

(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
2021年6月3日(03.06.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/106930 A1

(51) 国際特許分類:

G01L 1/16 (2006.01) H01L 41/09 (2006.01)
H01L 41/053 (2006.01) H01L 41/113 (2006.01)
H01L 41/087 (2006.01) H01L 41/187 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/043815

(22) 国際出願日: 2020年11月25日(25.11.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-214368 2019年11月27日(27.11.2019) JP

(71) 出願人: 東邦化成株式会社(TOHO KASEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6391031 奈良県大和郡山市今国府町6番2号 Nara (JP). 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1-3-1 Tokyo (JP).

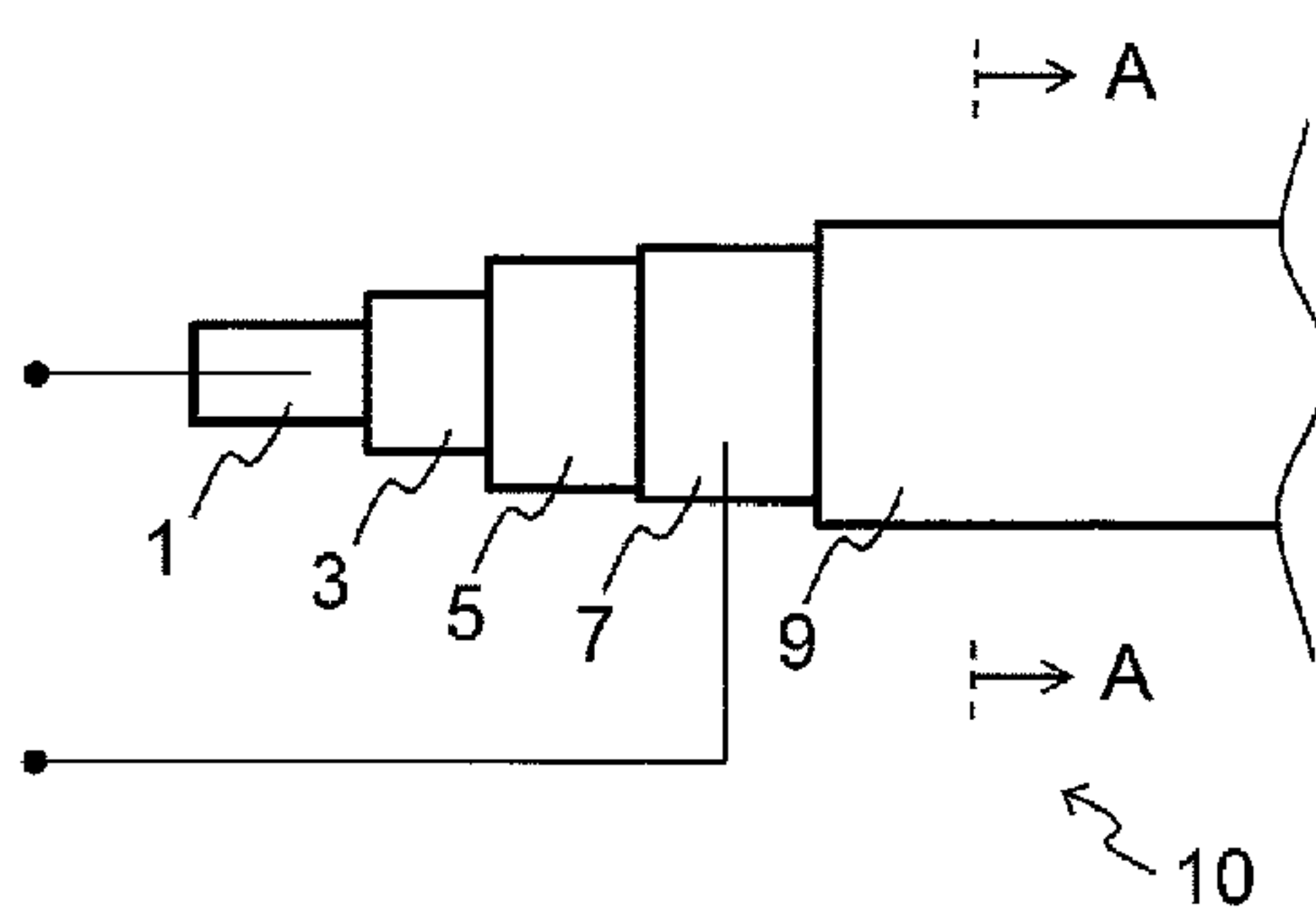
(72) 発明者: 今西 勝哉 (IMANISHI, Katsuya);

〒6391031 奈良県大和郡山市今国府町6番2号 東邦化成株式会社内 Nara (JP). 清水 聡 (SHIMIZU, Satoshi); 〒6391031 奈良県大和郡山市今国府町6番2号 東邦化成株式会社内 Nara (JP). 小笠原 健(OGASAHARA, Ken); 〒6391031 奈良県大和郡山市今国府町6番2号 東邦化成株式会社内 Nara (JP). 長瀬 智美(NAGASE, Toshimi); 〒8410052 佐賀県鳥栖市宿町807-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Saga (JP). 佐藤 寧(SATO, Yasushi); 〒8410052 佐賀県鳥栖市宿町807-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Saga (JP). 野中 一洋(NONAKA, Kazuhiro); 〒8410052 佐賀県鳥栖市宿町807-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Saga (JP). 田原 竜夫(TABARU, Tatsuo); 〒8410052 佐賀県鳥栖市宿町807-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Saga (JP).

