



(10) 申请公布号 CN 116998167 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 03

(21) 申请号 202280022168.5

(22) 申请日 2022.03.18

(30) 优先权数据

2021-052991 2021.03.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/012693 2022.03.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/202682 JA 2022.09.29

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 石田顺平

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 张志楠 武肫

(51) Int.Cl.

H04R 17/00 (2006.01)

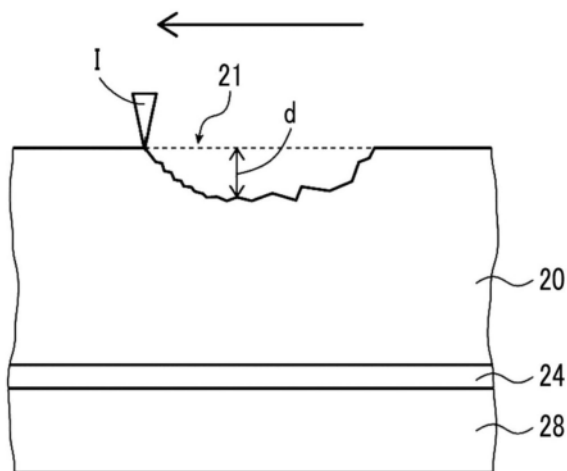
权利要求书1页 说明书16页 附图7页

(54) 发明名称

压电膜及层叠压电元件

(57) 摘要

本发明提供一种即使长时间使用或反复使用也能够抑制声压的降低的压电膜。压电膜具有：压电体层，由在含有高分子材料的基质中含有压电体粒子的高分子复合压电体构成；及电极层，形成于压电体层的两面，在压电体层的表面使用与表面垂直地按压的前端曲率半径 $1\mu\text{m}$ 的压头以载荷 3mN 进行划痕试验时的划痕深度为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $3.2\mu\text{m}$ 以下。



1. 一种压电膜,其具有:
压电体层,由在含有高分子材料的基质中含有压电体粒子的高分子复合压电体构成;
及
电极层,形成于所述压电体层的两面,
在所述压电体层的表面进行划痕试验时的划痕深度为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $3.2\mu\text{m}$ 以下,所述划痕试验使用与所述表面垂直地按压的前端曲率半径 $1\mu\text{m}$ 的压头以载荷 3mN 进行。
2. 一种层叠压电元件,其层叠有多层权利要求1所述的压电膜。

压电膜及层叠压电元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种压电膜及层叠压电元件。

背景技术

[0002] 应对液晶显示器或有机EL显示器等显示器的薄型化,对于这些薄型显示器的扬声器也要求轻量化及薄型化。此外,在具有挠性的挠性显示器中,为了在不损害轻量化及挠性的情况下与挠性显示器一体化,还要求挠性。作为这样的轻量、薄型且具有挠性的扬声器,可以考虑采用具有响应施加电压而伸缩的性质的片状压电膜。

[0003] 并且,还可以考虑通过在具有挠性的振动板贴附具有挠性的激发器来使其成为具有挠性的扬声器。激发器是指通过与各种物品接触来安装振动物品发出声音的激励器。

[0004] 作为这样的具有挠性的片状压电膜或者激发器,提出有使用基质中含有压电体粒子的复合压电体。

[0005] 例如,在专利文献1中记载有扬声器系统,其具备:电声转换膜,具有在常温下由具有粘弹性的高分子材料构成的粘弹性基质中分散压电体粒子而成的高分子复合压电体、及形成于高分子复合压电体的两面的薄膜电极;及以每一音阶5~7dB的比例衰减源自信号源的输入信号的信号强度并将其供给于电声转换膜的驱动电路。并且,在专利文献1中记载有高分子材料为选自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-乙烯基聚异戊二烯封端共聚物、聚乙烯基甲基酮及聚丁基甲基丙烯酸酯构成的组中的1以上。

[0006] 以往技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2014-209730号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的技术课题

[0010] 在此,根据本发明人的研究,可知在长时间使用或反复使用压电膜时,存在导致声压降低的耐久性的问题,其中,所述压电膜具有在由高分子材料构成的基质中分散压电体粒子而成的高分子复合压电体及形成于高分子复合压电体的两面的电极层。

[0011] 本发明的课题在于解决这样的以往技术的问题,并提供一种即使长时间使用或反复使用也能够抑制声压降低的压电膜。

[0012] 用于解决技术课题的手段

[0013] 为了解决这样的课题,本发明具有以下结构。

[0014] [1]一种压电膜,其具有:压电体层,由在含有高分子材料的基质中含有压电体粒子的高分子复合压电体构成;及电极层,形成于所述压电体层的两面,

[0015] 在压电体层的表面使用与表面垂直地按压的前端曲率半径 $1\mu\text{m}$ 的压头以载荷 3mN 进行划痕试验时的划痕深度为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $3.2\mu\text{m}$ 以下。

[0016] [2]一种层叠压电元件,其层叠有多层[1]所述的压电膜。

[0017] 发明效果

[0018] 根据这样的本发明,能够提供一种即使长时间使用或反复使用也能够抑制声压的降低的压电膜。

附图说明

[0019] 图1是示意地表示本发明的压电膜的例的图。

[0020] 图2是用于说明划痕深度的示意性剖面图。

[0021] 图3是用于说明将压电膜用作扬声器时的课题的示意图。

[0022] 图4是用于说明划痕试验前的压电体层表面的扫描方法的图。

[0023] 图5是用于说明划痕试验前的压电体层的表面形状的校正处理的图。

[0024] 图6是表示进行划痕试验时的载荷与水平位置的设定条件的图表。

[0025] 图7是用于说明划痕试验的图。

[0026] 图8是用于说明求出划痕试验前后的表面形状的差量的图。

[0027] 图9是用于说明基底高度的计算区域的定义的图。

[0028] 图10是用于说明获取剖面区域的区域的定义的图。

[0029] 图11是用于说明剖面曲线的获取方法的图。

[0030] 图12是表示水平位置与高度变化量的关系的剖面曲线的图表的例。

[0031] 图13是用于说明压电膜的制作方法的一例的示意图。

[0032] 图14是用于说明压电膜的制作方法的一例的示意图。

[0033] 图15是用于说明压电膜的制作方法的一例的示意图。

[0034] 图16是示意地表示具有本发明的压电膜的层叠压电元件的一例的图。

[0035] 图17是示意地表示具有本发明的压电膜的层叠压电元件的另一例的图。

具体实施方式

[0036] 以下,根据附图所示的优选实施方式,对本发明的压电膜进行详细说明。

[0037] 以下所记载的构成要件的说明是根据本发明的代表性的实施方式而完成的,但本发明并不限于这种实施方式。

[0038] 另外,在本说明书中,用“~”来表示的数值范围是指将记载于“~”前后的数值作为下限值及上限值而包括的范围。

[0039] [压电膜]

[0040] 本发明的压电膜具有:

[0041] 压电体层,由在含有高分子材料的基质中含有压电体粒子的高分子复合压电体构成;及电极层,形成于所述压电体层的两面,

[0042] 在压电体层的表面使用与表面垂直地按压的前端曲率半径 $1\mu\text{m}$ 的压头以载荷 3mN 进行划痕试验时的划痕深度为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $3.2\mu\text{m}$ 以下。

[0043] 图1示意地表示本发明的压电膜的一例。

[0044] 如图1所示,压电膜10具有:压电体层20,具有压电性的片状物;第1电极层24,层叠于压电体层20中的其中一个表面;第1保护层28,层叠于第1电极层24上;第2电极层26,层叠

于压电体层20的另一个表面；及第2保护层30，层叠于第2电极层26上。

[0045] 压电体层20由在含有高分子材料的基质34中含有压电体粒子36的高分子复合压电体构成。并且，第1电极层24及第2电极层26为本发明中的电极层。

[0046] 虽在后面进行叙述，作为优选的方式，压电膜10(压电体层20)在厚度方向上极化。

[0047] 作为一例，这样的压电膜10可以被利用于如下：在扬声器、麦克风及吉他等乐器中所使用的拾音器等各种音响器件(音响设备)中，基于与电信号对应的振动的声音的产生(再生)或用于将基于声音的振动转换成电信号。

[0048] 并且，除此以外，压电膜也能够利用于感压感测器及发电元件等。

[0049] 或者，压电膜也能够用作通过与各种物品基础并安装来使物品振动并发出声音的激励器(激励器)。

[0050] 压电膜10中，第2电极层26与第1电极层24形成电极对。即，压电膜10具有如下结构：通过电极对即第1电极层24及第2电极层26夹持压电体层20的两面，通过第1保护层28及第2保护层30夹持该层叠体而成。

[0051] 如此，压电膜10中，用第1电极层24及第2电极层26夹持的区域根据所施加的电压而伸缩。

[0052] 另外，第1电极层24及第1保护层28以及第2电极层26及第2保护层30根据压电体层20的分极方向标注名称。因此，第1电极层24与第2电极层26以及第1保护层28与第2保护层30具有基本相同的结构。

[0053] 并且，压电膜10除了这些层以外，例如可以具有包覆侧面等的压电体层20露出的区域来防止短路等的绝缘层等。

[0054] 若对具有这种压电膜10的第1电极层24及第2电极层26施加电压，则压电体粒子36根据所施加的电压在分极方向上伸缩。其结果，压电膜10(压电体层20)在厚度方向上伸缩。同时，因帕松比的关系，压电膜10也在面内方向上伸缩。该伸缩为0.01~0.1%左右。另外，在面内方向上，沿所有方向各向同性地伸缩。

