

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年10月6日(06.10.2022)



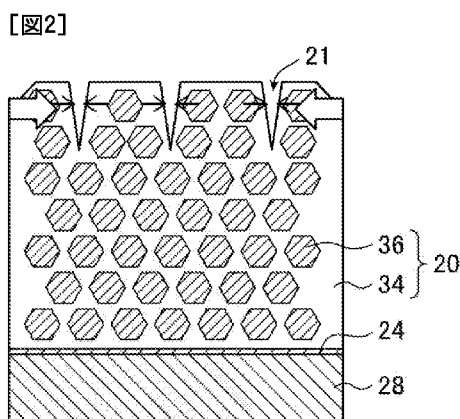
(10) 国際公開番号

WO 2022/209854 A1

- (51) 国際特許分類:
H04R 17/00 (2006.01) H01L 41/33 (2013.01)
H01L 41/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/011628
- (22) 国際出願日: 2022年3月15日(15.03.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-056609 2021年3月30日(30.03.2021) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 成林 美里 (NARUBAYASHI Misato); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITO HIDEAKI et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: PIEZOELECTRIC FILM

(54) 発明の名称: 圧電フィルム



(57) Abstract: Provided is a highly durable piezoelectric film in which decreases in sound pressure can be suppressed even after repeated bending and stretching. The present invention comprises a piezoelectric body layer composed of a polymer composite piezoelectric body containing piezoelectric particles in a matrix that includes a polymer material, and electrode layers formed on both sides of the piezoelectric body layer, a plurality of recesses having a depth of 1 μm or more are provided on at least one surface of the piezoelectric body layer, the number density of the recesses is 100-1000/mm², and the surface kurtosis Rku is 2.9-25.

(57) 要約: 曲げ伸ばしを繰り返しても音圧の低下を抑制できる、耐久性の高い圧電フィルムを提供する。高分子材料を含むマトリックス中に圧電体粒子を含有する高分子複合圧電体からなる圧電体層、および、圧電体層の両面に形成される電極層を有し、圧電体層の少なくとも一方の表面に、深さ1 μm以上の凹部を複数有し、凹部の数密度が、100~1000個/m²であり、表面のクルトシスRkuが2.9~25である。



WO 2022/209854 A1

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：圧電フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、圧電フィルムに関する。

背景技術

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

[0003] また、可撓性を有する振動板に、可撓性を有するエキサイターを貼着することで、可撓性を有するスピーカーとすることも考えられている。エキサイターとは、各種の物品に接触して取り付けすることで、物品を振動させて音を出す励起子である。

[0004] このような可撓性を有するシート状の圧電フィルム、あるいは、エキサイターとして、マトリックス中に圧電体粒子を含む複合圧電体を用いることが提案されている。

[0005] 例えば、特許文献1には、常温で粘弾性を有する高分子材料からなる粘弾性マトリックス中に圧電体粒子を分散してなる高分子複合圧電体と、高分子複合圧電体の両面に形成された薄膜電極と、薄膜電極の表面に形成された保護層とを有する圧電フィルムが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2014-014063号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] ここで、本発明者の検討によれば、高分子材料からなるマトリックス中に圧電体粒子を分散してなる高分子複合圧電体と、高分子複合圧電体の両面に形成された電極層とを有する圧電フィルムの曲げ伸ばしを繰り返すと、音圧が低下してしまい耐久性の問題があることがわかった。

[0008] 本発明の課題は、このような従来技術の問題点を解決することにより、曲げ伸ばしを繰り返しても音圧の低下を抑制できる、耐久性の高い圧電フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] このような課題を解決するために、本発明は、以下の構成を有する。

[1] 高分子材料を含むマトリックス中に圧電体粒子を含有する高分子複合圧電体からなる圧電体層、および、圧電体層の両面に形成される電極層を有し、

圧電体層の少なくとも一方の表面に、深さ $1\mu\text{m}$ 以上の凹部を複数有し、凹部の数密度が、 $100\sim 1000$ 個/ mm^2 であり、表面のクルトシス R_k が $2.9\sim 25$ である、圧電フィルム。

[2] 圧電体粒子の平均粒径が $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ である、[1]に記載の圧電フィルム。

[3] 圧電体層の表面の表面粗さ R_a が $10\text{nm}\sim 200\text{nm}$ である、[1]または[2]に記載の圧電フィルム。

[4] 圧電体層が、圧電体層本体と中間層とを含む、[1]～[3]のいずれかに記載の圧電フィルム。

発明の効果

[0010] このような本発明によれば、曲げ伸ばしを繰り返しても音圧の低下を抑制できる、耐久性の高い圧電フィルムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の圧電フィルムの例を概念的に示す図である。

[図2]圧電体層の表面形状を概念的に示す部分拡大図である。

[図3]クルトシス Rku を説明するための概念図である。

[図4]クルトシス Rku を説明するための概念図である。

[図5]圧電フィルムを曲げた際の応力の状態を説明するための図である。

[図6]従来の圧電体層の表面形状を概念的に示す部分拡大図である。

[図7] Rku が大きい場合の圧電体層の表面形状を概念的に示す部分拡大図である。

[図8] Rku が小さい場合の圧電体層の表面形状を概念的に示す部分拡大図である。

[図9]圧電フィルムの作製方法の一例を説明するための概念図である。

[図10]圧電フィルムの作製方法の一例を説明するための概念図である。

[図11]圧電フィルムの作製方法の一例を説明するための概念図である。

[図12]圧電フィルムの作製方法の一例を説明するための概念図である。

[図13]本発明の圧電フィルムを有する圧電素子の一例を概念的に示す図である。

[図14]本発明の圧電フィルムを有する圧電素子の他の一例を概念的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の圧電フィルムについて、添付の図面に示される好適実施態様を基に、詳細に説明する。

[0013] 以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

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

[0014] [圧電フィルム]

本発明の圧電フィルムは、

高分子材料を含むマトリックス中に圧電体粒子を含有する高分子複合圧電

体からなる圧電体層、および、圧電体層の両面に形成される電極層を有し、
圧電体層の少なくとも一方の表面に、深さ1 μm 以上の凹部を複数有し、
凹部の数密度が、100~1000個/ mm^2 であり、
表面のクルトシスRkuが2.9~25である、圧電フィルムである。

[0015] 図1に、本発明の圧電フィルムの一例を概念的に示す。

図1に示すように、圧電フィルム10は、圧電性を有するシート状物である圧電体層20と、圧電体層20の一方の面に積層される第1電極層24と、第1電極層24に積層される第1保護層28と、圧電体層20の他方の面に積層される第2電極層26と、第2電極層26に積層される第2保護層30とを有する。

圧電体層20は、高分子材料を含むマトリックス34中に、圧電体粒子36を含有する高分子複合圧電体をからなるものである。また、第1電極層24および第2電極層26は、本発明における電極層である。

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

[0016] このような圧電フィルム10は、一例として、スピーカー、マイクロフォン、および、ギター等の楽器に用いられるピックアップなどの各種の音響デバイス（音響機器）において、電気信号に応じた振動による音の発生（再生）や、音による振動を電気信号に変換するために利用される。

また、圧電フィルムは、これ以外にも、感圧センサおよび発電素子等にも利用可能である。

あるいは、圧電フィルムは、各種の物品に接触して取り付けすることで、物品を振動させて音を出す励起子（エキサイター）としても利用可能である。

[0017] 圧電フィルム10において、第2電極層26と第1電極層24とが電極対を形成する。すなわち、圧電フィルム10は、圧電体層20の両面を電極対、すなわち、第1電極層24および第2電極層26で挟持し、この積層体を、第1保護層28および第2保護層30で挟持してなる構成を有する。

[0018] このように、圧電フィルム10において、第1電極層24および第2電極

層 26 で挾持された領域は、印加された電圧に応じて伸縮される。

[0019] なお、第 1 電極層 24 および第 1 保護層 28、ならびに、第 2 電極層 26 および第 2 保護層 30 は、圧電体層 20 の分極方向に応じて名称を付しているものである。従って、第 1 電極層 24 と第 2 電極層 26、ならびに、第 1 保護層 28 と第 2 保護層 30 とは基本的に同様の構成を有する。

[0020] また、圧電フィルム 10 は、これらの層に加えて、例えば、側面などの圧電体層 20 が露出する領域を覆って、ショート等を防止する絶縁層等を有していてもよい。

[0021] このような圧電フィルム 10 は、第 1 電極層 24 および第 2 電極層 26 に電圧を印加すると、印加した電圧に応じて圧電体粒子 36 が分極方向に伸縮する。その結果、圧電フィルム 10 (圧電体層 20) が厚さ方向に収縮する。同時に、ポアゾン比の関係で、圧電フィルム 10 は、面内方向にも伸縮する。この伸縮は、0.01~0.1%程度である。なお、面内方向では全方向に等方的に伸縮する。

[0022] 圧電体層 20 の厚さは、好ましくは 10~300 μm 程度である。従って、厚さ方向の伸縮は、最大でも 0.3 μm 程度と非常に小さい。

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

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

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

[0023] ここで、本発明において、圧電フィルム 10 は、圧電体層 20 の少なくとも一方の表面、すなわち、圧電体層 20 の電極層との接触面に、深さ 1 μm 以上の凹部を複数有し、この凹部の数密度が 100~1000 個/ mm^2 であり、かつ、この表面のクルトシス $R_k u$ が 2.9~25 である。

