(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
2019年4月4日(04.04.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/064739 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 41/193 (2006.01) *H01L 41/257* (2013.01)
G06F 3/041 (2006.01) *H01L 41/45* (2013.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/023492

(22) 国際出願日： 2018年6月20日(20.06.2018)

(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 2017-191611 2017年9月29日(29.09.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社クレハ (**KUREHA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 寺島 久明 (**TERASHIMA, Hisaaki**); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 佐藤 祐輔 (**SATO, Yusuke**); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 菅野 和幸(**KANNO, Kazuyuki**); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 會田 恵子(**AITA, Keiko**); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人ＨＡＲＡＫＥＮＺＯ ＷＯＲＬＤ ＰＡＴＥＮＴ ＆ ＴＲＡＤＥＭＡＲＫ (**HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK**); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋２丁目北２番６号 大和南森町ビル Osaka (JP).

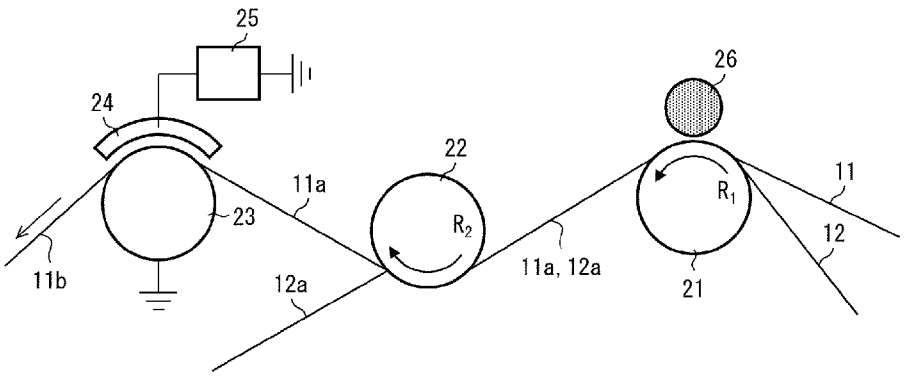
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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,

(54) **Title:** PIEZOELECTRIC FILM AND METHOD OF MANUFACTURING FILM

(54) 発明の名称： 圧電フィルムおよびフィルムの製造方法

[図1]



(57) **Abstract:** Provided is a thin and very smooth piezoelectric film. The piezoelectric film comprises vinylidene fluoride resin as a principal component, wherein the piezoelectric film has a thickness of not more than 300 μm, and an arithmetic mean roughness Ra of not more than 0.050 μm on both sides thereof.

(57) 要約：薄さと高い平滑性とを備えた圧電フィルムを提供する。フッ化ビニリデン樹脂を主成分とする圧電フィルムであって、圧電フィルムの厚さが３００μｍ以下であり、両面のそれぞれにおける算術平均粗さＲａが０．０５０μｍ以下である。

[続葉有]

WO 2019/064739 A1

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 ： 圧電フィルムおよびフィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、圧電フィルムおよびフィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 圧電性を有するフィルム（圧電フィルム）として、種々の有機誘電体フィルムが知られている。

[0003] 圧電フィルムはセンサー類またはアクチュエータとして多く用いられており、例えば、モバイル機器のキーボードおよびディスプレイパネルの表面等、様々な用途展開が可能である。

[0004] これらの圧電フィルムは、有機誘電性樹脂から形成されるフィルムを分極処理することにより得ることができる。このような圧電フィルムの製造方法として、例えば、特許文献１では、分極処理を行なった分極化フィルムを加熱処理する際に、該分極化フィルムの一方の面に保護フィルムを取り付け、該分極化フィルムを加熱ローラーによって保護フィルムを介して加熱処理する圧電フィルムの製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開２０１５－１１１６４０号公報」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１に記載の圧電フィルム製造方法は、圧電フィルムを加熱処理するときにおいて、保護フィルムが使用されているにすぎず、圧電フィルムの延伸時に保護フィルムを使用することについては何ら開示していない。また、圧電フィルムを製造するためには、該フィルムの厚さによらず、分極処理前の延伸工程で使用される延伸ロールの表面を粗面化する必要がある。ここで、圧電フィルムの表面には延伸ロールの表面によって微細