(54) Title: PIEZOELECTRIC ELEMENT AND PIEZOELECTRIC DEVICE

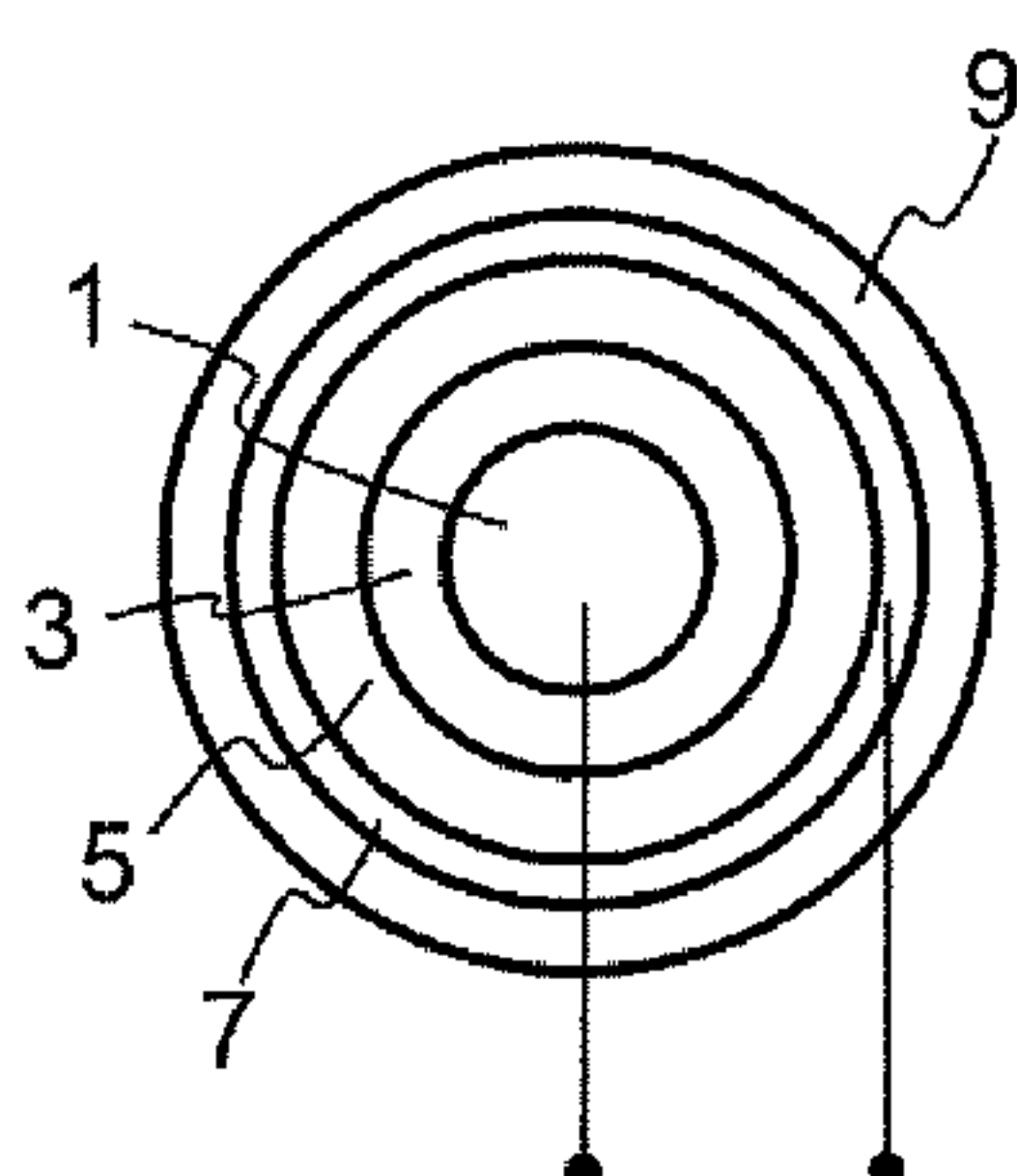
(54) 発明の名称: 圧電素子および圧電装置

(a)



(57) Abstract: Provided is a novel flexible piezoelectric element that has high heat resistance and an elongated linear shape as a whole, the piezoelectric element exhibiting sufficient piezoelectric responsiveness. The piezoelectric element includes a core wire having a conductive surface, an inorganic piezoelectric layer covering the core wire, an organic protective layer covering the inorganic piezoelectric layer, and a conductor layer covering the organic protective layer, wherein the organic protective layer has a thickness of 0.1-100 μm , and the core wire and the conductor layer function as respective electrodes with the inorganic piezoelectric layer and the organic protective layer interposed therebetween.

(b)



(57) 要約: 全体として細長い線状の形態を有し、柔軟性を有し、かつ、高い耐熱性を有する新規な圧電素子であって、圧電応答性を十分に示す圧電素子を提供する。導電性の表面を有する芯線と、前記芯線を被覆する無機圧電体層と、前記無機圧電体層を被覆する有機保護層と、前記有機保護層を被覆する導電体層とを含み、前記有機保護層が、0.1~100 μm の厚さを有し、前記芯線および前記導電体層が、それらの間に前記無機圧電体層および前記有機保護層が介挿された電極としてそれぞれ機能する、圧電素子。

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAO, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号 梅田阪急ビルオフィスタワー 青山特許事務所 Osaka (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, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, 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：圧電素子および圧電装置

技術分野

[0001] 本発明は、圧電素子に関し、より詳細には、ケーブル状またはワイヤー状などと称され得る、全体として細長い線状の形態を有する圧電素子に関する。また、本発明はかかる圧電素子を含む圧電装置に関する。

背景技術

[0002] 圧電素子は、圧電体を使用した素子であり、例えば、圧電体の正圧電効果を利用する（圧電体に加えられた外力を電圧に変換する）ことによってセンサとして、また、圧電体の逆圧電効果を利用する（圧電体に印加された電圧を力に変換する）ことによってアクチュエータとして、さまざまな用途の圧電装置において使用されている。

[0003] 圧電体は、圧電セラミックスに代表される無機圧電体と、圧電ポリマーに代表される有機圧電体とに大別され得る。一般的に、無機圧電体は有機圧電体に比べて硬く、有機圧電体は可撓性であり得る。圧電セラミックスから成る無機圧電体を使用した圧電素子は、通常、面状の形態で（例えば面状センサとして）構成される（特許文献1参照）。他方、ケーブル状またはワイヤー状などと称され得る、全体として細長い線状の形態を有する圧電素子では、柔軟性を有する（曲げ可能である）ように、可撓性の有機圧電体が使用され得る（特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-265899号公報

特許文献2：特開2017-183570号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一般的に、無機圧電体は、高温に曝されても安定であり得、有機圧電体に

比べて高い耐熱温度を有する。本発明者らは、全体として細長い線状の形態を有し、柔軟性を有し、かつ、高い耐熱性を有する新規な圧電素子を実現すべく、圧電素子に無機圧電体を適用することについて検討した。しかしながら、柔軟性を有する圧電素子を、導電性の表面を有する芯線（内側電極）と、芯線を被覆する無機圧電体層と、無機圧電体層を被覆する導電体層（外側電極）とから形成すると、圧電応答性を示さないことがあり、センサとしては外力の経時変化に応じた圧電出力を計測できず、アクチュエータとしては電圧の経時変化に応じた変形をもたらせないという問題があることが判明した。

[0006] 本発明は、全体として細長い線状の形態を有し、柔軟性を有し、かつ、高い耐熱性を有する新規な圧電素子であって、圧電応答性を十分に示す圧電素子を提供することを目的とする。また、本発明は、かかる圧電素子を含む圧電装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の1つの要旨によれば、導電性の表面を有する芯線と、前記芯線を被覆する無機圧電体層と、前記無機圧電体層を被覆する有機保護層と、前記有機保護層を被覆する導電体層とを含み、前記有機保護層が、0.1～100 μm の厚さを有し、前記芯線および前記導電体層が、それらの間に前記無機圧電体層および前記有機保護層が介挿された電極としてそれぞれ機能する、圧電素子が提供される。

[0008] 本発明のもう1つの要旨によれば、上記本発明の圧電素子を含む圧電装置が提供される。

発明の効果

[0009] 本発明の圧電素子は、導電性の表面を有する芯線（内側電極）と、芯線を被覆する無機圧電体層と、無機圧電体層を被覆する有機保護層と、有機保護層を被覆する導電体層（外側電極）とを含んで構成され、これにより、全体として細長い線状の形態を有し、柔軟性を有する新規な圧電素子が提供される。本発明の圧電素子によれば、無機圧電体層を0.1～100 μm の厚さ

を有する有機保護層で被覆して保護しており、これにより、圧電応答性を十分に示すことができる。更に、本発明の圧電素子によれば、無機圧電体層を使用しており、有機保護層は、電気絶縁性を有する有機材料から自由に選択可能であるので、高い耐熱性を有する圧電素子を実現することができる。更に、本発明の圧電素子を含む圧電装置も提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の1つの実施形態における圧電素子を示す概略図であって、(a)は圧電素子の部分切除側面図を示し、(b)は(a)のA-A線に沿った断面図を示す。

[図2]本発明の実施例1における圧電素子からの出力を示す、電圧信号の経時変化グラフである(縦軸の1目盛りは50mVに相当し、横軸の1目盛りは1秒に相当する)。

[図3]比較例1における圧電素子からの出力を示す、電圧信号の経時変化グラフである(縦軸の1目盛りは50mVに相当し、横軸の1目盛りは1秒に相当する)。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら詳述する。なお、添付の図面中、電極端子を黒丸にて模式的に示す。

[0012] 図1を参照して、本実施形態の圧電素子10は、導電性の表面を有する芯線1と、芯線1を被覆する無機圧電体層3と、無機圧電体層3を被覆する有機保護層5と、有機保護層5を被覆する導電体層7とを含む。有機保護層5は、0.1～100 μ mの厚さを有する。芯線1および導電体層7は、それらの間に無機圧電体層3および有機保護層5が介挿された電極(内側電極および外側電極)としてそれぞれ機能する(図1(b)参照)。本実施形態に必須ではないが、圧電素子10は、導電体層7を被覆する絶縁体層(シース)9を更に含んでいてよい。かかる圧電素子10は、ケーブル状またはワイヤー状などと称され得る、全体として細長い線状の形態を有し、圧電素子全体として柔軟性を有する(曲げ可能である)ように構成される。本明細書に

