



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월16일  
(11) 등록번호 10-2756256  
(24) 등록일자 2025년01월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H10N 30/85 (2023.01) H04R 17/00 (2006.01)  
H10N 30/85 (2023.01) H10N 30/88 (2023.01)
- (52) CPC특허분류  
H10N 30/852 (2023.02)  
H04R 17/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7038274
- (22) 출원일자(국제) 2021년04월21일  
심사청구일자 2022년11월01일
- (85) 번역문제출일자 2022년11월01일
- (65) 공개번호 10-2022-0162773
- (43) 공개일자 2022년12월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/016180
- (87) 국제공개번호 WO 2021/225075  
국제공개일자 2021년11월11일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2020-082499 2020년05월08일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2014212307 A\*  
JP2014535168 A  
JP2010053022 A  
JP2005333105 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
후지필름 가부시킴가이사  
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
- (72) 발명자  
나루바야시 미사토  
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210반치 후지필름 가부시킴가이사 나이
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

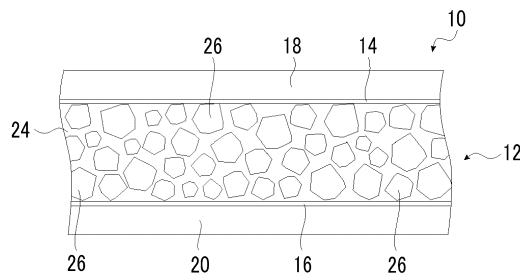
심사관 : 임창연

(54) 발명의 명칭 고분자 압전 필름

(57) 요약

우수한 압전 특성을 갖는 고분자 압전 필름의 제공을 과제로 한다. 고분자 재료를 포함하는 매트릭스 중에 타이타늄산 지르콘산 납 입자를 포함하는 압전체층과, 압전체층의 양면에 마련되는 전극층을 갖고, 압전체층의 라만 스펙트럼에 있어서의 190~215cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트가, 205cm<sup>-1</sup> 이하임으로써, 과제를 해결한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H10N 30/857* (2023.02)

*H10N 30/88* (2023.02)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

고분자 재료를 포함하는 매트릭스 중에 타이타늄산 지르콘산 납 입자를 포함하는 압전체층과, 상기 압전체층의 양면에 마련되는 전극층을 갖고,

상기 압전체층의 라만 스펙트럼에 있어서의  $190\sim 215\text{cm}^{-1}$ 의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트가,  $205\text{cm}^{-1}$  이하인 고분자 압전 필름.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 전극층을 덮는 보호층을 갖는, 고분자 압전 필름.

#### 청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 타이타늄산 지르콘산 납 입자의 산술 평균 직경이  $1\sim 10\mu\text{m}$ 인, 고분자 압전 필름.

#### 청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 압전체층의 라만 스펙트럼에 있어서,  $90\text{cm}^{-1}$  이상  $120\text{cm}^{-1}$  미만의 범위에 존재하는 최대 피크의 피크 강도를 I100,  $120\sim 150\text{cm}^{-1}$ 의 범위에 존재하는 최대 피크의 피크 강도를 I130으로 했을 때에, 피크 강도비 I130/I110이 1.05 이상인, 고분자 압전 필름.

#### 청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 압전체층의 라만 스펙트럼에 있어서,  $490\sim 650\text{cm}^{-1}$ 의 범위에 존재하는 최대 피크의 피크 강도를 I550,  $700\sim 750\text{cm}^{-1}$ 의 범위에 존재하는 최대 피크의 피크 강도를 I725로 했을 때에, 피크 강도비 I725/I550이 0.25 이상인, 고분자 압전 필름.

#### 청구항 6

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 고분자 재료가 사이아노에틸기를 갖는, 고분자 압전 필름.

#### 청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 고분자 재료가 사이아노에틸화 폴리바이닐알코올인, 고분자 압전 필름.

#### 청구항 8

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 압전체층이 두께 방향으로 분극되어 있는, 고분자 압전 필름.

## 발명의 설명

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 스피커나 마이크로폰 등에 이용되는 전기 음향 변환 필름 등에 이용되는 고분자 압전 필름에 관한 것이다.

**배경기술**

- [0002] 유기 EL 디스플레이 등, 플라스틱 등의 가요성 기관을 이용한 플렉시블 디스플레이의 개발이 진행되고 있다.
- [0003] 이와 같은 플렉시블 디스플레이를, 텔레비전 수상기(受像機) 등과 같이 화상과 함께 음성을 재생하는 화상 표시 장치 겸 음성 발생 장치로서 사용하는 경우, 음성을 발생하기 위한 음향 장치인 스피커가 필요하다.
- [0004] 여기에서, 종래의 스피커 형상으로서, 깔때기상의 이른바 콘형이나, 구면상의 돔형 등이 일반적이다. 그러나, 이들 스피커를 상술한 플렉시블 디스플레이에 내장하고자 하면, 플렉시블 디스플레이의 장점인 경량성이나 가요성을 저해할 우려가 있다. 또, 스피커를 외장형으로 한 경우, 운반 등이 번거로우며, 곡면상의 벽에 설치하는 것이 어려워 미관을 손상시킬 우려도 있다.
- [0005] 이에 대하여, 경량성 및 가요성을 저해하지 않고 플렉시블 디스플레이에 일체화 가능한 스피커로서, 시트상이며 가요성을 갖는 고분자 압전 필름이 제안되고 있다.
- [0006] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 상온에서 점탄성을 갖는 고분자 재료로 이루어지는 매트릭스 중에 압전체 입자를 분산하여 이루어지는 고분자 복합 압전체와, 이 고분자 복합 압전체를 사이에 두도록 마련되는 압전체층을 갖고, 전극층과의 접촉면에 있어서의 압전체 입자의 면적분율이 50% 이하인 고분자 압전 필름(전기 음향 변환 필름)도 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2014-212307호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0008] 특허문헌 1에 기재된 고분자 복합 압전체는, 우수한 압전 특성을 갖는다. 또, 이 고분자 복합 압전체는, 사이아노에틸화 폴리바이닐알코올과의 고분자 재료에 타이타늄산 지르콘산 납 입자를 분산시킨 것이므로, 이 고분자 복합 압전체로 이루어지는 압전체층은, 양호한 가요성을 갖는다.
- [0009] 그 때문에, 이 고분자 복합 압전체를 이용하는 고분자 압전 필름에 의하면, 예를 들면, 플렉시블 스피커 등에 이용 가능한, 가요성을 갖고, 또한, 양호한 압전 특성을 갖는 전기 음향 변환 필름 등이 얻어진다.
- [0010] 그러나, 최근에는, 전기 음향 변환 필름 등, 압전체층을 전극층으로 협지한 고분자 압전 필름의 압전 특성에 대한 요구는, 점점, 엄격해지고 있으며, 보다 높은 압전 특성을 갖는 고분자 압전 필름의 출현이 요망되고 있다.
- [0011] 본 발명의 목적은, 이와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하는 것에 있으며, 고분자 재료를 포함하는 매트릭스 중에 타이타늄산 지르콘산 납 입자를 포함하는 압전체층을 갖는 고분자 압전 필름으로서, 보다 높은 압전 특성을 발현하는 고분자 압전 필름을 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0012] 이 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은, 이하의 구성을 갖는다.
- [0013] [1]
- [0014] 고분자 재료를 포함하는 매트릭스 중에 타이타늄산 지르콘산 납 입자를 포함하는 압전체층과, 압전체층의 양면에 마련되는 전극층을 갖고,

- [0015] 압전체층의 라만 스펙트럼에 있어서의  $190\sim 215\text{cm}^{-1}$ 의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트가,  $205\text{cm}^{-1}$  이하인 고분자 압전 필름.
- [0016] [2]
- [0017] 진극층을 덮는 보호층을 갖는, [1]에 기재된 고분자 압전 필름.
- [0018] [3]
- [0019] 타이타늄산 지르콘산 납 입자의 산술 평균 직경이  $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 인, [1] 또는 [2]에 기재된 고분자 압전 필름.
- [0020] [4]
- [0021] 압전체층의 라만 스펙트럼에 있어서,  $90\text{cm}^{-1}$  이상  $120\text{cm}^{-1}$  미만의 범위에 존재하는 최대 피크의 피크 강도를  $I_{100}$ ,  $120\sim 150\text{cm}^{-1}$ 의 범위에 존재하는 최대 피크의 피크 강도를  $I_{130}$ 으로 했을 때에, 피크 강도비  $I_{130}/I_{100}$ 이 1.05 이상인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 고분자 압전 필름.
- [0022] [5]
- [0023] 압전체층의 라만 스펙트럼에 있어서,  $490\sim 650\text{cm}^{-1}$ 의 범위에 존재하는 최대 피크의 피크 강도를  $I_{550}$ ,  $700\sim 750\text{cm}^{-1}$ 의 범위에 존재하는 최대 피크의 피크 강도를  $I_{725}$ 로 했을 때에, 피크 강도비  $I_{725}/I_{550}$ 이 0.25 이상인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 고분자 압전 필름.
- [0024] [6]
- [0025] 고분자 재료가 사이아노에틸기를 갖는, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 고분자 압전 필름.
- [0026] [7]
- [0027] 고분자 재료가 사이아노에틸화 폴리바이닐알코올인, [6]에 기재된 고분자 압전 필름.
- [0028] [8]
- [0029] 압전체층이 두께 방향으로 분극되어 있는, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 고분자 압전 필름.

**발명의 효과**

- [0030] 본 발명에 의하면, 고분자 재료를 포함하는 매트릭스 중에 타이타늄산 지르콘산 납 입자를 포함하는 압전체층을 갖는, 우수한 압전 특성을 갖는 고분자 압전 필름이 제공된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0031] 도 1은, 본 발명의 고분자 필름의 일례를 개념적으로 나타내는 도이다.
- 도 2는, 도 1에 나타내는 압전 필름의 제작 방법을 설명하기 위한 개념도이다.
- 도 3은, 도 1에 나타내는 압전 필름의 제작 방법을 설명하기 위한 개념도이다.
- 도 4는, 도 1에 나타내는 압전 필름의 제작 방법을 설명하기 위한 개념도이다.
- 도 5는, 도 1에 나타내는 압전 필름을 이용하는 압전 스피커의 일례를 개념적으로 나타내는 도이다.
- 도 6은, 실시예에 있어서의 라만 스펙트럼의 측정 방법을 설명하기 위한 개념도이다.
- 도 7은, 실시예에 있어서의 압전 스피커의 음압 측정 방법을 설명하기 위한 개념도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0032] 이하, 본 발명의 고분자 압전 필름에 대하여, 첨부한 도면에 나타나는 적합 실시예를 기초로, 상세하게 설명한다.
- [0033] 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시양태에 근거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그와 같은 실시양태에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 본 명세서에 있어서, "~"를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0035] 또, 이하에 나타내는 도면은, 모두, 본 발명을 설명하기 위한 개념적인 도면이다. 따라서, 각층(各層)의 두께, 압전체 입자의 크기, 및, 구성 부재의 크기 등은, 실제의 것과는 상이하다.

[0036] 도 1에, 본 발명의 고분자 압전 필름의 일례를 개념적으로 나타낸다.

[0037] 도 1에 나타내는 바와 같이, 고분자 압전 필름(10)은, 압전체층(12)의 일방의 면에 적층되는 제1 전극층(14)과, 제1 전극층(14)의 표면에 적층되는 제1 보호층(18)과, 압전체층(12)의 타방의 면에 적층되는 제2 전극층(16)과, 제2 전극층(16)의 표면에 적층되는 제2 보호층(20)을 갖는다. 후술하겠지만, 압전체층(12)은, 두께 방향으로 분극되어 있다.

[0038] 이하의 설명에서는, 고분자 압전 필름(10)을, 압전 필름(10)이라고도 한다.

[0039] 압전 필름(10)에 있어서, 압전체층(12)은, 바람직한 양태로서, 도 1에 개념적으로 나타내는 바와 같이, 고분자 재료를 포함하는 매트릭스(24) 중에, 압전체 입자인 타이타늄산 지르콘산 납 입자(26)를 포함하는 것이다.

[0040] 이하의 설명에서는, 타이타늄산 지르콘산 납을 PZT라고도 한다.

[0041] 여기에서, 이후에 상세하게 설명하지만, 본 발명의 압전 필름(10)에 있어서, 압전체층(12)은, 라만 스펙트럼에 있어서의 190~215cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트가, 205cm<sup>-1</sup> 이하이다. 본 발명의 압전 필름(10)은, 이와 같은 구성을 가짐으로써, 높은 압전 특성을 발현하고 있으며, 예를 들면, 전기 음향 변환 필름에 이용한 경우에, 높은 음압을 얻을 수 있다.