な傷がつくという問題がある。一方で圧電フィルムは、薄さを有しつつ、高い表面平滑性を有していることが求められるため、このような傷が生じないことが求められる場合も多く存在する。例えば、圧電フィルムの用途拡大に伴い、外観が重要視されることがあり、このような場合において、傷がない圧電フィルムが求められ得る。

[0007] 本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、薄さと高い平滑性とを有する圧電フィルムおよびその関連技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明に係る圧電フィルムは、フッ化ビニリデン樹脂を主成分とする圧電フィルムであって、上記圧電フィルムは、厚さが３００μｍ以下であり、上記圧電フィルムの両面のそれぞれは、算術平均粗さが０．０５０μｍ以下であることを特徴としている。

[0009] また、本発明によれば、樹脂シートの一方の面に、該面を保護する保護フィルムを重ねる保護工程と、延伸ロールによって、保護フィルム側から保護フィルムとともに樹脂フィルムを延伸して延伸フィルムを得る延伸工程と、延伸工程後、延伸フィルムから保護フィルムを取り外す取り外し工程と、を含むフィルムの製造方法が提供される。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、薄さと高い平滑性とを有する圧電フィルムおよびその関連技術を提供することにある。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、一態様に係る圧電フィルムの製造方法の一例を示す模式図である。

[図2]図２は、実施例１の圧電フィルムおよび比較例１の圧電フィルムの３次元表面粗さの測定データを示す。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明の一態様に係る圧電フィルムについて詳細に説明する。

[0013] ［圧電フィルム］

一態様に係る圧電フィルムは、圧電性を有している樹脂を含んでいる材料から成形されるフィルムである。ここで、圧電性を有している樹脂には、例えば、ポリフッ化ビニリデン樹脂およびナイロン１１等の奇数鎖ナイロン等が挙げられ、圧電性、耐候性、および耐熱性等が高いという観点から、これらのなかでも、フッ化ビニリデン樹脂を用いることが最も好ましい。

[0014] また、一態様に係る圧電フィルムは、圧電性を有している樹脂以外の材料として、その他の成分を含み得る。

[0015] （フッ化ビニリデン樹脂）

フッ化ビニリデン樹脂は、フッ化ビニリデンの単独重合体、および共重合体、並びにこれらの混合樹脂の何れでもよい。フッ化ビニリデン樹脂がフッ化ビニリデン共重合体である場合は、フッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンと共重合可能な単量体からなることが好ましい。フッ化ビニリデンと共重合可能な単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン等の炭化水素系単量体、またはフッ化ビニル、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フルオロアルキルビニルエーテル等のフッ化ビニリデン以外の含フッ素単量体との共重合体が含まれる。フッ化ビニリデン樹脂が共重合体である場合、フッ化ビニリデン樹脂中において、フッ化ビニリデン単量体の含有量は９０モル％以上であることが好ましく、９５モル％以上であることがさらに好ましい。

[0016] また、フッ化ビニリデン樹脂には、上述したフッ化ビニリデンの単独または共重合体を構成するモノマーの１００質量部に対して、０．１～３質量部のカルボキシル基、エポキシ基、ヒドロキシル基およびカルボニル基から選択された少なくとも一つの接着性官能基を有し且つフッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーを共重合させて、これら接着性官能基の導入により改質したフッ化ビニリデン重合体を用いることも好ましい。カルボキシル基を有するモノマーとしては、アクリル酸、クロトン酸等の不飽和一塩基酸、または

