性或機械特性等為目的，除了氰乙基化 PVA 等黏彈性材料以外，依據需要亦可以添加其他介電性高分子材料。

【0054】 作為可添加的介電性高分子材料，作為一例，可例示聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟乙烯共聚物、聚偏二氟乙烯-三氟乙烯共聚物及聚偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物等氟類高分子、亞乙烯基二氰-乙酸乙烯酯共聚物、氰乙基纖維素、氰乙基羥基蔗糖、氰乙基羥基纖維素、氰乙基羥基支鏈澱粉、甲基丙烯酸氰乙酯、丙烯酸氰乙酯、氰乙基羥乙基纖維素、氰乙基直鏈澱粉、氰乙基羥丙基纖維素、氰乙基二羥丙基纖維素、氰乙基羥丙基直鏈澱粉、氰乙基聚丙烯醯胺、氰乙基聚丙烯酸酯、氰乙基支鏈澱粉、氰乙基聚羥基亞甲基、氰乙基縮水甘油支鏈澱粉、氰乙基蔗糖及氰乙基山梨糖醇等具有氰基或氰乙基之聚合物以及丁腈橡膠及氯丁二烯橡膠等合成橡膠等。其中，具有氰乙基之高分子材料較佳地被利用。

【0055】 又，壓電體層 20 的基質 34 中，除了氰乙基化 PVA 等在常溫下具有黏彈性之材料以外所添加之介電性聚合物並不限定於 1 種，亦可以添加複數種。

【0056】 又，除了介電性聚合物以外，以調節玻璃轉移點 T_g 為目的，在基質 34 中亦可以添加氯乙烯樹脂、聚乙烯、聚苯乙烯、甲基丙烯酸樹脂、聚丁烯及異丁烯等熱塑性樹脂、以及酚醛樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、

醇酸樹脂及雲母等熱固性樹脂。此外，以提高黏著性為目的，可以添加鬆香酯、鬆香、萜烯、萜烯酚及石油樹脂等增黏劑。

【0057】 在壓電體層 20 的基質 34 中，對添加除了氰乙基化 PVA 等具有黏彈性之高分子材料以外的材料時的添加量並無特別限定，但是以在基質 34 中所佔比例設為 30 質量%以下為較佳。藉此，不損害基質 34 中之黏彈性緩解機構便能夠顯現所添加之高分子材料的特性，因此在高介電率化、耐熱性的提高、與壓電體粒子 36 及電極層的密接性提高等方面能夠獲得較佳之結果。

【0058】 壓電體層 20 為在這樣的基質 34 包含壓電體粒子 36 之高分子複合壓電體。

【0059】 壓電體粒子 36 係由具有鈣鈦礦型或纖鋅礦型結晶結構之陶瓷粒子構成者。作為構成壓電體粒子 36 之陶瓷粒子，例如可例示銦鈦酸鉛（PZT）、銦鈦酸鉛鏤（PLZT）、鈦酸鋇（BaTiO₃）、氧化鋅（ZnO）及鈦酸鋇與鐵酸鋇（BiFe₃）的固溶體（BFBT）等。該等壓電體粒子 36 可以僅使用 1 種，亦可以併用（混合）複數種進行使用。

【0060】 該等壓電體粒子 36 的粒徑並無限制，依據壓電膜 10 的尺寸及壓電膜 10 的用途等適當進行選擇即可。壓電體粒子 36 的粒徑為 1~10 μ m 為較佳。藉由將壓電體粒子 36 的粒徑設在該範圍內，在壓電膜 10 能夠兼具高壓電特性和撓性等方面能夠獲得較佳之結果。

【0061】 再者，在圖 1 中，壓電體層 20 中的壓電體粒子 36 均勻且有規則地分散於基質 34 中，但是本發明並不限定於此。亦即，若壓電體層 20 中的壓電體粒子 36 較佳為均勻地分散，則亦可以不規則地分散於基質 34

中。

【0062】 又，圖 1 中，壓電體粒子 36 的粒徑均勻地圖示，但是本發明並不限於此。亦即，壓電體層 20 中的壓電體粒子 36 的粒徑可以不均勻。

【0063】 在壓電膜 10 中，壓電體層 20 中之基質 34 與壓電體粒子 36 的量比並無限制，依據壓電膜 10 的面方向的大小及厚度、壓電膜 10 的用途以及壓電膜 10 中所要求之特性等可以適當進行設定。壓電體層 20 中的壓電體粒子 36 的體積分率為 30~80% 為較佳，50% 以上為更佳，因此設為 50~80% 為進一步較佳。藉由將基質 34 與壓電體粒子 36 的量比設在上述範圍，在能夠兼具高壓電特性和可撓性等方面能夠獲得較佳的結果。

【0064】 在以上的壓電膜 10 中，作為較佳態樣，壓電體層 20 為將壓電體粒子分散於高分子基質中而成之黏彈性複合壓電體層，該高分子基質包含在常溫下具有黏彈性之高分子材料。然而，本發明並不限於此，作為壓電體層，能夠利用公知的壓電元件中所使用之在含有高分子材料之基質中分散壓電體粒子而成之高分子複合壓電體。

【0065】 壓電體層 20 的厚度並無特別限定，依據壓電膜 10 的用途及壓電膜 10 中所要求之特性等，適當設定即可。壓電體層 20 愈厚，在所謂片狀物的剛度等剛性等方面愈有利，但是為了使壓電膜 10 以相同量伸縮而所需之電壓（電位差）變大。壓電體層 20 的厚度為 10~300 μm 為較佳，20~200 μm 為更佳，30~150 μm 為進一步較佳。藉由將壓電體層 20 的厚度設在上述範圍內，在兼具剛性的確保與適當之柔軟性等方面能夠獲得較佳之結果。

【0066】 <保護層>

壓電膜 10 中，第 1 保護層 28 及第 2 保護層 30 被覆第 2 電極層 26 及第 1 電極層 24，並且起到對壓電體層 20 賦予適當的剛性及機械強度之作用。亦即，在壓電膜 10 中，由基質 34 及壓電體粒子 36 構成之壓電體層 20 對與緩慢彎曲變形顯示出非常優異之撓性，但是依據用途存在剛性或機械強度不足之情況。壓電膜 10 為了彌補其不足而設置第 1 保護層 28 及第 2 保護層 30。

【0067】 第 1 保護層 28 及第 2 保護層 30 並無限制，能夠利用各種片狀物，作為一例，較佳地例示各種樹脂薄膜。其中，藉由具有優異的機械特性及耐熱性等原因，可較佳利用由聚對酞酸乙二酯(PET)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)、聚苯硫醚(PPS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚醚醯亞胺(PEI)、聚醯亞胺(PI)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、三乙醯纖維素(TAC)及環狀烯烴系樹脂等組成之樹脂薄膜。

【0068】 第 1 保護層 28 及第 2 保護層 30 的厚度亦並無限制。又，第 1 保護層 28 及第 2 保護層 30 的厚度基本相同，但是亦可以不同。在此，若第 1 保護層 28 及第 2 保護層 30 的剛性過高，則不僅限制壓電體層 20 的伸縮，亦會損害撓性。因此，去除要求機械強度或作為片狀物的良好之操作性之情況，第 1 保護層 28 及第 2 保護層 30 愈薄愈有利。