において、「柔軟性を有する」とは、別の表現では可撓性であることを意味する。

[0013] 芯線 1 は、電極（内側電極）として機能し得るように、少なくとも表面が導電性であればよい。芯線 1 は、例えば金属ワイヤーや任意の導電性材料（金属、金属とセラミックスとの複合体等）から成る線材や、任意の線状母材（耐熱性樹脂線等）の表面を導電性材料層（金属、導電性耐熱樹脂、導電性耐熱ゴム等）で被覆してなる線材などであってよい。また、芯線 1 は、実質的に円形、楕円、矩形、多角形などの任意の断面形状を有し得、中空および中実のいずれであってもよく、単線、撚り線および編み線などであってもよい。また、これら線材が 2 種以上組み合わせて用いられてもよい。

[0014] 芯線 1 の表面の全部が導電性であることが好ましいが、芯線 1 の表面の一部（全表面積の例えば 20% 以下、好ましくは 10% 以下、より好ましくは 5% 以下）は導電性でなくてもよい。例えば、芯線 1 が、非導電性の線状母材の表面に導電性材料から成るテープを巻き付けて構成される場合、巻き付けたテープの端縁間にギャップが存在し、該ギャップにおいて非導電性の線状母材が露出しているよい。

[0015] 芯線 1 の外形断面寸法（線方向に対して垂直な断面の最大寸法、円形断面を有する場合は線径、以下同様）は、特に限定されないが、芯線 1 それ自体が可撓性であるように選択される。

[0016] 芯線 1 を被覆する無機圧電体層 3 は、圧電セラミックスから成り、樹脂を含まない。圧電セラミックスは、1 種の圧電セラミックスであってもよいが、2 種以上の圧電セラミックスの混合物であってもよい。本明細書において、「・・・（材料）から成る」とは、当該材料から実質的に成っていればよく、不可避免的に混入および／または残留し得る物質が存在していてもよいことを意味する。例えば、無機圧電体層 3 に、無機圧電体層を形成するための原料（例えば後述する第 1 溶液）に使用した溶媒や安定剤等が残存していてもよい。圧電セラミックスは、無機材料故に高い耐熱性を有する。

[0017] 無機圧電体層 3 は、特に、ウルツ鉱型結晶構造を有する圧電セラミックス

から成ることが好ましい。ウルツ鉱型結晶構造を有する物質（化合物）は、その結晶配向性をc軸方向に揃え、さらに双極子配向度を制御することにより圧電性を示すことが知られている（特許文献1参照）。そのため、圧電ポリマー（例えばポリフッ化ビニリデン）の製造では必要とされる分極処理工程を要することなく圧電素子10を製造することができる。

[0018] ウルツ鉱型結晶構造を有する圧電セラミックスは、主成分として、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、MgO、CdO、CdS、CdSe、CdTe、AlN、GaN、InNおよびInPからなる群より選択される少なくとも1つを含み得、なかでも、酸化亜鉛（ZnO）および窒化アルミニウム（AlN）の少なくとも一方を含むことが好ましく、酸化亜鉛（ZnO）を含むことが更に好ましい。かかるウルツ鉱型結晶構造を有する圧電セラミックスは、比較的安価であり、鉛を含まない点で環境や人体に対して安全である。本明細書において、ある材料の「主成分」とは、その材料に占める当該成分の割合（上記に列記した化合物が2つ以上存在する場合にはそれらの合計の割合）が、50質量%超、例えば60質量%以上、好ましくは70質量%以上である成分を意味する。

[0019] ウルツ鉱型結晶構造を有する圧電セラミックスは、ウルツ鉱型結晶構造を構成する元素以外の他種元素（ドーパント）を含んでいてもよい。これにより、無機圧電体層3における極性分布割合の制御特性が向上し、圧電応答性が高い圧電素子の実現される。他種元素は、特に限定されないが、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素および第13族元素からなる群より選択される少なくとも1つであってよい。他種元素としてのアルカリ金属元素は、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）およびカリウム（K）、が例示される。他種元素としてのアルカリ土類金属元素は、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）が例示される。他種元素としての第13族元素は、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）およびインジウム（In）が例示される。他種元素の濃度は、所望の電気特性に応じて適宜設定され得る。例えば、ウルツ鉱型結晶構造を有する

物質（化合物）がZnOで、他種元素がLiの場合には、ZnとLiの原子濃度の和に対して、Liの原子濃度が2～7.5原子%の範囲内であることが好ましい。

[0020] しかしながら、無機圧電体層3は、ウルツ鉱型結晶構造を有する圧電セラミックスから成るものに限定されず、他の圧電セラミックスから成っていてもよい。例えば、他の圧電セラミックスは、チタン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛、酸化チタンおよびチタン酸バリウムからなる群より選択される少なくとも1つを含み得、なかでも、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）を含むことが好ましい。

[0021] 無機圧電体層3の厚さは、所望の柔軟性および電気特性に応じて適宜設定され得るが、例えば0.01 μm 以上、好ましくは0.05 μm 以上であり、例えば3.00 μm 以下、好ましくは1.00 μm 以下であり得る。

[0022] 無機圧電体層3を被覆する有機保護層5は、電気絶縁性を有する有機材料から成ることが好ましい。有機保護層5には、電気絶縁性を有する様々な有機材料から、高い耐熱温度を有する材料を選択することができる。有機保護層5は、例えば200℃以上の耐熱温度を有する材料から成り得る。本明細書において、「耐熱温度」は、その材料が当該温度に曝されても物理的性状が実質的に損なわれない温度を意味し、連続使用温度（長期耐熱温度）または短期耐熱温度であり得る。短期耐熱温度は、結晶性の有機材料である場合には融点であり得、非結晶性の有機材料である場合にはガラス転移温度であり得る。

[0023] 有機保護層5を構成する材料は、フッ素樹脂、イミド系樹脂、芳香族系ポリマー、液晶ポリマー（LCP）、ポリカーボネート（PC）、シリコーン樹脂およびエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1つを含み得る。これらは単独で使用されても、任意の2種以上の混合物として使用されてもよい。フッ素樹脂の例としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、エ

チレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）が挙げられる。イミド系樹脂の例としては、ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエーテルイミド（PEI）が挙げられる。芳香族系ポリマーの例としては、ポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS）、ポリエーテルエーテルケトン樹脂（PEEK）が挙げられる。

[0024] 有機保護層 5 は、無機圧電体層 3 を保護する（無機圧電体層 3 を導電体層 7 と直接接触させない）ように、無機圧電体層 3 の外側表面の全部を被覆することが好ましい。

[0025] 有機保護層 5 の厚さは、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲以内で設定される。これにより、圧電応答性を十分に示すこと（センサとしては外力の経時変化に応じた圧電出力を計測でき、アクチュエータとしては電圧の経時変化に応じた変形をもたらすこと）ができる。特に、有機保護層 5 の厚さが $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることで、無機圧電体層 3 を後述する塗布法により形成する場合であっても、芯線（内側電極）1 と導電体層（外側電極）7 との間での短絡の発生を効果的に防止することができる。また、有機保護層 5 の厚さが $100 \mu\text{m}$ 以下であることで、圧電素子としての機能を確保すること（より詳細には、センサとしては圧電出力を計測し、アクチュエータとしては所望の変形をもたらすこと）ができる。有機保護層 5 の厚さは、好ましくは $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲以内で設定される。

[0026] 有機保護層 5 を被覆する導電体層 7 は、電極（外側電極）として機能し得るように、導電性材料から構成されていればよい。導電体層 7 は、例えば金属、金属とセラミックスとの複合体、導電性耐熱樹脂、導電性耐熱ゴム等からなり得る。