[0042] 상술한 바와 같이, 본 발명의 압전 필름(10)에 있어서, 압전체층(12)은, 고분자 재료를 포함하는 매트릭스(24) 중에, 압전체 입자인 PZT 입자(26)를 분산하여 이루어지는 것이다. 즉, 압전체층(12)은, 고분자 복합 압전체이다.

[0043] 여기에서, 고분자 복합 압전체(압전체층(12))는, 다음의 용건을 구비한 것인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서, 상온이란, 0~50℃이다.

[0044] (i) 가요성

[0045] 예를 들면, 휴대용으로서 신문이나 잡지와 같이 서류 감각으로 느슨하게 휘어진 상태로 파지하는 경우, 끊임없이 외부로부터, 수 Hz 이하의 비교적 느린, 큰 굽힘 변형을 받게 된다. 이때, 고분자 복합 압전체가 단단하면, 그만큼 큰 굽힘 응력이 발생하고, 고분자 매트릭스와 압전체 입자의 계면에서 균열이 발생하며, 이윽고 파괴로 이어질 우려가 있다. 따라서, 고분자 복합 압전체에는 적절한 부드러움이 요구된다. 또, 왜곡 에너지를 열로서 외부로 확산시킬 수 있으면 응력을 완화할 수 있다. 따라서, 고분자 복합 압전체의 손실 탄젠트가 적절히 클 것이 요구된다.

[0046] (ii) 음질

[0047] 스피커는, 20Hz~20kHz의 오디오 대역의 주파수로 압전체 입자를 진동시켜, 그 진동 에너지에 의하여 진동판(고분자 복합 압전체) 전체가 일체가 되어 진동함으로써 소리가 재생된다. 따라서, 진동 에너지의 전달 효율을 높이기 위하여 고분자 복합 압전체에는 적절한 경도가 요구된다. 또, 스피커의 주파수 특성이 평활하면, 곡률의 변화에 따라 최저 공진 주파수 f<sub>0</sub>이 변화했을 때의 음질의 변화량도 작아진다. 따라서, 고분자 복합 압전체의 손실 탄젠트는 적절히 클 것이 요구된다.

[0048] 스피커용 진동판의 최저 공진 주파수 f<sub>0</sub>은, 하기 식으로 주어지는 것은 주지이다. 여기에서, s는 진동계의 스티프니스, m은 질량이다.

[0049] [수학식 1]

$$\text{최저 공진 주파수: } f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{s}{m}}$$

[0050]

[0051] 이때, 압전 필름의 만곡 정도 즉 만곡부의 곡률 반경이 커질수록 기계적인 스티프니스 s가 낮아지기 때문에, 최

저 공진 주파수  $f_0$ 은 작아진다. 즉, 압전 필름의 곡률 반경에 의하여 스피커의 음질(음량, 주파수 특성)이 바뀌게 된다.

- [0052] 이상을 정리하면, 전기 음향 변환 필름으로서 이용하는 플렉시블한 고분자 복합 압전체는, 20Hz~20kHz의 진동에 대해서는 단단하고, 수 Hz 이하의 진동에 대해서는 부드럽게 거동할 것이 요구된다. 또, 고분자 복합 압전체의 손실 탄젠트는, 20kHz 이하의 모든 주파수의 진동에 대하여, 적절히 클 것이 요구된다.
- [0053] 일반적으로, 고분자 고체는 점탄성 완화 기구를 갖고 있으며, 온도 상승 혹은 주파수의 저하와 함께 큰 스케일의 분자 운동이 저장 탄성률(영률)의 저하(완화) 혹은 손실 탄성률의 극대(흡수)로서 관측된다. 그중에서도, 비정질 영역의 분자쇄의 마이크로 브라운 운동에 의하여 야기되는 완화는, 주(主)분산이라고 불리고, 매우 큰 완화 현상이 보인다. 이 주분산이 일어나는 온도가 유리 전이점( $T_g$ )이며, 가장 점탄성 완화 기구가 현저하게 나타난다.
- [0054] 고분자 복합 압전체(압전체층(12))에 있어서, 유리 전이점이 상온에 있는 고분자 재료를 매트릭스에 이용함으로써, 20Hz~20kHz의 진동에 대해서는 단단하고, 수 Hz 이하의 느린 진동에 대해서는 부드럽게 거동하는 고분자 복합 압전체가 실현된다. 특히, 이 거동이 적합하게 발현하는 등의 점에서, 주파수 1Hz에서의 유리 전이점이 상온, 즉, 0~50℃에 있는 고분자 재료를, 고분자 복합 압전체의 매트릭스에 이용하는 것이 바람직하다.
- [0055] 또한, 유리 전이점이 상온에 있는 고분자 재료란, 바꾸어 말하면, 상온에서 점탄성을 갖는 고분자 재료이다.
- [0056] 상온에서 점탄성을 갖는 고분자 재료로서는, 공지의 각종의 것이 이용 가능하다. 바람직하게는, 상온, 즉 0~50℃에 있어서, 동적 점탄성 시험에 의한 주파수 1Hz에 있어서의 손실 탄젠트  $\tan \delta$ 의 극댓값이, 0.5 이상 존재하는 고분자 재료를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0057] 이로써, 고분자 복합 압전체가 외력에 의하여 천천히 구부러졌을 때에, 최대 굽힘 모멘트부에 있어서의 고분자 매트릭스와 압전체 입자의 계면의 응력 집중이 완화되어, 높은 가요성을 기대할 수 있다.
- [0058] 또, 상온에서 점탄성을 갖는 고분자 재료는, 동적 점탄성 측정에 의한 주파수 1Hz에서의 저장 탄성률( $E'$ )이, 0℃에 있어서 100MPa 이상, 50℃에 있어서 10MPa 이하인 것이 바람직하다.
- [0059] 이로써, 고분자 복합 압전체가 외력에 의하여 천천히 구부러졌을 때에 발생하는 굽힘 모멘트를 저감시킬 수 있음과 동시에, 20Hz~20kHz의 음향 진동에 대해서는 단단하게 거동할 수 있다.
- [0060] 또, 상온에서 점탄성을 갖는 고분자 재료는, 비유전율이 25℃에 있어서 10 이상 존재하면, 보다 적합하다. 이로써, 고분자 복합 압전체에 전압을 인가했을 때에, 고분자 매트릭스 중의 압전체 입자에는 보다 높은 전계가 가해지기 때문에, 큰 변형량을 기대할 수 있다.
- [0061] 그러나, 그 반면, 양호한 내습성의 확보 등을 고려하면, 고분자 재료는, 비유전율이 25℃에 있어서 10 이하인 것도, 적합하다.
- [0062] 이와 같은 조건을 충족시키는 상온에서 점탄성을 갖는 고분자 재료로서는, 사이아노에틸화 폴리바이닐알코올(사이아노에틸화 PVA), 폴리아세트산 바이닐, 폴리바이닐리덴 클로라이드 코아크릴로나이트릴, 폴리스타이렌-바이닐폴리아이소프렌 블록 공중합체, 폴리바이닐메틸케톤, 및, 폴리뷰틸메타크릴레이트 등이 예시된다. 또, 이들 고분자 재료로서는, 하이브라 5127(구라레사제) 등의 시판품도, 적합하게 이용 가능하다. 그중에서도, 고분자 재료로서는, 사이아노에틸기를 갖는 재료를 이용하는 것이 바람직하고, 사이아노에틸화 PVA를 이용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0063] 또한, 매트릭스(24)에 있어서, 이들 고분자 재료는, 1종만을 이용해도 되고, 복수 종을 병용(혼합)하여 이용해도 된다.
- [0064] 이와 같은 상온에서 점탄성을 갖는 고분자 재료를 이용하는 매트릭스(24)는, 필요에 따라, 복수의 고분자 재료를 병용해도 된다.
- [0065] 즉, 매트릭스(24)에는, 유전 특성이나 기계적 특성의 조절 등을 목적으로 하여, 사이아노에틸화 PVA 등의 상온에서 점탄성을 갖는 고분자 재료에 더하여, 필요에 따라, 그 외의 유전성 고분자 재료를 첨가해도 된다.
- [0066] 첨가 가능한 유전성 고분자 재료로서는, 일레로서, 폴리 불화 바이닐리덴, 불화 바이닐리덴-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화 바이닐리덴-트라이플루오로에틸렌 공중합체, 폴리 불화 바이닐리덴-트라이플루오로에틸렌 공중합체 및 폴리 불화 바이닐리덴-테트라플루오로에틸렌 공중합체 등의 불소계 고분자, 사이안화 바이닐리덴-아

세트산 바이닐 공중합체, 사이아노에틸셀룰로스, 사이아노에틸하이드록시사카로스, 사이아노에틸하이드록시셀룰로스, 사이아노에틸하이드록시폴루란, 사이아노에틸메타크릴레이트, 사이아노에틸아크릴레이트, 사이아노에틸하이드록시에틸셀룰로스, 사이아노에틸아밀로스, 사이아노에틸하이드록시프로필셀룰로스, 사이아노에틸다이하이드록시프로필셀룰로스, 사이아노에틸하이드록시프로필아밀로스, 사이아노에틸폴리아크릴아마이드, 사이아노에틸폴리아크릴레이트, 사이아노에틸폴루란, 사이아노에틸폴리하이드록시메틸렌, 사이아노에틸글리시딜폴루란, 사이아노에틸사카로스 및 사이아노에틸소비톨 등의 사이아노기 또는 사이아노에틸기를 갖는 폴리머, 및, 나이트릴 고무나 클로로프렌 고무 등의 합성 고무 등이 예시된다.

- [0067] 그중에서도, 사이아노에틸기를 갖는 고분자 재료는, 적합하게 이용된다.
- [0068] 또, 압전체층(12)의 매트릭스(24)에 있어서, 사이아노에틸화 PVA 등의 상온에서 점탄성을 갖는 재료에 더하여 첨가되는 유전성 폴리머는, 1종에 한정은 되지 않고, 복수 종을 첨가해도 된다.
- [0069] 또, 매트릭스(24)에는, 유전성 고분자 재료 이외에도, 유리 전이점 Tg을 조절할 목적으로, 염화 바이닐 수지, 폴리에틸렌, 폴리스타이렌, 메타크릴 수지, 폴리뷰텐 및 아이소뷰틸렌 등의 열가소성 수지, 및, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지 및 마이카 등의 열경화성 수지 등을 첨가해도 된다.
- [0070] 또한, 점착성을 향상시킬 목적으로, 로진에스터, 로진, 터펜, 터펜페놀, 및, 석유 수지 등의 점착 부여제를 첨가해도 된다.
- [0071] 압전체층(12)의 매트릭스(24)에 있어서, 사이아노에틸화 PVA 등의 상온에서 점탄성을 갖는 고분자 재료 이외의 재료를 첨가할 때의 첨가량에는, 특별히 한정은 없지만, 매트릭스(24)에서 차지하는 비율로 30질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0072] 이로써, 매트릭스(24)에 있어서의 점탄성 완화 기구를 저해하지 않고, 첨가하는 고분자 재료의 특성을 발현할 수 있기 때문에, 고유전율화, 내열성의 향상, PZT 입자(26) 및 전극층과의 밀착성 향상 등의 점에서 바람직한 결과를 얻을 수 있다.
- [0073] 본 발명의 압전 필름(10)에 있어서, 압전체층(12)은, 이와 같은 매트릭스(24)에, PZT 입자(26)를 포함하는 것이다.
- [0074] PZT 입자(26)는 PZT(지르콘산 타이타늄산 납)를 주성분으로 하는 입자이다.
- [0075] 또한, 본 발명에 있어서, 주성분이란, 물질 중에 있어서, 가장 많이 포함되는 성분을 나타내고, 바람직하게는 50질량% 이상을 포함하는 성분이며, 보다 바람직하게는 90질량% 이상을 포함하는 성분이다.
- [0076] 본 발명에 있어서, PZT 입자(26)는, 불가피적으로 혼입되는 불순물을 제외하고, PZT의 구성 원소만을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0077] 주지하는 바와 같이, PZT는, 지르콘산 납(PbZrO<sub>3</sub>)과 타이타늄산 납(PbTiO<sub>3</sub>)의 고용(固溶)체이며, 일반식 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>으로 나타난다. 이하의 설명에서는, 이 일반식 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>을, "일반식 [I]"이라고도 한다.
- [0078] 일반식 [I]에 있어서, x<1이다. 또, 일반식 [I]에 있어서, x는, 지르코늄과 타이타늄의 원소비(몰비)이며, 즉, Zr/(Zr+Ti)이다.
- [0079] 본 발명의 압전 필름(10)에 있어서, 일반식 [I]에 있어서의 x에는 제한은 없다.
- [0080] 상술한 바와 같이, PZT 등의 페로브스카이트 구조를 취하는 강유전체에서는, 조성을 상전이 경계(MPB(모포트로 픽상 경계)) 조성으로 함으로써, 높은 압전 특성이 얻어지는 것이 알려져 있다. PZT의 MPB 조성은, 일반식 [I]의 x가 0.52 부근인 조성이다. 즉, PZT의 MPB 조성은, 일반식 [I]이 "Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>" 부근이다.
- [0081] 따라서, 일반식 [I]의 x는, 0.52에 가까운 것이 바람직하다. 구체적으로는, 일반식 [I]의 x는, 0.50~0.54가 바람직하고, 0.51~0.53이 보다 바람직하며, 0.52가 더 바람직하다.
- [0082] 상술한 바와 같이, 본 발명의 압전 필름(10)에 있어서, 압전체층(12)은, 라만 스펙트럼에 있어서의 190~215cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트가, 205cm<sup>-1</sup> 이하이다.
- [0083] 본 발명의 압전 필름(10)은, 이와 같은 구성을 가짐으로써, 높은 압전 특성을 발현하고 있으며, 예를 들면 전기 음향 변환 필름에 이용한 경우에, 높은 음압이 얻어진다.