- [0024] 図2は、圧電フィルム10から第2保護層30および第2電極層26の図示を省略した図である。図2に示すように、圧電体層20の表面は、微細な凹部21を所定の数密度で有し、凹凸に起因する粗さ曲線におけるクルトシス Rku が $2.9 \sim 25$ である。
- [0025] クルトシス Rku は、二乗平均平方根高さ(Zq)の四乗によって無次元化した基準長さにおける $Z(x)$ の四乗平均を表したものである。クルトシス Rku は、表面の尖り度を表し、「 $Rku = 3$ 」の場合に正規分布となる。図3に示すように、「 $Rku > 3$ 」とは、表面に鋭い凹凸が多いことを示し、図4に示すように、「 $Rku < 3$ 」とは、表面に鋭い凹凸が少なく表面が平坦であることを示す。
- [0026] 前述のとおり、高分子材料からなるマトリックス中に圧電体粒子を分散してなる高分子複合圧電体と、高分子複合圧電体の両面に形成された電極層とを有する圧電フィルムの曲げ伸ばしを繰り返すと、音圧が低下してしまい耐久性の問題があることがわかった。
- [0027] 本発明者の検討によれば、図5に示すように、圧電フィルムを曲げた際に、厚さ方向の中央より曲げの内側となる領域には圧縮応力が加わり、中央より外側となる領域には引張応力が加わる。この圧縮応力と引張応力によって圧電体層が損傷して、音圧が低下してしまうことがわかった。
- [0028] 具体的には、圧縮応力に関しては、図6に示す、従来の圧電フィルムのように、圧電体層の表面が平坦な場合には、圧電体層の表面近傍の領域に圧縮応力が加わると、圧電体粒子同士が接触して、圧電体粒子の結晶が損傷してしまい、適正な圧電特性が得られなくなるおそれがある。そのため、音圧が低下するものと考えられる。
- [0029] これに対して、図2に示す、本発明の圧電フィルムのように、圧電体層の表面に凹部を有することで、圧電体層の表面近傍の領域に圧縮応力が加わっても、深さ $1 \mu m$ 以上の凹部を多数有することで、圧縮応力を吸収でき、圧電体層が損傷することを防止でき、適正な圧電特性が得られる。そのため、音圧の低下を抑制することができる。

[0030] また、引張応力に関しては、圧電体層の表面に凹部を有する場合であっても、図7に示すように、凹部が尖っていると、すなわち、クルトシス Rku が大きすぎると、圧電体層の表面近傍の領域に引張応力が加わった際に、凹部の先端部分に応力集中が発生して、圧電体層が損傷してしまう。そのため、適正な圧電特性が得られず、音圧が低下するものと考えられる。

[0031] これに対して、図8に示すように、凹部が丸いと、すなわち、クルトシス Rku が小さいと、圧電体層の表面近傍の領域に引張応力が加わった際でも、凹部の先端部分に応力集中が発生することを抑制でき、圧電体層が損傷することを防止できる。そのため、適正な圧電特性が得られ、音圧の低下を抑制することができる。一方で、クルトシス Rku が小さすぎると、圧電体層の充填率が低下するため、十分な圧電特性を得られず、音圧が低くなってしまふ。

[0032] 以上の観点から、本発明の圧電フィルムは、圧電体層20の少なくとも一方の表面に、深さ $1\mu m$ 以上の凹部を複数有し、この凹部の数密度が $100\sim 1000$ 個/ mm^2 であり、かつ、この表面のクルトシス Rku が $2.9\sim 25$ である。本発明の圧電フィルムは、圧電体層の表面に多数の凹部を有することで、圧電フィルムを曲げた際の圧縮応力を吸収でき、また、この表面のクルトシス Rku を 2.9 以上とすることにより、引張応力を受けた際の応力集中を抑制できる。そのため、圧電フィルムの曲げ伸ばしの繰り返しによる圧電体層の損傷を防止して、音圧の低下を防止できる、耐久性の高い圧電フィルムとすることができる。また、クルトシス Rku を 25 以下とすることで、圧電体層の充填率を確保して、十分な圧電特性を得られるようにすることで、音圧の高い（変換効率が低い）圧電フィルムとすることができる。

[0033] 耐久性をより向上でき、高い音圧を得られる観点から、クルトシス Rku は、 $3\sim 22$ が好ましく、 $4\sim 20$ がより好ましく、 $4.5\sim 10$ がさらに好ましい。

[0034] クルトシス Rku は、圧電体層の電極層と接触する表面を表出させて、圧

電体層の表面粗さのプロファイルデータを測定し、J I S B 0 6 0 1 : 2 0 1 3 に従って求められる。

[0035] 具体的には、例えば、まず、15～25℃で保護層に5 mol/LのNaOH水溶液を滴下し溶解する。この際、電極層の一部は溶解しても構わないが、圧電体層にNaOH水溶液が接触しない時間静置する。静置したNaOH水溶液は純水で洗浄し、露出した電極層を0.01 mol/L～0.1 mol/Lの塩化第二鉄水溶液で溶解する。塩化第二鉄水溶液の溶解は圧電体層の露出後5分を超えないようにする。暴露した圧電体層は純水洗浄し、30℃以下で乾燥する。

[0036] 次に、Bruker社製、非接触三次元表面形状粗さ計により、白色LED光源（緑色フィルター）、対物レンズ10倍、内部レンズ0.55倍、CCD (Charge Coupled Device) : 1280×960 pixel、VSI/VXI、観察視野825.7 μm×619.3 μm、断面サンプリング0.645 μmで、圧電体層の表面粗さのプロファイルを測定した後、0を平均とし、円筒、傾き補正した後、ガウス過程回帰でフィッティングし、面粗さを求め、Rkuを算出する。10個の観察視野それぞれでRkuを測定し、平均値を求める。

[0037] ここで、圧縮応力がかかった際に圧縮応力を吸収する観点では、凹部の数密度が大きいほうが好ましい。一方で、凹部の数密度が大きすぎると、圧電体層の充填率が低くなり、十分な音圧を得られなくなるおそれがある。以上の観点から、深さ1 μm以上の凹部の数密度は、150～800個/mm²が好ましく、200～600個/mm²がより好ましく、300～400個/mm²がさらに好ましい。

[0038] 凹部の数密度は、上述したクルトシスRkuの測定と同様に保護層および電極層を溶解し、表出した圧電体層の表面を非接触三次元表面形状粗さ計により測定し、傾き補正した後、ガウス過程回帰でフィッティングし、求めた面粗さから算出する。

[0039] また、耐久性をより向上できる観点から、圧電体層の少なくとも一方の表

面粗さ R_a は、 $10\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ であることが好ましく、 $30\text{ nm} \sim 240\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $65\text{ nm} \sim 230\text{ nm}$ であることがさらに好ましい。

[0040] 表面粗さ R_a は、上述したクルトシス R_{ku} の測定と同様に保護層および電極層を溶解し、表出した圧電体層の表面を非接触三次元表面形状粗さ計により測定し、傾き補正した後、ガウス過程回帰でフィッティングし、面粗さを求め、 R_a を算出する。10個の観察視野それぞれで R_a を測定し、平均値を求める。

[0041] ここで、図1に示す例では、圧電体層は、高分子材料を含むマトリックス中に圧電体粒子を含有する高分子複合圧電体の単層からなるものとしたが、これに限定はされず、圧電体層は、圧電体層本体と中間層とを含む構成であってもよい。

[0042] 圧電体層本体は、高分子材料を含むマトリックス中に圧電体粒子を含有する高分子複合圧電体からなる層である。

[0043] 中間層は、高分子複合圧電体からなる層以外の層であり、例えば、圧電体層本体と電極層とを接着する接着層、圧電体層本体と平均粒径が異なる圧電体粒子を含む層等が例示される。接着層としては、例えば、圧電体層のマトリックスと同じ材料、あるいは、近い材料を用いることができる。あるいは、接着層として、後述するマトリックスとして利用可能な材料を用いてもよい。圧電体層本体と平均粒径が異なる圧電体粒子を含む層は、例えば、圧電体層本体よりも圧電体粒子の平均粒径が小さい層として、中間層として圧電体層本体の上に形成することで、圧電体層本体の表面の凹凸を埋めて、圧電体粒子の充填度をより高めることができる。

[0044] 中間層を有する場合には、例えば、圧電フィルムは、第1保護層、第1電極層、圧電体層本体、中間層、第2電極層、および、第2保護層の順に積層された構成を有する。

[0045] 中間層を設けた場合には、中間層の表面が、深さ $1\ \mu\text{m}$ 以上の凹部を $100 \sim 1000$ 個/ mm^2 で有し、クルトシス R_{ku} が $-2.9 \sim -25$ となれば

よい。

[0046] <圧電体層（圧電体層本体）>

圧電体層は、高分子材料を含むマトリックス中に圧電体粒子を含有する高分子複合圧電体からなる層であって、電圧を印加されることで伸縮する圧電効果を示す層である。

[0047] 圧電フィルム10において、圧電体層20は、好ましい態様として、常温で粘弾性を有する高分子材料からなるマトリックス34中に、圧電体粒子36を分散してなる高分子複合圧電体からなるものである。なお、本明細書において、「常温」とは、0～50℃程度の温度域を指す。

[0048] 本発明の圧電フィルム10は、フレキシブルディスプレイ用のスピーカーなど、フレキシブル性を有するスピーカー等に好適に用いられる。ここで、フレキシブル性を有するスピーカーに用いられる高分子複合圧電体（圧電体層20）は、次の要件を具備したものであるのが好ましい。従って、以下の要件を具備する材料として、常温で粘弾性を有する高分子材料を用いるのが好ましい。

[0049] (i) 可撓性

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

[0050] (ii) 音質

スピーカーは、20Hz～20kHzのオーディオ帯域の周波数で圧電体粒子を振動させ、その振動エネルギーによって高分子複合圧電体（圧電フィルム）全体が一体となって振動することで音が再生される。従って、振動エ

エネルギーの伝達効率を高めるために高分子複合圧電体には適度な硬さが求められる。また、スピーカーの周波数特性が平滑であれば、曲率の変化に伴い最低共振周波数が変化した際の音質の変化量も小さくなる。従って、高分子複合圧電体の損失正接は適度に大きいことが求められる。

[0051] 以上をまとめると、高分子複合圧電体は、 $20\text{ Hz} \sim 20\text{ kHz}$ の振動に対しては硬く、数Hz以下の振動に対しては柔らかく振る舞うことが求められる。また、高分子複合圧電体の損失正接は、 20 kHz 以下の全ての周波数の振動に対して、適度に大きいことが求められる。