【0069】 在壓電膜 10 中，若第 1 保護層 28 及第 2 保護層 30 的厚度為壓電體層 20 的厚度的 2 倍以下，則在兼具剛性的確保與適當之柔軟性等方面能夠獲得較佳之結果。

例如，壓電體層 20 的厚度為 50 μ m 且第 1 保護層 28 及第 2 保護層 30 由 PET 構成之情況下，第 1 保護層 28 及第 2 保護層 30 的厚度為 100 μ m 以

下為較佳，50 μm 以下為更佳，25 μm 以下為進一步較佳。

【0070】 <電極層>

在壓電膜 10 中，在壓電體層 20 與第 1 保護層 28 之間形成第 1 電極層 24，在壓電體層 20 與第 2 保護層 30 之間形成第 2 電極層 26。第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 為了對壓電體層 20（壓電膜 10）施加電壓而設置。

【0071】 本發明中，第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 的形成材料並無限制，能夠利用各種導電體。具體而言，例示出碳、鈮、鐵、錫、鋁、鎳、鉑、金、銀、銅、鈦、鉻及鉬等金屬、該等合金、該等金屬及合金的積層體及複合體以及氧化銻錫等。其中，作為第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 的材料可較佳地例示銅、鋁、金、銀、鉑及氧化銻錫。

【0072】 又，第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 的形成方法亦並無限制，能夠利用各種基於真空蒸鍍、離子輔助蒸鍍及濺射等氣相沈積法（真空成膜法）、鍍覆而形成之膜或者貼附由上述材料所形成之箔之方法等公知的方法。

【0073】 其中尤其，依據能夠確保壓電膜 10 的撓性等理由，作為第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 較佳地利用藉由真空蒸鍍所成膜之銅及鋁等薄膜。其中，尤其可較佳地利用藉由真空蒸鍍形成之銅的薄膜。

【0074】 第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 的厚度並無限制。又，第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 的厚度基本相同，但是亦可以不同。

【0075】 其中，與前述第 1 保護層 28 及第 2 保護層 30 同樣地，若第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 的剛性過高，則不僅限制壓電體層 20 的伸縮，亦會損害撓性。因此，從撓性及壓電特性的觀點考慮，第 1 電極層 24 及第

2 電極層 26 愈薄愈有利。亦即，第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 為薄膜電極為較佳。

【0076】 第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 的厚度比保護層薄， $0.05\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ 為較佳， $0.05\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ 為更佳， $0.08\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ 為進一步較佳， $0.1\mu\text{m}$ ～ $2\mu\text{m}$ 為特佳。

【0077】 在此，在壓電膜 10 中，只要第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 的厚度與楊氏模量之積低於第 1 保護層 28 及第 2 保護層 30 的厚度與楊氏模量之積，則不會嚴重損害撓性，因此為較佳。

【0078】 例如，第 1 保護層 28 及第 2 保護層 30 由 PET (楊氏模量：約 6.2GPa) 構成且第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 由銅 (楊氏模量：約 130GPa) 構成之組合的情況下，若第 1 保護層 28 及第 2 保護層 30 的厚度為 $25\mu\text{m}$ ，則第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 的厚度為 $1.2\mu\text{m}$ 以下為較佳， $0.3\mu\text{m}$ 以下為更佳，其中設為 $0.1\mu\text{m}$ 以下為較佳。

【0079】 如上所述，壓電膜 10 具有如下構成為較佳：藉由第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 夾持在包含在常溫下具有黏彈性之高分子材料之基質 34 中分散壓電體粒子 36 而成之壓電體層 20，進而藉由第 1 保護層 28 及第 2 保護層 30 夾持該積層體而成。

【0080】 該等壓電膜 10 在常溫下具有基於動態黏彈性測量而得之頻率在 1Hz 的損耗正切 ($\text{Tan}\delta$) 的極大值為較佳，在常溫下具有成為 0.1 以上之極大值為更佳。藉此，即使壓電膜 10 從外部不斷受到數 Hz 以下的相對緩慢且較大之彎曲變形，亦能夠將應變能有效地作為熱而擴散到外部，因此能夠防止在高分子基質與壓電體粒子的界面產生龜裂。

【0081】 壓電膜 10 如下為較佳，亦即，基於動態黏彈性測量而得之頻率在 1Hz 的儲存彈性係數 (E') 在 0°C 下為 10~30GPa，在 50°C 下為 1~10GPa。再者，關於該條件，壓電體層 20 亦相同。藉此，在壓電膜 10 在儲存彈性係數 (E') 中能夠具有較大之頻率分散。亦即，能夠相對於 20Hz~20kHz 的振動展現硬性，相對於數 Hz 以下的振動展現柔軟性。

【0082】 又，壓電膜 10 如下為較佳，亦即，厚度與基於動態黏彈性測量而得之頻率在 1Hz 的儲存彈性係數 (E') 之積在 0°C 下為 $1.0 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^6 \text{N/m}$ ，在 50°C 下為 $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6 \text{N/m}$ 。再者，關於該條件，壓電體層 20 亦相同。藉此，壓電膜 10 在不損害撓性及音響特性之範圍內能夠具備適當之剛性和機械強度。

【0083】 進而，壓電膜 10 如下為較佳，亦即，依動態黏彈性測量所獲得之主曲線中，在 25°C 下頻率在 1kHz 的損耗正切 ($\tan \delta$) 為 0.05 以上。再者，關於該條件，壓電體層 20 亦相同。藉此，使用了壓電膜 10 之揚聲器的頻率特性變得平滑，亦能夠減小隨著揚聲器的曲率的變化而最低共振頻率 f_0 隨之變化時的音質的變化量。

【0084】 再者，在本發明中，壓電膜 10 及壓電體層 20 等的儲存彈性係數（楊氏模量）及損耗正切藉由公知的方法進行測量即可。作為一例，使用 Seiko Instruments Inc. 製（SII Nano Technology Co., Ltd. 製）的動態黏彈性測量裝置 DMS6100 進行測量即可。

【0085】 作為測量條件，作為一例，測量頻率可例示 0.1Hz~20Hz（0.1Hz、0.2Hz、0.5Hz、1Hz、2Hz、5Hz、10Hz 及 20Hz），測量溫度可例示 -50~150°C，升溫速度可例示 2°C/分鐘（氮氣環境中），樣品尺寸可例示

40mm×10mm（包含夾持面積），夾頭間距離可例示 20mm。

【0086】 以下，參閱圖 13～圖 15，對壓電膜 10 之製造方法的一例進行說明。

【0087】 首先，如圖 13 所示，準備在第 1 保護層 28 上形成有第 1 電極層 24 之片狀物 10a。藉由真空蒸鍍、濺鍍及鍍覆等在第 1 保護層 28 的表面形成銅薄膜等而作為第 1 電極層 24 來製作該片狀物 10a 即可。

在第 1 保護層 28 非常薄而操作性等差時，依據需要可以使用帶有隔板（臨時支撐體）的第 1 保護層 28。再者，作為隔板，能夠使用厚度 25 μ m～100 μ m 的 PET 等。在熱壓接第 2 電極層 26 及第 2 保護層 30 之後且在第 1 保護層 28 積層任何構件之前去除隔板即可。