- [0084] 여기에서, 압전체층(12)은, 고분자 재료를 포함하는 매트릭스(24) 중에 PZT 입자(26)를 분산하여 이루어지는 것이다. 따라서, 압전체층(12)의 라만 스펙트럼에서는, 고분자 재료에서 유래하는 피크와, PZT에서 유래하는 피크가 발생한다.
- [0085] 라만 스펙트럼에 있어서, 190~215cm<sup>-1</sup>의 범위에 발생하는 피크는, PZT에서 유래하는 피크이며, 고분자 재료에서 유래하는 피크는, 이 파수의 범위에는 발생하지 않는다.
- [0086] 즉, 본 발명의 압전 필름(10)은, 실질적으로, 압전체층(12)을 구성하는 PZT 입자(26)의 라만 스펙트럼에 있어서의 190~215cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트가, 205cm<sup>-1</sup> 이하이다.
- [0087] 본 발명자는, 고분자 재료를 포함하는 매트릭스에 PZT 입자를 분산하여 이루어지는 압전체층(고분자 복합 압전체)을 이용하는 압전 필름에 대하여, 높은 압전 특성이 얻어지는 구성에 대하여, 예의 검토를 거듭했다.
- [0088] 그 결과, 압전체층을 구성하는 PZT 입자의 결정 격자의 왜곡이, 압전 특성의 저하의 원인인 것을 알아냈다.
- [0089] 고분자 재료를 포함하는 매트릭스에 PZT 입자를 분산하여 이루어지는 고분자 복합 압전체의 양면에 전극층을 마련한 압전 필름에서는, 전극층에 통전하여, PZT 입자에 전계를 인가함으로써, PZT 입자를 신축(팽창/수축)한다. 압전 필름을 전기 음향 변환 필름으로서 이용할 때에는, 이 PZT 입자의 신축에 의하여 압전 필름을 신축시킴으로써, 압전 필름을 면과 직교하는 방향으로 진동하여, 음성을 출력한다.
- [0090] 그런데, 본 발명자의 검토에 의하면, PZT 입자의 결정 격자에 왜곡이 발생하면, 전계를 인가한 경우의 응답성이 열화된다. 그 결과, 결정 격자에 왜곡을 갖는 PZT 입자를 이용하는 고분자 복합 압전체는, 압전 특성이 열화되어 버린다.
- [0091] PZT 입자의 라만 스펙트럼에서는, 200cm<sup>-1</sup>의 부근에, 납-산소 결합 상태에서 유래하는 E(2TO) 모드의 결정 격자 진동의 피크가 발생한다.
- [0092] 그런데, PZT 입자의 결정 격자에 왜곡이 발생하면, 이 200cm<sup>-1</sup>의 부근의 피크가, 파수가 높은 측으로 이동한다. 이 피크의 이동은, 결정 격자의 왜곡이 클수록, 고파수 측이 된다.
- [0093] 이에 대하여, 본 발명의 압전 필름(10)은, 고분자 재료를 포함하는 매트릭스(24)에 PZT 입자(26)를 포함하는 압전체층(12)을 이용하는 압전 필름(10)에 있어서, 압전체층(12) 즉 PZT 입자(26)의 라만 스펙트럼의 190~215cm<sup>-1</sup>에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트가, 205cm<sup>-1</sup> 이하이다.
- [0094] 즉, 본 발명의 압전 필름(10)은, 압전 특성의 열화의 원인이 되는 결정 격자의 왜곡이 극히 적은 PZT 입자(26)를 이용함으로써, 높은 압전 특성을 발휘할 수 있다. 그 때문에, 본 발명의 압전 필름(10)은, 예를 들면, 전기 음향 변환 필름으로서 이용함으로써, 높은 음압의 음성을 출력할 수 있다.
- [0095] 본 발명의 압전 필름(10)에 있어서, 압전체층(12)의 라만 스펙트럼의 190~215cm<sup>-1</sup>에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트가 205cm<sup>-1</sup>를 초과하면, PZT 입자(26)의 결정 격자의 왜곡이 커, 충분한 압전 특성이 얻어지지 않거나, 전기 음향 변환 필름 등으로서 이용한 경우에 스피커 진동판으로서 큰 음압이 얻어지지 않는 등의 문제가 발생한다.
- [0096] 압전체층(12)의 라만 스펙트럼은, 190~215cm<sup>-1</sup>의 범위 내에 있어서, 195~200cm<sup>-1</sup>의 범위에 최대 피크를 갖는 것이 바람직하고, 195~198cm<sup>-1</sup>의 범위에 최대 피크를 갖는 것이, 보다 바람직하다.
- [0097] 본 발명의 압전 필름(10)은, 압전체층(12)의 라만 스펙트럼에 있어서, 90cm<sup>-1</sup> 이상 120cm<sup>-1</sup> 미만의 범위에 존재하는 최대 피크의 피크 강도를 I100, 120~150cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 피크 강도를 I130으로 했을 때에, 피크 강도비 I130/I100이 1.05 이상인 것이 바람직하다.
- [0098] 또, 본 발명의 압전 필름(10)은, 압전체층(12)의 라만 스펙트럼에 있어서, 490~650cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 피크 강도를 I550, 700~750cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 피크 강도를 I725로 했을 때에, 피크 강도비 I725/I550이 0.25 이상인 것이 바람직하다.

- [0099] 압전체층(12) 즉 PZT 입자(26)의 라만 스펙트럼에 있어서, 납 원자가 결손되면, 결정 격자의 전위가 발생하며, A(1T0) 모드의 결정 격자 진동의  $130\text{cm}^{-1}$  부근의 피크, 및, E(3L0) 모드의 결정 격자 진동의  $725\text{cm}^{-1}$  부근의 피크의 저하를 초래한다.
- [0100] 이에 대하여, 본 발명의 압전 필름(10)은, 바람직하게는, 압전체층(12)의 라만 스펙트럼에 있어서, 피크 강도비 I130/I110이 1.05 이상, 및, 피크 강도비 I725/I550이 0.25 이상 중 적어도 일방을 충족시킨다. 본 발명의 압전 필름(10)은, 보다 바람직하게는, 이 피크 강도비의 조건을 양방 모두 충족시킨다.
- [0101] 이로써, 본 발명의 압전 필름(10)은, 보다 결정 격자의 왜곡의 억제에 더하여, 납 원자의 결손도 적은 PZT 입자(26)에 의하여, 보다 양호한 압전 특성이 얻어진다.
- [0102] 피크 강도비 I130/I110은, 1.1 이상이 보다 바람직하고, 1.2 이상이 더 바람직하다.
- [0103] 한편, 피크 강도비 I725/I550은, 0.4 이상이 보다 바람직하고, 0.5 이상이 더 바람직하다.
- [0104] 또한, 피크 강도비 I130/I110의 상한에는, 제한은 없지만, 통상, 1.3 이하이다. 한편, 피크 강도비 I725/I550의 상한에도, 제한은 없지만, 통상, 0.8 이하이다.
- [0105] 본 발명의 압전 필름(10)에 있어서, PZT 입자(26)의 입경에는 제한은 없고, 압전 필름(10)의 사이즈 및 용도 등에 따라, 적절히, 선택하면 된다.
- [0106] PZT 입자(26)의 입경은, 산술 평균 직경으로 1~10  $\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 이하의 설명에 있어서, PZT 입자(26)의 입경이라고 한 경우에는, PZT 입자(26)의 산술 평균 직경을 나타낸다.
- [0107] 또한, 본 발명의 압전 필름(10)에 있어서, PZT 입자(26)의 산술 평균 직경은, 이하와 같이 측정한다.
- [0108] 먼저, 압전 필름(10)을 임의의 위치에서 두께 방향으로 절단한다. 또한, 두께 방향이란, 바꾸어 말하면, 압전 필름(10)에 있어서의, 압전체층(12), 제1 전극층(14), 제1 보호층(18), 제2 전극층(16) 및 제2 보호층(20)의 적층 방향이며, 도 1의 상하 방향이다.
- [0109] 압전 필름(10)의 두께 방향의 단면을, 압전체층(12)의 상단과 하단을 시야에 포함시켜 주사형 전자 현미경으로 관찰하며, 압전체층(12)에 있어서의 PZT 입자(26)의 면적률을, 현미경 화상을 화상 해석하여 산출한다. 이 PZT 입자(26)의 면적률을, 현미경 화상 중에 있어서의 PZT 입자(26)의 개수로 나누어, 원 환산에 의하여 PZT 입자(26)의 입경을 산출한다. 이와 같은 PZT 입자(26)의 입경의 산출을, 압전 필름(10)에 있어서 임의로 선택한 5개의 단면에서 행하고, 5단면의 입경의 평균값을, 압전 필름(10)에 있어서의 PZT 입자(26)의 입경(산술 평균 직경)으로 한다.
- [0110] PZT 입자(26)의 입경을 1  $\mu\text{m}$  이상으로 함으로써, 높은 진동 에너지의 전달 효율이 얻어지는 등의 점에서 바람직하다.
- [0111] PZT 입자(26)의 입경을 10  $\mu\text{m}$  이하로 함으로써, 후술하는 전극층과 대향하는 면의 조도에 기여하는 PZT 입자(26)를 저감시켜 양호한 압전 특성이 얻어지는, 전기 음향 변환 필름 등으로서 이용한 경우에, 만곡의 상태에 관계없이, 안정되게 목적으로 하는 출력 특성이 얻어지는 등의 점에서 바람직하다.
- [0112] PZT 입자(26)의 입경은, 1.5~7  $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하고, 2~5  $\mu\text{m}$ 가 더 바람직하다.
- [0113] 또한, 도 1에 있어서는, 압전체층(12) 중의 PZT 입자(26)는, 매트릭스(24) 중에, 불규칙하게 분산되어 있지만, 본 발명은, 이에 제한은 되지 않는다.
- [0114] 즉, 압전체층(12) 중의 PZT 입자(26)는, 바람직하게는 균일하게 분산되어 있으면, 매트릭스(24) 중에 규칙성을 갖고 분산되어 있어도 된다.
- [0115] 또한, PZT 입자(26)는, 입경이 균일해도 되고, 균일하지 않아도 된다.
- [0116] 압전 필름(10)에 있어서, 압전체층(12) 중에 있어서의 매트릭스(24)와 PZT 입자(26)의 양비에는, 제한은 없고, 압전 필름(10)의 면 방향의 크기 및 두께, 압전 필름(10)의 용도, 및, 압전 필름(10)에 요구되는 특성 등에 따라, 적절히, 설정하면 된다.
- [0117] 압전체층(12) 중에 있어서의 PZT 입자(26)의 체적분율은, 30~80%가 바람직하고, 50% 이상이 보다 바람직하며, 50~80%가 더 바람직하다.