[0027] 導電体層 7 は、有機保護層 5 の外側表面の全部を被覆することが好ましいが、有機保護層 5 の外側表面の一部（全表面積の例えば 60% 以下、好ましくは 70% 以下、より好ましくは 90% 以下）は導電体層 7 で被覆されていなくてもよい。

[0028] 導電体層 7 の厚さは、所望の柔軟性および電気特性に応じて適宜設定され

得るが、例えば $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、例えば $3000\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり得る。

[0029] 導電体層 7 の外形断面寸法は、例えば 10.0 mm 以下であり得、好ましくは 0.1 mm 以上 5.0 mm 以下であり得る。導電体層 7 が圧電素子 10 の最外層である場合、これにより、外形断面寸法（代表的には線径）が小さく、かつ柔軟性を有する、いわゆる「線状」の圧電素子 10 を提供することができる。かかる圧電素子 10 は、圧電装置への取り付けの自由度が高く、幅広い用途に利用され得る。

[0030] 存在する場合、絶縁体層（シース） 9 は、任意の適切な絶縁材料から成る。かかる絶縁体層 9 には、ワイヤーやケーブルのための可撓性シースとして既知のもの、例えば可撓性の耐熱樹脂、耐熱ゴム等を適用してよい。絶縁体層 9 の具体的な材料、形態および厚さ等は、圧電素子 10 の用途に応じて適宜選択され得る。

[0031] かかる本実施形態の圧電素子 10 は、任意の適切な方法で製造可能である。以下に、本実施形態の圧電素子 10 の製造方法の一例を示すが、これに限定されない。

[0032] 本実施形態の圧電素子 10 の製造方法は、
導電性の表面を有する芯線 1 を準備すること、
芯線 1 を被覆する無機圧電体層 3 を形成すること、
無機圧電体層 3 を被覆する有機保護層 5 を形成すること、
有機保護層 5 を導電体層 7 で被覆すること、および要すれば、
導電体層 7 を絶縁体層 9 で被覆すること
を含み得る。より詳細には以下の通りである。

[0033] まず、本実施形態において上述したような芯線 1 を準備する。かかる芯線 1 は、市販で入手可能であり、あるいは、容易に作製可能である。

[0034] 次に、芯線 1 を被覆する無機圧電体層 3 を形成する。無機圧電体層 3 は、芯線 1 を被覆するように、塗布法（化学溶液堆積法またはゾルゲル法とも称され得る）、スパッタリング法、水熱法等の任意の適切な方法により形成可

能であるが、好ましくは塗布法により形成され得る。無機圧電体層 3 を塗布法で形成すると、真空装置等を用いることなく、連続的に生産することが可能となり、より簡便かつ低コストで圧電素子 10 を製造することができる。

[0035] 無機圧電体層 3 を塗布法で形成する場合、より詳細には、

圧電セラミックス（好ましくはウルツ鉱型結晶構造を有する圧電セラミックス）を構成する元素種を含有する第 1 溶液（原料）を、芯線 1 の表面に塗布して塗布膜を形成すること、

形成された塗布膜を乾燥させること、および

乾燥させた塗布膜を焼成すること

によって、無機圧電体層 3 が形成される。

[0036] 第 1 溶液は、圧電セラミックス（好ましくはウルツ鉱型結晶構造を有する圧電セラミックス）を構成する元素種（存在する場合には、他種元素（ドーパント）を含む）に加えて、溶媒を含み、場合により安定剤等の任意の適切な添加剤を含み得る。溶媒の例としては、2-メトキシエタノール、2-プロパノール、エタノール、1-ブタノール、トリオクチルフォスフィン、水等が挙げられる。

[0037] 第 1 溶液の塗布は、例えばディップコート法やスプレーコート法を用いて実施可能である。好ましくは、ディップコート法により、芯線 1 を第 1 溶液に浸漬して所定の速度で引き上げることにより芯線 1 の表面に第 1 溶液を概ね均一な厚さで塗布することができる。

[0038] 乾燥は、芯線 1 の耐熱温度以下で、塗布膜を乾燥させることにより実施される。乾燥温度は、例えば 400℃未満、好ましくは 300℃以下であり、乾燥時間は適宜設定される。乾燥雰囲気は特に限定されないが、例えば空気、不活性ガス雰囲気、酸素と不活性ガスとの混合雰囲気であってよい。乾燥により、溶媒および場合により存在し得る添加剤が除去され得ると共に、圧電セラミックスを構成する元素種が結晶として析出および凝集して、粒子になる。塗布膜は、かかる粒子（好ましくはウルツ鉱型結晶構造を有する物質（化合物）の粒子）が充填および堆積した集合体であり得る。

[0039] これにより、乾燥させた塗布膜が得られる。1回の塗布および1回の乾燥により、所望の塗布膜厚さが得られない場合には、塗布および乾燥を1セットとして、所望の塗布膜厚さが得られるまで、複数セット繰り返して実施してよい。

[0040] 焼成は、芯線1の耐熱温度以下で、塗布膜を焼成することにより実施される。焼成温度は、例えば600℃未満、好ましくは450℃以下であり、焼成時間は適宜設定される。焼成雰囲気は特に限定されないが、例えば空気、不活性ガス雰囲気、酸素と不活性ガスとの混合雰囲気であってよい。焼成により、上記粒子が互いに結合してなる多孔体である結合層が形成され得る。この結合層は、圧電セラミックスを成す結晶の粒子が（無秩序に）充填および堆積した集合体であり得、粒子の形状を残した状態で焼結したものであり得る。

[0041] これにより、圧電セラミックス（好ましくはウルツ鉱型結晶構造を有する圧電セラミックス）から成る無機圧電体層3が形成される。1セットまたは複数セットの塗布および乾燥と1回の焼成とにより、所望の無機圧電体層厚さが得られない場合には、「1セットまたは複数セットの塗布および乾燥と1回の焼成と」を1セットとして、所望の無機圧電体層厚さが得られるまで、複数セット繰り返して実施してよい。

[0042] 次に、無機圧電体層3を被覆する有機保護層5を形成する。有機保護層5は、無機圧電体層3を被覆するように、使用する有機絶縁体の原料に応じて任意の適切な方法により形成可能であるが、好ましくは塗布法により形成され得る。

[0043] 有機保護層5を塗布法で形成する場合、より詳細には、
有機保護層5を構成する第2溶液（原料）を、無機圧電体層3の表面に塗布して塗布膜を形成すること、
形成された塗布膜を乾燥させること、および場合により、
乾燥させた塗布膜を熱処理に付すこと
によって、有機保護層5が形成される。

- [0044] 第2溶液は、有機保護層を構成する材料（反応完了前の前駆体であってもよい）に加えて、溶媒を含み、場合により安定剤等の任意の適切な添加剤を含み得る。
- [0045] 第2溶液の塗布は、例えばディップコート法やスプレーコート法を用いて実施可能であり、好ましくは、ディップコート法を用いる。無機圧電体層3で被覆された芯線1を第2溶液に浸漬して塗布するディップコート法によれば、無機圧電体層3の表面に第2溶液を概ね均一な厚さで塗布することができる。
- [0046] 乾燥条件は、有機保護層を構成する材料に応じて適宜選択され得る。
- [0047] これにより、乾燥させた塗布膜が得られる。1回の塗布および1回の乾燥により、所望の塗布膜厚さが得られない場合には、塗布および乾燥を1セットとして、所望の塗布膜厚さが得られるまで、複数セット繰り返して実施してよい。
- [0048] 場合により、乾燥させた塗布膜を熱処理に付してよい。かかる熱処理は、例えば、有機保護層を構成する材料中で反応を進行させるために実施され得る。熱処理条件は、有機保護層を構成する材料に応じて適宜選択され得る。
- [0049] これにより、有機保護層5が形成される。1セットまたは複数セットの塗布および乾燥と1回の熱処理とにより、所望の有機保護層厚さが得られない場合には、「1セットまたは複数セットの塗布および乾燥と1回の熱処理と」を1セットとして、所望の有機保護層厚さが得られるまで、複数セット繰り返して実施してよい。
- [0050] 次に、有機保護層5を導電体層7で被覆する。導電体層7は、有機保護層5を被覆するように、任意の適切な方法により形成可能である。例えば、蒸着、巻き付けなどにより形成され得る。要すれば、導電体層7を絶縁体層（シース）9で被覆してよい。絶縁体層9は、導電体層7を被覆するように、任意の適切な方法により形成可能である。
- [0051] 以上のようにして本実施形態の圧電素子10を得ることができる。無機圧電体層3および有機保護層5を順次形成すると、有機保護層5は、無機圧電