マレイン酸、シトラコン酸等の不飽和二塩基酸もしくはそのモノアルキルエステルが挙げられる。またエポキシ基を有するモノマーとしては、アリルグリシジルエーテル、メタアリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエステル、アリル酢酸グリシジルエステル等が挙げられる。また、ヒドロキシル基を有するモノマーとしては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート等が；またカルボニル基を有するモノマーとしては、エチレンカーボネート等が挙げられる。これら接着性官能基を有するモノマーは、接着性官能基を有さないフッ化ビニリデン重合体形成モノマー１００質量部に対し、０．１～３質量部と少量であるので、フッ化ビニリデン重合体形成モノマーとともに水性媒体中での懸濁重合により形成可能である。

[0017] 一態様に係る圧電フィルムに使用される、フッ化ビニリデン樹脂のインヘレント粘度は、１．１～２．０ｄｌ／ｇであることが好ましい。インヘレント粘度が、１．１～２．０ｄｌ／ｇであれば、圧電フィルムに高い強度をもたらすことができる。なお、本願におけるインヘレント粘度とは、４ｇの樹脂を１リットルのＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）に溶解した溶液の３０℃における対数粘度である。

[0018] （その他の成分）

一態様に係る圧電フィルムは、電気物性、機械物性等を調製するために必要に応じて樹脂以外の成分を含有してもよい。このような成分には、例えば、無機物を挙げることができ、無機物には無機酸化物粒子が挙げられる。

[0019] また、圧電フィルムが無機物を含んでいる場合、その他の成分として親和性向上剤等を含有してもよい。親和性向上剤は無機酸化物粒子とフッ化ビニリデン樹脂との間の親和性を高め、無機酸化物粒子をフッ化ビニリデン樹脂に均一に分散させ、無機酸化物粒子とフッ化ビニリデン樹脂をフィルム中でしっかり結合させ、ボイドの発生を抑制し、比誘電率を高めることができる。

[0020] 親和性向上剤として、具体的には、界面活性剤、およびカップリング剤等

が挙げられ、界面活性剤には、例えば、湿潤剤、分散剤、消泡剤等が挙げられる。

[0021] その他、圧電フィルムは、例えば、必要に応じ、酸化防止剤、滑剤、可塑剤、着色剤、紫外線吸収剤、無機酸、有機酸、ｐＨ調整剤、架橋剤等を含んでいてもよい。

[0022] なお、圧電フィルムにおいて、その他の成分は、本発明の効果が失われない範囲内において配合量を適宜調整すればよい。

[0023] （圧電フィルムの物性）

一態様において、圧電フィルムの厚さは、３００μｍ以下であり、８０μｍ以下であることが好ましく、３０μｍ以下であることがより好ましい。圧電フィルムの厚さを３００μｍ以下、好ましくは８０μｍ以下、より好ましくは、３０μｍ以下とすることで、ディスプレイパネルおよびモバイル機器等のキーボード等に用いられる圧電センサーとして好適に使用することができる。なお、限定されるものではないが、圧電フィルムの厚さは、１０μｍ以上であれば、使用時の強度を維持することができる。

[0024] 一態様に係る圧電フィルムの表面および裏面のそれぞれにおける算術平均粗さＲａは、０．０５０μｍ以下であることが好ましい。圧電フィルムの両面のそれぞれにおける算術平均粗さＲａを小さくすることで、高い平滑性を有する表面を得ることができ、これにより高い透明性を有する圧電フィルムを得ることができる。なお、限定されるものではないが、圧電フィルムの表面および裏面のそれぞれにおける算術平均粗さＲａは、０．００１μｍ以上であり得る。

[0025] 圧電フィルムの算術平均粗さＲａは、ＪＩＳ Ｂ０６０１－１９９４に準拠した方法によって測定することができ、圧電フィルム表面を粗さ計で測定し、ある区間の凹凸状態を平均値で表したものである。

[0026] また、圧電フィルムの表面粗さは、最大高さＲｚ（粗さの分布における最大値と最小値との差）として特定することもでき、最大高さＲｚは、０．２０μｍ以下であり、０．１８μｍ以下であることが好ましい。また、圧電フ