[0055] 压电体层20的厚度优选为10~300 μm 左右。因此，厚度方向的伸缩最大也就0.3 μm 左右而非常小。

[0056] 相对于此，压电膜10即压电体层20在面方向上具有比厚度稍大的尺寸。因此，例如，若压电膜10的长度为20cm，则压电膜10通过电压的施加最大也就伸缩0.2mm左右。

[0057] 并且，若对压电膜10施加压力，则通过压电体粒子36的作用产生电力。

[0058] 通过利用该点，压电膜10如上所述能够用于扬声器、麦克风及压敏传感器等各种用途。

[0059] 在此，在本发明中，如图2所示，压电膜10在压电体层20的表面使用与表面垂直地按压的前端曲率半径1 μm 的压头I，以载荷3mN进行划痕试验时的划痕深度d为0.3 μm 以上且3.2 μm 以下。

[0060] 如上所述，可知在长时间使用或反复使用压电膜时，存在导致声压降低的耐久性的问题，其中，所述压电膜具有在由高分子材料构成的基质中分散压电体粒子而成的高分子复合压电体及形成于高分子复合压电体的两面的电极层。

[0061] 关于这一点，本发明人进行深入研究的结果，发现因长时间的使用或者反复的使用而产生压电体层的破坏并且降低声压。对压电体层的破坏进行进一步研究的结果，发现

除了压电体层的基质本身的硬度以外,因压电体层中存在的空隙的影响也会改变压电体层的容易破坏性。具体而言,由于存在于压电体层中的空隙成为压电体层的破坏的起点,因此空隙的数量较多,并且,大小越大,压电体层越变得容易破坏。

[0062] 相对于此,本发明人发现,通过评价在压电体层的表面进行划痕试验时所形成的划痕损伤的深度,能够评价压电体层的基质本身的硬度及存在于压电体层中的空隙的状态。具体而言,压电体层的基质本身的硬度越软,划痕损伤的深度越容易变深。并且,存在于压电体层中的空隙越多、越大,划痕损伤的深度越容易变深。如此,基于划痕试验的划痕损伤的深度取决于压电体层的基质本身的硬度及存在于压电体层中的空隙的状态。因此,基于划痕试验的划痕损伤的深度及压电膜的相对于长时间的使用或者反复的使用的耐久性相关。

[0063] 根据本发明人的研究,通过将使用前端曲率半径 $1\mu\text{m}$ 的压头以载荷 3mN 进行划痕试验时的划痕深度设为 $3.2\mu\text{m}$ 以下,压电体层的基质本身较硬,并且,存在于压电体层中的空隙较少且变小,因此即使长时间使用或反复使用压电膜也能够抑制压电体层的损伤,并且能够防止声压降低。即,能够提高耐久性。

[0064] 另一方面,在划痕深度过小的情况下,压电体层的基质本身太硬,并且,存在于压电体层中的空隙较少且变得太小,因此变脆。例如,如图3所示,将压电膜10的端部振动自如地固定于框体40而用作扬声器的情况下,如图所示,在压电膜10的固定部大幅弯曲,但若压电体层太硬而变脆,则因该弯曲导致压电膜被破坏,其结果可能会导致声压降低。因此,通过将划痕深度设为 $0.3\mu\text{m}$ 以上,能够抑制压电体层变脆,并且能够防止压电膜被破坏而声压降低。

[0065] 从上述耐久性的观点考虑,划痕深度优选为 $2.8\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $2.1\mu\text{m}$ 以下。并且,从防止因脆性而引起的破坏的观点考虑,划痕深度优选为 $0.4\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上。

[0066] 以下,对划痕深度的测量方法进行说明。

[0067] 首先,通过预处理,从压电膜去除保护层及电极层。具体而言,对制作的压电膜的保护层表面照射二氧化碳激光,形成直径 5mm 的贯通孔,露出压电层。压电层是否露出能够通过表面的扫描型电子显微镜(SEM)观察试样的一部分来确认压电体粒子是否可见。并且,通过用切片机得到厚度方向的剖面后的剖面的SEM观察来确认激光照射部的压电层厚度相对于激光未照射部残留9成以上。

[0068] 接着,将试样的露出压电体层的面作为表,将背面的面粘结于滑动玻璃上。粘结剂使用二液硬化型环氧粘结剂(例如,CEMEDINE SUPER)。粘结后,在恒温槽内在 60°C 下放置12小时硬化粘结剂。在硬化粘结剂后,在滑动玻璃的背面侧固定磁盘试样台。固定时使用修正液等。试样的表面以水平的方式磁性固定于装置载台,静置30分钟以上。

[0069] 接着,首先,测量划痕试验前的试样的表面形状。作为测量装置,使用Triboindenter TI-950/Bruker Corporation。形状测量及后述的划痕操作时使用相同的金刚石制球状压头(前端曲率半径 $1\mu\text{m}$)。在试样的压电体层的表面所露出的任意位置(从试样端部的距离为 2mm 以内的区域除外)与表面垂直地以载荷 $1\mu\text{m}$ 接触压头,扫描 $15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$ 的范围内的压头,测量表面形状。测量线数量为256,每个线的数据点数为256,每个线的扫描频率设为 0.3Hz 。以下,将各测量线的朝向设为左右方向,将与其正交的朝向设为上下方

向。

[0070] 并且,如图4所示,获取表面形状的测量沿右方向扫描时的高度图像(以下,右扫描图像)与沿左方向扫描时的高度图像(以下,左扫描图像)这两者的图4是从与表面垂直的方向观察压电体层20的图,左右的图分别表示沿右方向扫描相同区域的情况及沿左方向扫描的情况。在高度图像的各点,比较右扫描图像及左扫描图像的高度值,计算采用小的高度值的图像(以下,校正像)(图5)。另外,图像解析时使用ImageJ(NIH)。通过以上,获取划痕试验前的表面形状的校正图像。

[0071] 接着,进行划痕试验。从测量划痕试验前的表面形状的区域中央的点向上 $3\mu\text{m}$ 的位置定义为划痕始点,从相同中央的点向下 $3\mu\text{m}$ 的位置定义为划痕终点。从划痕始点向上 $2\mu\text{m}$ 的位置接触铅直载荷 $1\mu\text{N}$ 压头,施加如图6所示的负荷,进行划痕试验。即,对划痕始点为止的距离 $2\mu\text{m}$ 以铅直载荷 $1\mu\text{N}$ 、扫描速度 $0.8\mu\text{m}/\text{sec}$ 沿下方向以直线状进行扫描后,在划痕始点停止水平方向的动作的状态下对铅直载荷以 $600\mu\text{N}/\text{sec}$ 的比例增加至 3mN (图6中,相当于负荷)。载荷成为 3mN 后,在从划痕始点至划痕终点的距离 $6\mu\text{m}$ 之间以铅直载荷 3mN 、扫描速度 $0.4\mu\text{m}/\text{sec}$ 沿下方向以直线状进行扫描(图6中,相当于一定载荷划痕)。到达至划痕终点后,在停止水平方向的动作的状态下将铅直载荷以 $600\mu\text{N}/\text{sec}$ 的比例减少至 $1\mu\text{N}$ (图6中,相当于除荷)后,从划痕终点向下距离 $2\mu\text{m}$ 以铅直载荷 $1\mu\text{N}$ 、扫描速度 $0.8\mu\text{m}/\text{sec}$ 沿下方向以直线状进行扫描。通过以上的划痕操作,如图7所示那样,在压电体层20的表面形成划痕损伤21。

[0072] 划痕操作后,对与划痕试验前的表面形状的测量相同的区域,在相同的条件下,测量划痕试验后的表面形状。在该情况下,也与之之前相同地获取沿右方向扫描时的高度图像(右扫描图像)及沿左方向扫描时的高度图像(左扫描图像)这两者,在高度图像的各点,比较右扫描图像与左扫描图像的高度值,计算采用较小的高度值的图像(校正图像)。

[0073] 比较在划痕操作的前后获取的校正图像,基于试样的漂移的相对位置的偏移小于 10px 的情况下,计算通过手动修正相对位置的偏移量后,从划痕后的校正图像减去划痕前的校正图像的量(以下,高度变化量)的图像(以下为差量图像)(图8)。在允许 10px 以上的漂移的情况下,该区域的测量结果被拒绝。

[0074] 将测量表面形状的区域的上边(划痕方向的始点侧的边)至 $2.2\mu\text{m}$ 以内、从下边至 $3.0\mu\text{m}$ 以内、从左边至 $4.1\mu\text{m}$ 以内、从右边至 $4.1\mu\text{m}$ 以内的区域定义为基底高度计算区域(参考图9)。将差量图像的基底高度计算区域内的高度变化量的平均值作为基底高度来计算,并且计算从差量图像整体减去基底高度值的图像(以下为基底高度校正后差量图像)。

[0075] 将距基底高度校正后差量图像的上边 $4.5\mu\text{m}$ 以上且 $7.5\mu\text{m}$ 以下的区域定义为剖面曲线获取区域(参考图10)。针对基底高度校正后差量图像的剖面曲线获取区域,在左右方向的各位置上,通过计算上下方向(宽度 $3\mu\text{m}$)上的高度的变化量的平均值,获取剖面曲线(参考图11)。针对剖面曲线,将高度变化量的绝对值的最大值作为划痕损伤的深度 d 来计算(参考图12)。