体層 3 の形成に必要でかつ比較的高温である焼成温度に曝されないので、有機保護層 5 が熱により劣化および／または分解されることを回避できる。更に、無機圧電体層 3 および有機保護層 5 を塗布法により順次形成する場合、連続するプロセスで実施できるので、長尺の圧電素子 10 を効率的に製造することができる。

[0052] 本実施形態の圧電素子 10 は、芯線 1（より詳細には導電性部分）および導電体層 7 を適宜露出させて電極を引き出すことができる（図中、電極端子を黒丸にて模式的に示す）。導電体層 9 は、グランドであってよく、その場合、シールドとしても機能し得る。

[0053] 本実施形態の圧電素子 10 は、様々な用途の圧電装置において、各種のセンサおよび／またはアクチュエータとして利用可能である。

[0054] 本実施形態の圧電素子 10 は、圧電体の正圧電効果を利用してセンサとして利用可能である。圧電素子 10 は、例えば、被検知対象物に取付および／または埋込等して、圧電素子 10 に外力が加えられたときにこれを検知することが可能な感圧センサとして、あるいは、被検知対象物の内部疲労を検知するセンサとして利用され得る。また、複数の圧電素子 10 を用いて編物または織物を構成して、繊維状圧電センサや振動型発電素子として利用することもできる。その他にも、例えば防犯センサ、介護／見守りセンサ、衝撃センサ、ウェアラブルセンサ、生体信号センサ（呼吸／脈拍）、車両用挟み込み防止センサ、車両用バンパー衝突センサ、車両用エア流量センサ、気象検知センサ（雨／雪）、火災検知センサ、水中音響センサ、ロボット用触覚センサ、医療機器用触覚センサ、繊維シート状圧力分布センサ、環境振動用発電ワイヤーなどの種々の用途の圧電装置に利用することができる。

[0055] 本実施形態の圧電素子 10 は、上記に代えて／加えて、圧電体の逆圧電効果を利用してアクチュエータとして利用可能である。圧電素子 10 は、例えば、圧電素子 10 に対して駆動電圧を加えた際に、振動を励振するアクチュエータとして利用され得、また更に、その振動をセンサとして利用したアクチュエータ駆動センサとしても利用され得る。その他にも、例えばロボット

関節駆動アクチュエータ、人工筋肉アクチュエータ、医療機器操作ワイヤー用駆動アクチュエータ、ファイバースコープ用駆動アクチュエータ、超音波モーター、圧電モーターなどの種々の用途の圧電装置に利用することができる。

[0056] なかでも、本実施形態の圧電素子 10 は、高い応答特性が求められる用途に好ましく利用され得る。

[0057] 以上、本発明の 1 つの実施形態における圧電素子およびこれを含む圧電装置について詳述したが、本実施形態は種々の改変が可能である。

実施例

[0058] (実施例 1)

図 1 を参照して詳述した上記実施形態の圧電素子を下記の通り作製した。

[0059] 第 1 溶液の調製

ガラス製容器に、溶媒として 2-メトキシエタノール (48.20 g) および安定剤として 2-アミノエタノール (1.83 g) を入れ、大気雰囲気下、常温にて 5 分間攪拌した。次に、これにより得られた混合液に酢酸亜鉛二水和物 (6.39 g) を加えて、溶解するまで大気雰囲気下、常温にて攪拌した。次に、これにより得られた混合液に酢酸リチウム二水和物 (0.095 g) を加えて、大気雰囲気下、常温にて 1 時間攪拌した。これにより、第 1 溶液を調製した。

[0060] 第 2 溶液の調製

ポリアミドイミドワニス (日立化成株式会社製、HPC-1000) (22.5 g) に純水 (30 g) を加えて、30 分間攪拌して均一に混合した。これにより、第 2 溶液を調製した。

[0061] 芯線 1 の準備

芯線 1 として SUS 製ワイヤ (SUS 304、直径 0.28 mm) を準備した。

[0062] 無機圧電体層の形成

上記で準備した芯線 1 を、上記で調製した第 1 溶液に浸漬して塗布するこ

とにより、芯線 1 の表面に第 1 溶液の塗布膜を形成した。その後、 250°C で 1 分間乾燥させ、このような 1 回の塗布および 1 回の乾燥を 1 セットとして、同条件で合計 3 セット繰り返した。次に、これにより得られた乾燥塗布膜を、 400°C で 1 分間焼成した。このような「1 回の塗布および 1 回の乾燥の 3 セットと 1 回の焼成と」を 1 セットとして、同条件で合計 3 セット繰り返した。これにより、芯線 1 を被覆する無機圧電体層 3 として、ウルツ鉱型結晶構造を有する酸化亜鉛 (ZnO) からなる層を形成した。無機圧電体層 3 の厚さは、 $0.1\ \mu\text{m}$ であった。

[0063] 有機保護層の形成

上記で無機圧電体層 3 を形成した芯線 1 を、上記で調製した第 2 溶液に浸漬して塗布することにより、無機圧電体層 3 の表面に第 2 溶液の塗布膜を形成した。その後、 200°C で 1 分間乾燥させ、得られた乾燥塗布膜を、 350°C で 3 分間の熱処理に付した。このような「1 回の塗布、1 回の乾燥および 1 回の焼成」を 1 セットとして、同条件で合計 5 セット繰り返した。これにより、無機圧電体層 3 を被覆する有機保護層 5 としてポリアミドイミドから成る層を形成した。有機保護層 5 の厚さは、 $5\ \mu\text{m}$ であった。

[0064] 導電体層の形成

上記で形成した有機保護層 5 の表面にアルミニウムを蒸着させて、導電体層 7 としてアルミニウムから成る層を形成した。導電体層 7 の厚さは、 $0.2\ \mu\text{m}$ であった。

[0065] 以上のようにして実施例 1 の圧電素子 10 を作製した。

[0066] (実施例 2)

有機保護層の形成において、「1 回の塗布、1 回の乾燥および 1 回の焼成」を 1 セットのみ実施した（繰り返さなかった）こと以外は、実施例 1 と同様にして、圧電素子を作製した。実施例 2 の圧電素子における有機保護層の厚さは、 $1\ \mu\text{m}$ であった。

[0067] (実施例 3)

有機保護層の形成において、「1 回の塗布、1 回の乾燥および 1 回の焼成

」を1セットとして、同条件で合計30セット繰り返したことを以外は、実施例1と同様にして、圧電素子を作製した。実施例3の圧電素子における有機保護層の厚さは、30 μ mであった。

[0068] (比較例1)

有機保護層の形成を実施せず、無機圧電体層の表面に導電体層を形成したこと以外は、実施例1と同様にして、圧電素子を作製した。

[0069] (評価)

実施例1～3および比較例1で作製した圧電素子を下記のようにして評価した。

[0070] 評価用の圧電素子(長さ:80mm)のうち、露出させた芯線1の上記一方の端部付近の領域と、導電体層7の他方の端部付近の領域とにそれぞれリード線を接続して、芯線1(内側電極)および導電体層7(外側電極)を引き出し、アナログ増幅回路(2000倍増幅)を介してオシロスコープ(ハギワラソリューションズ株式会社製、UDS-1G02S-10K)に接続して、これら電極間にて発生する電圧信号を経時的に出力可能なように構成した。