【0088】 另一方面，在有機溶劑中溶解成為基質的材料之高分子材料，進而添加 PZT 粒子等壓電體粒子 36，並進行攪拌以製備分散而成之塗料。

作為除了上述物質以外的有機溶劑並無限制，能夠利用各種有機溶劑。

【0089】 當準備片狀物 10a 且製備了塗料時，將該塗料澆鑄（casting）（塗佈）於片狀物 10a 上，蒸發並乾燥有機溶劑。

【0090】 該塗料的澆鑄方法並無限制，能夠利用所有滑動式塗佈機及刮刀等公知的方法（塗佈裝置）。

【0091】 如上述，在壓電膜 10 中，基質 34 中除了氰乙基化 PVA 等黏彈性材料以外，亦可以添加介電性高分子材料。

向基質 34 中添加該等高分子材料時，溶解添加到上述之塗料中之高分子材料即可。

【0092】 接著，對蒸發了有機溶劑之塗膜實施加濕處理。加濕處理例如藉由在濕度 70%RH~90%RH、溫度 30°C~50°C 的環境下放置 12 小時~36 小時左右來進行。

【0093】 在加濕處理之後，實施使用加熱輥等使成為壓電體層 20 之塗膜的表面平滑化之壓光處理。作為壓光處理的條件，將設定壓力設為 0.2MPa~0.7MPa，將處理次數設為 3 次~20 次即可。

【0094】 此外，在壓光處理之後，進行真空乾燥處理。真空乾燥處理例如藉由在壓力 3kPa~6kPa 的環境下放置 36 小時~72 小時左右來進行。又，真空乾燥處理時的溫度為 20°C~60°C 為較佳。

【0095】 如此，藉由在壓光處理之前進行加濕處理，由塗膜中的高分子材料構成之黏合劑變軟而變得容易壓實，因此藉由壓光處理壓碎塗膜中的空隙，能夠減小空隙的大小。又，在塗膜含有水分之狀態下，塗膜柔軟，因此藉由在壓光處理之後進行真空乾燥處理來去除水分，藉此能夠使黏合劑變硬。藉此，能夠將壓電體層製成進行刮痕試驗時的刮痕深度為 0.3μm 以上且 3.2μm 以下者。

【0096】 製作在第 1 保護層 28 上具有第 1 電極層 24 並且在第 1 電極層 24 上形成壓電體層 20 而成之積層體 10b 之後，進行壓電體層 20 的極化處理（Poling）為較佳。壓電體層 20 的極化處理的方法並無限制，能夠利用公知的方法。

【0097】 在如此進行積層體 10b 的形成的同時，準備在第 2 保護層 30 上形成有第 2 電極層 26 之片狀物 10c。藉由真空蒸鍍、濺鍍、鍍覆等在第 2 保護層 30 的表面形成銅薄膜等而作為第 2 電極層 26 來製作該片狀物

10c 即可。

【0098】 接著，如圖 15 所示，將第 2 電極層 26 朝向壓電體層 20 來將片狀物 10c 積層於積層體 10b。

進而，以夾持第 2 保護層 30 及第 1 保護層 28 的方式，藉由熱壓機裝置或加熱輥對等熱壓接該積層體 10b 與片狀物 10c 的積層體來製作壓電膜 10。又，壓電膜在熱壓接之後亦可以裁切成所期望的形狀。

【0099】 再者，到目前為止的步驟亦能夠與使用即使不是片狀亦可以為網狀亦即在片材長時間連接之狀態下捲繞者進行輸送的同時進行。積層體 10b 與片狀物 10c 均為網狀，亦能夠如上所述那樣進行熱壓接。在該情況下，壓電膜 10 在該時點製作成網狀。

【0100】 此外，在貼合積層體 10b 與片狀物 10c 時，亦可以設置接著層。例如，亦可以在片狀物 10c 的第 2 電極層 26 的面上設置接著層。最佳的接著層為與基質 34 相同的材料。可以將相同的材料塗佈於壓電體層 20 上，亦可以塗佈於第 2 電極層 26 的面來進行貼合。

【0101】 在此，由 PVDF(PolyVinylidene DiFluoride，聚偏二氟乙烯)等高分子材料構成之通常的壓電膜在壓電特性上具有面內各向異性，以施加電壓時的面方向的伸縮量具有各向異性。

【0102】 相對於此，本發明的壓電膜所具有之、由含有高分子材料之基質中包含壓電體粒子之高分子複合壓電體構成之壓電體層在壓電特性上不具有面內各向異性，在面內方向上向所有方向上各向同性地伸縮。依據該等各向同性二維地伸縮之壓電膜 10，與只向一個方向上進行伸縮之 PVDF 等通常的壓電膜相比，能夠藉由較大的力振動，並且能夠產生更大且優美

的聲音。

【0103】 又，例如，藉由將本發明的壓電膜貼附於具有撓性之有機發光元件顯示器及具有撓性之液晶顯示器等具有撓性之顯示設備，亦能夠用作顯示設備的揚聲器。

【0104】 又，例如，將壓電膜 10 用於揚聲器之情況下，亦可以用作藉由薄膜狀壓電膜 10 本身的振動產生聲音者。或者，壓電膜 10 與振動板黏接，亦可以用作藉由壓電膜 10 的振動使振動板振動而產生聲音之激發器。

【0105】 又，藉由本發明的壓電膜 10 作為積層複數個之積層壓電元件，亦可以作為使振動板等被振動體振動之壓電振動元件良好地發揮作用。

【0106】 作為一例，如圖 16 所示，可以設為將積層有壓電膜 10 之積層壓電元件 50 貼附於振動板 12，並且藉由壓電膜 10 的積層體使振動板 12 振動而輸出聲音之揚聲器。亦即，在此情況下，將壓電膜 10 的積層體用作藉由使振動板 12 振動來輸出聲音之、所謂之激發器。

【0107】 藉由對積層有壓電膜 10 之積層壓電元件 50 施加驅動電壓，各個壓電膜 10 沿面方向伸縮，藉由各壓電膜 10 的伸縮，壓電膜 10 的積層體整體沿面方向伸縮。藉由積層壓電元件 50 的面方向的伸縮，貼附有積層體之振動板 12 撓曲，其結果，振動板 12 沿厚度方向振動。藉由該厚度方向的振動，振動板 12 產生聲音。振動板 12 依據施加到壓電膜 10 之驅動電壓的大小來振動，並產生與施加到壓電膜 10 之驅動電壓相應之聲音。因此，此時，壓電膜 10 本身不輸出聲音。

【0108】 即使每 1 片壓電膜 10 的剛性低、伸縮力小，積層有壓電膜 10 之積層壓電元件 50 的剛性亦變高，作為積層體整體的伸縮力亦變大。其結果，積層有壓電膜 10 之積層壓電元件 50 中，即使振動板具有一定程度的剛性，亦能夠以較大的力使振動板 12 充分撓曲，並使振動板 12 沿厚度方向充分振動，從而從振動板 12 上產生聲音。