[0052] 一般に、高分子固体は粘弾性緩和機構を有しており、温度上昇あるいは周波数の低下とともに大きなスケールの分子運動が貯蔵弾性率（ヤング率）の低下（緩和）あるいは損失弾性率の極大（吸収）として観測される。その中でも、非晶質領域の分子鎖のミクロブラウン運動によって引き起こされる緩和は、主分散と呼ばれ、非常に大きな緩和現象が見られる。この主分散が起きる温度がガラス転移点（ T_g ）であり、最も粘弾性緩和機構が顕著に現れる。

[0053] 高分子複合圧電体（圧電体層20）において、ガラス転移点が常温にある高分子材料、言い換えると、常温で粘弾性を有する高分子材料をマトリックスに用いることで、 $20\text{ Hz} \sim 20\text{ kHz}$ の振動に対しては硬く、数Hz以下の遅い振動に対しては柔らかく振舞う高分子複合圧電体を実現する。特に、この振舞いが好適に発現する等の点で、周波数1Hzでのガラス転移点が常温、すなわち、 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ にある高分子材料を、高分子複合圧電体のマトリックスに用いるのが好ましい。

[0054] 常温で粘弾性を有する高分子材料としては、公知の各種のものが利用可能である。好ましくは、常温、すなわち $0 \sim 50^\circ\text{C}$ において、動的粘弾性試験による周波数1Hzにおける損失正接 $\tan \delta$ の極大値が、0.5以上有る高分子材料を用いる。これにより、高分子複合圧電体が外力によってゆっくりと曲げられた際に、最大曲げモーメント部における高分子マトリックスと圧電体粒子との界面の応力集中が緩和され、高い可撓性が期待できる。

[0055] また、常温で粘弾性を有する高分子材料は、動的粘弾性測定による周波数 1 Hz での貯蔵弾性率 (E') が、0°Cにおいて100MPa以上、50°Cにおいて10MPa以下、であるのが好ましい。これにより、高分子複合圧電体が外力によってゆっくりと曲げられた際に発生する曲げモーメントが低減できると同時に、20Hz~20kHzの音響振動に対しては硬く振る舞うことができる。

[0056] また、常温で粘弾性を有する高分子材料は、比誘電率が25°Cにおいて10以上有ると、より好適である。これにより、高分子複合圧電体に電圧を印加した際に、高分子マトリックス中の圧電体粒子にはより高い電界が掛かるため、大きな変形量が期待できる。しかしながら、その反面、良好な耐湿性の確保等を考慮すると、高分子材料は、比誘電率が25°Cにおいて10以下であるのも、好適である。

[0057] このような条件を満たす常温で粘弾性を有する高分子材料としては、シアノエチル化ポリビニルアルコール（シアノエチル化PVA）、ポリ酢酸ビニル、ポリビニリデンクロライドコアクリロニトリル、ポリスチレンービニルポリイソプレンプロック共重合体、ポリビニルメチルケトン、および、ポリブチルメタクリレート等が例示される。また、これらの高分子材料としては、ハイブラー5127（クラレ社製）などの市販品も、好適に利用可能である。なかでも、高分子材料としては、シアノエチル基を有する材料を用いることが好ましく、シアノエチル化PVAを用いるのが特に好ましい。なお、これらの高分子材料は、1種のみを用いてもよく、複数種を併用（混合）して用いてもよい。

[0058] このような常温で粘弾性を有する高分子材料を用いるマトリックス34は、必要に応じて、複数の高分子材料を併用してもよい。すなわち、マトリックス34には、誘電特性や機械特性の調節等を目的として、シアノエチル化PVA等の粘弾性材料に加え、必要に応じて、その他の誘電性高分子材料を添加しても良い。

[0059] 添加可能な誘電性高分子材料としては、一例として、ポリフッ化ビニリデ

ン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体およびポリフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体等のフッ素系高分子、シアン化ビニリデン-酢酸ビニル共重合体、シアノエチルセルロース、シアノエチルヒドロキシサッカロース、シアノエチルヒドロキシセルロース、シアノエチルヒドロキシプルラン、シアノエチルメタクリレート、シアノエチルアクリレート、シアノエチルヒドロキシエチルセルロース、シアノエチルアミロース、シアノエチルヒドロキシプロピルセルロース、シアノエチルジヒドロキシプロピルセルロース、シアノエチルヒドロキシプロピルアミロース、シアノエチルポリアクリルアミド、シアノエチルポリアクリレート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリヒドロキシメチレン、シアノエチルグリシドールプルラン、シアノエチルサッカロースおよびシアノエチルソルビトール等のシアノ基またはシアノエチル基を有するポリマー、ならびに、ニトリルゴムやクロロプレンゴム等の合成ゴム等が例示される。中でも、シアノエチル基を有する高分子材料は、好適に利用される。

[0060] また、圧電体層20のマトリックス34において、シアノエチル化PVA等の常温で粘弾性を有する材料に加えて添加される誘電性ポリマーは、1種に限定はされず、複数種を添加してもよい。

[0061] また、マトリックス34には、誘電性ポリマー以外にも、ガラス転移点T_gを調節する目的で、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、メタクリル樹脂、ポリブテン、および、イソブチレン等の熱可塑性樹脂、ならびに、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、および、マイカ等の熱硬化性樹脂を添加しても良い。さらに、粘着性を向上する目的で、ロジンエステル、ロジン、テルペン、テルペンフェノール、および、石油樹脂等の粘着付与剤を添加しても良い。

[0062] 圧電体層20のマトリックス34において、シアノエチル化PVA等の粘弾性を有する高分子材料以外の材料を添加する際の添加量には、特に限定は

無いが、マトリックス34に占める割合で30質量%以下とするのが好ましい。これにより、マトリックス34における粘弾性緩和機構を損なうことなく、添加する高分子材料の特性を発現できるため、高誘電率化、耐熱性の向上、圧電体粒子36および電極層との密着性向上等の点で好ましい結果を得ることができる。

[0063] 圧電体層20は、このようなマトリックス34に、圧電体粒子36を含む、高分子複合圧電体である。

[0064] 圧電体粒子36は、ペロブスカイト型またはウルツ鉱型の結晶構造を有するセラミックス粒子からなるものである。圧電体粒子36を構成するセラミックス粒子としては、例えば、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)、チタン酸ジルコン酸ランタン酸鉛(PLZT)、チタン酸バリウム($BaTiO_3$)、酸化亜鉛(ZnO)、および、チタン酸バリウムとビスマスフェライト($BiFe_3$)との固溶体(BFBT)等が例示される。これらの圧電体粒子36は、1種のみを用いてもよく、複数種を併用(混合)して用いてもよい。

[0065] このような圧電体粒子36の粒径には制限はなく、圧電フィルム10のサイズ、および、圧電フィルム10の用途等に応じて、適宜、選択すれば良い。圧電体粒子36の粒径は、0.5~5 μm が好ましい。圧電体粒子36の粒径をこの範囲とすることにより、圧電フィルム10が高い圧電特性とフレキシビリティとを両立できる等の点で好ましい結果を得ることができる。

[0066] ここで、図1に示す例では、圧電体粒子36は球状に図示しているが、圧電体粒子36は完全な球体に限定されず、種々の形状をしている。例えば、図3に示すように、角を有する形状である。圧電体粒子36の形状は、圧電体層の厚さ方向の断面において観察される圧電体粒子の円形度が0.65~0.92であることが好ましい。円形度は、 $4\pi \times (\text{面積}) \div (\text{周囲長})^2$ で表され、形状の複雑さを表す。真円の場合は1であり、形状が複雑であればあるほど数値が小さくなる。

[0067] なお、図1においては、圧電体層20中の圧電体粒子36は、マトリックス34中に、均一かつ規則性を持って分散されているが、本発明は、これに

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

[0068] 圧電フィルム 10 において、圧電体層 20 中におけるマトリックス 34 と圧電体粒子 36 との量比には、制限はなく、圧電フィルム 10 の面方向の大きさおよび厚さ、圧電フィルム 10 の用途、ならびに、圧電フィルム 10 に要求される特性等に応じて、適宜、設定すればよい。圧電体層 20 中における圧電体粒子 36 の体積分率は、30～80%が好ましく、50%以上がより好ましく、従って、50～80%とするのが、さらに好ましい。マトリックス 34 と圧電体粒子 36 との量比を上記範囲とすることにより、高い圧電特性とフレキシビリティとを両立できる等の点で好ましい結果を得ることができる。

[0069] 以上の圧電フィルム 10 は、好ましい態様として、圧電体層 20 が、常温で粘弾性を有する高分子材料を含む粘弾性マトリックス中に圧電体粒子を分散してなる高分子複合圧電体層である。しかしながら、本発明は、これに制限はされず、圧電体層としては、公知の圧電素子に用いられる、高分子材料を含むマトリックス中に圧電体粒子を分散してなる高分子複合圧電体が利用可能である。

[0070] 圧電体層 20 の厚さには、特に限定はなく、圧電フィルム 10 の用途、および、圧電フィルム 10 に要求される特性等に応じて、適宜、設定すればよい。圧電体層 20 が厚いほど、いわゆるシート状物のコシの強さなどの剛性等の点では有利であるが、同じ量だけ圧電フィルム 10 を伸縮させるために必要な電圧（電位差）は大きくなる。圧電体層 20 の厚さは、10～300 μm が好ましく、20～200 μm がより好ましく、30～150 μm がさらに好ましい。圧電体層 20 の厚さを、上記範囲とすることにより、剛性の確保と適度な柔軟性との両立等の点で好ましい結果を得ることができる。