- [0118] 매트릭스(24)와 PZT 입자(26)의 양비를 상기 범위로 함으로써, 높은 압전 특성과 플렉시빌리티를 양립시킬 수 있는 등의 점에서 바람직한 결과를 얻을 수 있다.
- [0119] 압전 필름(10)에 있어서, 압전체층(12)의 두께에는, 특별히 한정은 없고, 압전 필름(10)의 용도, 압전 필름(10)에 요구되는 특성 등에 따라, 적절히, 설정하면 된다.
- [0120] 압전체층(12)이 두꺼울수록, 이른바 시트상물의 탄성의 강도 등의 강성 등의 점에서는 유리하지만, 동일한 양만큼 압전 필름(10)을 신축시키기 위하여 필요한 전압(전위차)은 커진다.
- [0121] 압전체층(12)의 두께는, 8~300 μm가 바람직하고, 8~200 μm가 보다 바람직하며, 10~150 μm가 더 바람직하고, 15~100 μm가 특히 바람직하다.
- [0122] 압전체층(12)의 두께를, 상기 범위로 함으로써, 강성의 확보와 적절한 유연성의 양립 등의 점에서 바람직한 결과를 얻을 수 있다.
- [0123] 압전체층(12)은, 두께 방향으로 분극 처리(폴링)되어 있는 것이 바람직하다. 분극 처리에 관해서는, 이후에 상세하게 설명한다.
- [0124] 도 1에 나타내는 바와 같이, 도시예의 압전 필름(10)은, 이와 같은 압전체층(12)의 일면에, 제1 전극층(14)을 갖고, 그 표면에 제1 보호층(18)을 가지며, 압전체층(12)의 타방의 면에, 제2 전극층(16)을 갖고, 그 표면에 제2 보호층(20)을 가져 이루어지는 구성을 갖는다. 압전 필름(10)에서는, 제1 전극층(14)과 제2 전극층(16)이 전극쌍을 형성한다.
- [0125] 즉, 압전 필름(10)은, 압전체층(12)의 양면을 전극쌍, 즉, 제1 전극층(14)과 제2 전극층(16)으로 협지하고, 이 적층체를, 제1 보호층(18)과 제2 보호층(20)으로 협지하여 이루어지는 구성을 갖는다.
- [0126] 이와 같은 압전 필름(10)에 있어서, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)으로 협지된 영역은, 인가된 전압에 따라 신축된다.
- [0127] 또한, 본 발명에 있어서, 제1 전극층(14) 및 제1 보호층(18), 및, 제2 전극층(16) 및 제2 보호층(20)에 있어서의 제1 및 제2란, 압전 필름(10)을 설명하기 위하여, 편의적으로 도면에 맞추어 명칭을 붙이고 있는 것이다. 따라서, 압전 필름(10)에 있어서의 제1 및 제2에는, 기술적인 의미는 없으며, 또, 실제의 사용 상태와는 무관하다.
- [0128] 압전 필름(10)에 있어서, 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)은, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)을 피복함과 함께, 압전체층(12)에 적절한 강성과 기계적 강도를 부여하는 역할을 담당하고 있다. 즉, 압전 필름(10)에 있어서, 매트릭스(24)와 PZT 입자(26)로 이루어지는 압전체층(12)은, 느린 굽힘 변형에 대해서는, 매우 우수한 가요성을 나타내는 한편, 용도에 따라서는, 강성이나 기계적 강도가 부족한 경우가 있다. 압전 필름(10)은, 그것을 보완하기 위하여 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)이 마련된다.
- [0129] 또한, 도시예의 압전 필름(10)에 있어서는, 바람직한 양태로서, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)의 양방에 대응하여, 압전체층(12)과 전극층의 적층체를 협지하도록, 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)이 마련되어 있다.
- [0130] 본 발명의 압전 필름(10)에 있어서, 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)은, 바람직한 양태로서 마련되는 것이다. 따라서, 본 발명의 압전 필름은, 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)을 갖지 않는 것이어도 되고, 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20) 중 일방만을 갖는 것이어도 된다.
- [0131] 그러나, 압전 필름의 기계적 강도, 강성, 및, 내구성 등을 고려하면, 본 발명에 있어서는, 도시예의 압전 필름(10)과 같이, 압전체층(12)과 전극층의 적층체를 협지하도록, 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)을 마련하는 것이 바람직하다.
- [0132] 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)에는, 제한은 없고, 각종 시트상물이 이용 가능하며, 일례로서, 각종 수지 필름이 적합하게 예시된다.
- [0133] 그중에서도, 우수한 기계적 특성 및 내열성을 갖는 등의 이유에 의하여, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리프로필렌(PP), 폴리스타이렌(PS), 폴리카보네이트(PC), 폴리페닐렌설파이드(PPS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에터이미드(PEI), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 트리아세틸셀룰로스(TAC), 및, 환상 올레핀계 수지 등으로 이루어지는 수지 필름이, 적합하게 이용된다.
- [0134] 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)의 두께에도, 제한은 없다. 또, 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)의 두께는,

기본적으로 동일하지만, 상이해도 된다.

- [0135] 여기에서, 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)의 강성이 과도하게 높으면, 압전체층(12)의 신축을 구속할 뿐만 아니라, 가요성도 저해된다. 그 때문에, 기계적 강도나 시트상물로서의 양호한 핸들링성이 요구되는 경우를 제외하면, 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)은, 얇을수록 유리하다.
- [0136] 압전 필름(10)에 있어서는, 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)의 두께가, 압전체층(12)의 두께의 2배 이하이면, 강성의 확보와 적절한 유연성의 양립 등의 점에서 바람직한 결과를 얻을 수 있다.
- [0137] 예를 들면, 압전체층(12)의 두께가 50  $\mu\text{m}$ 이며 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)이 PET로 이루어지는 경우, 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)의 두께는, 100  $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 50  $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하며, 25  $\mu\text{m}$  이하가 더 바람직하다.
- [0138] 압전 필름(10)에 있어서, 압전체층(12)과 제1 보호층(18)의 사이에는 제1 전극층(14)이, 압전체층(12)과 제2 보호층(20)의 사이에는 제2 전극층(16)이, 각각 형성된다. 이하의 설명에서는, 제1 전극층(14)을 제1 전극층(14), 제2 전극층(16)을 제2 전극층(16)이라고도 한다.
- [0139] 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)은, 압전체층(12)(압전 필름(10))에 전압을 인가하기 위하여 마련된다.
- [0140] 본 발명에 있어서, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)의 형성 재료에는 제한은 없고, 각종 도전체가 이용 가능하다. 구체적으로는, 탄소, 팔라듐, 철, 주석, 알루미늄, 니켈, 백금, 금, 은, 구리, 타이타늄, 크로뮴 및 몰리브데넘 등의 금속, 이들의 합금, 이들의 금속 및 합금의 적층체 및 복합체, 및, 산화 인듐 주석 등이 예시된다. 그중에서도, 구리, 알루미늄, 금, 은, 백금, 및, 산화 인듐 주석은, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)으로서 적합하게 예시된다.
- [0141] 또, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)의 형성 방법에도 제한은 없고, 진공 증착 및 스퍼터링 등의 기상(氣相) 퇴적법(진공 성막법)에 의한 성막, 도금에 의한 성막, 및, 상기 재료로 형성된 박을 접착하는 방법 등, 공지의 방법이, 각종, 이용 가능하다.
- [0142] 그중에서도 특히, 압전 필름(10)의 가요성을 확보할 수 있는 등의 이유에서, 진공 증착에 의하여 성막된 구리 및 알루미늄 등의 박막은, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)으로서, 적합하게 이용된다. 그중에서도 특히, 진공 증착에 의한 구리의 박막은, 적합하게 이용된다.
- [0143] 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)의 두께에는, 제한은 없다. 또, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)의 두께는, 기본적으로 동일하지만, 상이해도 된다.
- [0144] 여기에서, 상술한 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)과 동일하게, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)의 강성이 과도하게 높으면, 압전체층(12)의 신축을 구속할 뿐만 아니라, 가요성도 저해된다. 그 때문에, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)은, 전기 저항이 과도하게 높아지지 않는 범위이면, 얇을수록 유리하다.
- [0145] 압전 필름(10)에 있어서는, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)의 두께와, 영률의 곱이, 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)의 두께와 영률의 곱을 하회하면, 가요성을 크게 저해하는 경우가 없기 때문에, 적합하다.
- [0146] 일례로서, 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)이 PET이며, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)이 구리인 조합을 생각한다. 이 조합에서는, PET의 영률이 약 6.2GPa이며, 구리의 영률이 약 130GPa이다. 따라서, 이 경우, 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)의 두께가 25  $\mu\text{m}$ 라고 하면, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)의 두께는, 1.2  $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 0.3  $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하며, 0.1  $\mu\text{m}$  이하가 더 바람직하다.
- [0147] 상술한 바와 같이, 압전 필름(10)은, 상온에서 점탄성을 갖는 고분자 재료를 포함하는 매트릭스(24)에 PZT 입자(26)를 갖는 압전체층(12)을, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)으로 협지하고, 또한, 이 적층체를, 제1 보호층(18) 및 제2 보호층(20)으로 협지하여 이루어지는 구성을 갖는다.
- [0148] 이와 같은 압전 필름(10)은, 동적 점탄성 측정에 의한 주파수 1Hz에서의 손실 탄젠트(Tan  $\delta$ )의 극댓값이 상온에 존재하는 것이 바람직하고, 0.1 이상이 되는 극댓값이 상온에 존재하는 것이 보다 바람직하다.
- [0149] 이로써, 압전 필름(10)이 외부로부터 수 Hz 이하의 비교적 느린, 큰 굽힘 변형을 받았다고 해도, 왜곡 에너지를 효과적으로 열로서 외부로 확산시킬 수 있기 때문에, 고분자 매트릭스와 압전체 입자의 계면에서 균열이 발생하는 것을 방지할 수 있다.
- [0150] 압전 필름(10)은, 동적 점탄성 측정에 의한 주파수 1Hz에서의 저장 탄성률(E')이, 0°C에 있어서 10~30GPa, 50°C

에 있어서 1~10GPa인 것이 바람직하다.

- [0151] 이로써, 상온에서 압전 필름(10)이 저장 탄성률(E')에 큰 주파수 분산을 가질 수 있다. 즉, 20Hz~20kHz의 진동에 대해서는 단단하고, 수 Hz 이하의 진동에 대해서는 부드럽게 거동할 수 있다.
- [0152] 또, 압전 필름(10)은, 두께와 동적 점탄성 측정에 의한 주파수 1Hz에서의 저장 탄성률(E')의 곱이, 0℃에 있어서  $1.0 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^6 \text{N/m}$ , 50℃에 있어서  $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6 \text{N/m}$ 인 것이 바람직하다.
- [0153] 이로써, 압전 필름(10)이 가요성 및 음향 특성을 저해하지 않는 범위에서, 적절한 강성과 기계적 강도를 구비할 수 있다.
- [0154] 또한, 압전 필름(10)은, 동적 점탄성 측정으로부터 얻어진 마스터 커브에 있어서, 25℃, 주파수 1kHz에 있어서의 손실 탄젠트(Tan δ)가, 0.05 이상인 것이 바람직하다.
- [0155] 이로써, 압전 필름(10)을 이용한 스피커의 주파수 특성이 평활해져, 스피커의 곡률의 변화에 따라 최저 공진 주파수 f0이 변화되었을 때에 있어서의 음질의 변화량도 작게 할 수 있다.
- [0156] 압전 필름(10)은, 전극층 및 보호층에 더하여, 예를 들면, 전극층과 압전체층(12)을 접착하기 위한 접착층, 및, 전극층과 보호층을 접착하기 위한 접착층을 가져도 된다.
- [0157] 접착제는, 접착제여도 되고 점착제여도 된다. 또, 접착제는, 압전체층(12)으로부터 PZT 입자(26)를 제외한 고분자 재료 즉 매트릭스(24)와 동일한 재료도, 적합하게 이용 가능하다. 또한, 접착층은, 제1 전극층(14) 측 및 제2 전극층(16) 측의 양방에 가져도 되고, 제1 전극층(14) 측 및 제2 전극층(16) 측 중 일방에만 가져도 된다.
- [0158] 또한, 압전 필름(10)은, 이들 층에 더하여, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)으로부터의 전극의 인출을 행하는 전극 인출부, 및, 압전체층(12)이 노출되는 영역을 덮어, 쇼트 등을 방지하는 절연층 등을 갖고 있어도 된다.
- [0159] 전극 인출부로서는, 예를 들면, 전극층 및 보호층이, 압전체층(12)의 면 방향 외부로 볼록 형상으로 돌출되는 부위를 마련하고, 이 돌출부를 전극 인출부로 해도 된다. 혹은, 보호층의 일부를 제거하여 구멍부를 형성하고, 이 구멍부에 은 페이스트 등의 도전 재료를 삽입하여 도전 재료와 전극층을 전기적으로 도통하여, 전극 인출부로 해도 된다.
- [0160] 또한, 각 전극층에 있어서, 전극 인출부는 1개에는 제한되지 않고, 2 이상의 전극 인출부를 갖고 있어도 된다. 특히, 보호층의 일부를 제거하여 구멍부에 도전 재료를 삽입하여 전극 인출부로 하는 구성의 경우에는, 보다 확실하게 통전을 확보하기 위하여, 전극 인출부를 3 이상 갖는 것이 바람직하다.
- [0161] 이하, 도 2~도 4의 개념도를 참조하여, 도 1에 나타내는 압전 필름(10)의 제조 방법의 일례를 설명한다.
- [0162] 먼저, 도 2에 나타내는 바와 같이, 제1 보호층(18) 상에 제1 전극층(14)이 형성된 시트상물(34)을 준비한다. 이 시트상물(34)은, 제1 보호층(18)의 표면에, 진공 증착, 스퍼터링, 및, 도금 등에 의하여, 제1 전극층(14)으로서 구리박막 등을 형성하여 제작하면 된다.
- [0163] 제1 보호층(18)이 매우 얇고, 핸들링성이 나쁠 때 등은, 필요에 따라, 세퍼레이터(가지지체) 부착 제1 보호층(18)을 이용해도 된다. 또한, 세퍼레이터로서는, 두께 25~100 μm의 PET 등을 이용할 수 있다. 세퍼레이터는, 제2 전극층(16) 및 제2 보호층(20)을 열압착한 후, 제1 보호층(18)에 어떠한 부재를 적층하기 전에, 제거하면 된다.
- [0164] 한편, PZT 입자(26)를 제작한다.
- [0165] PZT 입자(26)의 제작 방법은, 기본적으로, 통상의 PZT 입자와 동일해도 된다.
- [0166] 먼저, 목적으로 하는 PZT의 조성에 따른 납 산화물의 분말, 지르코늄 산화물의 분말 및 타이타늄 산화물의 분말을 혼합하여 원료 혼합 분말을 조제한다. PZT 입자(26)에 있어서의 PZT의 조성은, 이 원료 혼합 분말의 조성(투입 조성)에, 대략 일치한다.
- [0167] 이어서, 이 원료 혼합 분말을 700~800℃ 정도에서 1~5시간, 소성함으로써, PZT의 원료 입자를 제작한다.
- [0168] 이어서, 소성에 의하여 얻어진 원료 입자를, 불 밀에 의하여 분쇄하여, 목적으로 하는 입径의 PZT 입자(26)로 한다.
- [0169] 여기에서, 본 발명자의 검토에 의하면, 이 불 밀에 의한 분쇄 시에, PZT 입자의 결정 격자에, 압전 특성의 열화