【0109】 積層有壓電膜 10 之積層壓電元件 50 中，壓電膜 10 的積層張數並無限制，例如依據振動之振動板 12 的剛性等適當地設定獲得充分的振動量之張數即可。再者，只要具有充分的伸縮力，則亦能夠將 1 張壓電膜 10 同樣地用作激發器（壓電振動元件）。

【0110】 由積層有壓電膜 10 之積層壓電元件 50 振動之振動板 12 亦無限制，能夠利用各種片狀物（板狀物、薄膜）。作為一例，可例示由聚對酞酸乙二酯（PET）等組成之樹脂薄膜、由發泡聚苯乙烯等組成之發泡塑膠、瓦楞紙板材料等紙質材料、玻璃板及木材等。此外，只要能夠充分彎曲，作為振動板，亦可以使用有機發光元件顯示器及液晶顯示器等顯示器件等各種設備（器件）。

【0111】 積層有壓電膜 10 之積層壓電元件 50 藉由貼附層 19（貼附劑）貼附相鄰之壓電膜 10 彼此為較佳。又，積層壓電元件 50 和振動板 12 亦藉由貼附層 16 貼附為較佳。

【0112】 貼附層並無限制，可利用各種能夠貼附成為貼附對象之物品彼此者。因此，貼附層可以由黏著劑組成，亦可以由接著劑組成。較佳為，使用貼附後可獲得固體且硬的貼附層之、由接著劑組成之接著層。關於以上方面，將後述長條的壓電膜 10 折疊而成之積層體亦相同。

【0113】 在積層有壓電膜 10 之積層壓電元件 50 中，對積層之各壓電膜 10 的極化方向並無限制。再者，本發明的壓電膜 10 較佳為沿厚度方向分極。在此所說之壓電膜 10 的極化方向為厚度方向的極化方向。因此，積層壓電元件 50 中，極化方向在所有壓電膜 10 中可以為相同方向，亦可以存在極化方向不同之壓電膜。

【0114】 在積層有壓電膜 10 之積層壓電元件 50 中，以相鄰之壓電膜 10 彼此的極化方向彼此相反之方式積層壓電膜 10 為較佳。在壓電膜 10 中，施加於壓電體層 20 之電壓的極性成為與壓電體層 20 的極化方向對應者。因此，無論是極化方向從第 2 電極層 26 朝向第 1 電極層 24 之情況下，還是從第 1 電極層 24 朝向第 2 電極層 26 之情況下，在所積層之所有壓電膜 10 中，將第 2 電極層 26 的極性及第 1 電極層 24 的極性設為相同極性。因此，藉由使相鄰之壓電膜 10 彼此的極化方向彼此相反，即使相鄰之壓電膜 10 的電極層彼此接觸，接觸之電極層為相同極性，因此不用擔心發生短路（Short）。

【0115】 如圖 17 所示，積層有壓電膜 10 之積層壓電元件係藉由折疊 1 次以上（較佳為複數次）壓電膜 10L，積層複數層壓電膜 10 之結構。將壓電膜 10 折疊而積層之積層壓電元件 56 具有如下優點。

【0116】 在將切片狀的壓電膜 10 積層複數張而成之積層體中，需要對每 1 張壓薄膜，將第 2 電極層 26 及第 1 電極層 24 連接於驅動電源。相對於此，在將長條的壓電膜 10L 折疊而積層之結構中，能夠僅由 1 張長條的壓電膜 10L 構成積層壓電元件 56。因此，在將長條的壓電膜 10L 折疊而積層之結構中，用於施加驅動電壓之電源為 1 個即可，此外，亦可以在一

個位置從壓電膜 10L 引出電極。此外，在將長條的壓電膜 10L 折疊而積層之結構中，必需使相鄰之壓電膜彼此的極化方向彼此相反。

【0117】 再者，關於這樣的、在由高分子複合壓電體構成之壓電層的兩面積層設置電極層及保護層之壓電膜之積層壓電元件，記載於國際公開第 2020/095812 號及國際公開第 2020/179353 號等中。

【0118】 以上，對本發明的壓電膜進行了詳細說明，但是本發明並不限定於上述例，在不脫離本發明的宗旨之範圍內，當然可以進行各種改良和變更。

[實施例]

【0119】 以下，舉出本發明的具體的實施例，對本發明進行更詳細的說明。再者，本發明不限定於該實施例，以下的實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理步驟等只要不脫離本發明的宗旨，則能夠適當地進行變更。

【0120】 [實施例 1]

準備了藉由濺鍍在厚度 4 μ m 的 PET 薄膜上形成厚度 100nm 的銅薄膜而成之片狀物 10a 及 10c。亦即，在本例中，第 1 電極層 24 及第 2 電極層 26 為厚度 100nm 的銅薄膜，第 1 保護層 28 及第 2 保護層 30 成為厚度 4 μ m 的 PET 薄膜。

再者，在製程中，為了獲得良好的操作性，PET 薄膜中使用附厚度 50 μ m 的隔板（臨時支撐體 PET）者，在片狀物 10c 的熱壓接之後，除去各保護層的隔板。

【0121】 首先，以下述的組成比，將氰乙基化 PVA（CR-V Shin-Etsu

Chemical Co.,Ltd.製) 溶解於甲基乙基酮 (MEK)。之後，向該溶液以下述的組成比添加 PZT 粒子，並且藉由螺旋槳混合器 (轉速 2000rpm) 進行分散，從而製備了用於形成壓電體層 20 之塗料。

- PZT 粒子 300 質量份
- 氰乙基化 PVA 15 質量份
- MEK 85 質量份

再者，PZT 粒子使用了在 1000~1200℃下燒結市售的 PZT 原料粉之後，以使其成為平均粒徑 5μm 的方式進行壓碎及分級處理者。

【0122】 使用滑動式塗佈機在預先準備之片狀物 10a 的第 1 電極層 24 (銅薄膜) 上塗佈了預先製備之用於形成壓電體層 20 之塗料 20a。再者，以乾燥後的塗膜的膜厚成為 25μm 的方式塗佈了塗料。

【0123】 接著，在 120℃的加熱板上載置將塗料塗佈於片狀物 10a 上之物質，加熱乾燥了塗膜。藉此，蒸發了 MEK。

【0124】 在加熱乾燥之後，將形成有塗膜之片狀物 10a 在溫度 30℃、濕度 80%RH 的恆溫恆濕室內放置 24 小時，進行了加濕處理。

【0125】 在加濕處理之後，藉由加熱輥按壓塗膜的表面，實施了壓光處理。壓光處理的加熱輥的溫度設為 70℃，將加熱輥的設定壓力設為 0.4MPa，將加熱輥的旋轉圓周速度設為 0.4m/min，將處理次數設為 10 次。

【0126】 在壓光處理之後，將形成有塗膜之片狀物 10a 在壓力 5kPa、溫度 50 度的真空乾燥室放置 48 小時，進行真空乾燥處理，形成了在片狀物 10a 上形成有壓電體層 20 之積層體 10b。