[0076] 在20个视场中进行以上的测量,获取各自的数据。但,不同的测量视场之间的距离设为远离 $150\mu\text{m}$ 以上。并且,在计算上述的差量图像时,除了舍弃了发现有 10px 以上漂移的测量结果的情况外,还获取了20个视场量的数据。将获取的整个视场的划痕损伤的深度的平均值设为该试样的划痕深度。

[0077] 对将压电体层的划痕深度设为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $3.2\mu\text{m}$ 以下的方法进行后述。

[0078] <压电体层>

[0079] 压电体层为由在含有高分子材料的基质中含有压电体粒子的高分子复合压电体构成的层,并且为显示通过施加电压来进行伸缩的压电效果的层。

[0080] 在压电膜10中,作为优选方式,压电体层20由在由在常温下具有粘弹性的高分子材料构成的基质34中分散压电体粒子36而成的高分子复合压电体构成。另外,在本说明书中,“常温”是指0~50℃左右的温度范围。

[0081] 本发明的压电膜10可优选地用于柔性显示器用扬声器等、具有柔性的扬声器等。在此,用于具有柔性的扬声器的高分子复合压电体(压电体层20)优选具备以下用件。因此,作为具备以下要件的材料,优选使用在常温下具有粘弹性的高分子材料。

[0082] (i) 挠性

[0083] 例如,作为携带用,如报纸或杂志那样以文件感缓慢弯曲的状态把持时,不断地从外部受到数Hz以下的比较缓慢且较大的弯曲变形。此时,若高分子复合压电体硬,则产生其相应的大的弯曲应力,在分子基质与压电体粒子的界面产生龟裂,结果有可能会破坏。因此,要求高分子复合压电体具有适当的柔软性。并且,若能够将应变能作为热量向外部扩散,则能够缓解应力。因此,要求高分子复合压电体的损耗角正切适度大。

[0084] (ii) 音质

[0085] 扬声器中,使压电体粒子以20Hz~20kHz的音频频带的频率振动,通过其振动能,整个高分子复合压电体(压电膜)成为一体而进行振动,从而播放声音。因此,为了提高振动能的传递效率,要求高分子复合压电体具有适当的硬度。并且,若扬声器的频率特性平滑,则最低共振频率随着曲率的变化而变化时的音质的变化量也变小。因此,要求高分子复合压电体的损耗角正切适度大。

[0086] 综上所述,要求高分子复合压电体相对于20Hz~20kHz的振动展现硬性,而相对于数Hz以下的振动展现柔软性。并且,要求高分子复合压电体的损耗角正切相对于20kHz以下的所有频率的振动适度大。

[0087] 通常,高分子固体具有粘弹性松弛机构,伴随温度上升或频率下降,大规模的分子运动被观测为储存弹性系数(杨氏模量)的下降(松弛)或损失弹性系数的极大(吸收)。其中,通过非晶区的分子链的微布朗运动引起的松弛称为主分散,可以看到非常大的松弛现象。引起该主分散的温度为玻璃转移点(T_g),最明显地显现粘弹性松弛机构。

[0088] 在分子复合压电体(压电体层20)中,通过将玻璃转移点在常温下的高分子材料,换言之,在常温下具有粘弹性的高分子材料用于基质中,实现相对于20Hz~20kHz的振动展现硬性,相对于数Hz以下的慢振动展现柔软性的高分子复合压电体。尤其,从良好地表达该动作等方面考虑,优选将频率在1Hz的玻璃转移点在常温、即0~50℃下的高分子材料用于分子复合压电体的基质中。

[0089] 作为在常温下具有粘弹性的高分子材料,能够利用公知的各种的材料。优选在常温即0~50℃下,使用基于动态粘弹性试验而得的频率在1Hz的损耗角正切 $\tan\delta$ 的极大值有0.5以上的高分子材料。由此,在分子复合压电体通过外力而被缓慢弯曲时,最大弯曲力矩部中的分子基质与压电体粒子的界面的应力集中得到松弛,能够期待高挠性。

[0090] 并且,在常温下具有粘弹性的高分子材料优选如下:基于动态粘弹性测量而得频率在1Hz的储存弹性系数(E') 在0℃下为100MPa以上,在50℃下为10MPa以下。由此,能够减

小在分子复合压电体通过外力缓慢地弯曲时产生的弯曲力矩,同时能够相对于20Hz~20kHz的音响振动展现硬性。

[0091] 并且,在常温下具有粘弹性的高分子材料中,若在25℃下相对介电常数为10以上,则更优选。由此,向分子复合压电体施加电压时,对分子基质中的压电体粒子施加更高的电场,因此能够期待较大的变形量。然而,另一方面,若考虑良好的耐湿性的确保等,则高分子材料在25℃下相对介电常数优选为10以下。

[0092] 作为满足这种条件的在常温下具有粘弹性的高分子材料,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-乙烯基聚异戊二烯封端共聚物、聚乙烯基甲基酮及聚甲基丙烯酸丁酯等。并且,作为这些高分子材料,也能够适当地使用HYBRAR5127(KURARAY CO.,LTD制)等市售品。其中,作为高分子材料,优选使用具有氰乙基的材料,尤其优选使用氰乙基化PVA。另外,这些高分子材料可以仅使用1种,也可以并用(混合)多种而使用。

[0093] 使用这种在常温下具有粘弹性的高分子材料的基质34根据需要可以并用多种高分子材料。即,在基质34中,以调节介电特性或机械特性等为目的,除了氰乙基化PVA等粘弹性材料以外,根据需要也可以添加其他介电性高分子材料。

[0094] 作为可添加的介电性高分子材料,作为一例,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类高分子、亚乙烯基二氰-乙酸乙烯酯共聚物、氰乙基纤维素、氰乙基羟基蔗糖、氰乙基羟基纤维素、氰乙基羟基支链淀粉、甲基丙烯酸氰乙酯、丙烯酸氰乙酯、氰乙基羟乙基纤维素、氰乙基直链淀粉、氰乙基羟丙基纤维素、氰乙基二羟丙基纤维素、氰乙基羟丙基直链淀粉、氰乙基聚丙烯酰胺、氰乙基聚丙烯酸酯、氰乙基支链淀粉、氰乙基聚羟基亚甲基、氰乙基缩水甘油支链淀粉、氰乙基蔗糖及氰乙基山梨糖醇等具有氰基或氰乙基的聚合物以及丁腈橡胶及氯丁二烯橡胶等合成橡胶等。其中,具有氰乙基的高分子材料优选地被利用。

[0095] 并且,压电体层20的基质34中,除了氰乙基化PVA等在常温下具有粘弹性的材料以外所添加的介电性聚合物并不限定于1种,也可以添加多种。

[0096] 并且,除了介电性聚合物以外,以调节玻璃转移点T_g为目的,在基质34中也可以添加氯乙烯树脂、聚乙烯、聚苯乙烯、甲基丙烯酸树脂、聚丁烯及异丁烯等热塑性树脂、以及酚醛树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、醇酸树脂及云母等热固性树脂。此外,以提高粘结性为目的,可以添加松香酯、松香、萜烯、萜烯酚及石油树脂等增粘剂。

[0097] 在压电体层20的基质34中,添加氰乙基化PVA等具有粘弹性的高分子材料以外的材料时的添加量没有特别限定,但优选占基体34的比例为30质量%以下。由此,能够在不损害基质34的粘弹性缓和机构的情况下表达所添加的高分子材料的特性,因此,在高介电常数化、耐热性的提高、与压电体粒子36及电极层的密合性提高等方面能够得到优选的结果。

[0098] 压电体层20为在这样的基质34包含压电体粒子36的高分子复合压电体。

[0099] 压电体粒子36由具有钙钛矿型或纤锌矿型结晶结构的陶瓷粒子构成。作为构成压电体粒子36的陶瓷粒子,例如可例示锆钛酸铅(PZT)、锆钛酸铅镧(PLZT)、钛酸钡(BaTiO₃)、氧化锌(ZnO)及钛酸钡与铁酸铋(BiFe₃)的固溶体(BFBT)等。这些压电体粒子36可以仅使用1种,也可以并用(混合)多种而使用。

[0100] 这种压电体粒子36的粒径并无限制,根据压电膜10的尺寸及压电膜10的用途等适当进行选择即可。压电体粒子36的粒径优选为 $1\sim 10\mu\text{m}$ 。通过将压电体粒子36的粒径设在该范围内,在压电膜10能够兼具高压电特性和挠性等方面能够获得优选的结果。

[0101] 另外,在图1中,压电体层20中的压电体粒子36均匀且有规则地分散于基质34中,但本发明并不限于此。即,若压电体层20中的压电体粒子36优选为均匀地分散,则也可以不规则地分散于基质34中。

[0102] 并且,图1中,压电体粒子36的粒径均匀地图示,但本发明并不限于此。即,压电体层20中的压电体粒子36的粒径可以不均匀。

[0103] 在压电膜10中,压电体层20中的基质34与压电体粒子36的量比并无限制,根据压电膜10的面方向的大小及厚度、压电膜10的用途以及压电膜10中所要求的特性等可以适当进行设定。压电体层20中的压电体粒子36的体积分率优选为 $30\sim 80\%$,更优选为 50% 以上,进一步优选为因此设为 $50\sim 80\%$ 。通过将基质34与压电体粒子36的量比设在上述范围,在能够兼具高压电特性和可挠性等方面能够获得优选的结果。