[0071] 上記のようにリード線を接続した状態の評価用の圧電素子を電磁力式微小試験機(株式会社島津製作所製、マイクロサーボMMT-101NV-10)にセットし、評価用の圧電素子の線方向に対して加振(周波数1Hz、応力1N～3N)して、応力を繰り返し負荷した。かかる試験を実施している間に、芯線1(内側電極)および導電体層7(外側電極)の間で発生する電圧信号を圧電出力として経時的に測定した。代表的に、実施例1および比較例1の圧電素子の測定結果をそれぞれ図2および図3に示す。

[0072] 実施例1の圧電素子では、図2に示すように、圧電出力のピークピーク値(最大値と最小値との差)は95.00mVp-pであった。更に、図2から理解されるように、圧電出力に周期的な波形が観測され、1周期が概ね1秒間、即ち、1Hzの周波数であった。この圧電出力の周波数は、加振の周波数に一致していたことから、周波数の追従が確認された。従って、実施例

1の圧電素子は、優れた圧電応答を示した。

[0073] 実施例2の圧電素子では、圧電出力のピークピーク値は65.80 mV p-pであり、周波数の追従が確認された。実施例3の圧電素子では、圧電出力のピークピーク値は65.83 mV p-pであり、周波数の追従が確認された。従って、実施例2および3の圧電素子は、優れた圧電応答を示した。

[0074] これに対して、比較例1の圧電素子では、図3に示すように、圧電出力のピークピーク値は44.15 mV p-pであった。しかしながら、図3から理解されるように、圧電出力に周期的な波形は観測されず、周波数の追従がないことが確認された。従って、比較例1の圧電素子は、圧電応答を示さなかった。

産業上の利用可能性

[0075] 本発明の圧電素子は、各種のセンサおよび／またはアクチュエータとして利用可能である。本発明を限定するものではないが、本発明の圧電素子は、柔軟性に優れ、小さい外形断面寸法（代表的には線径）で実現でき、例えば、圧電素子に外力が加えられたときにこれを検知することが可能な感圧センサ等として利用され得る。

[0076] 本願は、2019年11月27日付けで日本国にて出願された特願2019-214368に基づく優先権を主張し、その記載内容の全てが、参照することにより本明細書に援用される。

符号の説明

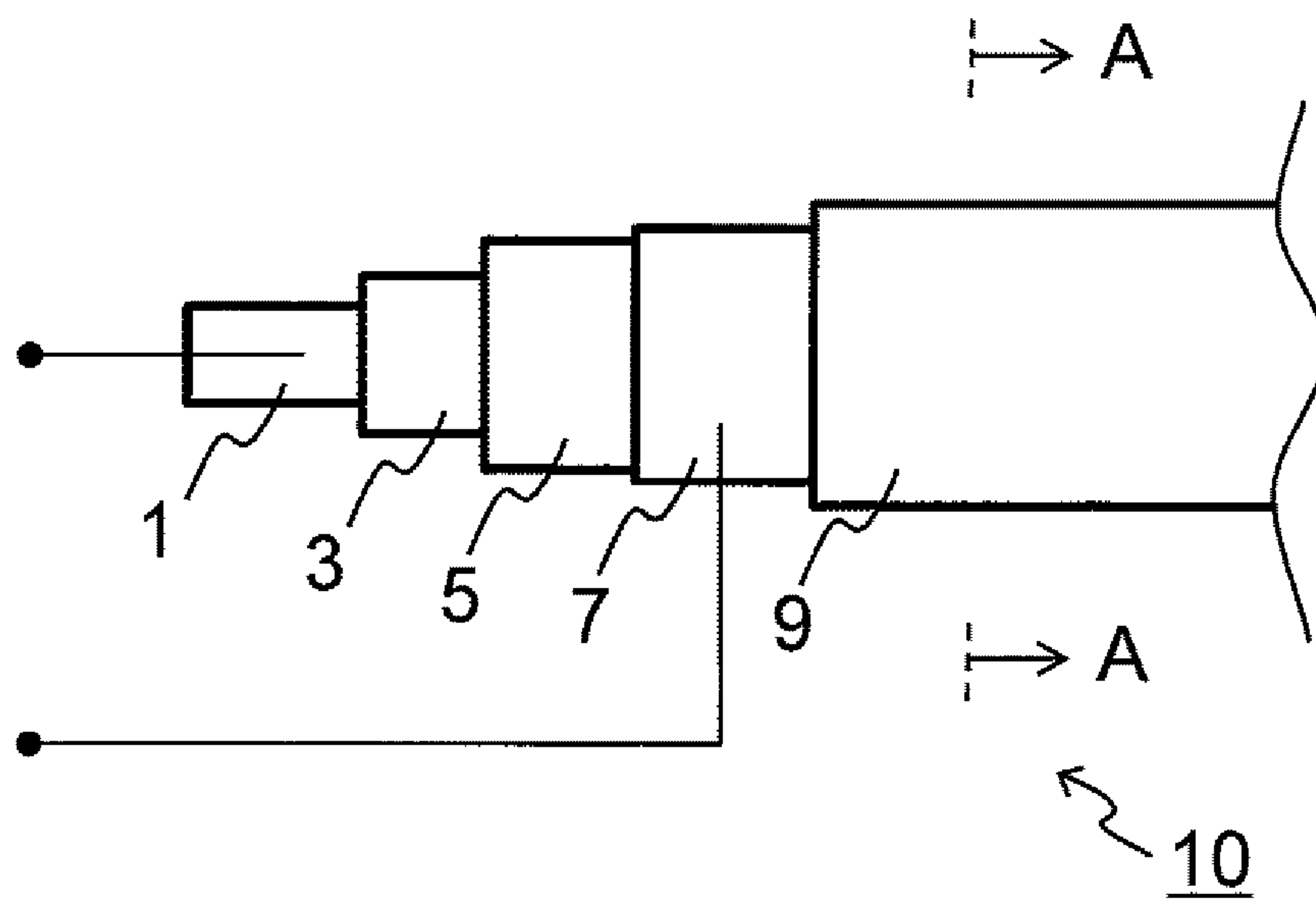
- [0077]
- 1 芯線（内側電極）
 - 3 無機圧電体層
 - 5 有機保護層
 - 7 導電体層（外側電極）
 - 9 絶縁体層（シース）
 - 10 圧電素子