【0127】 接著，在積層體 10b 上，使第 2 電極層 26 (銅薄膜側) 側

朝向壓電體層 20 來積層片狀物 10c，在 120°C 下進行了熱壓接。

從而，製作了依序具有第 1 保護層 28、第 1 電極層 24、壓電體層 20、第 2 電極層 26 及第 2 保護層 30 之壓電膜 10。

【0128】 藉由上述方法從製作之壓電膜 10 去除一個面側的保護層及電極層，露出壓電體層的表面，藉由上述方法進行刮痕試驗，測量了刮痕深度。測量結果，刮痕深度為 1.8 μ m。

【0129】 [實施例 2~4]

將加濕處理中的溫度分別變更為 40°C、45°C、50°C，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作了壓電膜。藉由與上述相同的方法測量了製作之壓電膜的刮痕深度。

【0130】 [實施例 5~7]

將真空乾燥處理中的溫度設為 23°C，除此以外，分別以與實施例 1、2、4 相同的方式製作了壓電膜。藉由與上述相同的方法測量了製作之壓電膜的刮痕深度。

【0131】 [比較例 1]

未進行加濕處理及真空乾燥處理，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作了壓電膜。藉由與上述相同的方法測量了製作之壓電膜的刮痕深度。

【0132】 [比較例 2]

未進行真空乾燥處理，除此以外，以與實施例 2 相同的方式製作了壓電膜。藉由與上述相同的方法測量了製作之壓電膜的刮痕深度。

【0133】 [比較例 3]

將加濕處理中的溫度變更為 60℃，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作了壓電膜。藉由與上述相同的方法測量了製作之壓電膜的刮痕深度。

【0134】 [評價]

首先，從製作之壓電膜切出 210×300mm（A4 尺寸）的矩形試驗片。將切出之壓電膜載置於具有收容玻璃棉之 210×300mm 的開口部之盒子上之後，藉由框體按壓周邊部，對壓電膜施加適當的張力及曲率，藉此製作了壓電揚聲器。再者，盒子的深度設為 9mm，玻璃棉的密度設為 32kg/m³，組裝前的厚度設為 25mm。

【0135】 通過功率放大器將 1kHz 的正玄波作為輸入訊號輸入到製作之壓電揚聲器中，以使尖頭電壓成為 20Vop，並且用置於距揚聲器的中心 100cm 之距離之麥克風測量了聲壓（初期聲壓）。

【0136】 繼而，對頻率 1kHz 的正玄波進行電壓調整，以使尖頭電壓成為 70Vop，在該條件下對揚聲器施加 JEITA 規格之 SN-2 訊號，進行了 72 小時連續耐久運轉之耐久試驗。

而且，藉由與在連續運轉後測量初期聲壓之方法相同的方法，測量連續耐久運轉後的聲壓（耐久後聲壓），算出了與初期聲壓的差量。

將結果示於表 1 中。

【0137】 [表 1]

	壓光處理前保管條件			壓光處理後乾燥條件			刮痕殘留 深度 μm	評價：聲壓		
	溫度 ℃	濕度 %RH	時間 hr	溫度 ℃	壓力 kPa	時間 hr		初期 dB	耐久後 dB	差量 dB
實施例 1	30	80	24	50	5	48	1.8	83.6	82.5	-1.1
實施例 2	40	80	24	50	5	48	0.8	84.5	84.2	-0.3
實施例 3	45	80	24	50	5	48	0.5	84.8	83.8	-1.0
實施例 4	50	80	24	50	5	48	0.3	84.7	79.8	-4.9
實施例 5	30	80	24	23	5	48	3.2	81.9	77.7	-4.2

實施例 6	40	80	24	23	5	48	2.8	83.2	79.9	-3.3
實施例 7	50	80	24	23	5	48	2.1	84.7	83.0	-1.7
比較例 1	未進行加濕處理			未進行乾燥處理			3.6	78.2	67.3	-10.9
比較例 2	40	80	24	未進行乾燥處理			3.7	82.2	69.9	-12.3
比較例 3	60	80	24	50	5	48	0.2	84.9	70.2	-14.7

【0138】 由表 1 可知，與比較例相比，本發明的壓電膜的初期聲壓與耐久後聲壓的差量小且耐久性高。

比較例 1 中，在壓光處理之前未進行加濕處理，因此藉由壓光處理，壓電體層中的空隙不易壓碎，空隙大量殘留，因此認為刮痕深度變大，耐久性變差。又，壓電體層中的空隙的體積大且壓電體層的填充率低，因此認為初期聲壓亦變低。

比較例 2 中，在壓光處理之前進行了加濕處理，因此認為藉由壓光處理，壓電體層中的空隙被壓碎，但是在壓光處理之後未進行真空乾燥處理，因此黏合劑包含水分而保持柔軟態，因此認為刮痕深度變大且耐久性變差。

比較例 3 中，使加濕處理時的溫度更高，因此認為藉由加濕處理後的壓光處理，壓電體層（黏合劑）更緻密且壓電體層變得過硬。因此，認為在組裝於壓電揚聲器時的壓電膜的固定部產生破壞。

【0139】 由實施例 1~7 的對比可知，刮痕深度為 0.4μm~2.8μm 為較佳。

由以上的結果，本發明的效果較為明顯。

[產業上之可利用性]

【0140】 本發明的壓電膜例如能夠較佳地用作音波感測器、超音波感測器、壓力感測器、觸覺感測器、應變感測器及振動感測器等各種感測器（尤其，對於裂紋檢測等的基礎設施檢查或雜質混入檢查等的製造現場檢

查有用)、麥克風、拾音器、揚聲器及激發器等音響器件(作為具體的用途，可例示降噪器(用於汽車、電車、飛機、機器人等)、人工聲帶、防害蟲/害獸侵襲用蜂鳴器、家具、壁紙、照片、頭盔、護目鏡、枕頭、標牌、機器人等)、適用於汽車、智慧手機、智能手錶、遊戲等而使用之觸覺、超聲波探頭及水聽器等超音波換能器、防附著水滴、輸送、攪拌、分散、研磨等中所使用之致動器、容器、車輛、建築物、滑雪及球拍等運動用具中所使用之防震材料(減震器)以及適用於道路、地板、床墊、椅子、鞋子、輪胎、車輪及個人計算機鍵盤等而使用之振動發電裝置。