[0071] <保護層>

圧電フィルム 10 において、第 1 保護層 28 および第 2 保護層 30 は、第

2電極層26および第1電極層24を被覆すると共に、圧電体層20に適度な剛性と機械的強度を付与する役目を担っている。すなわち、圧電フィルム10において、マトリックス34と圧電体粒子36とからなる圧電体層20は、ゆっくりとした曲げ変形に対しては、非常に優れた可撓性を示す一方で、用途によっては、剛性や機械的強度が不足する場合がある。圧電フィルム10は、それを補うために第1保護層28および第2保護層30が設けられる。

[0072] 第1保護層28および第2保護層30には、制限はなく、各種のシート状物が利用可能であり、一例として、各種の樹脂フィルムが好適に例示される。中でも、優れた機械的特性および耐熱性を有するなどの理由により、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリカーボネート（PC）、ポリフェニレンサルファイト（PPS）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリアーテルイミド（PEI）、ポリイミド（PI）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、トリアセチルセルロース（TAC）、および、環状オレフィン系樹脂等からなる樹脂フィルムが、好適に利用される。

[0073] 第1保護層28および第2保護層30の厚さにも、制限はない。また、第1保護層28および第2保護層30の厚さは、基本的に同じであるが、異なってもよい。ここで、第1保護層28および第2保護層30の剛性が高過ぎると、圧電体層20の伸縮を拘束するばかりか、可撓性も損なわれる。そのため、機械的強度やシート状物としての良好なハンドリング性が要求される場合を除けば、第1保護層28および第2保護層30は、薄いほど有利である。

[0074] 圧電フィルム10においては、第1保護層28および第2保護層30の厚さが、圧電体層20の厚さの2倍以下であれば、剛性の確保と適度な柔軟性との両立等の点で好ましい結果を得ることができる。

例えば、圧電体層20の厚さが50 μ mで第1保護層28および第2保護層30がPETからなる場合、第1保護層28および第2保護層30の厚さ

は、 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $25\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

[0075] <電極層>

圧電フィルム10において、圧電体層20と第1保護層28との間には第1電極層24が、圧電体層20と第2保護層30との間には第2電極層26が、それぞれ形成される。第1電極層24および第2電極層26は、圧電体層20（圧電フィルム10）に電圧を印加するために設けられる。

[0076] 本発明において、第1電極層24および第2電極層26の形成材料には制限はなく、各種の導電体が利用可能である。具体的には、炭素、パラジウム、鉄、錫、アルミニウム、ニッケル、白金、金、銀、銅、チタン、クロムおよびモリブデン等の金属、これらの合金、これらの金属および合金の積層体および複合体、ならびに、酸化インジウムスズ等が例示される。中でも、銅、アルミニウム、金、銀、白金、および、酸化インジウムスズは、第1電極層24および第2電極層26の材料として好適に例示される。

[0077] また、第1電極層24および第2電極層26の形成方法にも制限はなく、真空蒸着、イオンアシスト蒸着、および、スパッタリング等の気相堆積法（真空成膜法）、めっきによる成膜、あるいは、上記材料で形成された箔を貼着する方法等、公知の方法が、各種、利用可能である。

[0078] 中でも特に、圧電フィルム10の可撓性が確保できる等の理由で、真空蒸着によって成膜された銅およびアルミニウム等の薄膜は、第1電極層24および第2電極層26として、好適に利用される。その中でも特に、真空蒸着による銅の薄膜は、好適に利用される。

[0079] 第1電極層24および第2電極層26の厚さには、制限はない。また、第1電極層24および第2電極層26の厚さは、基本的に同じであるが、異なってもよい。

[0080] ここで、前述の第1保護層28および第2保護層30と同様に、第1電極層24および第2電極層26の剛性が高過ぎると、圧電体層20の伸縮を拘束するばかりか、可撓性も損なわれる。そのため、可撓性および圧電特性の

観点からは、第1電極層24および第2電極層26は、薄いほど有利である。すなわち、第1電極層24および第2電極層26は、薄膜電極であるのが好ましい。

[0081] 第1電極層24および第2電極層26の厚さは、保護層よりも薄く、0.05 μm ~10 μm が好ましく、0.05 μm ~5 μm がより好ましく、0.08 μm ~3 μm がさらに好ましく、0.1 μm ~2 μm が特に好ましい。

[0082] ここで、圧電フィルム10においては、第1電極層24および第2電極層26の厚さと、ヤング率との積が、第1保護層28および第2保護層30の厚さとヤング率との積を下回れば、可撓性を大きく損なうことがないため、好適である。

[0083] 例えば、第1保護層28および第2保護層30がPET（ヤング率：約6.2GPa）で、第1電極層24および第2電極層26が銅（ヤング率：約130GPa）からなる組み合わせの場合、第1保護層28および第2保護層30の厚さが25 μm だとすると、第1電極層24および第2電極層26の厚さは、1.2 μm 以下が好ましく、0.3 μm 以下がより好ましく、中でも0.1 μm 以下とするのが好ましい。

[0084] 上述したように、圧電フィルム10は、好ましくは、常温で粘弾性を有する高分子材料を含むマトリックス34に圧電体粒子36を分散してなる圧電体層20を、第1電極層24および第2電極層26で挟持し、さらに、この積層体を、第1保護層28および第2保護層30を挟持してなる構成を有する。

[0085] このような圧電フィルム10は、動的粘弾性測定による周波数1Hzでの損失正接（ $\tan\delta$ ）の極大値が常温に存在するのが好ましく、0.1以上となる極大値が常温に存在するのがより好ましい。これにより、圧電フィルム10が外部から数Hz以下の比較的ゆっくりとした、大きな曲げ変形を受けたとしても、歪みエネルギーを効果的に熱として外部へ拡散できるため、高分子マトリックスと圧電体粒子との界面で亀裂が発生するのを防ぐことが

できる。

- [0086] 圧電フィルム10は、動的粘弾性測定による周波数1 Hzでの貯蔵弾性率 (E') が、0°Cにおいて10~30 GPa、50°Cにおいて1~10 GPaであるのが好ましい。なお、この条件に関しては、圧電体層20も同様である。これにより、圧電フィルム10が貯蔵弾性率 (E') に大きな周波数分散を有することができる。すなわち、20 Hz~20 kHzの振動に対しては硬く、数Hz以下の振動に対しては柔らかく振る舞うことができる。
- [0087] また、圧電フィルム10は、厚さと動的粘弾性測定による周波数1 Hzでの貯蔵弾性率 (E') との積が、0°Cにおいて $1.0 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^6$ N/m、50°Cにおいて $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ N/mであるのが好ましい。なお、この条件に関しては、圧電体層20も同様である。これにより、圧電フィルム10が可撓性および音響特性を損なわない範囲で、適度な剛性と機械的強度を備えることができる。
- [0088] さらに、圧電フィルム10は、動的粘弾性測定から得られたマスターカーブにおいて、25°C、周波数1 kHzにおける損失正接 ($\tan \delta$) が、0.05以上であるのが好ましい。なお、この条件に関しては、圧電体層20も同様である。これにより、圧電フィルム10を用いたスピーカの周波数特性が平滑になり、スピーカの曲率の変化に伴い最低共振周波数 f_0 が変化した際の音質の変化量も小さくできる。
- [0089] なお、本発明において、圧電フィルム10および圧電体層20等の貯蔵弾性率 (ヤング率) および損失正接は、公知の方法で測定すればよい。一例として、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 (S I I ナノテクノロジー社製) の動的粘弾性測定装置DMS6100を用いて測定すればよい。
- [0090] 測定条件としては、一例として、測定周波数は0.1 Hz~20 Hz (0.1 Hz、0.2 Hz、0.5 Hz、1 Hz、2 Hz、5 Hz、10 Hzおよび20 Hz) が、測定温度は-50~150°Cが、昇温速度は2°C/分 (窒素雰囲気中) が、サンプルサイズは40 mm×10 mm (クランプ領域込み) が、チャック間距離は20 mmが、それぞれ、例示される。

[0091] 以下、図9～図12を参照して、圧電フィルム10の製造方法の一例を説明する。

[0092] まず、図9に示すように、第1保護層28の上に第1電極層24が形成されたシート状物10aを準備する。このシート状物10aは、第1保護層28の表面に、真空蒸着、スパッタリング、および、めっき等によって、第1電極層24として銅薄膜等を形成して作製すればよい。

第1保護層28が非常に薄く、ハンドリング性が悪い時などは、必要に応じて、セパレータ（仮支持体）付きの第1保護層28を用いても良い。なお、セパレータとしては、厚さ25 μ m～100 μ mのPET等を用いることができる。セパレータは、第2電極層26および第2保護層30を熱圧着した後、第1保護層28に何らかの部材を積層する前に、取り除けばよい。

[0093] 一方で、有機溶媒に、マトリックスの材料となる高分子材料を溶解し、さらに、PZT粒子等の圧電体粒子36を添加し、攪拌して分散してなる塗料を調製する。

上記物質以外の有機溶媒としては制限はなく各種の有機溶媒が利用可能である。

[0094] シート状物10aを準備し、かつ、塗料を調製したら、この塗料をシート状物10aにキャスト（塗布）して、有機溶媒を蒸発して乾燥する。これにより、図10に示すように、第1保護層28の上に第1電極層24を有し、第1電極層24の上に圧電体層20を形成してなる積層体10bを作製する。

[0095] この塗料のキャスト方法には制限はなく、スライドコータおよびドクターナイフ等の公知の方法（塗布装置）が、全て、利用可能である。

[0096] 上述したように、圧電フィルム10において、マトリックス34には、シアノエチル化PVA等の粘弾性材料以外にも、誘電性の高分子材料を添加しても良い。

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

[0097] 次に、形成した積層体10bの圧電体層20にカレンダー処理を施して、圧電体層20の表面形状を所望の形状にする。

具体的には、図11に示すように、圧電体層20の表面にカレンダー処理用フィルム80を載置し、カレンダー処理用フィルム80の上からローラーで押圧して、カレンダー処理用フィルム80の表面の凹凸形状を圧電体層20の表面に転写する。すなわち、カレンダー処理用フィルム80は、高さ1 μ m以上の凸部を100~1000個/ mm^2 の数密度で有し、転写後の圧電体層20の表面のクルトシスRkuが2.9~25となるものを用いればよい。