請求の範囲

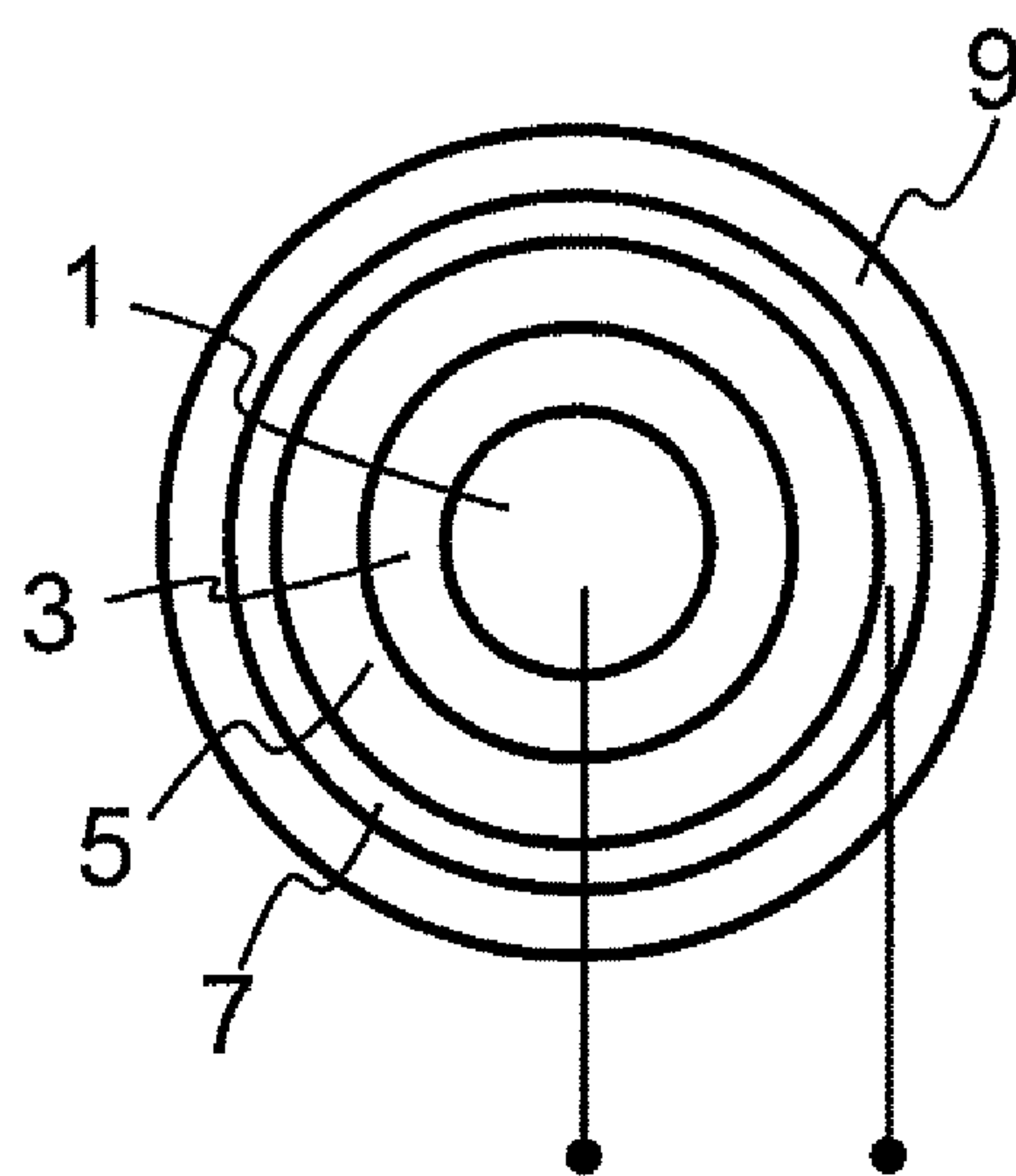
- [請求項1] 導電性の表面を有する芯線と、
前記芯線を被覆する無機圧電体層と、
前記無機圧電体層を被覆する有機保護層と、
前記有機保護層を被覆する導電体層と
を含み、前記有機保護層が、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の厚さを有し、前記
芯線および前記導電体層が、それらの間に前記無機圧電体層および前
記有機保護層が介挿された電極としてそれぞれ機能する、圧電素子。
- [請求項2] 前記有機保護層が、 200°C 以上の耐熱温度を有する材料から成る
、請求項1に記載の圧電素子。
- [請求項3] 前記有機保護層が、フッ素樹脂、イミド系樹脂、芳香族系ポリマー
、液晶ポリマー、ポリカーボネート、シリコン樹脂およびエポキシ
樹脂からなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項1 また
は2に記載の圧電素子。
- [請求項4] 前記無機圧電体層が、ウルツ鉱型結晶構造を有する圧電セラミック
スから成る、請求項1～3のいずれか1項に記載の圧電素子。
- [請求項5] 前記ウルツ鉱型結晶構造を有する圧電セラミックスが、酸化亜鉛お
よび窒化アルミニウムの少なくとも一方を含む、請求項4に記載の圧
電素子。
- [請求項6] 前記無機圧電体層が、 $0.01 \sim 3.00 \mu\text{m}$ の厚さを有する、請
求項1～5のいずれか1項に記載の圧電素子。
- [請求項7] 前記導電体層を被覆する絶縁体層を更に含む、請求項1～6のい
ずれか1項に記載の圧電素子。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の圧電素子を含む圧電装置。

[図1]

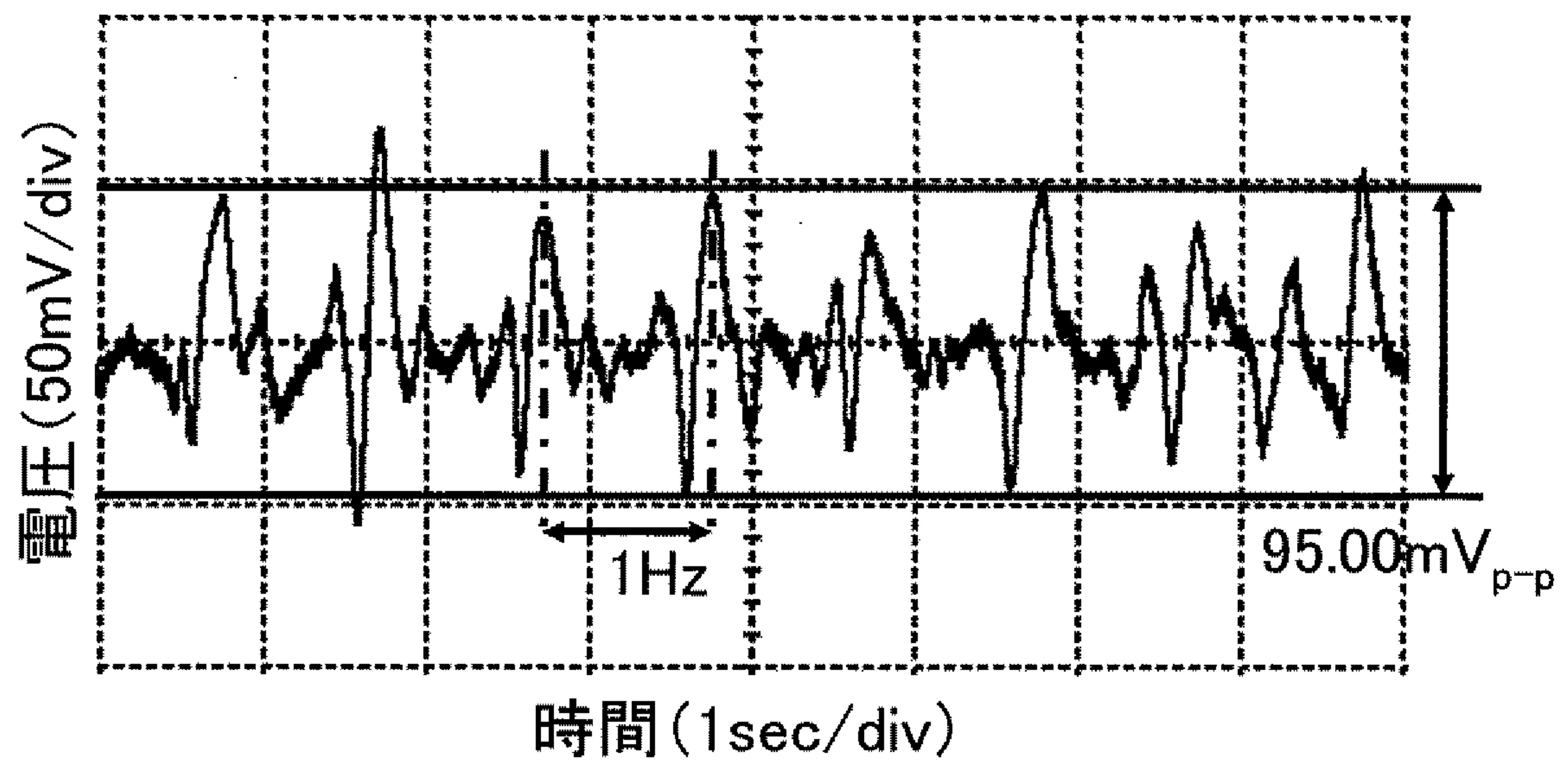
(a)