[0104] 在以上的压电膜10中,作为优选方式,压电体层20为将压电体粒子分散于高分子基质中而成的粘弹性复合压电体层,该高分子基质包含在常温下具有粘弹性的高分子材料。然而,本发明并不限于此,作为压电体层,能够利用公知的压电元件中所使用的在含有高分子材料的基质中分散压电体粒子而成的高分子复合压电体。

[0105] 压电体层20的厚度并无特别限定,根据压电膜10的用途及压电膜10中所要求的特性等,适当设定即可。压电体层20越厚,在所谓片状物的刚度等刚性等方面越有利,但为了使压电膜10以相同量伸缩而所需的电压(电位差)变大。压电体层20的厚度优选为 $10\sim 300\mu\text{m}$,更优选为 $20\sim 200\mu\text{m}$,进一步优选为 $30\sim 150\mu\text{m}$ 。通过将压电体层20的厚度设在上述范围内,在兼具刚性的确保与适当的柔软性等方面能够获得优选的结果。

[0106] <保护层>

[0107] 压电膜10中,第1保护层28及第2保护层30被覆第2电极层26及第1电极层24,并且起到对压电体层20赋予适当的刚性及机械强度的作用。即,在压电膜10中,由基质34及压电体粒子36构成的压电体层20对与缓慢弯曲变形显示出非常优异的挠性,但根据用途存在刚性或机械强度不足的情况。压电膜10为了弥补其不足而设置第1保护层28及第2保护层30。

[0108] 第1保护层28及第2保护层30并无限制,能够利用各种片状物,作为一例,优选地例示各种树脂薄膜。其中,通过具有优异的机械特性及耐热性等原因,可适当利用由聚对酞酸乙二酯(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)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚酰亚胺(PI)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、三乙酰纤维素(TAC)及环状烯烃系树脂等组成的树脂薄膜。

[0109] 第1保护层28及第2保护层30的厚度也并无限制。并且,第1保护层28及第2保护层30的厚度基本相同,但也可以不同。在此,若第1保护层28及第2保护层30的刚性过高,则不仅限制压电体层20的伸缩,也会损害挠性。因此,去除要求机械强度或作为片状物的良好的操作性的情况,第1保护层28及第2保护层30越薄越有利。

[0110] 在压电膜10中,若第1保护层28及第2保护层30的厚度为压电体层20的厚度的2倍以下,则在兼具刚性的确保与适当的柔软性等方面能够获得优选的结果。

[0111] 例如,压电体层20的厚度为 $50\mu\text{m}$ 且第1保护层28及第2保护层30由PET构成的情况

下,第1保护层28及第2保护层30的厚度优选为100 μm 以下,更优选为50 μm 以下,进一步优选为25 μm 以下。

[0112] <电极层>

[0113] 在压电膜10中,在压电体层20与第1保护层28之间形成第1电极层24,在压电体层20与第2保护层30之间形成第2电极层26。第1电极层24及第2电极层26为了对压电体层20(压电膜10)施加电压而设置。

[0114] 本发明中,第1电极层24及第2电极层26的形成材料并无限制,能够利用各种导电体。具体而言,例示出碳、钨、铁、锡、铝、镍、铂、金、银、铜、钛、铬及钼等金属、这些合金、这些金属及合金的层叠体及复合体以及氧化铟锡等。其中,作为第1电极层24及第2电极层26的材料可优选地例示铜、铝、金、银、铂及氧化铟锡。

[0115] 并且,第1电极层24及第2电极层26的形成方法也并无限制,能够利用各种基于真空蒸镀、离子辅助蒸镀及溅射等气相沉积法(真空成膜法)、镀覆而形成的膜或者贴附由上述材料所形成的箔的方法等公知的方法。

[0116] 其中,根据能够确保压电膜10的挠性等理由,尤其优选地利用通过真空蒸镀所成膜的铜及铝等薄膜作为第1电极层24及第2电极层26。其中,尤其可优选地利用通过真空蒸镀形成的铜的薄膜。

[0117] 第1电极层24及第2电极层26的厚度并无限制。并且,第1电极层24及第2电极层26的厚度基本相同,但也可以不同。

[0118] 其中,与前述第1保护层28及第2保护层30同样地,若第1电极层24及第2电极层26的刚性过高,不仅限制压电体层20的伸缩,也会损害挠性。因此,从挠性及压电特性的观点考虑,第1电极层24及第2电极层26越薄越有利。即,第1电极层24及第2电极层26优选为薄膜电极。

[0119] 第1电极层24及第2电极层26的厚度比保护层薄,优选为0.05 μm ~10 μm ,更优选为0.05 μm ~5 μm ,进一步优选为0.08 μm ~3 μm ,尤其优选为0.1 μm ~2 μm 。

[0120] 在此,在压电膜10中,只要第1电极层24及第2电极层26的厚度与杨氏模量的积低于第1保护层28及第2保护层30的厚度与杨氏模量的积,则不会严重损害挠性,因此优选。

[0121] 例如,第1保护层28及第2保护层30由PET(杨氏模量:约6.2GPa)构成且第1电极层24及第2电极层26由铜(杨氏模量:约130GPa)构成的组合的情况下,若第1保护层28及第2保护层30的厚度为25 μm ,则第1电极层24及第2电极层26的厚度优选为1.2 μm 以下,更优选为0.3 μm 以下,其中,优选设为0.1 μm 以下。

[0122] 如上所述,压电膜10优选具有如下结构:通过第1电极层24及第2电极层26夹持在包含在常温下具有粘弹性的高分子材料的基质34中分散压电体粒子36而成的压电体层20,进而通过第1保护层28及第2保护层30夹持该层叠体而成。

[0123] 这种压电膜10优选在常温下具有基于动态粘弹性测量而得的频率在1Hz的损耗角正切($\tan\delta$)的极大值,更优选在常温下具有成为0.1以上的极大值。由此,即使压电膜10从外部不断受到数Hz以下的相对缓慢且较大的弯曲变形,也能够将应变能有效地作为热而扩散到外部,因此能够防止在高分子基质与压电体粒子的界面产生龟裂。

[0124] 压电膜10优选如下:基于动态粘弹性测量而得的频率在1Hz的储存弹性系数(E') 在0 $^{\circ}\text{C}$ 下为10~30GPa,在50 $^{\circ}\text{C}$ 下为1~10GPa。另外,关于该条件,压电体层20也相同。由此,

在压电膜10在储存弹性系数(E')中能够具有较大的频率分散。即,能够相对于20Hz~20kHz的振动展现硬性,相对于数Hz以下的振动展现柔软性。

[0125] 并且,压电膜10优选如下:厚度与基于动态粘弹性测量而得的频率在1Hz的储存弹性系数(E')的积在0℃下为 $1.0 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^6 \text{ N/m}$,在50℃下为 $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6 \text{ N/m}$ 。另外,关于该条件,压电体层20也相同。由此,压电膜10在不损害挠性及音响特性的范围内能够具备适当的刚性和机械强度。

[0126] 进而,压电膜10在由动态粘弹性测定得到的主曲线中,25℃、频率1kHz下的损耗角正切($\tan \delta$)优选为0.05以上。另外,关于该条件,压电体层20也相同。由此,使用了压电膜10的扬声器的频率特性变得平滑,也能够减小随着扬声器的曲率的变化而最低共振频率 f_0 随之变化时的音质的变化量。

[0127] 另外,在本发明中,压电膜10及压电体层20等的储存弹性系数(杨氏模量)及损耗角正切通过公知的方法进行测量即可。作为一例,使用Seiko Instruments Inc.制(SII Nano Technology Co.,Ltd.制)的动态粘弹性测量装置DMS6100进行测量即可。

[0128] 作为测量条件,作为一例,测量频率可例示0.1Hz~20Hz(0.1Hz、0.2Hz、0.5Hz、1Hz、2Hz、5Hz、10Hz及20Hz),测量温度可例示-50~150℃,升温速度可例示2℃/分钟(氮气环境中),样品尺寸可例示40mm×10mm(包含夹持面积),夹头间距离可例示20mm。

[0129] 以下,参考图13~图15,对压电膜10的制造方法的一例进行说明。

[0130] 首先,如图13所示,准备在第1保护层28上形成有第1电极层24的片状物10a。通过真空蒸镀、溅镀及镀覆等在第1保护层28的表面形成铜薄膜等而作为第1电极层24来制作该片状物10a即可。

[0131] 在第1保护层28非常薄而操作性等差时,根据需要可以使用带有隔板(临时支撑体)的第1保护层28。另外,作为隔板,能够使用厚度25μm~100μm的PET等。在将第2电极层26和第2保护层30热压接后,在第1保护层28上层叠某个部件前,去除隔板即可。

[0132] 另一方面,在有机溶剂中溶解成为基质的材料的高分子材料,进而添加PZT粒子等压电体粒子36,并进行搅拌以制备分散而成的涂料。

[0133] 作为除了上述物质以外的有机溶剂并无限制,能够利用各种有机溶剂。

[0134] 当准备片状物10a且制备了涂料时,将该涂料浇铸(casting)(涂布)于片状物10a上,蒸发并干燥有机溶剂。

[0135] 该涂料的浇铸方法并无限制,能够利用所有滑动式涂布机及刮刀等公知的方法(涂布装置)。

[0136] 如上述,在压电膜10中,基质34中除了氰乙基化PVA等粘弹性材料以外,也可以添加介电性高分子材料。

[0137] 向基质34中添加这些高分子材料时,溶解添加到上述的涂料中的高分子材料即可。

[0138] 接着,对蒸发了有机溶剂的涂膜实施加湿处理。加湿处理例如通过在湿度70%RH~90%RH、温度30℃~50℃的环境下放置12小时~36小时左右来进行。