의 원인이 되는 왜곡, 및, 결손이 발생한다. 즉, 결정 격자의 왜곡 및 결손을 억제한 PZT 입자를 얻기 위해서는, 불 밑에 의한 분쇄의 조건을, 적절하게 설정할 필요가 있다.

- [0170] 구체적으로는, 불 밑에 의한 분쇄는 미디어 직경, 충전율, 회전수 및 분쇄 시간 등에 의하여 제어된다. 분쇄는 불의 충돌에 의하여 진행되지만, 그 때에, 결정 격자의 왜곡 및 결손 등을 발생한다. 특히, 분쇄 후기에 있어서의 내부 결손이 낮은 분쇄와 미디어의 충돌이, 결정 격자의 왜곡의 요인이라고 생각된다.
- [0171] 이 결정 격자의 왜곡 및 결손의 억제에는, 미디어 직경 및 회전수의 저감이 유효하다. 그 한편, 불 밑에 의한 분쇄에 있어서, 미디어 직경이 과도하게 작은, 및, 회전수가 적은 등의 경우에는, 분쇄에 필요한 에너지가 얻어지지 않고, 목적으로 하는 입경의 PZT 입자(26)가 얻어지지 않는다.
- [0172] 또, PZT 입자(26)에 있어서, 납 원자 등의 원자의 결손은 미디어와의 전단의 영향을 받기 쉽다. 납 원자 등의 원자의 결손의 억제에는 미디어의 충전율의 저감이 유효하다.
- [0173] 이상의 점에서, 불 밑에 의한 분쇄에 있어서, 미디어 직경, 충전율, 회전수, 및, 분쇄 시간을, 적절히, 조절함으로써, PZT 입자(26)의 결정 격자의 왜곡 및 결손을 억제함과 함께, 압전체층(12)의 전극층과 대향하는 면의 조도에 기여하는 PZT 입자(26)의 입경의 저감을 양립시켜, 압전 특성이 양호한 압전체층(12)이 얻어진다.
- [0174] 불 밑에 의한 PZT 소결체의 분쇄에 있어서, 미디어 직경(불 직경)은, 0.1~5mm가 바람직하고, 0.4~1.5mm가 보다 바람직하며, 0.8~1.2mm가 더 바람직하다.
- [0175] 불 밑에 의한 PZT 소결체의 분쇄에 있어서, 충전율은, 15~60%가 바람직하고, 20~50%가 보다 바람직하며, 25~35%가 더 바람직하다.
- [0176] 불 밑에 의한 PZT 소결체의 분쇄에 있어서, 회전수는 20~80rpm(revolutions per minute)이 바람직하고, 30~70rpm이 보다 바람직하며, 40~60rpm이 더 바람직하다.
- [0177] 또한, 불 밑에 의한 PZT 소결체의 분쇄에 있어서, 분쇄 시간은, 미디어 직경, 충전율 및 회전수에 따라, 적절히, 설정하면 된다. 분쇄 시간은, 일례로서, 8~24hr(시간)가 바람직하고, 10~20hr가 보다 바람직하며, 12~15hr가 더 바람직하다.
- [0178] 불 밑에 의한 PZT 소결체의 분쇄에 있어서, 미디어 직경, 충전율, 회전수, 및, 분쇄 시간을, 상술한 바와 같이, 적절히, 조절함으로써, 결정 격자의 왜곡 및 결손을 억제하고, 또한, PZT 입자(26)의 입경을 적절하게 제어하여, 결정 격자의 왜곡 및 결손을 억제하며, 또한, 압전체층(12)의 전극층과 대향하는 면의 조도에 기여하는 입경의 입자를 억제한, 적합한 PZT 입자(26)를 제작할 수 있다.
- [0179] 즉, 미디어 직경, 충전율, 회전수, 및, 분쇄 시간을, 상술한 바와 같이, 적절히, 조절함으로써, 목적으로 하는 입경, 예를 들면 입경이 1~10 μm이며, 또한, 라만 스펙트럼에 있어서의 190~215cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트가, 205cm<sup>-1</sup> 이하이고, 바람직하게는, 상술한 피크 강도비 I130/I110이 1.05 이상 및/또는 피크 강도비 I725/I550이 0.25 이상을 충족시키는 압전체층 즉 PZT 입자(26)를 얻을 수 있다.
- [0180] 그 결과, 예를 들면, 본 발명의 압전 필름(10)을, 전기 음향 변환 필름에 이용함으로써, 만곡 상태에 관계없이, 안정되게 높은 출력 특성을 발현하는 전기 음향 변환 필름을 실현할 수 있다.
- [0181] 또한, 불 밑에 의한 PZT 소결체의 분쇄는, 습식이어도 되고, 건식이어도 되지만, 습식이 바람직하다. 습식인 경우에는, 분쇄에 이용하는 액체(용매)에는 제한은 없지만, 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 에탄올, 아이소프로필알코올, 에터, 사이클로헥세인, 톨루엔, 및, 물 등이 예시된다.
- [0182] 이와 같이 하여 PZT 입자를 제작하면, 유기 용매에, 사이아노에틸화 PVA 등의 상온에서 점탄성을 갖는 고분자 재료를 용해하고, 추가로, PZT 입자(26)를 첨가하며, 교반하여 분산하여 이루어지는 도료를 조제한다. 이하의 설명에서는, 사이아노에틸화 PVA 등의 상온에서 점탄성을 갖는 고분자 재료를, "점탄성 재료"라고도 한다.
- [0183] 유기 용매에는 제한은 없고, 다이메틸폼아마이드(DMF), 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온 등의 각종 유기 용매가 이용 가능하다.
- [0184] 시트상물(34)을 준비하고, 또한, 도료를 조제하면, 이 도료를 시트상물(34)에 캐스팅(도포)하여, 유기 용매를 증발시켜 건조한다. 이로써, 도 3에 나타내는 바와 같이, 제1 보호층(18) 상에 제1 전극층(14)을 갖고, 제1 전극층(14) 상에 압전체층(12)을 형성하여 이루어지는 적층체(36)를 제작한다. 또한, 상술한 바와 같이, 제1 전극층(14)이란, 압전체층(12)을 도포할 때의 기재(基材) 측의 전극을 가리키며, 적층체에 있어서의 상하의 위치 관

계를 나타내는 것은 아니다.

- [0185] 이 도료의 캐스팅 방법에는, 특별히, 한정은 없고, 슬라이드 코터 및 닥터 나이프 등의 공지의 도포 방법(도포 장치)이, 모두, 이용 가능하다.
- [0186] 또한, 점탄성 재료가 사이아노에틸화 PVA와 같이 가열 용융 가능한 것이면, 점탄성 재료를 가열 용융하여, 이것에 PZT 입자(26)를 첨가/분산하여 이루어지는 용융물을 제작하고, 압출 성형 등에 의하여, 도 2에 나타내는 시트상물(34) 위에 시트상으로 압출하여, 냉각함으로써, 도 3에 나타내는 바와 같은, 제1 보호층(18) 상에 제1 전극층(14)을 가지며, 제1 전극층(14) 상에 압전체층(12)을 형성하여 이루어지는 적층체(36)를 제작해도 된다.
- [0187] 상술한 바와 같이, 압전 필름(10)에 있어서, 매트릭스(24)에는, 사이아노에틸화 PVA 등의 점탄성 재료 이외에도, 폴리 불화 바이닐리텐 등의 유전성 고분자 재료를 첨가해도 된다.
- [0188] 매트릭스(24)에, 이들 고분자 압전 재료를 첨가할 때에는, 상술한 도료에 첨가하는 고분자 압전 재료를 용해하면 된다. 또는, 상술한 가열 용융한 점탄성 재료에, 첨가하는 고분자 압전 재료를 첨가하여 가열 용융하면 된다.
- [0189] 제1 보호층(18) 상에 제1 전극층(14)을 갖고, 제1 전극층(14) 상에 압전체층(12)을 형성하여 이루어지는 적층체(36)를 제작하면, 압전체층(12)의 분극 처리(폴링)를 행한다.
- [0190] 압전체층(12)의 분극 처리의 방법에는, 제한은 없고, 공지의 방법이 이용 가능하다. 예를 들면, 분극 처리를 행하는 대상에, 직접, 직류 전계를 인가하는, 전계 폴링이 예시된다. 또한, 전계 폴링을 행하는 경우에는, 분극 처리 전에, 제1 전극층(14)을 형성하고, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)을 이용하여, 전계 폴링 처리를 행해도 된다.
- [0191] 또, 본 발명의 압전 필름(10)을 제조할 때에는, 분극 처리는, 압전체층(12)의 면 방향이 아니라, 두께 방향으로 분극을 행하는 것이 바람직하다.
- [0192] 또한, 이 분극 처리 전에, 압전체층(12)의 표면을 가열 롤러 등을 이용하여 평활화하는, 캘린더 처리를 실시해도 된다. 이 캘린더 처리를 실시함으로써, 후술하는 열압착 공정을 순조롭게 행할 수 있다.
- [0193] 이와 같이 하여 적층체(36)의 압전체층(12)의 분극 처리를 행하는 한편, 제2 보호층(20) 상에 제2 전극층(16)이 형성된 시트상물(38)을, 준비한다. 이 시트상물(38)은, 제2 보호층(20)의 표면에, 진공 증착, 스퍼터링, 도금 등에 의하여 제2 전극층(16)으로서 구리박막 등을 형성하여, 제작하면 된다.
- [0194] 이어서, 도 4에 나타내는 바와 같이, 제2 전극층(16)을 압전체층(12)을 향하게 하여, 시트상물(38)을, 압전체층(12)의 분극 처리를 종료한 적층체(36)에 적층한다.
- [0195] 또한, 이 적층체(36)와 시트상물(38)의 적층체를, 제2 보호층(20)과 제1 보호층(18)을 협지하도록 하여, 가열 프레스 장치나 가열 롤러쌍 등으로 열압착하여, 압전 필름(10)을 제작한다.
- [0196] 혹은, 적층체(36)와 시트상물(38)을, 접착제를 이용하여 첩합하고, 바람직하게는, 더 압착하여, 압전 필름(10)을 제작해도 된다.
- [0197] 이와 같이 하여 제작되는 압전 필름(10)은, 면 방향이 아닌 두께 방향으로 분극되어 있으며, 또한, 분극 처리 후에 연신 처리를 하지 않아도 큰 압전 특성이 얻어진다. 그 때문에, 압전 필름(10)은, 압전 특성에 면내 이방성이 없고, 구동 전압을 인가하면, 면 방향에서는 전체 방향으로 등방적으로 신축한다.
- [0198] 이와 같은 압전 필름(10)은, 컷 시트상의 시트상물(34) 및 시트상물(38) 등을 이용하여 제조해도 되고, 혹은, 롤·투·롤(Roll to Roll)을 이용하여 제조해도 된다.
- [0199] 도 5에, 본 발명의 압전 필름(10)을 이용하는, 평판형의 압전 스피커의 일례를 개념적으로 나타낸다.
- [0200] 이 압전 스피커(40)는, 압전 필름(10)을, 전기 신호를 진동 에너지로 변환하는 진동판으로서 이용하는, 평판형의 압전 스피커이다. 또한, 압전 스피커(40)는, 마이크로폰 및 센서 등으로서 사용하는 것도 가능하다. 또한, 이 압전 스피커는, 진동 센서로서도 이용 가능하다.
- [0201] 압전 스피커(40)는, 압전 필름(10)과, 케이스(42)와, 점탄성 지지체(46)와, 프레임체(48)를 가져 구성된다.
- [0202] 케이스(42)는, 플라스틱 등으로 형성되는, 일면이 개방되는 얇은 케이스체이다. 케이스체의 형상으로서, 직육면체상, 정육면체상, 및 원통상이 예시된다.