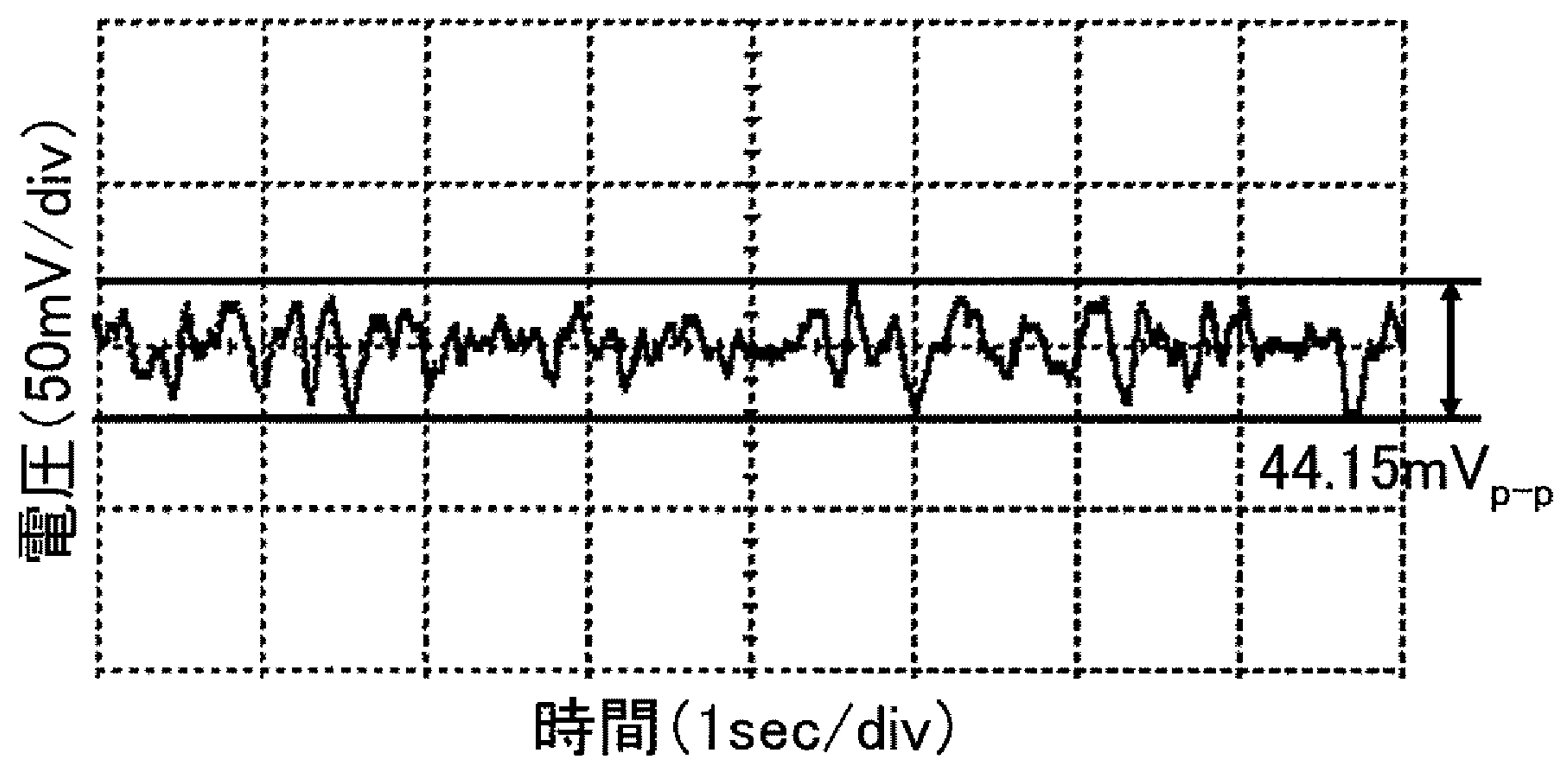
(b)



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/043815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G01L1/16(2006.01)i, H01L41/053(2006.01)i, H01L41/087(2006.01)i, H01L41/09(2006.01)i, H01L41/113(2006.01)i, H01L41/187(2006.01)i
FI: H01L41/087, H01L41/053, H01L41/187, H01L41/09, H01L41/113, G01L1/16C, G01L1/16A

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)

Int.Cl. G01L1/16, H01L41/053, H01L41/087, H01L41/09, H01L41/113, H01L41/187

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
Y A	JP 2008-209183 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 11 September 2008 (2008-09-11), paragraphs [0010], [0022], [0025], [0026], [0030], fig. 1	1, 3-8 2
Y	JP 2005-351664 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 22 December 2005 (2005-12-22), paragraphs [0019], [0045], [0052]-[0054], fig. 1	1, 3-8
A	JP 2017-183570 A (TOHO KASEI KK; DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 05 October 2017 (2017-10-05), entire text, all drawings	1-8
A	JP 2017-528909 A (CERAMTEC GMBH) 28 September 2017 (2017-09-28), entire text, all drawings	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
26 January 2021

Date of mailing of the international search report
02 February 2021

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
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/JP2020/043815

JP 2008-209183 A	11 September 2008	(Family: none)
JP 2005-351664 A	22 December 2005	(Family: none)
JP 2017-183570 A	05 October 2017	US 2019/0109274 A1 entire text, all drawings WO 2017/170323 A1 EP 3442040 A1 CN 108886088 A KR 10-2018-0127394 A
JP 2017-528909 A	28 September 2017	US 2017/0363488 A1 entire text, all drawings WO 2016/020364 A1 DE 102015214823 A1 KR 10-2017-0039266 A CN 107078205 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

G01L 1/16(2006.01)i; H01L 41/053(2006.01)i; H01L 41/087(2006.01)i; H01L 41/09(2006.01)i;
H01L 41/113(2006.01)i; H01L 41/187(2006.01)i
FI: H01L41/087; H01L41/053; H01L41/187; H01L41/09; H01L41/113; G01L1/16 C; G01L1/16 A

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

G01L1/16; H01L41/053; H01L41/087; H01L41/09; H01L41/113; H01L41/187

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

日本国実用新案公報

1922 - 1996年

日本国公開実用新案公報

1971 - 2021年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2021年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2021年

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）

C. 関連すると認められる文献

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
Y	JP 2008-209183 A（松下電器産業株式会社）11.09.2008（2008 - 09 - 11） [0010], [0022], [0025], [0026], [0030], 図1	1, 3-8
A		2
Y	JP 2005-351664 A（独立行政法人産業技術総合研究所）22.12.2005（2005 - 12 - 22） [0019], [0045], [0052] - [0054], 図1	1, 3-8
A	JP 2017-183570 A（東邦化成株式会社、ダイキン工業株式会社）05.10.2017（2017 - 10 - 05） 全文, 全図	1-8
A	JP 2017-528909 A（セラムテック ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツ ング）28.09.2017（2017 - 09 - 28） 全文, 全図	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“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）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“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

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.01.2021

国際調査報告の発送日

02.02.2021

名称及びあて先

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

権限のある職員（特許庁審査官）

宮本 博司 5F 6313

電話番号 03-3581-1101 内線 3516

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2015年1月）

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2008-209183	A	11.09.2008	(ファミリーなし)	
JP	2005-351664	A	22.12.2005	(ファミリーなし)	
JP	2017-183570	A	05.10.2017	US 2019/0109274 A1 全文, 全図	
				WO 2017/170323 A1	
				EP 3442040 A1	
				CN 108886088 A	
				KR 10-2018-0127394 A	
JP	2017-528909	A	28.09.2017	US 2017/0363488 A1 全文, 全図	
				WO 2016/020364 A1	
				DE 102015214823 A1	
				KR 10-2017-0039266 A	
				CN 107078205 A	