[0139] 在加湿处理后,实施使用加热辊等使成为压电体层20的涂膜的表面平滑化的压光处理。作为压光处理的条件,将设定压力设为0.2MPa~0.7MPa,将处理次数设为3次~20次即可。

[0140] 此外,在压光处理后进行真空干燥处理。真空干燥处理例如通过在压力3kPa~6kPa的环境下放置36小时~72小时左右来进行。并且,真空干燥处理时的温度优选为20℃~60℃。

[0141] 如此,通过在压光处理前进行加湿处理,由涂膜中的高分子材料构成的粘合剂变软而变得容易压实,因此通过压光处理压碎涂膜中的空隙,能够减小空隙的大小。并且,在涂膜含有水分的状态下,由于涂膜柔软,因此通过在压光处理后进行真空干燥处理来去除水分,从而能够使粘合剂变硬。由此,能够将压电体层制成进行划痕试验时的划痕深度为0.3μm以上且3.2μm以下的压电体层。

[0142] 制作在第1保护层28上具有第1电极层24并且在第1电极层24上形成压电体层20而成的层叠体10b后,优选进行压电体层20的极化处理(Poling)。压电体层20的极化处理的方法并无限制,能够利用公知的方法。

[0143] 在如此进行层叠体10b的形成的同时,准备在第2保护层30上形成有第2电极层26的片状物10c。通过真空蒸镀、溅镀、镀覆等在第2保护层30的表面形成铜薄膜等而作为第2电极层26来制作该片状物10c即可。

[0144] 接着,如图15所示,将第2电极层26朝向压电体层20来将片状物10c层叠于层叠体10b。

[0145] 进而,以夹持第2保护层30及第1保护层28的方式,通过热压机装置或加热辊对等热压接该层叠体10b与片状物10c的层叠体来制作压电膜10。并且,压电膜在热压接后也可以裁切成所期望的形状。

[0146] 另外,到此为止的工序也可以使用网状的而不使用片状的,即,可以使用薄片以长长地连接的状态卷绕的部件一边运载一边进行。层叠体10b与片状物10c均为网状,也能够如上所述那样进行热压接。在该情况下,压电膜10在该时点制作成网状。

[0147] 此外,在贴合层叠体10b与片状物10c时,也可以设置粘结层。例如,也可以在片状物10c的第2电极层26的面上设置粘结层。最优选的粘结层为与基质34相同的材料。可以将相同的材料涂布于压电体层20上,也可以涂布于第2电极层26的面来进行贴合。

[0148] 在此,由PVDF(PolyVinylidene DiFluoride,聚偏二氟乙烯)等高分子材料构成的通常的压电膜在压电特性上具有面内各向异性,以施加电压时的面方向的伸缩量具有各向异性。

[0149] 相对于此,本发明的压电膜所具有的、由含有高分子材料的基质中包含压电体粒子的高分子复合压电体构成的压电体层在压电特性上不具有面内各向异性,在面内方向上向所有方向上各向同性地伸缩。根据这种各向同性二维地伸缩的压电膜10,与只向一个方向上进行伸缩的PVDF等通常的压电膜相比,能够通过较大的力振动,并且能够产生更大且优美的声音。

[0150] 并且,例如,通过将本发明的压电膜贴附于具有挠性的有机发光元件显示器及具有挠性的液晶显示器等具有挠性的显示设备,也能够用作显示设备的扬声器。

[0151] 并且,例如,在将压电膜10用于扬声器的情况下,也可以用作通过薄膜状压电膜10本身的振动而产生声音的薄膜。或者,压电膜10也可以贴附在振动板上,作为通过压电膜10的振动使振动板振动而产生声音的激励器使用。

[0152] 并且,通过本发明的压电膜10作为层叠多个的层叠压电元件,也可以作为使振动

板等被振动体振动的压电振动元件良好地发挥作用。

[0153] 作为一例,如图16所示,可以设为将层叠有压电膜10的层叠压电元件50贴附于振动板12,并且通过压电膜10的层叠体使振动板12振动而输出声音的扬声器。即,在此情况下,将压电膜10的层叠体用作通过使振动板12振动来输出声音的、所谓的激发器。

[0154] 通过对层叠有压电膜10的层叠压电元件50施加驱动电压,各个压电膜10沿面方向伸缩,通过各压电膜10的伸缩,压电膜10的层叠体整体沿面方向伸缩。通过层叠压电元件50的面方向的伸缩,贴附有层叠体的振动板12挠曲,其结果,振动板12沿厚度方向振动。通过该厚度方向的振动,振动板12产生声音。振动板12根据施加到压电膜10的驱动电压的大小来振动,并产生与施加到压电膜10的驱动电压相应的声音。因此,此时的压电膜10本身不输出声音。

[0155] 即使每1片压电膜10的刚性低、伸缩力小,层叠有压电膜10的层叠压电元件50的刚性也变高,作为层叠体整体的伸缩力也变大。其结果,层叠有压电膜10的层叠压电元件50中,即使振动板具有一定程度的刚性,也能够以较大的力使振动板12充分挠曲,并使振动板12沿厚度方向充分振动,从而从振动板12上产生声音。

[0156] 层叠有压电膜10的层叠压电元件50中,压电膜10的层叠张数并无限制,例如根据振动的振动板12的刚性等适当地设定获得充分的振动量的张数即可。另外,只要具有充分的伸缩力,则也能够将1张压电膜10同样地用作激发器(压电振动元件)。

[0157] 由层叠有压电膜10的层叠压电元件50振动的振动板12也无限制,能够利用各种片状物(板状物、薄膜)。作为一例,可例示由聚对酞酸乙二酯(PET)等组成的树脂薄膜、由发泡聚苯乙烯等组成的发泡塑胶、瓦楞纸板材料等纸质材料、玻璃板及木材等。此外,只要能够充分弯曲,作为振动板,也可以使用有机发光元件显示器及液晶显示器等显示器件等各种设备(器件)。

[0158] 层叠有压电膜10的层叠压电元件50优选通过贴附层19(贴附剂)贴附相邻的压电膜10彼此。并且,优选层叠压电元件50和振动板12也通过贴附层16贴附。

[0159] 贴附层并无限制,可利用各种能够将作为贴附对象的物品彼此贴附的物品。因此,贴附层可以由粘着剂组成,也可以由粘结剂组成。优选使用贴附后可获得固体且硬的贴附层的、由粘结剂组成的粘结层。关于以上方面,将后述长条的压电膜10折叠而成的层叠体也相同。

[0160] 在层叠有压电膜10的层叠压电元件50中,对层叠的各压电膜10的极化方向并无限制。另外,本发明的压电膜10优选为沿厚度方向分极。在此所说的压电膜10的极化方向为厚度方向的极化方向。因此,层叠压电元件50中,极化方向在所有压电膜10中可以为相同方向,也可以存在极化方向不同的压电膜。

[0161] 在层叠有压电膜10的层叠压电元件50中,优选以相邻的压电膜10彼此的极化方向彼此相反的方式层叠压电膜10。在压电膜10中,施加于压电体层20的电压的极性对应于压电体层20的极化方向。因此,无论是极化方向从第2电极层26朝向第1电极层24的情况下,还是从第1电极层24朝向第2电极层26的情况下,在所层叠的所有压电膜10中,将第2电极层26的极性及第1电极层24的极性设为相同极性。因此,通过使相邻的压电膜10彼此的极化方向彼此相反,即使相邻的压电膜10的电极层彼此接触,接触的电极层为相同极性,因此不用担心发生短路(Short)。

[0162] 如图17所示,层叠有压电膜10的层叠压电元件是通过折叠1次以上(优选为多次)压电膜10L,层叠多层压电膜10的结构。将压电膜10折叠而层叠的层叠压电元件56具有如下优点。

[0163] 在将切片状的压电膜10层叠多张而成的层叠体中,需要对每1张压薄膜,将第2电极层26及第1电极层24连接于驱动电源。相对于此,在将长条的压电膜10L折叠而层叠的结构中,能够仅由1张长条的压电膜10L构成层叠压电元件56。因此,在将长条的压电膜10L折叠而层叠的结构中,用于施加驱动电压的电源为1个即可,此外,也可以在一个位置从压电膜10L引出电极。此外,在将长条的压电膜10L折叠而层叠的结构中,必需使相邻的压电膜彼此的极化方向彼此相反。

[0164] 另外,关于这样的在由高分子复合压电体构成的压电层的两面层叠设置电极层及保护层的压电膜的层叠压电元件,记载于国际公开第2020/095812号及国际公开第2020/179353号等中。

[0165] 以上,对本发明的压电膜进行了详细说明,但本发明并不限于上述例,在不脱离本发明的宗旨的范围内,当然可以进行各种改良或变更。

[0166] 实施例

[0167] 以下,举出本发明的具体的实施例,对本发明进行更详细的说明。另外,本发明不限于该实施例,以下的实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理步骤等只要不脱离本发明的宗旨,则能够适当地进行变更。

[0168] [实施例1]

[0169] 准备了通过溅镀在厚度4 μ m的PET薄膜上形成厚度100nm的铜薄膜而成的片状物10a及10c。即,在本例中,第1电极层24及第2电极层26为厚度100nm的铜薄膜,第1保护层28及第2保护层30成为厚度4 μ m的PET薄膜。