- [0203] 또, 프레임체(48)는, 중앙에 케이스(42)의 개방면과 동일 형상의 관통 구멍을 갖는, 케이스(42)의 개방면 측에 계합(係合)하는 프레임체이다.
- [0204] 점탄성 지지체(46)는, 적절한 점성과 탄성을 가지며, 압전 필름(10)을 지지함과 함께, 압전 필름의 어느 장소에서도 일정한 기계적 바이어스를 부여함으로써, 압전 필름(10)의 신축 운동을 낭비 없이 전후 운동으로 변환시키기 위한 것이다. 또한, 압전 필름(10)의 전후 운동이란, 즉, 필름의 면에 수직인 방향의 운동이다.
- [0205] 점탄성 지지체(46)로서는, 일레로서, 양모의 펠트 및 PET 등을 포함한 양모의 펠트 등의 부직포, 및, 글라스울 등이 예시된다.
- [0206] 압전 스피커(40)는, 케이스(42) 내에 점탄성 지지체(46)를 수용하여, 압전 필름(10)에 의하여 케이스(42) 및 점탄성 지지체(46)를 덮고, 압전 필름(10)의 주변을 프레임체(48)에 의하여 케이스(42)의 상단면에 압압한 상태에서, 프레임체(48)를 케이스(42)에 고정하여, 구성된다.
- [0207] 여기에서, 압전 스피커(40)에 있어서는, 점탄성 지지체(46)는, 높이(두께)가 케이스(42)의 내면의 높이보다 두껍다.
- [0208] 그 때문에, 압전 스피커(40)에서는, 점탄성 지지체(46)의 주변부에서는, 점탄성 지지체(46)가 압전 필름(10)에 의하여 하방으로 압압되어 두께가 얇아진 상태로, 유지된다. 또, 동일하게 점탄성 지지체(46)의 주변부에 있어서, 압전 필름(10)의 곡률이 급격하게 변동하여, 압전 필름(10)에, 점탄성 지지체(46)의 주변을 향하여 낮아지는 상승부가 형성된다. 또한, 압전 필름(10)의 중앙 영역은 사각 기둥상의 점탄성 지지체(46)에 압압되어, (대략)평면상으로 되어 있다.
- [0209] 압전 스피커(40)는, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)으로의 구동 전압의 인가에 의하여, 압전 필름(10)이 먼 방향으로 신장하면, 이 신장분(分)을 흡수하기 위하여, 점탄성 지지체(46)의 작용에 의하여, 압전 필름(10)의 상승부가, 상승하는 방향으로 각도를 바꾼다. 그 결과, 평면상의 부분을 갖는 압전 필름(10)은, 상방으로 이동한다.
- [0210] 반대로, 제2 전극층(16) 및 제1 전극층(14)으로의 구동 전압의 인가에 의하여, 압전 필름(10)이 먼 방향으로 수축하면, 이 수축분을 흡수하기 위하여, 압전 필름(10)의 상승부가, 붕괴되는 방향(평면에 가까워지는 방향)으로 각도를 바꾼다. 그 결과, 평면상의 부분을 갖는 압전 필름(10)은, 하방으로 이동한다.
- [0211] 압전 스피커(40)는, 이 압전 필름(10)의 진동에 의하여, 소리를 발생한다.
- [0212] 또한, 본 발명의 압전 필름(10)에 있어서, 신축 운동으로부터 진동으로의 변환은, 압전 필름(10)을 만곡시킨 상태로 유지함으로써도 달성할 수 있다.
- [0213] 따라서, 본 발명의 압전 필름(10)은, 도 5에 나타내는 바와 같은 강성을 갖는 평판상의 압전 스피커(40)가 아니라, 단순히 만곡 상태로 유지함으로써도, 가요성을 갖는 압전 스피커, 및, 진동 센서 등으로서 기능시킬 수 있다.
- [0214] 이와 같은 압전 필름(10)을 이용하는 압전 스피커는, 양호한 가요성을 활용하여, 예를 들면 둥글게 하거나, 또는, 절첩하여, 가방 등에 수용하는 것이 가능하다. 그 때문에, 압전 필름(10)에 의하면, 어느 정도의 크기여도, 용이하게 운반 가능한 압전 스피커를 실현할 수 있다.
- [0215] 또, 상술한 바와 같이, 압전 필름(10)은, 유연성 및 가요성이 우수하고, 또한, 면내에 압전 특성의 이방성이 없다. 그 때문에, 압전 필름(10)은, 어느 방향으로 굴곡시켜도 음질의 변화가 적고, 또한, 곡률의 변화에 대한 음질 변화도 적다. 따라서, 압전 필름(10)을 이용하는 압전 스피커는, 설치 장소의 자유도가 높고, 또, 상술한 바와 같이, 다양한 물품에 장착하는 것이 가능하다. 예를 들면, 압전 필름(10)을, 만곡 상태로 양복 등 의류품 및 가방 등의 휴대품 등에 장착함으로써, 이른바 웨어러블한 스피커를 실현할 수 있다.
- [0216] 또한, 상술한 바와 같이, 본 발명의 압전 필름을 가요성을 갖는 유기 EL 표시 디바이스 및 가요성을 갖는 액정 표시 디바이스 등의 가요성을 갖는 표시 디바이스에 탑재함으로써, 표시 디바이스의 스피커로서 이용하는 것도 가능하다.
- [0217] 상술한 바와 같이, 압전 필름(10)은, 전압의 인가에 의하여 먼 방향으로 신축하고, 이 먼 방향의 신축에 의하여 두께 방향으로 적합하게 진동하므로, 예를 들면 압전 스피커 등에 이용했을 때에, 높은 음압의 소리를 출력할 수 있는, 양호한 음향 특성을 발현한다.

- [0218] 양호한 음향 특성 즉 압전에 의한 높은 신축 성능을 발휘하는 압전 필름(10)은, 복수 매를 적층함으로써, 진동판 등의 피진동체를 진동시키는 압전 진동 소자로서도, 양호하게 작용한다. 압전 필름(10)은, 방열성이 양호하므로, 적층하여 압전 진동 소자로 했을 때에도, 자체의 방열을 방지할 수 있으며, 따라서, 진동판의 가열을 방지할 수 있다.
- [0219] 또한, 압전 필름(10)을 적층할 때에는, 단락(쇼트)의 가능성이 없으면, 압전 필름은 제1 보호층(18) 및/또는 제2 보호층(20)을 갖지 않아도 된다. 또는, 제1 보호층(18) 및/또는 제2 보호층(20)을 갖지 않는 압전 필름을, 절연층을 개재하여 적층해도 된다.
- [0220] 일례로서, 압전 필름(10)의 적층체를 진동판에 접촉하여, 압전 필름(10)의 적층체에 의하여 진동판을 진동시켜 소리를 출력하는 스피커로 해도 된다. 즉, 이 경우에는, 압전 필름(10)의 적층체를, 진동판을 진동시킴으로써 소리를 출력하는, 이른바 익사이터로서 작용시킨다.
- [0221] 적층한 압전 필름(10)에 구동 전압을 인가함으로써, 개개의 압전 필름(10)이 먼 방향으로 신축되고, 각 압전 필름(10)의 신축에 의하여, 압전 필름(10)의 적층체 전체가 먼 방향으로 신축한다. 압전 필름(10)의 적층체의 먼 방향의 신축에 의하여, 적층체가 접촉된 진동판이 휘고, 그 결과, 진동판이, 두께 방향으로 진동한다. 이 두께 방향의 진동에 의하여, 진동판은, 소리를 발생한다. 진동판은, 압전 필름(10)에 인가한 구동 전압의 크기에 따라 진동하여, 압전 필름(10)에 인가한 구동 전압에 따른 소리를 발생한다.
- [0222] 따라서, 이때에는, 압전 필름(10) 자체는, 소리를 출력하지 않는다.
- [0223] 1매마다의 압전 필름(10)의 강성이 낮고, 신축력은 작아도, 압전 필름(10)을 적층함으로써, 강성이 높아져, 적층체 전체로서는 신축력은 커진다. 그 결과, 압전 필름(10)의 적층체는, 진동판이 어느 정도의 강성을 갖는 것이어도, 큰 힘으로 진동판을 충분히 휘게 하여, 두께 방향으로 진동판을 충분히 진동시켜, 진동판에 소리를 발생시킬 수 있다.
- [0224] 압전 필름(10)의 적층체에 있어서, 압전 필름(10)의 적층 매수에는, 제한은 없고, 예를 들면 진동시키는 진동판의 강성 등에 따라, 충분한 진동량이 얻어지는 매수를, 적절히, 설정하면 된다.
- [0225] 또한, 충분한 신축력을 갖는 것이면, 1매의 압전 필름(10)을, 동일한 익사이터(압전 진동 소자)로서 이용하는 것도 가능하다.
- [0226] 압전 필름(10)의 적층체로 진동시키는 진동판에도, 제한은 없고, 각종 시트상물(판상물, 필름)이 이용 가능하다.
- [0227] 일례로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등으로 이루어지는 수지 필름, 발포 폴리스타이렌 등으로 이루어지는 발포 플라스틱, 골판지재 등의 종이재, 유리판, 및, 목재 등이 예시된다. 또한, 충분히 휘게 할 수 있는 것이면, 진동판으로서, 표시 디바이스 등의 기기를 이용해도 된다.
- [0228] 압전 필름(10)의 적층체는, 인접하는 압전 필름끼리를, 접촉층(접착제)으로 접촉하는 것이 바람직하다. 또, 압전 필름(10)의 적층체와 진동판도, 접촉층으로 접촉하는 것이 바람직하다.
- [0229] 접촉층에는 제한은 없고, 접촉 대상이 되는 것끼리를 접촉할 수 있는 것이, 각종, 이용 가능하다. 따라서, 접촉층은, 점착제로 이루어지는 것이어도 되고 점착제로 이루어지는 것이어도 된다. 바람직하게는, 접촉 후에 고체이며 단단한 점착층이 얻어지는, 점착제로 이루어지는 점착제층을 이용한다.
- [0230] 이상의 점에 관해서는, 후술하는 장척인 압전 필름(10)을 되접어 꺾어 이루어지는 적층체에서도, 동일하다.
- [0231] 압전 필름(10)의 적층체에 있어서, 적층하는 각 압전 필름(10)의 분극 방향에는, 제한은 없다. 또한, 상술한 바와 같이, 압전 필름(10)의 분극 방향이란, 두께 방향의 분극 방향이다.
- [0232] 따라서, 압전 필름(10)의 적층체에 있어서, 분극 방향은, 모든 압전 필름(10)에서 동일 방향이어도 되고, 분극 방향이 상이한 압전 필름이 존재해도 된다.
- [0233] 여기에서, 압전 필름(10)의 적층체에 있어서는, 인접하는 압전 필름(10)끼리로, 분극 방향이 서로 반대가 되도록, 압전 필름(10)을 적층하는 것이 바람직하다.
- [0234] 압전 필름(10)에 있어서, 압전체층(12)에 인가하는 전압의 극성은, 압전체층(12)의 분극 방향에 따른 것이 된다. 따라서, 분극 방향이 제1 전극층(14)으로부터 제2 전극층(16)을 향하는 경우에서도, 제2 전극층(16)으로부터 제1 전극층(14)을 향하는 경우에서도, 적층되는 모든 압전 필름(10)에 있어서, 제1 전극층(14)의 극성 및

제2 전극층(16)의 극성을, 동일 극성으로 한다.