【符號說明】

【0141】

10,10L:壓電膜

10a,10c:片狀物

10b:積層體

12:振動板

16,19:貼附層

20:壓電體層

21:刮痕損傷

24:第 1 電極層

26:第 2 電極層

28:第 1 保護層

30:第 2 保護層

- 34:基質
- 36:壓電體粒子
- 40:框體
- 50,56:積層壓電元件
- 58:芯棒
- d:刮痕深度
- I:壓頭

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

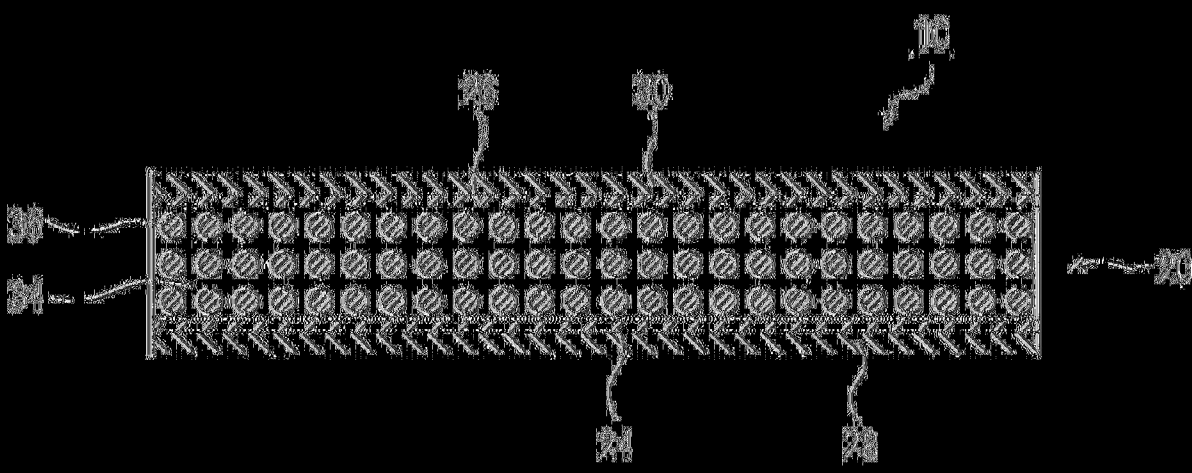
一種壓電膜，其具有：壓電體層，由在含有高分子材料之基質中含有壓電體粒子之高分子複合壓電體構成；及電極層，形成於前述壓電體層的兩面，

在前述壓電體層的表面使用與前述表面垂直地按壓之前端曲率半徑 $1\mu\text{m}$ 的壓頭以荷重 3mN 進行刮痕試驗時的刮痕深度為 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $3.2\mu\text{m}$ 以下。

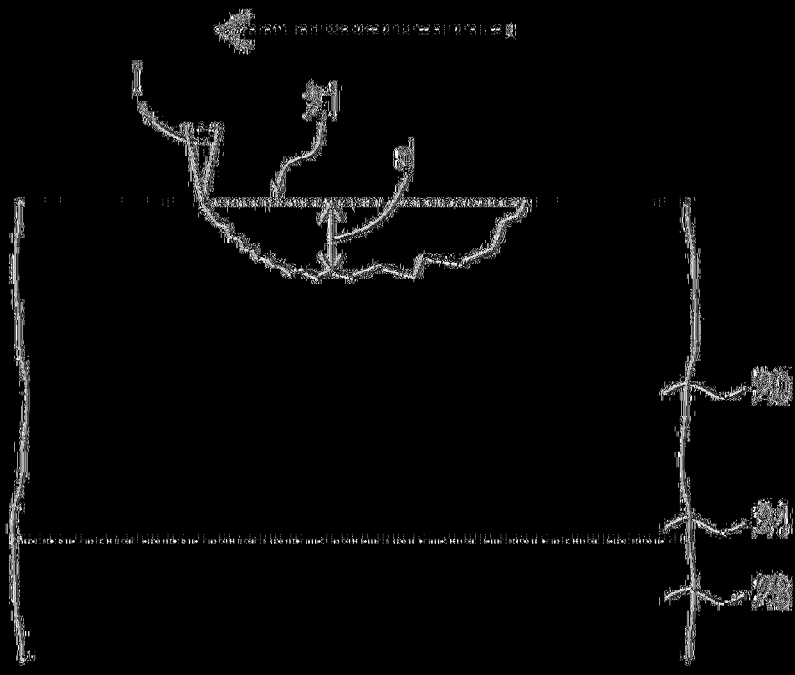
【請求項 2】

一種積層壓電元件，其積層有複數層請求項 1 所述之壓電膜。

[(發明圖式)]



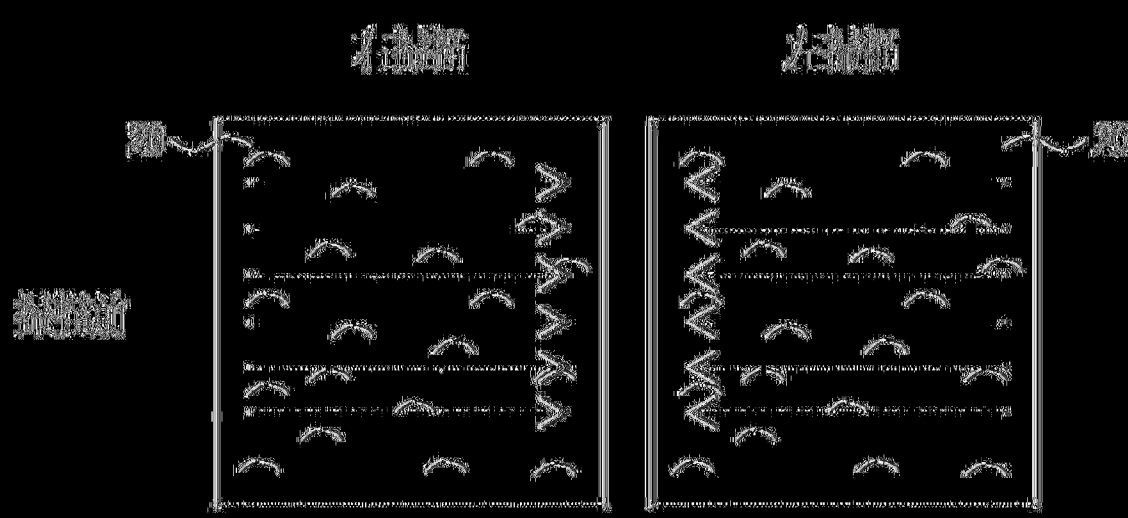
[(圖1)]



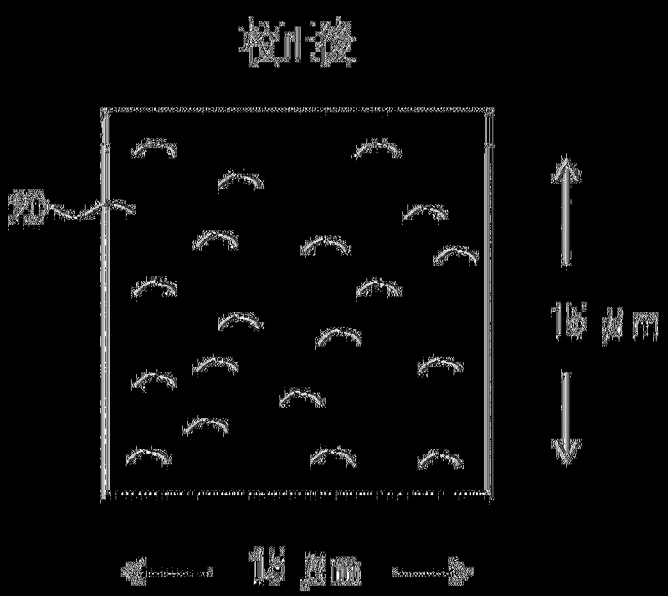
[(圖2)]