ィルムの表面および裏面のそれぞれにおける算術平均粗さＲａは、０．０１０μｍ以上であり得る。

[0027] なお、本明細書において、圧電フィルムの表面とは、該圧電フィルムの製造時において保護フィルムが重ねられていた面であり、第１面と称することもある。また、圧電フィルムの裏面とは、保護フィルムが重ねられていなかった面であり、第２面と称することもある。一態様に係る圧電フィルムは、表面よりも裏面の方が、算術平均粗さＲａが小さい値を示し、かつ、いずれの面においても算術平均粗さＲａは、０．０５μｍ以下である。

[0028] 圧電フィルムの圧電定数d_{31}は、印加電圧に対する変位量を示し、言い換えれば、与えられた応力に対して生じた電荷密度を示す。圧電定数d_{31}が大きい程、応力に対して生じる電荷密度が大きくなる。

[0029] 圧電フィルムの圧電定数d_{31}は、１０ｐＣ／Ｎ以上、４０ｐＣ／Ｎ以下の範囲であることが好ましい。上記範囲とすることで様々な機器に好適に用いることができる。また、圧電フィルムは、ほぼ全領域にわたって、d_{31}圧電定数の局所的な平均値からのずれが±２０％以下である。なお、後述するように分極処理を行なうことによって、１０ｐＣ／Ｎ以上、４０ｐＣ／Ｎ以下の範囲内の圧電定数d_{31}を有する「圧電フィルム」のことを「分極フィルム」または「分極処理圧電フィルム」と称することもある。

[0030] （圧電フィルムの用途）

本発明の圧電フィルムは、タッチパネル等の圧電パネルに使用することができる。更に、本発明の圧電フィルムを有する圧電パネルは、入力装置、およびタッチセンサー装置に用いることができる。当該入力装置としては、具体的には、スマートフォン、タブレットＰＣ、ＡＴＭ、自動券売機、テレビ等のディスプレイ装置等が挙げられる。当該タッチセンサー装置としては、具体的には、衝撃センサー、ロボット掃除機、ＰＣのキーボード等が挙げられる。

[0031] ［フィルムの製造方法］

一態様に係るフィルムの製造方法は、樹脂フィルムの一方の面（表面、第

１面とも称する）に、該面を保護する保護フィルムを重ねる保護工程と、延伸ロールによって、保護フィルム側から保護フィルムとともに樹脂フィルムを延伸して圧電フィルムを得る延伸工程と、延伸工程後、圧電フィルムから保護フィルムを取り外す取り外し工程を含んでいる。

[0032] なお、フィルムの製造方法において、典型的には、樹脂フィルムはフッ化ビニリデン樹脂を主成分として含んでおり、製造される延伸フィルムは、圧電フィルムである。

[0033] 以下、図１を用いて、一態様に係るフィルムの製造方法として圧電フィルムの製造方法を詳細に説明する。

[0034] （保護工程）

図１は、一態様に係る圧電フィルムの製造方法の一例を示す模式図である。一態様に係る圧電フィルムの製造方法は、保護工程において、フッ化ビニリデン樹脂を主成分とする樹脂フィルムを延伸する前に、樹脂フィルム１１と延伸ロールの接する面に保護フィルム１２を重ねる。ここで、一態様に係る圧電フィルムの製造方法では、樹脂フィルム１１は予熱ロール（不図示）によって予め加熱し、保護フィルム１２は予熱ロールによって予め加熱していない状態にて、該樹脂フィルム１１と保護フィルム１２とを重ねあわせる。

[0035] これにより、後述する延伸工程において、延伸ロール２１の表面が粗いことに起因して発生する樹脂フィルム１１表面の傷を大きく減少することができる。また、保護フィルムによって、樹脂フィルム１１を保護フィルム１２によって支持した状態にて共に延伸することができるため、樹脂フィルム１１の厚さがより薄くなるようにしつつ、樹脂フィルム１１を破損しないようにして延伸することができる。

[0036] 本明細書中において、樹脂フィルム１１とは、延伸工程を行なっていないフィルムのことであり、「未延伸フィルム」と称することもある。また、延伸工程後において、延伸した樹脂フィルムを「圧電フィルム」、または「延伸フィルム」と称することもある。延伸工程における加工容易性および、保