[0098] このカレンダー処理により、表面に深さ1 μ m以上の凹部を複数有し、凹部の数密度が、100~1000個/ mm^2 であり、クルトシスRkuが2.9~25である圧電体層20の表面を形成する。

[0099] カレンダー処理用フィルム80としては、PETフィルム、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の樹脂フィルム、銅箔、アルミニウム箔等の金属箔等を用いることができる。また、カレンダー処理用フィルム80の表面形状を所望の形状にする方法としては、カレンダー処理用フィルム自身の事前カレンダー処理、研磨紙による加工等を用いることができる。

[0100] また、積層体10bの形成後、カレンダー処理後に、好ましくは、圧電体層20の分極処理（ポーリング）を行う。

[0101] 圧電体層20の分極処理の方法には、制限はなく、公知の方法が利用可能である。

[0102] このようにして積層体10bの圧電体層20の分極処理を行う一方で、第2保護層30の上に第2電極層26が形成されたシート状物10cを、準備する。このシート状物10cは、第2保護層30の表面に、真空蒸着、スパッタリング、めっき等によって第2電極層26として銅薄膜等を形成して、作製すればよい。

[0103] 次いで、図12に示すように、第2電極層26を圧電体層20に向けて、シート状物10cを、圧電体層20の分極処理を終了した積層体10bに積

層する。

さらに、この積層体10bとシート状物10cとの積層体を、第2保護層30と第1保護層28とを挟持するようにして、加熱プレス装置や加熱ローラ対等で熱圧着して圧電フィルム10を作製する。また、熱圧着後に所望の形状に裁断してもよい。

[0104] なお、ここまでの工程は、シート状でなくとも、ウェブ状、つまりシートが長くつながった状態で巻き取られたものを用いて搬送しながら行うことも可能である。積層体10bとシート状物10cとがともに、ウェブ状で、上述のように熱圧着することも可能である。その場合、圧電フィルム10はこの時点ではウェブ状に作製される。

[0105] さらには、積層体10bとシート状物10cとを貼り合わせる際に、接着層を設けてもよい。たとえば、シート状物10cの第2電極層26の面に接着層を設けてもよい。最も好適な接着層はマトリックス34と同じ素材である。同じ素材を圧電体層20上に塗ってもよいし、第2電極層26の面に塗り、貼り合わせることも可能である。

[0106] 接着層を設けた場合にも、接着層の表面は、上述した積層体10bの圧電体層（圧電体層本体）20の表面性状に倣った粗さになるため、接着層を有する場合には、接着層の表面の凹部の数密度、クルトシス Rku が上述の範囲となる。

[0107] なお、圧電体層の表面の凹部の数密度、クルトシス Rku を上述の範囲に調整する方法としては、上記に限定はされず、カレンダー処理の際にカレンダー処理用フィルムを用いずに、ローラーを直接、圧電体層に接触させて、ローラーの表面形状を転写する方法、塗料の塗布の際にパターニングする方法、圧電体層となる塗膜の乾燥条件を調整する方法、圧電体層の厚みを調整する方法、圧電体層となる塗料の粘度、濃度を調整する方法等を用いることができる。これらの方法を複数組み合わせ、凹部の数密度、および、クルトシス Rku を調整してもよい。

[0108] 塗料の塗布の際にパターニングする方法としては、スライドコータに凹凸

を付け乾燥前の塗布液（塗膜）に凹凸を付ける方法、スライドコータ搬送後に直ちに凹凸形状を転写する方法、凹凸形状を有する治具でひっかく方法等が挙げられる。

[0109] また、圧電体層となる塗膜中における厚み方向の温度差による対流によって、凹部の数密度、および、クルトシス Rk_u を調整することができる。具体的には、塗膜を乾燥させる際に、塗膜の表面に風を吹き付けて、および／または、シート状物 $10a$ をホットプレート上に載置し、圧電体層 20 となる塗膜の厚さ方向に温度差を設けることで、塗膜内部の塗料が表面側に移動する対流が起き、形成する圧電体層の表面の粗さが変化する。

[0110] また、この際に、圧電体層となる塗膜の厚み、粘度等を適宜調整することで、圧電体層となる塗膜の表面に形成される凹凸を調整して凹部の数密度、および、クルトシス Rk_u を調整することができる。

[0111] なお、上述した作製方法では、一方の電極層（シート状物）と圧電体層とを熱圧着するものとしたが、これに限定はされず、圧電体層を仮支持体上に作製した後に、圧電体層の両面それぞれにシート状物を熱圧着して圧電フィルムを作製してもよい。この場合には、圧電体層の両面で、表面の凹部の数密度、および、クルトシス Rk_u が上述した範囲となることが好ましい。

[0112] ここで、P V D F (PolyVinylidene DiFluoride) 等の高分子材料からなる一般的な圧電フィルムは、圧電特性に面内異方性を有し、電圧を印加された場合の面方向の伸縮量に異方性がある。

[0113] これに対して、本発明の圧電フィルムが有する、高分子材料を含むマトリックス中に圧電体粒子を含む高分子複合圧電体からなる圧電体層は、圧電特性に面内異方性がなく、面内方向では全方向に等方的に伸縮する。このような等方的に二次元的に伸縮する圧電フィルム 10 によれば、一方向にしか大きく伸縮しない P V D F 等の一般的な圧電フィルムに比べ、大きな力で振動することができ、より大きく、かつ、美しい音を発生できる。

[0114] また、例えば、本発明の圧電フィルムを可撓性を有する有機エレクトロルミネセンスディスプレイおよび可撓性を有する液晶ディスプレイ等の可撓性

を有する表示デバイスに貼着することで、表示デバイスのスピーカーとして用いることも可能である。

[0115] また、例えば、圧電フィルム10をスピーカーに用いる場合は、フィルム状の圧電フィルム10自体の振動によって音を発生するものとして用いてもよい。あるいは、圧電フィルム10は、振動板に貼り付けて、圧電フィルム10の振動によって振動板を振動させて音を発生するエキサイターとして用いてもよい。

[0116] また、本発明の圧電フィルム10は、複数枚を積層した積層圧電素子とすることにより、振動板等の被振動体を振動させる圧電振動素子としても、良好に作用する。

[0117] 一例として、図13に示すように、圧電フィルム10を積層した積層圧電素子50を振動板12に貼着して、圧電フィルム10の積層体によって振動板12を振動させて音を出力するスピーカーとしてもよい。すなわち、この場合には、圧電フィルム10の積層体を、振動板12を振動させることで音を出力する、いわゆるエキサイターとして作用させる。

[0118] 圧電フィルム10を積層した積層圧電素子50に駆動電圧を印加することで、個々の圧電フィルム10が面方向に伸縮し、各圧電フィルム10の伸縮によって、圧電フィルム10の積層体全体が面方向に伸縮する。積層圧電素子50の面方向の伸縮によって、積層体が貼着された振動板12が撓み、その結果、振動板12が、厚さ方向に振動する。この厚さ方向の振動によって、振動板12は、音を発生する。振動板12は、圧電フィルム10に印加した駆動電圧の大きさに応じて振動して、圧電フィルム10に印加した駆動電圧に応じた音を発生する。従って、この際には、圧電フィルム10自身は、音を出力しない。

[0119] 1枚毎の圧電フィルム10の剛性が低く、伸縮力は小さくても、圧電フィルム10を積層した積層圧電素子50は、剛性が高くなり、積層体全体としては伸縮力は大きくなる。その結果、圧電フィルム10を積層した積層圧電素子50は、振動板がある程度の剛性を有するものであっても、大きな力で

振動板 12 を十分に撓ませて、厚さ方向に振動板 12 を十分に振動させて、振動板 12 に音を発生させることができる。

- [0120] 圧電フィルム 10 を積層した積層圧電素子 50 において、圧電フィルム 10 の積層枚数には、制限はなく、例えば振動させる振動板 12 の剛性等に応じて、十分な振動量が得られる枚数を、適宜、設定すればよい。なお、十分な伸縮力を有するものであれば、1枚の圧電フィルム 10 を、同様のエキサイタ（圧電振動素子）として用いることも可能である。
- [0121] 圧電フィルム 10 を積層した積層圧電素子 50 で振動させる振動板 12 にも、制限はなく、各種のシート状物（板状物、フィルム）が利用可能である。一例として、ポリエチレンテレフタレート（PET）等からなる樹脂フィルム、発泡ポリスチレン等からなる発泡プラスチック、段ボール材等の紙材、ガラス板、および、木材等が例示される。さらに、十分に撓ませることができるものであれば、振動板として、有機エレクトロルミネセンスディスプレイおよび液晶ディスプレイなどの表示デバイス等の各種の機器（デバイス）を用いてもよい。
- [0122] 圧電フィルム 10 を積層した積層圧電素子 50 は、隣接する圧電フィルム 10 同士を、貼着層 19（貼着剤）で貼着するのが好ましい。また、積層圧電素子 50 と振動板 12 も、貼着層 16 で貼着するのが好ましい。
- [0123] 貼着層には制限はなく、貼着対象となる物同士を貼着できるものが、各種、利用可能である。従って、貼着層は、粘着剤からなるものでも接着剤からなるものでもよい。好ましくは、貼着後に固体で硬い貼着層が得られる、接着剤からなる接着層を用いる。以上の点に関しては、後述する長尺な圧電フィルム 10 を折り返してなる積層体でも、同様である。
- [0124] 圧電フィルム 10 を積層した積層圧電素子 50 において、積層する各圧電フィルム 10 の分極方向には、制限はない。なお、本発明の圧電フィルム 10 は、好ましくは厚さ方向に分極される。此処で言う圧電フィルム 10 の分極方向とは、厚さ方向に分極方向である。従って、積層圧電素子 50 において、分極方向は、全ての圧電フィルム 10 で同方向であってもよく、分極方