- [0235] 따라서, 인접하는 압전 필름(10)끼리도, 분극 방향을 서로 반대로 함으로써, 인접하는 압전 필름(10)의 전극층끼리가 접촉해도, 접촉하는 전극층은 동일 극성이므로, 쇼트(단락)될 우려가 없다.
- [0236] 압전 필름(10)의 적층체는, 압전 필름(10)을, 1회 이상, 바람직하게는 복수 회, 되접어 꺾음으로써, 복수의 압전 필름(10)을 적층하는 구성으로 해도 된다.
- [0237] 압전 필름(10)을 되접어 꺾어 적층한 구성은, 이하와 같은 이점을 갖는다.
- [0238] 즉, 컷 시트상의 압전 필름(10)을, 복수 매, 적층한 적층체에서는, 1매의 압전 필름마다, 제1 전극층(14) 및 제2 전극층(16)을, 구동 전원에 접속할 필요가 있다. 이에 대하여, 장적인 압전 필름(10)을 되접어 꺾어 적층한 구성에서는, 1매의 장적인 압전 필름(10)만으로 적층체를 구성할 수 있다. 또, 장적인 압전 필름(10)을 되접어 꺾어 적층한 구성에서는, 구동 전압을 인가하기 위한 전원이 1개로 끝나고, 또한, 압전 필름(10)으로부터의 전극의 인출도, 1개소여도 된다.
- [0239] 또한, 장적인 압전 필름(10)을 되접어 꺾어 적층한 구성에서는, 필연적으로, 인접하는 압전 필름(10)끼리도, 분극 방향이 서로 반대가 된다.
- [0240] 이상, 본 발명의 고분자 압전 필름에 대하여 상세하게 설명했지만, 본 발명은 상술한 예에 한정은 되지 않고, 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위에 있어서, 각종 개량이나 변경을 행해도 되는 것은, 물론이다.
- [0241] 실시예
- [0242] 이하, 본 발명의 구체적인 실시예를 들어, 본 발명의 고분자 압전 필름에 대하여, 보다 상세하게 설명한다.
- [0243] [실시예 1]
- [0244] 산화 납 분말, 산화 지르코늄 분말 및 산화 타이타늄 분말을, 볼 밀로 12시간, 습식 혼합하여, 원료 혼합 분말을 조제했다. 이때, 각 산화물의 양은, Pb=1몰에 대하여, Zr=0.52몰, Ti=0.48몰로 했다.
- [0245] 이 원료 혼합 분말을, 도가니에 투입하고, 800℃에서 5시간, 소성을 행하여, PZT 입자의 원료 입자를 제작했다.
- [0246] 제작한 원료 입자를 일반적인 볼 밀에 의하여 분쇄함으로써, PZT 입자를 제작했다.
- [0247] 볼 밀은, 미디어 직경 1mm, 충전율 30%, 회전수 45rpm, 분쇄 시간 15hr의 조건에서 행했다.
- [0248] 제작한 PZT 입자를 이용하여, 도 2~도 4에 나타내는 방법으로, 도 1에 나타내는 바와 같은 압전 필름을 제작했다.
- [0249] 먼저, 하기의 조성비로, 사이아노에틸화 PVA(CR-V 신에쓰 가가쿠 고교사제)를 다이메틸폼아마이드(DMF)에 용해했다. 그 후, 이 용액에, 제작한 PZT 입자를 하기의 조성비로 첨가하고, 프로펠러 믹서(회전수 2000rpm)로 교반하여, 압전체층을 형성하기 위한 도료를 조제했다.
- [0250] · PZT 입자.....300질량부
- [0251] · 사이아노에틸화 PVA.....30질량부
- [0252] · DMF.....70질량부
- [0253] 한편, 두께 4μm의 PET 필름에, 두께 0.1μm의 구리박막을 진공 증착하여 이루어지는 시트상물을, 2매, 준비했다. 즉, 본 예에 있어서는, 제1 전극층 및 제2 전극층은, 두께 0.1μm의 구리 증착 박막이며, 제1 보호층 및 제2 보호층은, 두께 4μm의 PET 필름이 된다.
- [0254] 1매의 시트상물의 제2 전극층(구리 증착 박막) 상에, 슬라이드 코터를 이용하여, 앞서 조제한 압전체층을 형성하기 위한 도료를 도포했다. 또한, 도료는, 건조 후의 도막의 막두께가 40μm가 되도록, 도포했다.
- [0255] 이어서, 시트상물에 도료를 도포한 것을, 120℃의 핫플레이트 상에서 가열 건조함으로써 DMF를 증발시켰다. 이로써, PET제의 제2 보호층 상에 구리제의 제2 전극층을 갖고, 그 위에, 두께가 40μm인 압전체층을 갖는 적층체를 제작했다.
- [0256] 제작한 압전체층을, 두께 방향으로 분극 처리했다.
- [0257] 분극 처리를 행한 적층체 위에, 제1 전극층(구리박막 층)을 복합 압전체를 향하게 하여 또 다른 1매의 시트상물

을 적층했다.

- [0258] 이어서, 적층체와 시트상물의 적층체를, 래미네이터 장치를 이용하여, 온도 120℃에서 열압착함으로써, 복합 압전체와 제1 전극층을 접착하여 접착하고, 도 1에 나타내는 바와 같은 압전 필름을 제작했다.
- [0259] 제작한 압전 필름의 일부를 잘라내, 제1 전극층을 박리하여 압전체층을 노출시키고, 압전체층의 라만 산란광을 측정하여, 라만 스펙트럼을 얻었다.
- [0260] 먼저, 제작한 압전 필름을 임의의 위치에 있어서 40×40mm 사이즈로 가위로 재단했다. 한편, 염화 제2철 욕수화물과 순수를 혼합한 염화 철 수용액을 조제했다. 염화 철 수용액의 농도는 1.5mol/L(리터)로 했다.
- [0261] 조제한 염화 철 수용액 중에 재단한 압전 필름을 매달면서 12시간 침지했다. 그 후, 침지한 압전 필름을 취출하고 순수로 수 회 세정했다. 세정한 압전 필름의 모서리를 붙잡아, 4mm/s 정도의 속도로 압전체층으로부터 제1 전극 층의 시트상물을 박리하여, 압전체층을 노출시켰다. 시트상물이란, 상술한 바와 같이, 두께 4μm의 PET 필름에, 두께 0.1μm의 구리박막을 진공 증착하여 이루어지는 시트이다.
- [0262] 제1 전극층을 박리한 압전 필름을 순수로, 수 회, 세정한 후, 24시간 자연 건조시켰다. 이와 같이 하여 압전 필름으로부터 제1 전극층을 박리하여, 노출된 압전체층의 라만 산란광을 측정하여, 라만 스펙트럼을 얻었다.
- [0263] 라만 산란광의 측정은, 라만 현미경을 이용하여, 532nm 여기로 행했다.
- [0264] 도 6에, 라만 산란광의 측정계를 개념적으로 나타낸다.
- [0265] 레이저 광원(60)이 출사한 직선 편광의 레이저광(파장 532nm의 여기광)은, 미러(62), 미러(64) 및 미러(68)에서 반사되어, 배율 100배의 대물 렌즈(70)를 통과하고, 직선 편광(화살표 a 방향)의 입사광(La)으로서 압전체층(S)의 표면으로 입사된다.
- [0266] 압전체층(S)에 의한 라만 산란광(Lb)은, 대물 렌즈(70)를 통과한 후, 미러(68)에서 반사되고, 미러(64)를 통과한 후, 노치 필터(72)에 의하여 여기광이 제거되며, 회절 격자(74)에 의하여 파수마다 분해된 후, 검출기(76)에 의하여 측광된다.
- [0267] 측광 결과를 주성분 분석(PCA) 처리로 노이즈를 제거하고, 자기 상관 0.6 이상의 성분을 이용함으로써, 라만 스펙트럼을 얻었다.
- [0268] 라만 산란광의 측정은, 상술한 바와 같이 노출된 압전체층의 표면에 있어서, 40×40μm의 영역을 임의로 선택하고, 영역 내를 1μm 스텝으로, 노광 1점 1초의 조건에서, 1681점으로 행했다.
- [0269] 이 측정을, 압전체층의 표면에서 임의의 2개소에서 행하여, 전체 3362의 스펙트럼의 평균을 산출함으로써, 제작한 압전체층의 라만 스펙트럼을 얻었다. 또한, 라만 스펙트럼은, 1000cm<sup>-1</sup>의 강도가 0이 되도록 베이스라인 보정을 가하여, 베이스라인을 강도 0의 직선으로서, 작성했다.
- [0270] 그 결과, 압전체층의 라만 스펙트럼에 있어서의 190~215cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트는 197.8cm<sup>-1</sup>였다.
- [0271] 또, 90cm<sup>-1</sup> 이상 120cm<sup>-1</sup> 미만의 범위에 존재하는 최대 피크의 피크 강도 I100과, 120~150cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 피크 강도 I130의 피크 강도비 I130/I100은, 1.236이었다.
- [0272] 또한, 490~650cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 피크 강도 I550과, 700~750cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 피크 강도 I725의 피크 강도비 I725/I550은, 0.668이었다.
- [0273] 또, 상술한 바와 같이 하여, 압전체층의 PZT 입자의 입경을 측정했다.
- [0274] 제작한 압전 필름을 임의의 위치에서 두께 방향으로 절단했다. 두께 방향의 단면을, 압전체층의 상단과 하단을 시야에 포함시켜 주사형 전자 현미경으로 관찰하여, 압전체층에 있어서의 PZT 입자의 면적률을 화상 해석에 의하여 산출했다.
- [0275] 이 PZT 입자의 면적률을, 현미경 화상 중의 PZT 입자의 개수로 나누고, 원 환산에 의하여 PZT 입자의 입경을 측정했다.
- [0276] 이와 같은 PZT 입자의 입경의 측정을, 임의의 5단면에서 행하여, 그 평균값을 압전 필름에 있어서의 PZT 입자의

입경(산술 평균 직경)으로 했다. 그 결과, PZT 입자의 입경은 3.3 μm였다.

[0277] [실시에 2]

[0278] 볼 밀에 의한 원료 입자의 분쇄에 있어서, 미디어 직경을 0.5mm, 분쇄 시간을 24hr로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 PZT 입자를 제작했다.

[0279] 이 PZT 입자를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 압전 필름을 제작했다.

[0280] 제작한 압전 필름에 대하여, PZT 입자의 입경, 및, 라만 스펙트럼에 있어서의, 190~215cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트, 피크 강도비 I130/I110, 및, 피크 강도비 I725/I550을 측정했다.

[0281] 그 결과, PZT 입자의 입경은 10.7 μm, 최대 피크의 라만 시프트는 199.2cm<sup>-1</sup>, 피크 강도비 I130/I110은 1.117, 피크 강도비 I725/I550은 0.672였다.

[0282] [실시에 3]

[0283] 볼 밀에 의한 원료 입자의 분쇄에 있어서, 충전율을 50%, 분쇄 시간을 10hr로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 PZT 입자를 제작했다.

[0284] 이 PZT 입자를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 압전 필름을 제작했다.

[0285] 제작한 압전 필름에 대하여, PZT 입자의 입경, 및, 라만 스펙트럼에 있어서의, 190~215cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트, 피크 강도비 I130/I110, 및, 피크 강도비 I725/I550을 측정했다.

[0286] 그 결과, PZT 입자의 입경은 3.5 μm, 최대 피크의 라만 시프트는 204.1cm<sup>-1</sup>, 피크 강도비 I130/I110은 1.044, 피크 강도비 I725/I550은 0.527이었다.

[0287] [실시에 4]

[0288] 볼 밀에 의한 원료 입자의 분쇄에 있어서, 미디어 직경을 0.5mm, 충전율을 50%, 회전수를 60rpm으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 PZT 입자를 제작했다.

[0289] 이 PZT 입자를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 압전 필름을 제작했다.

[0290] 제작한 압전 필름에 대하여, PZT 입자의 입경, 및, 라만 스펙트럼에 있어서의, 190~215cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트, 피크 강도비 I130/I110, 및, 피크 강도비 I725/I550을 측정했다.

[0291] 그 결과, PZT 입자의 입경은 3.2 μm, 최대 피크의 라만 시프트는 202.9cm<sup>-1</sup>, 피크 강도비 I130/I110은 1.071, 피크 강도비 I725/I550은 0.240이었다.

[0292] [비교예 1]

[0293] 볼 밀에 의한 원료 입자의 분쇄에 있어서, 미디어 직경을 30mm, 분쇄 시간을 22hr로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 PZT 입자를 제작했다.

[0294] 이 PZT 입자를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 압전 필름을 제작했다.

[0295] 제작한 압전 필름에 대하여, PZT 입자의 입경, 및, 라만 스펙트럼에 있어서의, 190~215cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트, 피크 강도비 I130/I110, 및, 피크 강도비 I725/I550을 측정했다.