[0170] 另外,在工艺中,为了获得良好的操作性,PET薄膜中使用附厚度50 μ m的隔板(临时支撑体PET)的薄膜,在片状物10c的热压接后,除去各保护层的隔板。

[0171] 首先,以下述的组成比,将氰乙基化PVA(CR-V Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制)溶解于甲基乙基酮(MEK)。然后,向该溶液以下述的组成比添加PZT粒子,并且通过螺旋桨混合器(转速2000rpm)进行分散,从而制备了用于形成压电体层20的涂料。

[0172] • PZT粒子 • • • • • 300质量份

[0173] • 氰乙基化PVA • • • • • 15质量份

[0174] • MEK • • • • • 85质量份

[0175] 另外,PZT粒子使用了在1000~1200℃下烧结市售的PZT原料粉后,以使其成为平均粒径5 μ m的方式进行压碎及分级处理的PZT粒子。

[0176] 使用滑动式涂布机在预先准备的片状物10a的第1电极层24(铜薄膜)上涂布了预先制备的用于形成压电体层20的涂料20a。另外,以干燥后的涂膜的膜厚成为25 μ m的方式涂布了涂料。

[0177] 接着,在120℃的加热板上载置将涂料涂布于片状物10a上的物质,加热干燥了涂膜。由此,蒸发了MEK。

[0178] 在加热干燥后,将形成有涂膜的片状物10a在温度30℃、湿度80%RH的恒温恒湿室内放置24小时,进行了加湿处理。

[0179] 在加湿处理后,通过加热辊按压涂膜的表面,实施了压光处理。压光处理的加热辊的温度设为70℃,将加热辊的设定压力设为0.4MPa,将加热辊的旋转圆周速度设为0.4m/分钟,将处理次数设为10次。

[0180] 在压光处理后,将形成有涂膜的片状物10a在压力5kPa、温度50度的真空干燥室放置48小时,进行真空干燥处理,形成了在片状物10a上形成有压电体层20的层叠体10b。

[0181] 接着,在层叠体10b上,使第2电极层26(铜薄膜侧)侧朝向压电体层20来层叠片状物10c,在120℃下进行了热压接。

[0182] 从而,制作了依次具有第1保护层28、第1电极层24、压电体层20、第2电极层26及第2保护层30的压电膜10。

[0183] 通过上述方法从制作的压电膜10去除一个面侧的保护层及电极层,露出压电体层的表面,通过上述方法进行划痕试验,测量了划痕深度。测量结果,划痕深度为1.8μm。

[0184] [实施例2~4]

[0185] 将加湿处理中的温度分别变更为40℃、45℃、50℃,除此以外,以与实施例1相同的方式制作了压电膜。通过与上述相同的方法测量了制作的压电膜的划痕深度。

[0186] [实施例5~7]

[0187] 将真空干燥处理中的温度设为23℃,除此以外,分别以与实施例1、2、4相同的方式制作了压电膜。通过与上述相同的方法测量了制作的压电膜的划痕深度。

[0188] [比较例1]

[0189] 未进行加湿处理及真空干燥处理,除此以外,以与实施例1相同的方式制作了压电膜。通过与上述相同的方法测量了制作的压电膜的划痕深度。

[0190] [比较例2]

[0191] 未进行真空干燥处理,除此以外,以与实施例2相同的方式制作了压电膜。通过与上述相同的方法测量了制作的压电膜的划痕深度。

[0192] [比较例3]

[0193] 将加湿处理中的温度变更为60℃,除此以外,以与实施例1相同的方式制作了压电膜。通过与上述相同的方法测量了制作的压电膜的划痕深度。

[0194] [评价]

[0195] 首先,从制作的压电膜切出210×300mm(A4尺寸)的矩形试验片。将切出的压电膜载置于具有收容玻璃棉的210×300mm的开口部的盒子上后,通过框体按压周边部,对压电膜施加适当的张力及曲率,从而制作了压电扬声器。另外,盒子的深度设为9mm,玻璃棉的密度设为32kg/m³,组装前的厚度设为25mm。

[0196] 通过功率放大器将1kHz的正弦波作为输入信号输入到制作的压电扬声器中,以使尖头电压成为20V_{op},并且用置于距扬声器的中心100cm的距离的麦克风测量了声压(初期声压)。

[0197] 继而,对频率1kHz的正弦波进行电压调整,以使尖头电压成为70V_{op},在该条件下对扬声器施加JEITA规格的SN-2信号,进行了72小时连续耐久运转的耐久试验。

[0198] 而且,通过与在连续运转后测量初期声压的方法相同的方法,测量连续耐久运转后的声压(耐久后声压),计算了与初期声压的差量。

[0199] 将结果示于表1中。

[0200] [表1]

	压光处理后保管条件			压光处理后干燥条件			划痕残留深度 μm	评价：声压		
	温度 $^{\circ}\text{C}$	湿度 %RH	时间 hr	温度 $^{\circ}\text{C}$	压力 kPa	时间 hr		初期 dB	耐久后 dB	差量 dB
实施例1	30	80	24	50	5	48	1.8	83.6	82.5	-1.1
实施例2	40	80	24	50	5	48	0.8	84.5	84.2	-0.3
实施例3	45	80	24	50	5	48	0.5	84.8	83.8	-1.0
[0201] 实施例4	50	80	24	50	5	48	0.3	84.7	79.8	-4.9
实施例5	30	80	24	23	5	48	3.2	81.9	77.7	-4.2
实施例6	40	80	24	23	5	48	2.8	83.2	79.9	-3.3
实施例7	50	80	24	23	5	48	2.1	84.7	83.0	-1.7
比较例1	未进行加湿处理			未进行干燥处理			3.6	78.2	67.3	-10.9
比较例2	40	80	24	未进行干燥处理			3.7	82.2	69.9	-12.3
比较例3	60	80	24	50	5	48	0.2	84.9	70.2	-14.7

[0202] 由表1可知,与比较例相比,本发明的压电膜的初期声压与耐久后声压的差量小且耐久性高。

[0203] 比较例1中,在压光处理前未进行加湿处理,因此通过压光处理,压电体层中的空隙不易压碎,空隙大量残留,因此认为划痕深度变大,耐久性变差。并且,压电体层中的空隙的体积大且压电体层的填充率低,因此认为初期声压也变低。

[0204] 比较例2中,在压光处理前进行了加湿处理,因此认为通过压光处理,压电体层中的空隙被压碎,但在压光处理后未进行真空干燥处理,因此粘合剂包含水分而保持柔软状态,因此认为划痕深度变大且耐久性变差。

[0205] 比较例3中,使加湿处理时的温度更高,因此认为通过加湿处理后的压光处理,压电体层(粘合剂)更压实且压电体层变得过硬。因此,认为在组装于压电扬声器时的压电膜的固定部产生破坏。

[0206] 由实施例1~7的对比可知,划痕深度优选为 $0.4\mu\text{m}\sim 2.8\mu\text{m}$ 。

[0207] 由以上的结果,本发明的效果较为明显。

[0208] 产业上的可利用性

[0209] 本发明的压电膜例如能够优选地用作音波感测器、超音波感测器、压敏传感器、触觉感测器、应变感测器及振动感测器等各种感测器(尤其,对于裂纹检测等的基础设施检查或杂质混入检查等的制造现场检查有用)、麦克风、拾音器、扬声器及激发器等音响器件(作为具体的用途,可例示降噪器(用于汽车、电车、飞机、机器人等)、人工声带、防害虫/害兽侵袭用蜂鸣器、家具、壁纸、照片、头盔、护目镜、枕头、标牌、机器人等)、适用于汽车、智能手机、智能手表、游戏等而使用的触觉、超声波探头及水听器等超音波换能器、防附着水滴、输送、搅拌、分散、研磨等中所使用的致动器、容器、车辆、建筑物、滑雪及球拍等运动用具中所使用的防震材料(减震器)以及适用于道路、地板、床垫、椅子、鞋子、轮胎、车轮及个人计算

机键盘等而使用的振动发电装置。

[0210] 符号说明

[0211] 10、10L-压电膜,10a、10c-片状物,10b-层叠体,12-振动板,16、19-贴附层,20-压电体层,21-划痕损伤,24-第1电极层,26-第2电极层,28-第1保护层,30-第2保护层,34-基质,36-压电体粒子,50、56-层叠压电元件,58-芯棒,d-划痕深度,I-压头。