向が異なる圧電フィルムが存在してもよい。

- [0125] 圧電フィルム10を積層した積層圧電素子50においては、隣接する圧電フィルム10同士で、分極方向が互いに逆になるように、圧電フィルム10を積層するのが好ましい。圧電フィルム10において、圧電体層20に印加する電圧の極性は、圧電体層20の分極方向に応じたものとなる。従って、分極方向が第2電極層26から第1電極層24に向かう場合でも、第1電極層24から第2電極層26に向かう場合でも、積層される全ての圧電フィルム10において、第2電極層26の極性および第1電極層24の極性を、同極性にする。従って、隣接する圧電フィルム10同士で、分極方向を互いに逆にすることで、隣接する圧電フィルム10の電極層同士が接触しても、接触する電極層は同極性であるので、ショート（短絡）する恐れがない。
- [0126] 圧電フィルム10を積層した積層圧電素子は、図14に示すように、圧電フィルム10Lを、1回以上、好ましくは複数回、折り返すことで、複数の圧電フィルム10を積層した構成としてもよい。圧電フィルム10を折り返して積層した積層圧電素子56は、以下のような利点を有する。
- [0127] カットシート状の圧電フィルム10を、複数枚、積層した積層体では、1枚の圧電フィルム毎に、第2電極層26および第1電極層24を、駆動電源に接続する必要がある。これに対して、長尺な圧電フィルム10Lを折り返して積層した構成では、一枚の長尺な圧電フィルム10Lのみで積層圧電素子56を構成できる。そのため、長尺な圧電フィルム10Lを折り返して積層した構成では、駆動電圧を印加するための電源が1個で済み、さらに、圧電フィルム10Lからの電極の引き出しも、1か所でよい。さらに、長尺な圧電フィルム10Lを折り返して積層した構成では、必然的に、隣接する圧電フィルム同士で、分極方向が互いに逆になる。
- [0128] なお、このような、高分子複合圧電体からなる圧電層の両面に電極層および保護層を設けた圧電フィルムを積層した積層圧電素子に関しては、国際公開第2020/095812号および国際公開第2020/179353号等に記載されている。

[0129] 以上、本発明の圧電フィルムについて詳細に説明したが、本発明は上述の例に限定はされず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、各種の改良や変更を行ってもよいのは、もちろんである。

実施例

[0130] 以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明についてより詳細に説明する。なお、本発明はこの実施例に限定されるものでなく、以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順などは、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。

[0131] [実施例 1]

厚さ $4\ \mu\text{m}$ の PET フィルムに、厚さ $100\ \text{nm}$ の銅薄膜をスパッタリングにより形成してなるシート状物 10a および 10c を用意した。すなわち、本例においては、第 1 電極層 24 および第 2 電極層 26 は、厚さ $100\ \text{nm}$ の銅薄膜であり、第 1 保護層 28 および第 2 保護層 30 は厚さ $4\ \mu\text{m}$ の PET フィルムとなる。

銅薄膜を PET フィルム上にスパッタリングする際のガス圧は $0.4\ \text{Pa}$ 、基材温度 (PET フィルムの温度) は 120°C とした。

なお、プロセス中、良好なハンドリングを得るために、PET フィルムには厚さ $50\ \mu\text{m}$ のセパレータ (仮支持体 PET) 付きのものを用い、シート状物 10c の熱圧着後に、各保護層のセパレータを取り除いた。

[0132] まず、下記の組成比で、シアノエチル化 PVA (CR-V 信越化学工業社製) をメチルエチルケトン (MEK) に溶解した。その後、この溶液に、PZT 粒子を下記の組成比で添加して、プロペラミキサー (回転数 $2000\ \text{rpm}$) で分散させて、圧電体層 20 を形成するための塗料を調製した。

- ・ PZT 粒子 300 質量部
- ・ シアノエチル化 PVA 15 質量部
- ・ MEK 85 質量部

なお、PZT 粒子は、市販の PZT 原料粉を $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ で焼結した後、これを平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ になるように解砕および分級処理したものを

用いた。

[0133] 先に準備したシート状物10aの第1電極層24（銅薄膜）の上に、スライドコータを用いて、先に調製した圧電体層20を形成するための塗料を塗布した。なお、塗料は、乾燥後の塗膜の膜厚が20 μ mになるように、塗布した。

[0134] 次いで、シート状物10aの上に塗料を塗布した物を、120 $^{\circ}$ Cのホットプレート上に載置し、塗膜を加熱乾燥した。これによりMEKを蒸発させ、積層体10bを形成した。

[0135] 次に、形成した圧電体層20の表面にカレンダー処理用フィルム80を載置し、ローラーを用いてカレンダー処理を行った。

[0136] なお、カレンダー処理用フィルム80の高さ1 μ mの凸部の数密度、および、クルトシスRkuを以下のようにして測定した。

カレンダー処理用フィルム80の表面粗さのプロファイルを、Bruker社製、非接触三次元表面形状粗さ計により、白色LED光源（緑色フィルター）、対物レンズ10倍、内部レンズ0.55倍、CCD：1280 \times 960pixel、VSI/VXI、観察視野825.7 μ m \times 619.3 μ m、断面サンプリング0.645 μ mの条件で測定した後、0を平均とし、円筒、傾き補正した後、ガウス過程回帰でフィッティングし、面粗さを求め、高さ1 μ mの凸部の数密度、および、クルトシスRkuを算出した。10個の観察視野それぞれで凸部の数密度、および、Rkuを測定し平均値を求めた。測定結果を表1に示す。

[0137] 次に、積層体10bの上に、第2電極層26（銅薄膜側）側を圧電体層20に向けてシート状物10cを積層し、120 $^{\circ}$ Cで熱圧着した。

これによって、第1保護層28、第1電極層24、圧電体層20、第2電極層26および第2保護層30をこの順に有する圧電フィルム10を作製した。

[0138] 作製した圧電フィルム10の第2保護層30に、温度15 \sim 25 $^{\circ}$ C、5m ϕ /LのNaOH水溶液を滴下し溶解した。この際、第2電極層26の一

部は溶解しても、圧電体層20にNaOH水溶液が接触しない時間静置した。第2保護層30を溶解した後に純水で洗浄した。次に、露出した第2電極層26を0.01mol/Lの塩化第二鉄水溶液で溶解した。塩化第二鉄水溶液の溶解は圧電体層20の露出後5分を超えないようにした。暴露した圧電体層20を純水洗浄し、30℃以下で乾燥させた。

[0139] 次に、露出させた圧電体層20の表面を、Bruker社製、非接触三次元表面形状粗さ計により、白色LED光源（緑色フィルター）、対物レンズ10倍、内部レンズ0.55倍、CCD:1280×960pixel、VSI/VX1、観察視野825.7μm×619.3μm、断面サンプリング0.645μmの条件で測定した後、0を平均とし、円筒、傾き補正し、ガウス過程回帰でフィッティングし、面粗さを求め、凹部の数密度、RkuおよびRaを算出した。10個の観察視野それぞれで凹部の数密度、RkuおよびRaを測定し平均値を求めた。測定結果を表1に示す。

[0140] 圧電体層20中の圧電体粒子36の粒径を、以下のようにして測定した。

[0141] 圧電フィルムからサンプルを切り出し、断面観察のため、厚さ方向に切削する。切削は、例えば、ライカバイオシステム社製のRM2265に、Druckker社製のhistoナイフ刃幅8mmを取り付け、スピードをコントローラー目盛り1、噛み合い量を0.25~1μmとして行う。

[0142] 次に、断面加工したサンプルを用いて、SEM（走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope））による断面の観察を行う。SEMとしては、例えば、日立ハイテクノロジーズ社製、S4800を用いることができる。また、サンプルは導電処理してもよい。例えば、サンプルはプラチナ蒸着で導電処理し、ワークディスタンスは2.8mmとすればよい。

[0143] 観察はSE（secondary-electron）像で、SE検出器の設定を上（U）、+BSEL.A.100に設定する。条件は、加速電圧:2kV、プローブ電流:highとし、フォーカス調節と非点収差調節により最もシャープな画像を出し、圧電フィルムが画面全体になる状態で自動明るさ調節（オート設定 ブライツネス:0、コントラスト:0）を実行する。

[0144] 撮影倍率は第1電極層および第2電極層が1画面に収まり、かつ、両電極間の幅が、画面の半分以上となるようにする。また、その際、2枚の電極層が画像下部と水平になるようにして撮影を行う。

[0145] 以上のようにして取得した画像を2値化する。具体的には、まず、画像解析ソフトWinROOFを使用し、もとの撮像データの濃度範囲を0（暗い）から255（明るい）階調の範囲に線形変換し、コントラスト強調を行う。続いて第1電極層と第2電極層を含めない範囲で選択面積が最大になるように圧電体層を長方形の形状で選択し、濃度範囲110～255階調の部分を2値化する。

[0146] 圧電体粒子の平均粒径は、上述の方法で2値化した画像を用いて、各圧電体粒子の円相当直径を求め、その平均値を算出する。平均粒径についても断面のN5視野測定を行い、各測定視野について平均粒径を求め、圧電フィルムにおける圧電体粒子の平均粒径とする。

測定結果を表1に示す。

[0147] [実施例2]

圧電体層となる塗料に分散させるPZT粒子の平均粒径を5.75 μm とした以外は、実施例1と同様にして圧電フィルムを作製した。作製した圧電フィルムの圧電体層のRkuおよびRa、ならびに、圧電体粒子の粒径を上記と同様の方法で測定した。

[0148] [実施例3]

カレンダー処理用フィルム80として、下記のような凸部の数密度、および、クルトシスRkuを有するものを用いた以外は、実施例1と同様にして、圧電フィルムを作製した。

このカレンダー処理用フィルム80の凸部の数密度、および、クルトシスRkuは表1に示すとおりである。

[0149] [比較例1～5]