[0296] 그 결과, PZT 입자의 입경은 3.4 μm, 최대 피크의 라만 시프트는 212.4cm<sup>-1</sup>, 피크 강도비 I130/I110은 1.088, 피크 강도비 I725/I550은 0.376이었다.

[0297] [비교예 2]

[0298] 볼 밀에 의한 원료 입자의 분쇄에 있어서, 미디어 직경을 10mm, 분쇄 시간을 18hr로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 PZT 입자를 제작했다.

[0299] 이 PZT 입자를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 압전 필름을 제작했다.

- [0300] 제작한 압전 필름에 대하여, PZT 입자의 입경, 및, 라만 스펙트럼에 있어서의, 190~215cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트, 피크 강도비 I130/I110, 및, 피크 강도비 I725/I550을 측정했다.
- [0301] 그 결과, PZT 입자의 입경은 3.2μm, 최대 피크의 라만 시프트는 209.0cm<sup>-1</sup>, 피크 강도비 I130/I110은 1.157, 피크 강도비 I725/I550은 0.213이었다.
- [0302] [비교예 3]
- [0303] 볼 밀에 의한 원료 입자의 분쇄에 있어서, 충전율을 50%, 회전수를 60rpm, 분쇄 시간을 12hr로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 PZT 입자를 제작했다.
- [0304] 이 PZT 입자를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 압전 필름을 제작했다.
- [0305] 제작한 압전 필름에 대하여, PZT 입자의 입경, 및, 라만 스펙트럼에 있어서의, 190~215cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트, 피크 강도비 I130/I110, 및, 피크 강도비 I725/I550을 측정했다.
- [0306] 그 결과, PZT 입자의 입경은 3.2μm, 최대 피크의 라만 시프트는 206.1cm<sup>-1</sup>, 피크 강도비 I130/I110은 1.032, 피크 강도비 I725/I550은 0.572였다.
- [0307] [비교예 4]
- [0308] 볼 밀에 의한 원료 입자의 분쇄에 있어서, 회전수를 60rpm, 분쇄 시간을 12hr로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 PZT 입자를 제작했다.
- [0309] 이 PZT 입자를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 압전 필름을 제작했다.
- [0310] 제작한 압전 필름에 대하여, PZT 입자의 입경, 및, 라만 스펙트럼에 있어서의, 190~215cm<sup>-1</sup>의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트, 피크 강도비 I130/I110, 및, 피크 강도비 I725/I550을 측정했다.
- [0311] 그 결과, PZT 입자의 입경은 3.1μm, 최대 피크의 라만 시프트는 207.8cm<sup>-1</sup>, 피크 강도비 I130/I110은 1.140, 피크 강도비 I725/I550은 0.434였다.
- [0312] [평가]
- [0313] [압전 스피커의 제작, 및, 음압의 측정]
- [0314] 제작한 압전 필름을 이용하여, 도 5에 나타내는 압전 스피커를 제작했다.
- [0315] 먼저, 제작한 압전 필름으로부터, 210×300mm(A4 사이즈)의 직사각형 시험편을 잘라냈다. 잘라낸 압전 필름을, 도 5에 나타내는 바와 같이, 미리 점탄성 지지체로서 글라스울을 수납한 210×300mm의 케이스 위에 올린 후, 주변부를 프레임체로 눌러, 압전 필름에 적절한 장력과 곡률을 부여함으로써, 도 5에 나타내는 바와 같은 압전 스피커를 제작했다.
- [0316] 또한, 케이스의 깊이는 9mm로 하고, 글라스울의 밀도는 32kg/m<sup>3</sup>이며, 조립 전의 두께는 25mm로 했다.
- [0317] 제작한 압전 스피커에, 입력 신호로서 1kHz의 사인파를 파워 업을 통과시켜 입력하고, 도 7에 개념적으로 나타내는 바와 같이, 스피커의 중심으로부터 50cm 떨어진 거리에 놓인 마이크로폰(50)으로 음압을 측정했다.
- [0318] 결과를 하기의 표에 나타낸다.

[0319] [표 1]

	미디어 직경 [mm]	충전율 [%]	회전수 [rpm]	분쇄 시간 [hr]	PZT 입경 [ $\mu\text{m}$ ]	라만 스펙트럼			음압 [dB]
						라만 시프트	I130/I110	I725/I550	
실시예 1	1	30	45	15	3.3	197.8	1.236	0.668	88.4
실시예 2	0.5	30	45	24	10.7	199.2	1.117	0.672	87.1
실시예 3	1	50	45	10	3.5	204.1	1.044	0.527	76.5
실시예 4	0.5	50	60	15	3.2	202.9	1.071	0.24	73.1
비교예 1	30	30	45	22	3.4	212.4	1.088	0.376	53.3
비교예 2	10	30	45	18	3.2	209	1.157	0.213	62.9
비교예 3	1	50	60	12	3.2	206.1	1.032	0.572	69
비교예 4	1	30	60	12	3.1	207.8	1.14	0.434	68.7

상기 표에 있어서, 라만 시프트란, 190~215 $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에 존재하는 최대 피크 [ $\text{cm}^{-1}$ ]의 라만 시프트이다

[0320]

[0321] 표 1에 나타나는 바와 같이, 압전체층의 라만 스펙트럼에 있어서의 190~215 $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트가 205 $\text{cm}^{-1}$  이하인 본 발명의 압전 필름은, 모두, 70dB 이상의 높은 음압을 출력하고 있다. 즉, 본 발명의 압전 필름은, 양호한 압전 특성을 갖는 것이 나타나 있다.

[0322] 또, 실시예 1과 실시예 2의 비교에 의하여, PZT 입자의 입경을 1~10 $\mu\text{m}$ 의 범위로 함으로써, 높은 음압이 얻어진다. 실시예 1과 실시예 3의 비교에 의하여, 피크 강도비 I130/I110을 1.05 이상으로 함으로써, 높은 음압이 얻어진다. 또한, 실시예 1과 실시예 4의 비교에 의하여, 피크 강도비 I725/I550을 0.25 이상으로 함으로써, 높은 음압이 얻어진다.

[0323] 이에 대하여, 압전체층의 라만 스펙트럼에 있어서의 190~215 $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트가 205 $\text{cm}^{-1}$ 를 초과하는 비교예의 압전 필름은, 모두 음압이 70dB 미만이다.

[0324] 또, 실시예 1, 3 및 4의 압전 필름과, 비교예 1~4의 압전 필름은, 모두, PZT 입자의 입경이 3.1~3.5 $\mu\text{m}$ 로 근사한다.

[0325] 그러나, 압전체층의 라만 스펙트럼에 있어서의 190~215 $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트에 관해서는, 실시예 1, 3 및 4의 압전 필름은 205 $\text{cm}^{-1}$  이하인 데 대하여, 비교예 1~4의 압전 필름은 205 $\text{cm}^{-1}$ 를 초과하고 있다.

[0326] 즉, 실시예 1, 3 및 4, 및, 비교예 1~4는, 목적으로 하는 입경의 PZT 입자를 얻고, 또한, 압전체층의 라만 스펙트럼에 있어서의 190~215 $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에 존재하는 최대 피크의 라만 시프트를 205 $\text{cm}^{-1}$  이하로 하기 위해서는, 불필요에 의한 분쇄 시에, 미디어 직경, 미디어의 충전율, 회전수, 및, 분쇄 시간을, 각각, 적정하게 설정할 필요가 있는 것을 나타내고 있다.

[0327] 이상의 결과로부터, 본 발명의 효과는 명확하다.

**산업상 이용가능성**

[0328] 산업상 이용가능성

[0329] 스피커 등의 전기 음향 변환기, 및, 진동 센서 등에, 적합하게 이용 가능하다.

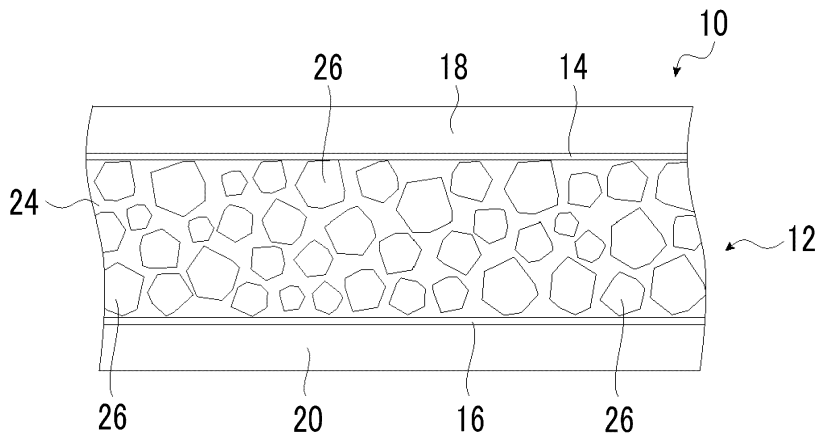
**부호의 설명**

- [0330] 10 (고분자)압전 필름
- 12 압전체층
- 14 제1 전극층
- 16 제2 전극층
- 18 제1 보호층
- 20 제2 보호층

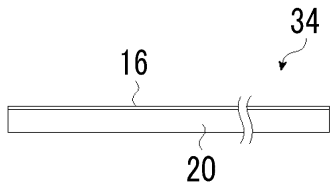
- 24 매트릭스
- 26 PZT 입자
- 34, 38 시트상물
- 36 적층체
- 40 압전 스피커
- 42 케이스
- 46 점탄성 지지체
- 48 프레임체
- 50 마이크로폰
- 60 레이저 광원
- 62, 64, 68 미러
- 70 대물 렌즈
- 72 노치 필터
- 74 회절 격자
- 76 검출기

**도면**

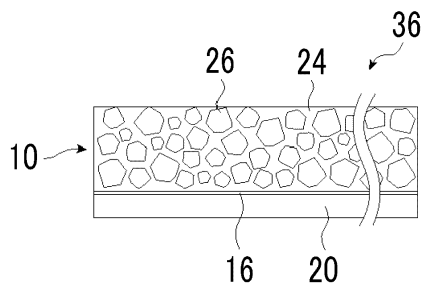
**도면1**



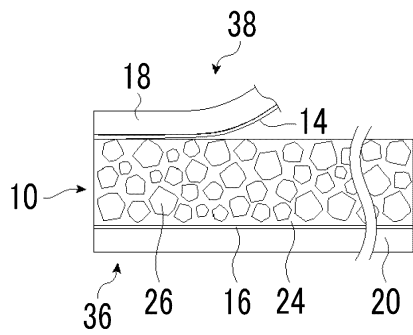
도면2



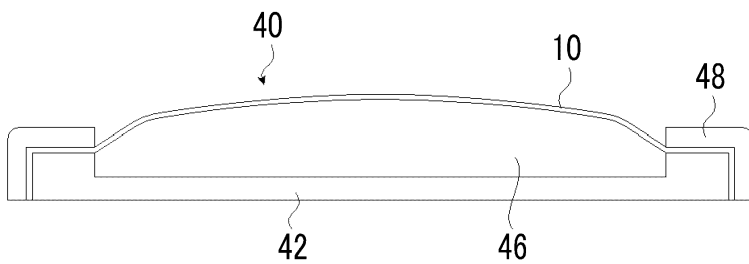
도면3



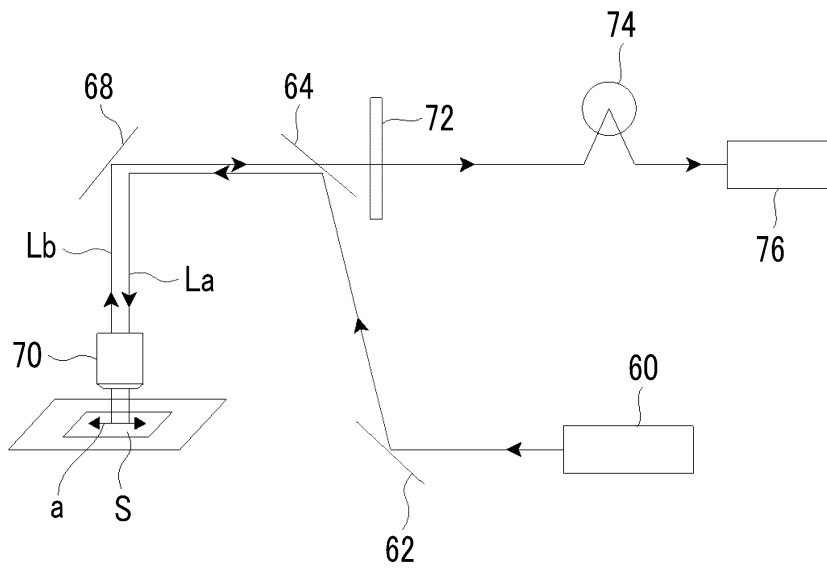
도면4



도면5



도면6



도면7