護フィルム１２との重ねやすさの観点から、未延伸フィルムの厚さは５０μｍ以上、５００μｍ以下であることが好ましい。

[0037] 保護フィルム１２は、樹脂フィルム１１を延伸工程にて延伸する際、延伸ロール２１の粗面と樹脂フィルム１１が接することにより生じる傷から樹脂フィルム１１を保護するために使用される。また、保護フィルム１２は、樹脂フィルム１１を延伸するときにおいて、該樹脂フィルム１１と共に延伸される。

[0038] 保護フィルム１２としては、樹脂フィルム１１と融着しなければ特に限定されるものではないが、ポリオレフィン樹脂フィルム、またはポリエステル樹脂フィルムであることが好ましい。より具体的には、ポリプロピレンフィルム（ＰＰ）、ポリエチレンテレフタレートフィルム（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレートフィルム（ＰＥＮ）、ポリエチレンフィルム（ＰＥ）等が挙げられる。後述する延伸工程において、延伸性が優れるという点からポリプロピレンフィルム（ＰＰ）であることが最も好ましい。また、保護フィルム１２は上述したフィルムを複数組み合わせてもよい。

[0039] 樹脂フィルム１１と共に延伸する前における保護フィルム１２の厚さは、特に制限されるものではないが、１０μｍ以上、２００μｍ以下の範囲内であることが好ましく、２０μｍ以上、１００μｍ以下の範囲内であることがより好ましい。また、保護フィルム１２の厚さは、樹脂フィルム１１と共に延伸しつつ、該樹脂フィルム１１を支持するという観点から、共に延伸する樹脂フィルム１１の厚さよりも厚いことがより好ましい。

[0040] 保護フィルム１２の樹脂フィルムに対向する側の面における表面粗さＲａは、特に制限されるものではないが、３０μｍ以下であればよく、０．１μｍ以下であることがより好ましく、０．０５μｍ以下であることが最も好ましい。これによって、圧電フィルムの表面における算術平均粗さＲａが大きくなることを防止することができる。なお、保護フィルム表面粗さＲａの下限値は、限定されるものではないが、０．０１μｍ以上であり得る。

[0041] 保護フィルム１２を重ねる手法は、保護フィルム１２と樹脂フィルム１１

が互いに融着し、剥離することができなくならなければ特に制限されるものではないが、例えば、樹脂フィルム１１を供給する装置とは異なる装置から保護フィルム１２を供給し、延伸ロール２１に導入する直前に、樹脂フィルム１１と保護フィルム１２とを重ねる方法が挙げられる。また、延伸ロール２１は、それぞれ加熱されており、導入された樹脂フィルム１１および保護フィルム１２を加熱する。なお、樹脂フィルム１１を予め加熱する予熱ロール（不図示）の温度、並びに、樹脂フィルム１１および保護フィルム１２を加熱する延伸ロール２１の温度は、樹脂フィルム１１および保護フィルム１２を成形するための樹脂材料の溶融温度等に応じて適宜調整すればよい。

[0042] （延伸工程）

一態様の延伸工程においては、保護工程で重ねた保護フィルム１２と共に、樹脂フィルム１１を表面の粗い延伸ロール２１を用いて延伸することで圧電フィルム１１ａおよび延伸された保護フィルムである延伸保護フィルム１２ａの積層体を得ることができる。

[0043] また、延伸ロール２１には、圧電フィルム１１ａおよび延伸保護フィルム１２ａの積層体を挟み込むピンチロール２６が設けられていてもよい。ピンチロール２６を設けることで、延伸ロール２１に導入される樹脂フィルム１１および保護フィルム１２の積層体を挟みこみ固定することができるので、一定の条件で延伸工程を行なうことができる。一態様に係る製造方法において、延伸工程はネッキング延伸にて行なわれ得る。これによって、フッ化ビニリデン樹脂のα晶を極性のあるβ晶に遷移させることができる。よって、延伸フィルムに圧電性を付与することができる。また、延伸工程において、保護フィルム１２と樹脂フィルム１１とを積層し、ロール面が粗面化された延伸ロール２１に接触するようにして該保護フィルム１２を延伸することで、保護フィルム１２と樹脂フィルム１１とに対して安定にネッキング延伸を行ないつつ、樹脂フィルム１１が粗面化されたロール面によって傷つくことを抑制することができる。