[(圖3)]



|(B-4)|



|(B-5)|

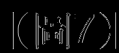
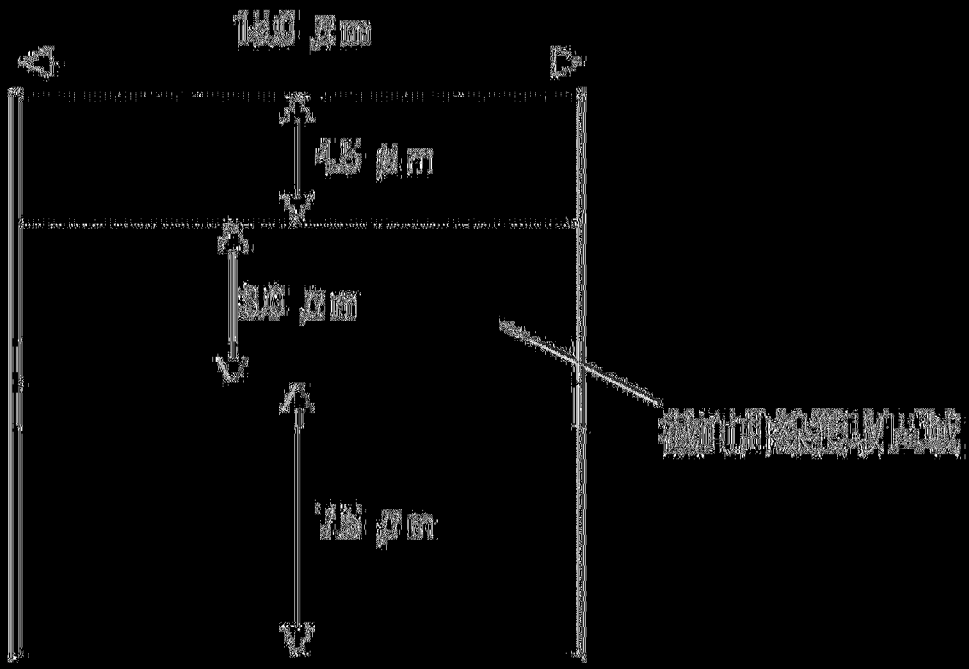
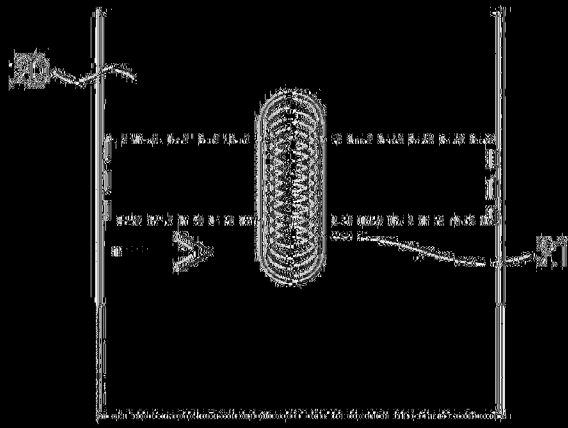


Figure 1 is a schematic diagram of the experimental setup. It shows a specimen with a width of 160 mm, a height of 160 mm, and a depth of 160 mm. The specimen is supported by a base and a top plate. The base is labeled "Base" and the top plate is labeled "Top Plate". The specimen is labeled "Specimen". The dimensions are indicated by arrows and text labels.