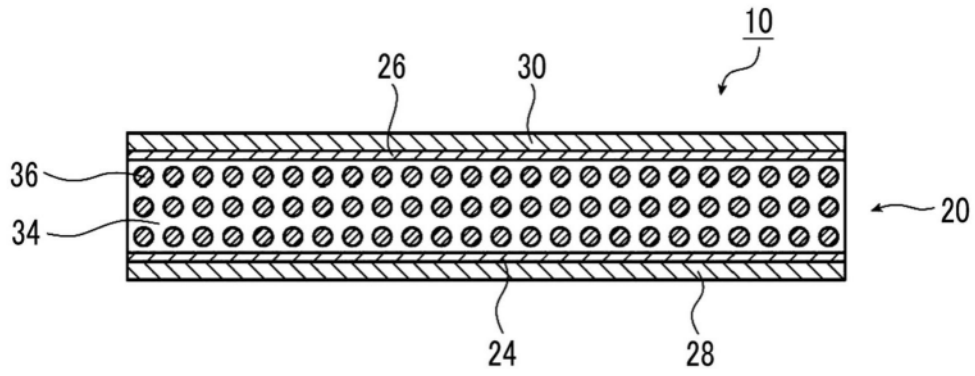


图1

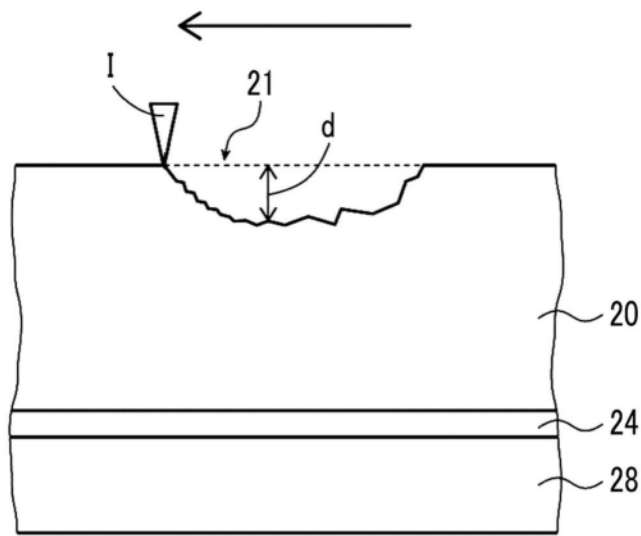


图2

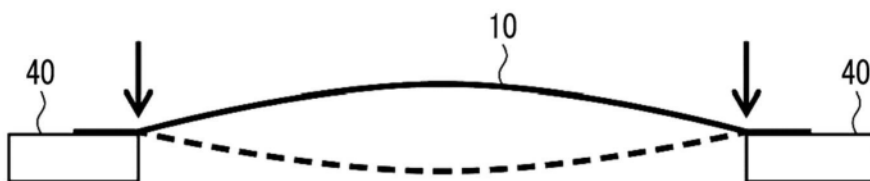


图3

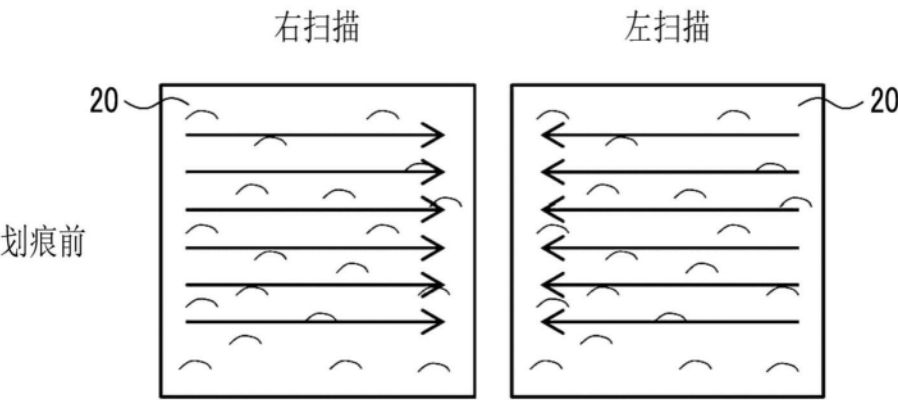


图4

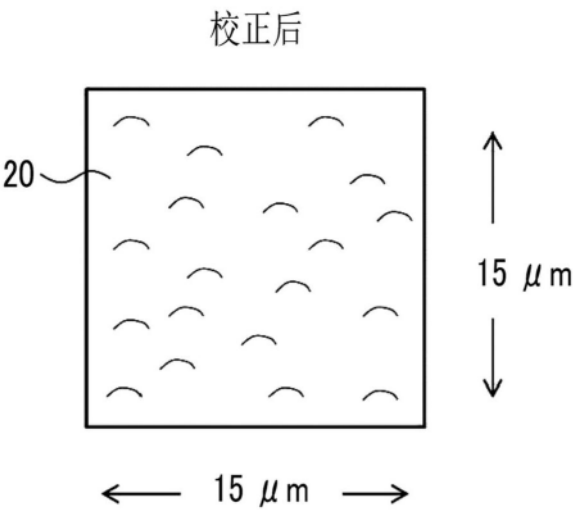


图5

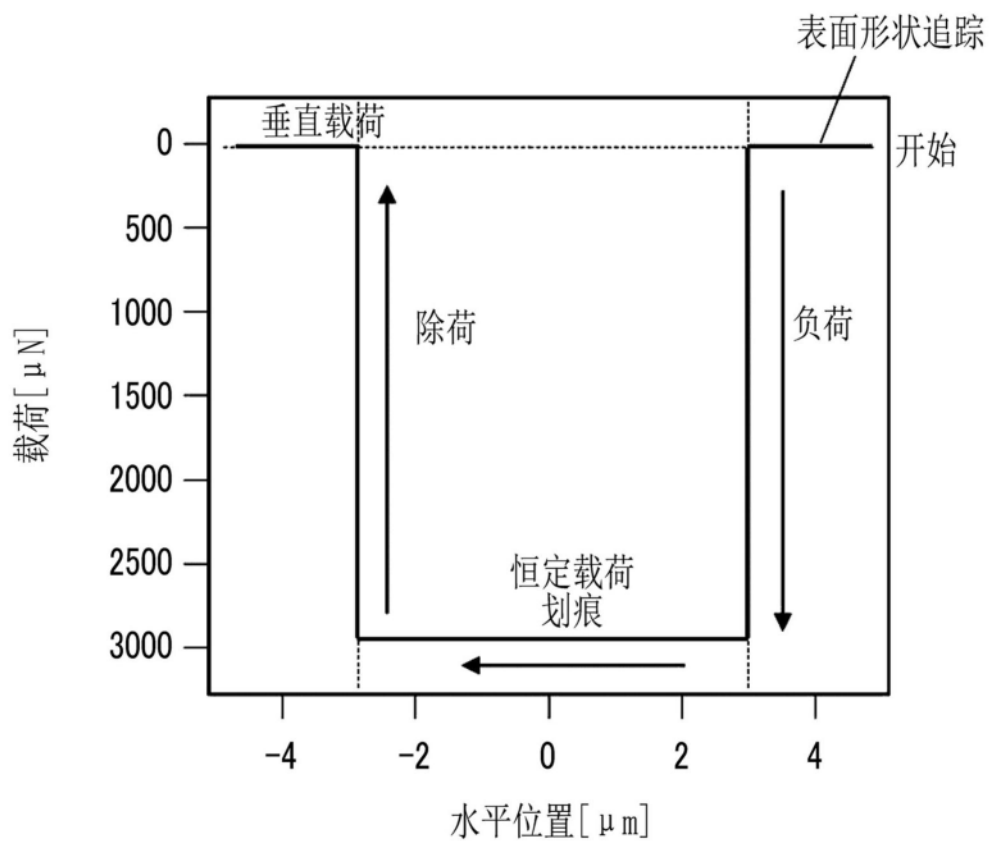


图6

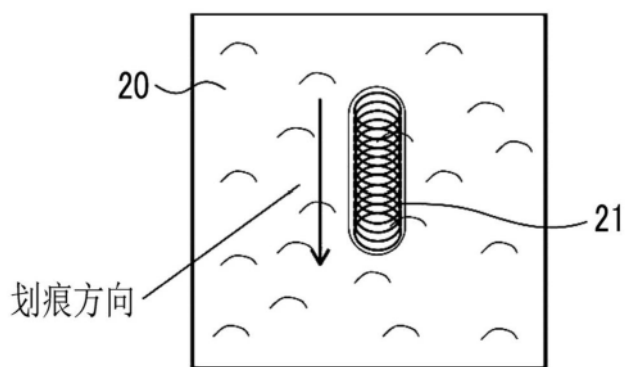


图7

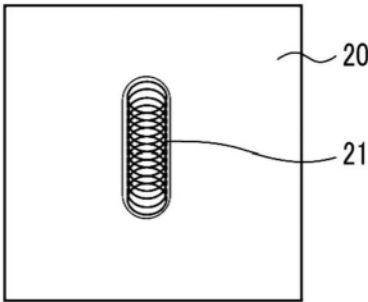


图8

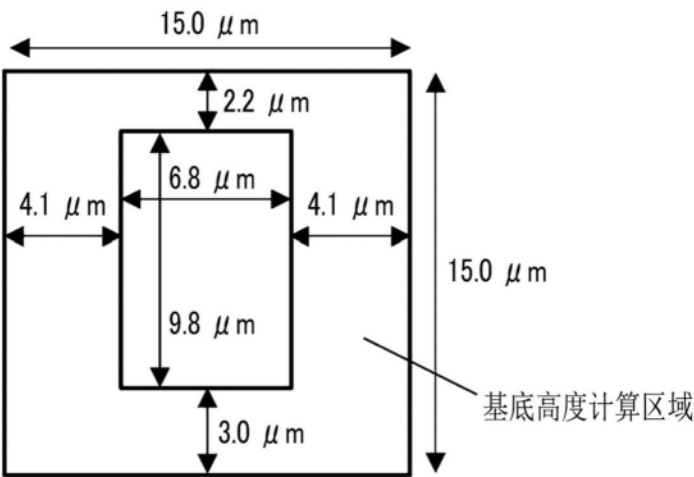