カレンダー処理用フィルム80として、それぞれ異なる樹脂フィルムを用いた以外は、実施例1と同様にして、圧電フィルムを作製した。

各カレンダー処理用フィルム80の凸部の数密度、および、クルトシスRkuは表1に示すとおりである。

[0150] [評価]

まず、作製した圧電フィルムから、φ150mmの円形試験片を切り出した。この試験片を、内径138mm、深さ9mmのプラスチック製の丸形のケースの開口面を覆うように固定して、ケース内部の圧力を、1.02気圧に維持した。これにより、圧電フィルムをコンタクトレンズのように凸型に撓ませて圧電スピーカーとした。

[0151] 作製した圧電スピーカーに、入力信号として1kHzのサイン波をパワーアンプを通して入力し、スピーカーの中心から50cm離れた距離に置かれたマイクロフォンで音圧（初期音圧）を測定した。

[0152] 次に、作製した圧電フィルムを開き角180°から90°まで曲げ、180°に戻す動作を100回繰り返した後、上記と同様に、圧電フィルムを圧電スピーカーに組み込んで、音圧（曲げ耐久試験後の音圧）を測定した。

結果を表1に示す。

[0153] [表1]

表1

	カレンダー処理用フィルム		圧電体層				評価：音圧		
	凸部 数密度 [個/mm ²]	Rku	凹部 数密度 [個/mm ²]	Rku	粒径 [μm]	Ra [nm]	初期 [dB]	曲げ耐久 試験後 [dB]	差
比較例1	4098	3.015	2335	2.845	1.41	192.659	52	51	1
比較例2	580.2	35.932	354	30.998	1.45	61.098	89	63	26
比較例3	328.4	2.987	238.9	2.565	1.42	129.012	67	54	13
比較例4	195	16.02	96	14.82	1.44	150.501	89	65	24
比較例5	2175	4.812	1518	3.709	1.49	189.245	53	51	2
実施例1	368.7	5.23	183.9	3.129	1.43	98.932	89	87	2
実施例2	368.7	5.23	168.4	3.671	5.75	197.294	85	81	4
実施例3	1287	34.961	976.2	22.987	1.50	298.058	77	76	1

[0154] 表1から、本発明の圧電素子は、比較例に比べて、初期音圧に対する耐久試験後の音圧の差が小さく、曲げ伸ばしに対する耐久性が高いことがわかる。

比較例1は、凹部の数密度が大きすぎ、かつ、クルトシスRkuが小さす

ざるため、圧電体層の充填率が低くなり、初期音圧が低くなったと考えられる。

比較例2は、クルトシス Rku が大きすぎて、凹部の先端部分に応力集中が発生して、圧電体層が損傷したため、耐久試験後の音圧が低下したものと考えられる。

比較例3は、クルトシス Rku が小さすぎて、圧電体層の充填率が低くなり、初期音圧が低くなったと考えられる。

比較例4は、凹部の数密度が小さすぎるため、圧電体層に圧縮応力がかかった際に、圧電体粒子が損傷したため、耐久試験後の音圧が低下したものと考えられる。

比較例5は、凹部の数密度が大きすぎるため、圧電体層の充填率が低くなり、初期音圧が低くなったと考えられる。

[0155] 実施例1と実施例2との対比から、圧電体粒子の粒径は、 $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ が好ましいことがわかる。

また、実施例1と実施例3との対比から、圧電体層の表面粗さ Ra は、 $10\text{nm}\sim 200\text{nm}$ が好ましいことがわかる。

以上の結果から本発明の効果は明らかである。

産業上の利用可能性

[0156] 本発明の圧電フィルムは、例えば、音波センサー、超音波センサー、圧力センサー、触覚センサー、歪みセンサーおよび振動センサー等の各種センサー(特に、ひび検知等のインフラ点検や異物混入検知等の製造現場検査に有用である)、マイクロフォン、ピックアップ、スピーカーおよびエキサイター等の音響デバイス(具体的な用途としては、ノイズキャンセラー(車、電車、飛行機、ロボット等に使用)、人工声帯、害虫・害獣侵入防止用ブザー、家具、壁紙、写真、ヘルメット、ゴーグル、ヘッドレスト、サイネージ、ロボットなどが例示される)、自動車、スマートフォン、スマートウォッチ、ゲーム等に適用して用いるハプティクス、超音波探触子および hidroホン等の超音波トランスデューサ、水滴付着防止、輸送、攪拌、分散、研磨等に用いる

アクチュエータ、容器、乗り物、建物、スキーおよびラケット等のスポーツ用具に用いる制振材（ダンパー）、ならびに、道路、床、マットレス、椅子、靴、タイヤ、車輪およびパソコンキーボード等に適用して用いる振動発電装置として好適に使用することができる。

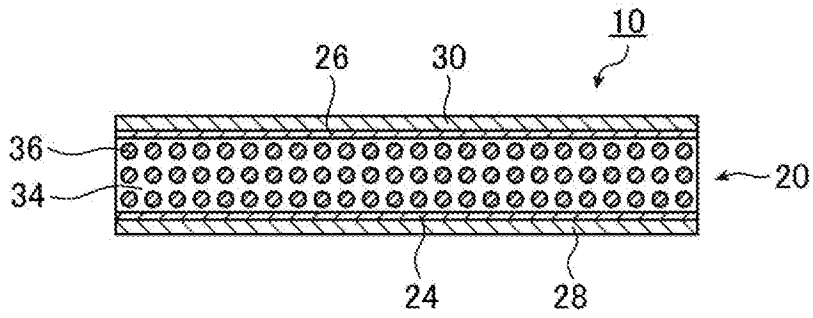
符号の説明

- [0157] 10、10L 圧電フィルム
10a、10c シート状物
10b 積層体
12 振動板
16、19 貼着層
20 圧電体層
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 マトリックス
36 圧電体粒子
50、56 積層圧電素子
58 芯棒

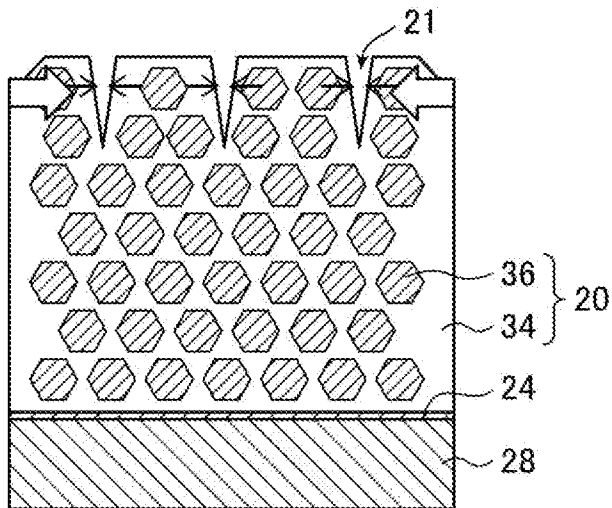
請求の範囲

- [請求項1] 高分子材料を含むマトリックス中に圧電体粒子を含有する高分子複合圧電体からなる圧電体層、および、前記圧電体層の両面に形成される電極層を有し、
- 前記圧電体層の少なくとも一方の表面に、深さ $1\ \mu\text{m}$ 以上の凹部を複数有し、
- 前記凹部の数密度が、 $100\sim 1000$ 個/ mm^2 であり、
- 前記表面のクルトシス $R_k u$ が $2.9\sim 25$ である、圧電フィルム。
- [請求項2] 前記圧電体粒子の平均粒径が $0.5\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$ である、請求項1に記載の圧電フィルム。
- [請求項3] 前記圧電体層の前記表面の表面粗さ R_a が $10\ \text{nm}\sim 200\ \text{nm}$ である、請求項1または2に記載の圧電フィルム。
- [請求項4] 前記圧電体層が、圧電体層本体と中間層とを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の圧電フィルム。

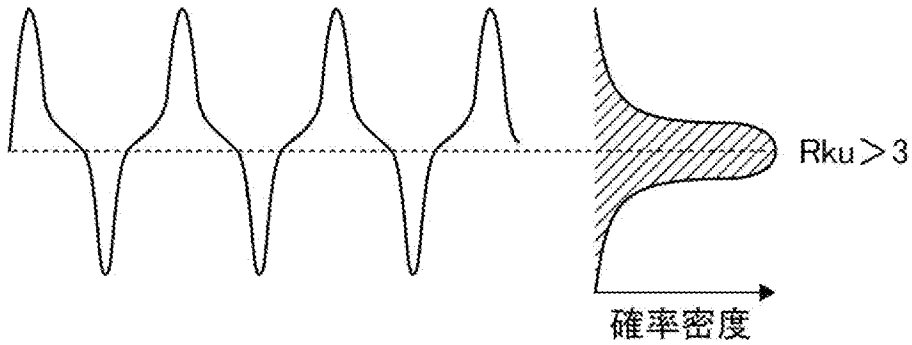
[図1]



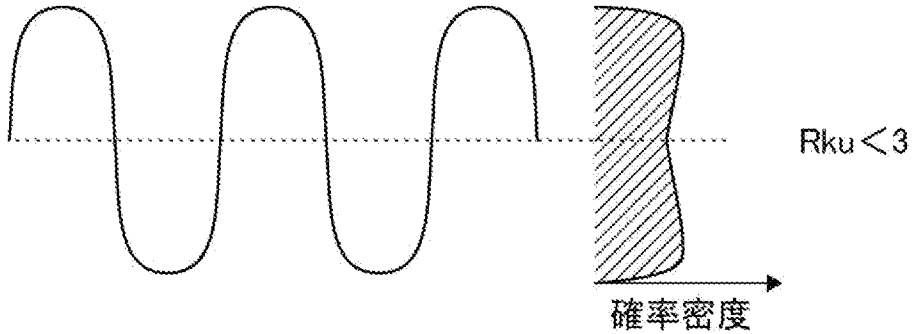
[図2]