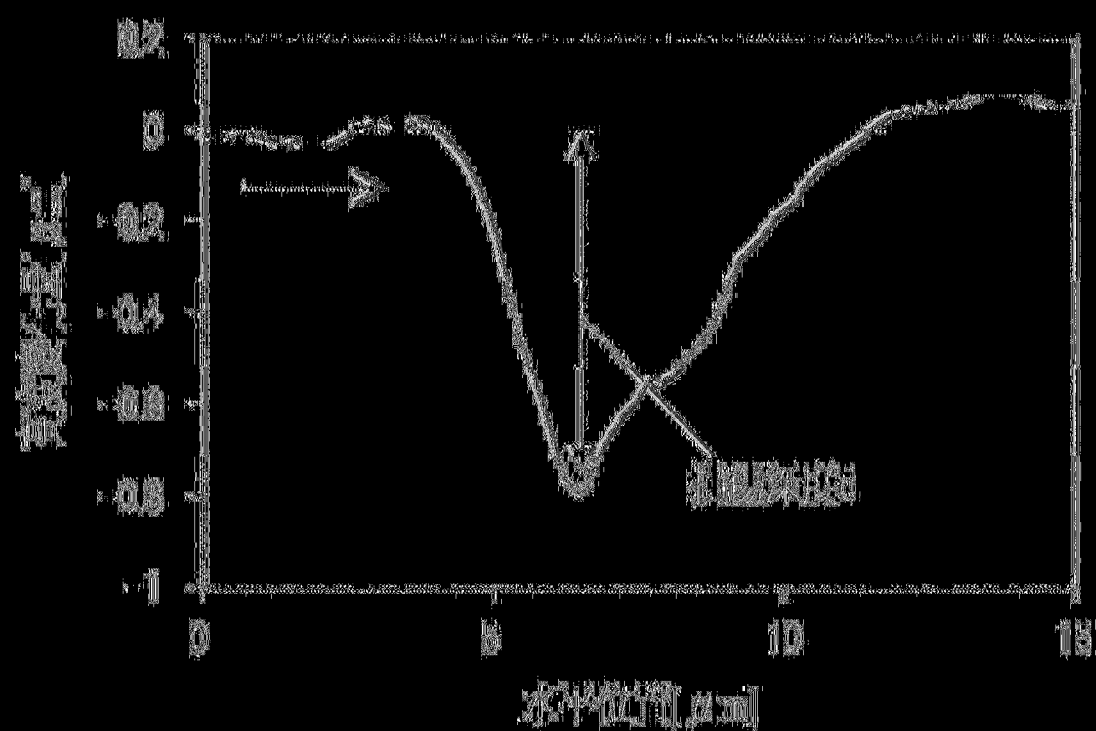
表 3 組織 A0202



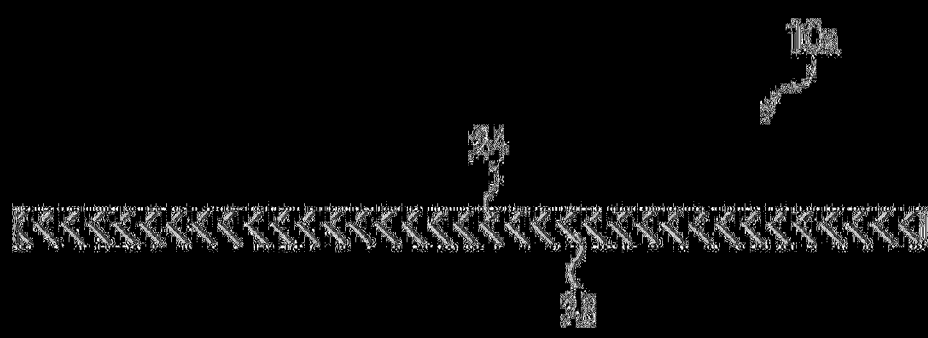
|(B)10|



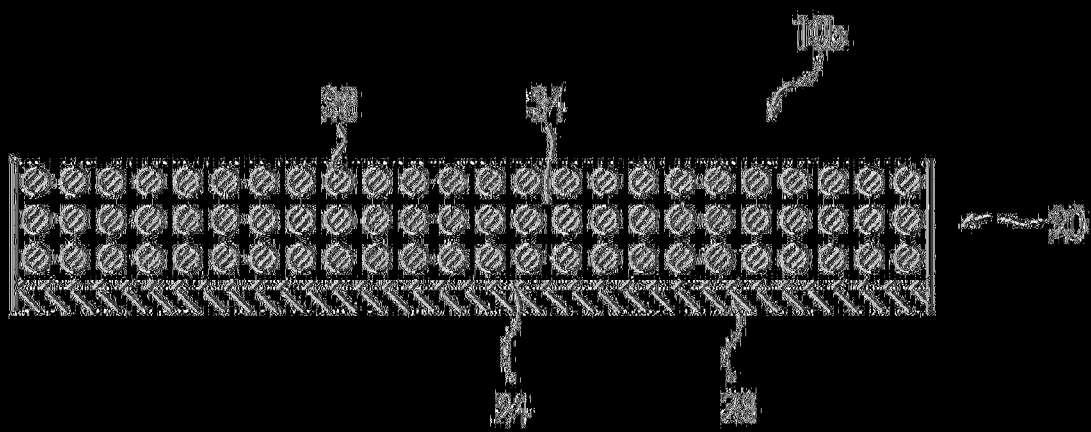
|(B)11|



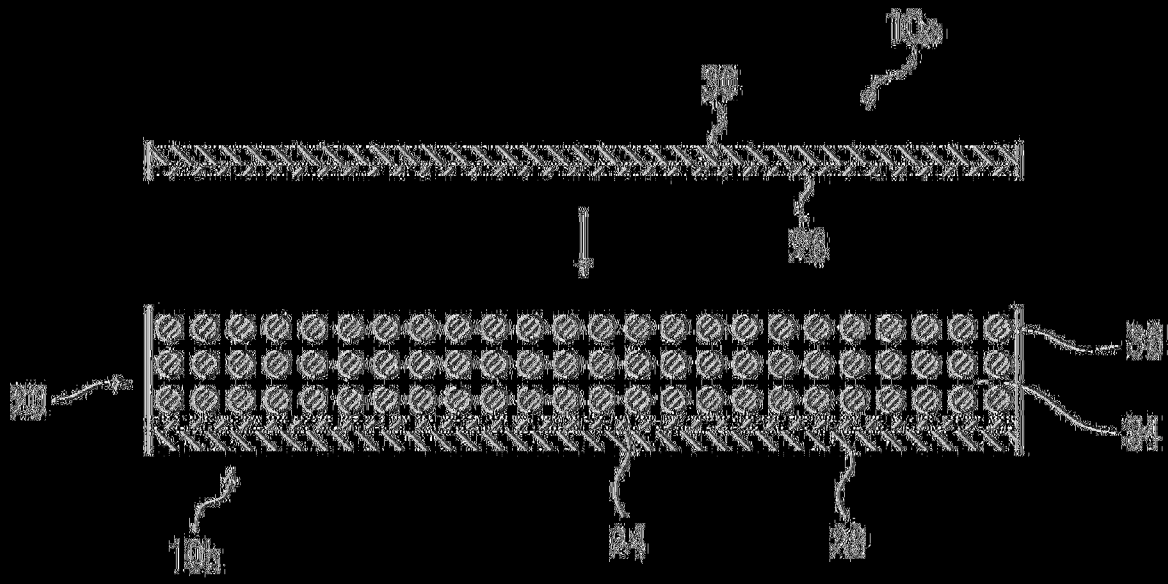
|(図12)|



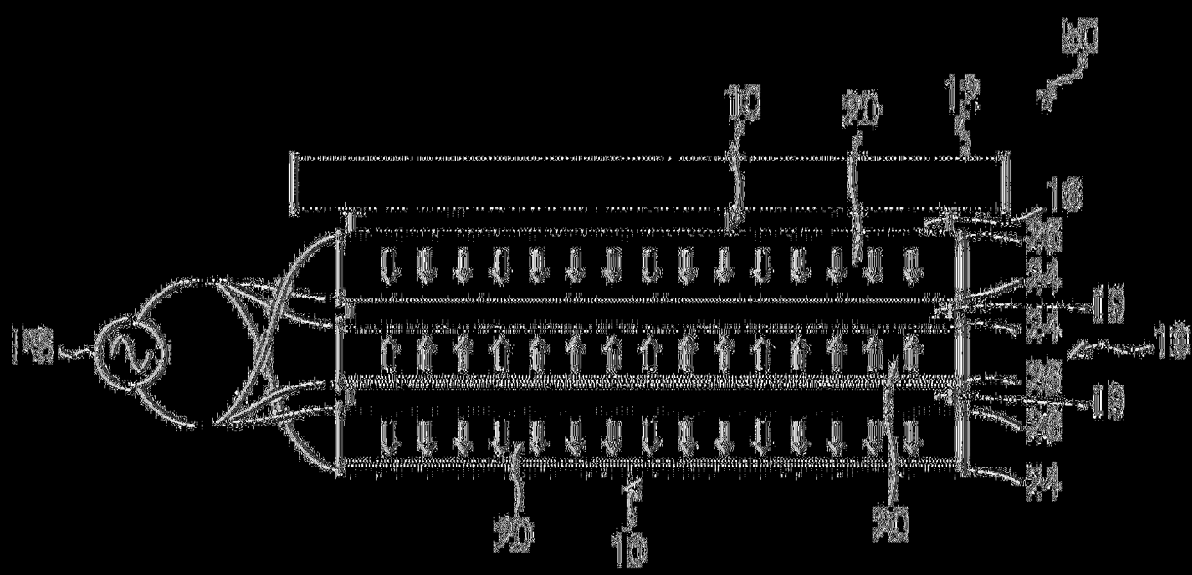
|(図13)|



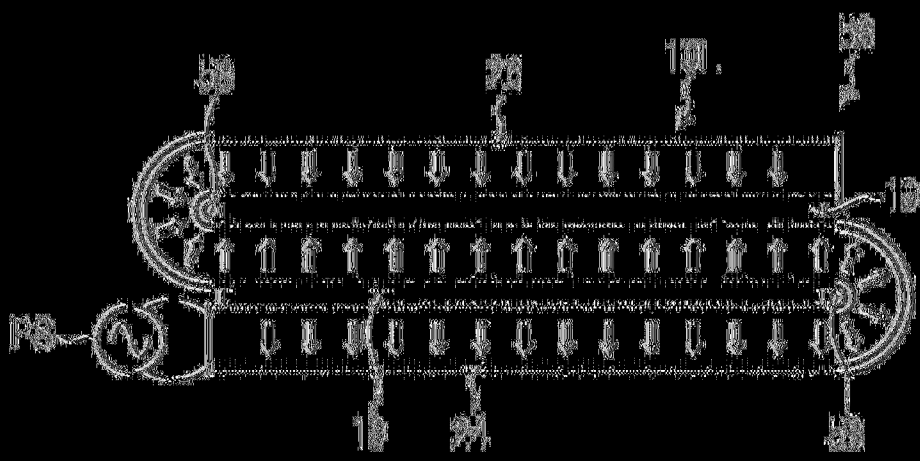
[(圖14)]



[(圖15)]



(Fig. 16)



(Fig. 17)