图9

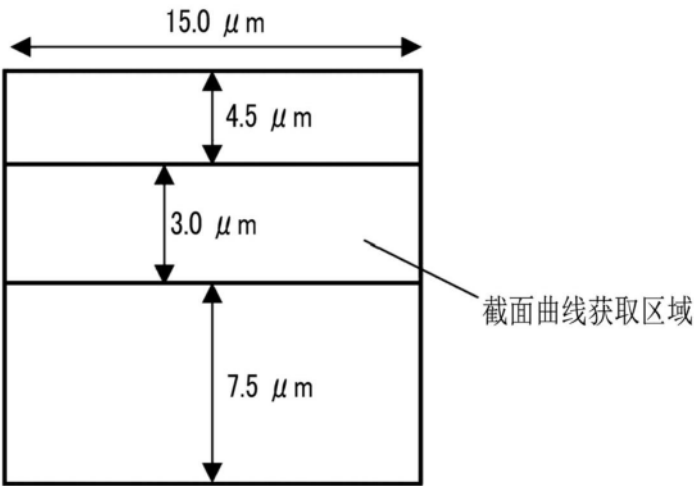


图10

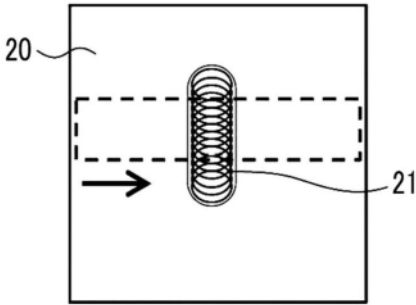


图11

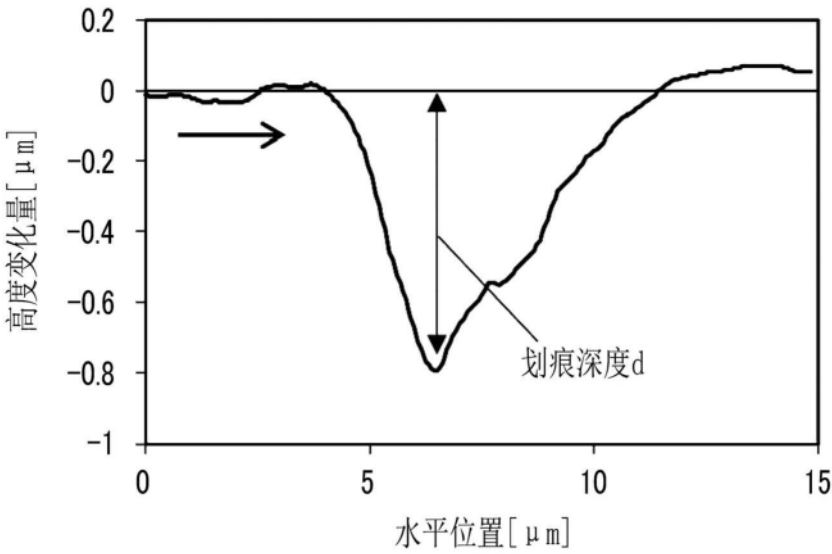


图12

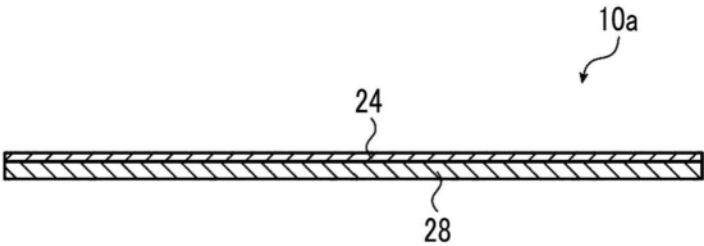


图13

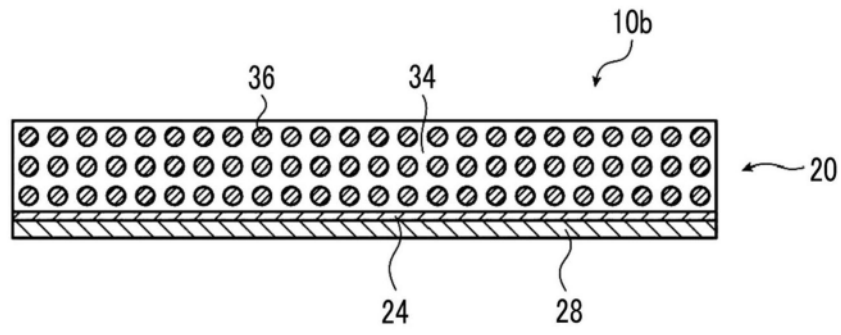


图14

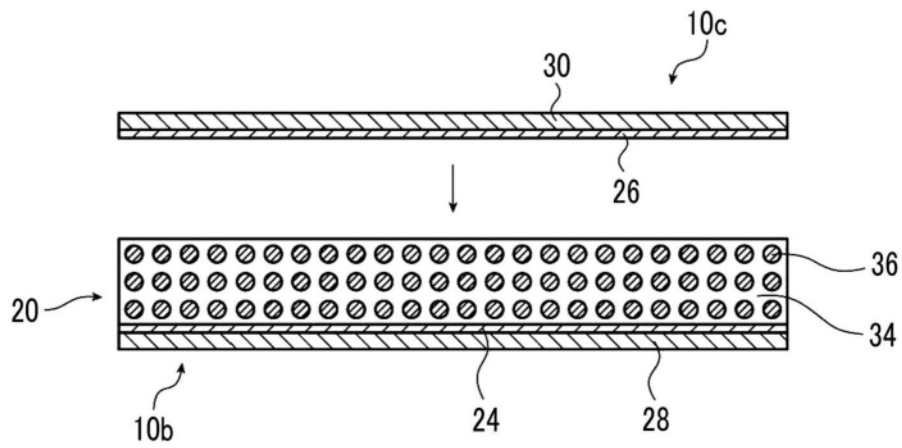


图15

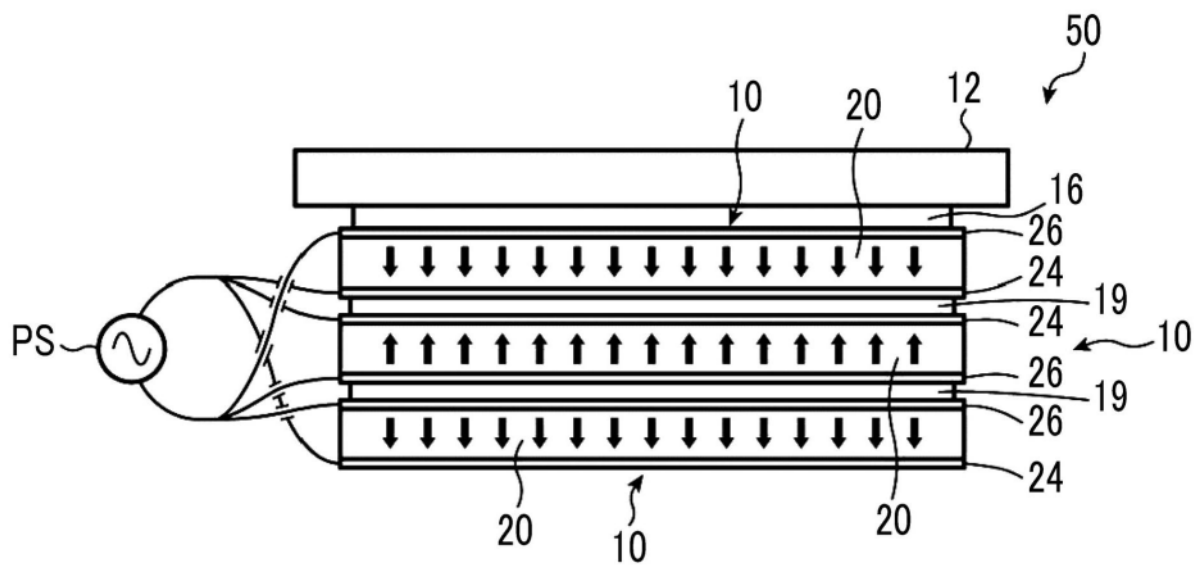


图16

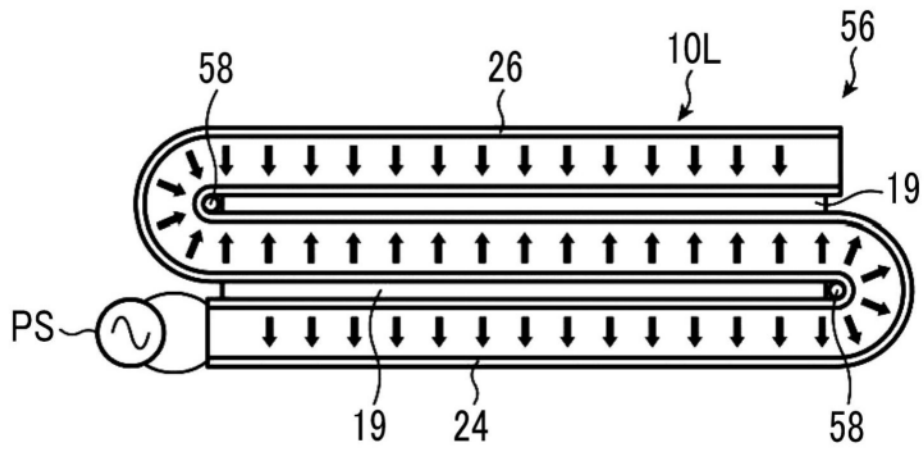


图17