[0044] 延伸ロール２１および延伸ロール２２の直径は、特に限定されるものでは

なく、樹脂フィルム１１および保護フィルム１２の大きさに応じて適宜設計すればよい。

[0045] 延伸ロール２１としては、例えば鏡面仕上げ金属ロール表面をサンドペーパー処理、ブラスト処理されたロールを使用したり、あるいは、予め粗面に仕上げられた非金属導電性材料からなるロールを使用したりすることができる。一態様に係る延伸ロール２１の算術平均粗さＲａ（ＪＩＳ Ｂ０６０１－１９９４）は、延伸ロールの幅方向（ＴＤ方向）において、０．１μｍ以上３０μｍ以下、好ましくは０．２μｍ以上２μｍ以下である。延伸ロール２１表面のＲａを上記範囲とすることで、延伸ロール２１表面の摩擦係数を好適に調整することができ、圧電フィルム１１ａ、および延伸保護フィルム１２ａが切断することを防止することができる。また、延伸ロールは、耐摩耗性が高いという観点から、タングステンカーバイト製の溶射ロールやセラミック製ロール等であることが好ましい。また、延伸ロール２１および２２の表面には、必要に応じてエマルジョン化したテフロン（登録商標）などのパーフルオロポリエチレン微粒子、高級脂肪酸塩あるいはエステル、フッ素系潤滑液等の滑剤を塗布しておいてもよい。

[0046] 圧電フィルム１１ａ、および延伸した保護フィルム（以下、延伸保護フィルムとも称する）１２ａの積層体は、樹脂フィルム１１および保護フィルム１２の積層体の表面を粗くした延伸ロール２１と延伸ロール２２との回転速度の差によって延伸倍率を調整することができる。ここで、延伸ロール２１の回転速度$Ｒ_1$は、延伸ロール２２の回転速度$Ｒ_2$よりも遅ければ特に限定されるものではないが、回転速度比は$Ｒ_2／Ｒ_1$は２．５以上であることが好ましく、６以下であることがさらに好ましい。

[0047] 延伸工程における延伸倍率は、２．５倍以上６倍以下であることが好ましい。上記延伸倍率とすることで、フィルムの破断を防ぐことができる。なお、本発明の延伸工程は、上述のように２つの延伸ロール２１、２２を用いた方法に限定されるものではなく、複数の延伸ロールを用いて延伸してもよい。また、延伸ロール２２においても、延伸ロール２１と同様にピンチロール

（不図示）が設けられていてもよい。

[0048] （取り外し工程）

上記延伸工程で得られた圧電フィルム１１ａおよび延伸保護フィルム１２ａの積層体は、延伸ロール２１を通過した後、延伸保護フィルム１２ａが取り外される（取り外し工程）。保護フィルムの取り外し方法としては、圧電フィルムに保護フィルムが残らない方法であれば特に限定されるものではないが、例えば、圧電フィルム１１ａおよび延伸保護フィルム１２ａの積層体をスライドさせて取り外す方法が挙げられる。なお、延伸ロール２２にピンチロールが設けられている場合、当該ピンチロールを通過した後に、積層体から延伸保護フィルム１２ａを取り外す。

[0049] 一態様に係る製造方法において、延伸工程後に更に後述する分極工程を設ける場合、取り外し工程は、分極工程よりも前に行なうことが好ましい。取り外し工程を行なった後に分極工程を行なうことで、分極処理後に得られる圧電フィルム（以下、分極処理圧電フィルムとする）１１ｂの絶縁破壊を防止することができる。

[0050] （分極工程）

一態様に係る製造方法では、延伸工程にて得られた圧電フィルム１１ａをさらに直流高圧電源２５に接続された非接触の尖端電極２４と接地された分極ロール２３（対向電極）との間の直流高電界の作用により分極処理を行なう。