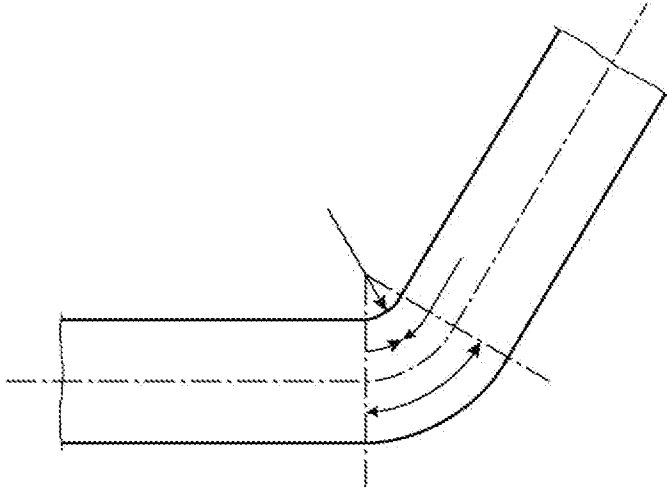
[図3]



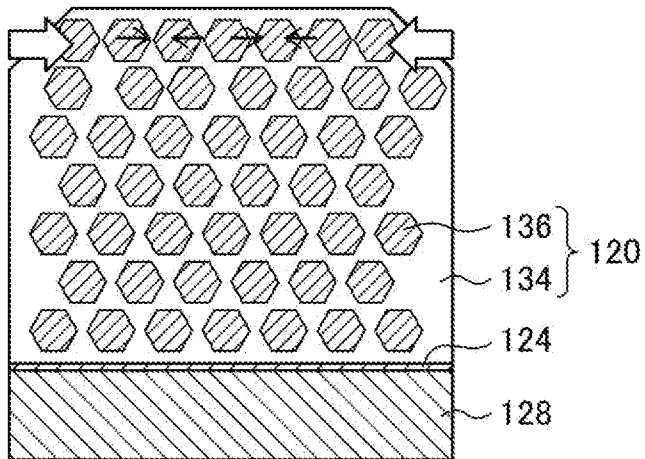
[図4]



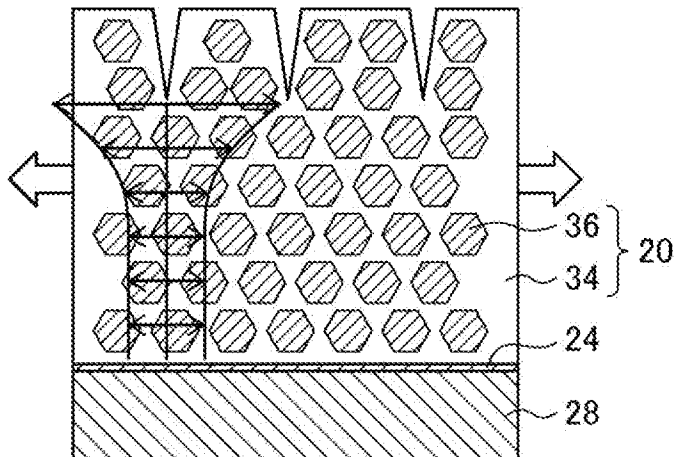
[図5]



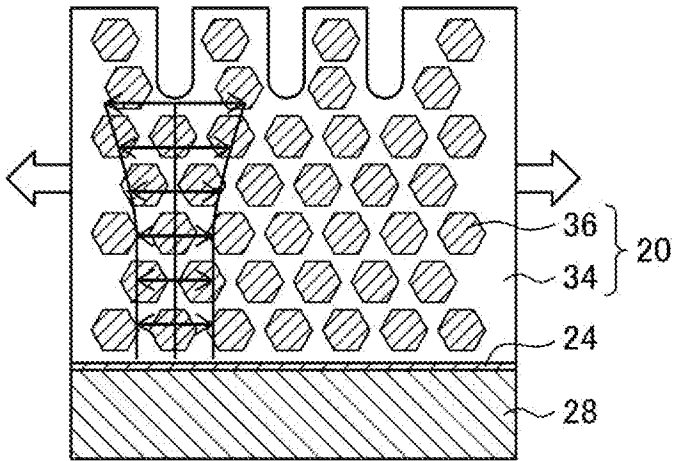
[図6]



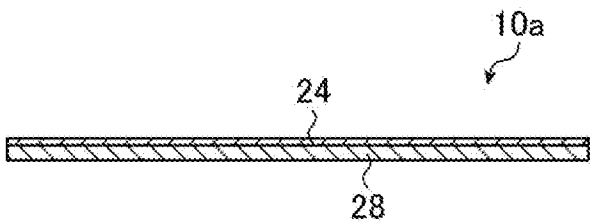
[図7]



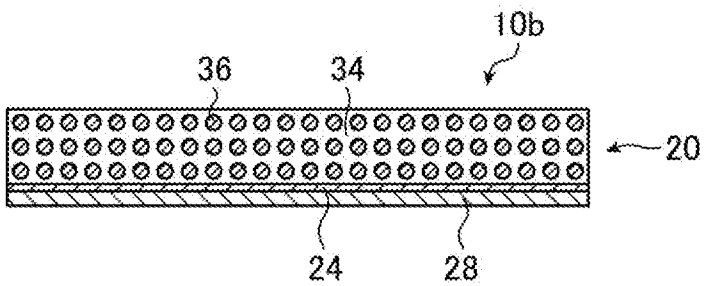
[図8]



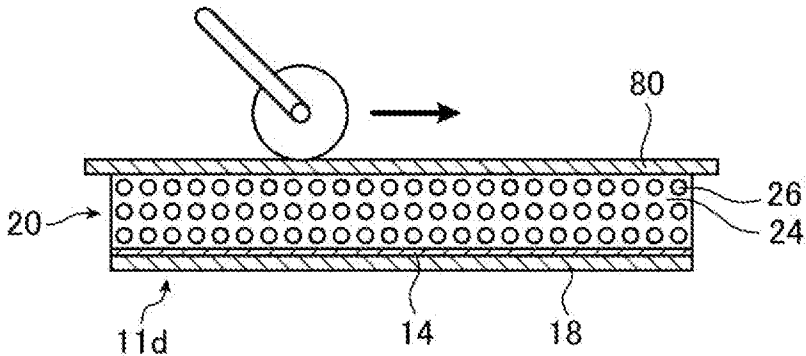
[図9]



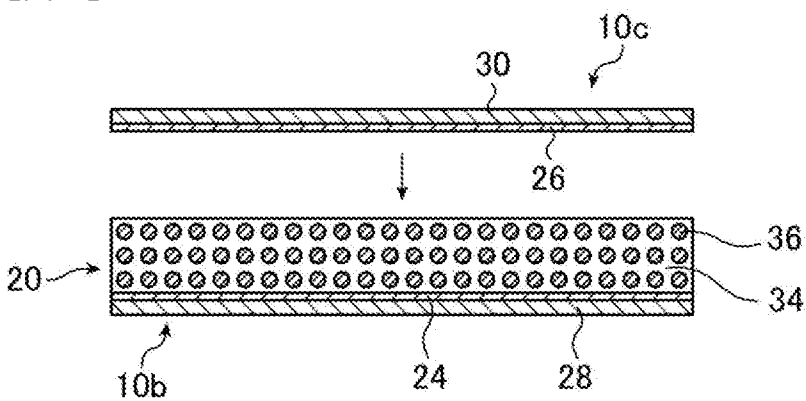
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/011628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H04R 17/00</i> (2006.01)i; <i>H01L 41/18</i> (2006.01)i; <i>H01L 41/33</i> (2013.01)i FI: H04R17/00; H01L41/18; H01L41/33		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H04R17/00; H01L41/18; H01L41/33		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/261822 A1 (FUJIFILM CORP.) 30 December 2020 (2020-12-30) entire text, all drawings	1-4
A	WO 2017/199634 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 23 November 2017 (2017-11-23) entire text, all drawings	1-4
A	JP 2013-171981 A (NGK INSULATORS LTD.) 02 September 2013 (2013-09-02) entire text, all drawings	1-4
A	JP 2001-85757 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 30 March 2001 (2001-03-30) entire text, all drawings	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 June 2022		Date of mailing of the international search report 14 June 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/011628

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020/261822	A1	30 December 2020	TW	202101793	A	
.....				(Family: none)			
WO	2017/199634	A1	23 November 2017				
.....							
JP	2013-171981	A	02 September 2013	US	2013/0214647	A1	
.....				EP	2631959	A2	
.....				CN	103258951	A	
.....				(Family: none)			
JP	2001-85757	A	30 March 2001				
.....							

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H04R 17/00(2006.01)i; H01L 41/18(2006.01)i; H01L 41/33(2013.01)i FI: H04R17/00; H01L41/18; H01L41/33</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H04R17/00; H01L41/18; H01L41/33</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	WO 2020/261822 A1（富士フイルム株式会社）30.12.2020（2020 - 12 - 30） 全文、全図	1-4								
A	WO 2017/199634 A1（コニカミノルタ株式会社）23.11.2017（2017 - 11 - 23） 全文、全図	1-4								
A	JP 2013-171981 A（日本碍子株式会社）02.09.2013（2013 - 09 - 02） 全文、全図	1-4								
A	JP 2001-85757 A（松下電器産業株式会社）30.03.2001（2001 - 03 - 30） 全文、全図	1-4								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p>									
国際調査を完了した日	<p>国際調査報告の発送日</p>									
01.06.2022	14.06.2022									
名称及びあて先	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p>									
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	富澤 直樹 5Z 4188 電話番号 03-3581-1101 内線 3591									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/011628

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/261822	A1	30.12.2020	TW	202101793	A	
WO	2017/199634	A1	23.11.2017	(ファミリーなし)			
JP	2013-171981	A	02.09.2013	US	2013/0214647	A1	
				EP	2631959	A2	
				CN	103258951	A	
JP	2001-85757	A	30.03.2001	(ファミリーなし)			