[0051] 尖端電極２４は、その尖端に発生するコロナ放電によって生じた電荷を圧電フィルム１１ａの表面に保持させて分極ロール２３との間にて直流電解させることにより、圧電フィルム１１ａを分極処理するためのものである。尖端電極２４としては、非接触型電極および接触型電極が挙げられる。非接触型電極としては、針状の先端を有する電極（針状電極）等があげられる。接触型電極は、圧電フィルム１１ａに直接接触する電極を用いて分極処理を行なうものであるが、圧電フィルム１１ａの絶縁破壊とそれに伴う電源のシャットダウンを防止するため、非接触型電極を用いることが好ましい。

[0052] 分極工程において圧電フィルムに印加される直流電圧は、０ｋＶよりも大きければよく、５ｋＶ以上であることがより好ましく、７～５０ｋＶの直流電圧であることが最も好ましい。ただし、要求される導電性が必ずしも大である必要はなく、固有電気抵抗として酸化チタン／アルミナ系セラミックスで実現される10^4～10^5Ω・ｃｍ以下程度でもよい。

[0053] 分極ロール２３の直径は、特に限定されるものではなく、圧電フィルム１１ａの大きさに応じて適宜設計すればよい。

[0054] なお、本態様に係る製造方法では、延伸工程後、分極工程を行なっているが、一態様に係る製造方法では、樹脂フィルムを延伸しながら、該フィルムに分極処理を行なってもよい。すなわち、一態様に係る製造方法では、延伸工程と分極工程は同時に行なってもよくこの態様の場合、ネッキング延伸を行ないながら、分極処理を行なうとよい。

[0055] （その他の工程）

上記のようにして得られた分極処理圧電フィルム１１ｂは、寸法安定化のための熱処理工程等の後処理を行なってもよい。熱処理方法は、特に限定されるものではない。

[0056] 加熱工程における温度は、熱処理される圧電フィルムの組成によって異なるが、好ましくは６０℃以上１５０℃以下の範囲内であることが好ましい。また、加熱時間は、限定されるものではないが、１０秒以上６０秒以下の範囲内であることが好ましい。

[0057] 上記後処理を行なった圧電フィルムは、巻き取りロールに巻き取られ、製品圧電フィルムとして保管あるいは市場に供給されるか、更に蒸着によりあるいは接着剤を介して両面ないし片面電極を設けたフィルム状圧電素子製品として使用される。

[0058] ［別の実施形態に係る圧電フィルムの製造方法］

一態様に係る圧電フィルムの製造方法は上記態様に限定されない。例えば、一態様に係る圧電フィルムの製造方法は、保護工程前、フッ化ビニリデン樹脂を含んでいる樹脂材料を押出成形することによって、樹脂フィルムを得

る樹脂フィルム成形工程をさらに含んでいる態様である。

[0059] 本態様において、樹脂フィルム１１を得る手法は特に限定されるものではないが、例えばフッ化ビニリデン樹脂を含む樹脂材料を溶融し、押出成形することによって得ることができる。なお、押出成形によって成形される樹脂フィルムの厚さは、上述の未延伸フィルムの厚さに準じるため、説明を省略する。また、本態様に係る製造方法では、押出成形された樹脂フィルム１１と保護フィルム１２とを重ね、延伸工程を行なってもよい。すなわち、押出工程後、保護工程、および延伸工程を連続的に行なってもよい。

[0060] また、さらに別の態様に係る製造方法では、フッ化ビニリデン樹脂を含む樹脂材料と、保護フィルムを成形するための樹脂材料とを個別に溶融し、例えば、Ｔダイ等によって共押出することにより、互いに重ねられた樹脂フィルム１１と保護フィルム１２とを同時に形成する共押出工程を包含している。すなわち、本態様に係る製造方法では、樹脂フィルム成形工程と保護工程とが同時に行なわれる。

[0061] 〔まとめ〕

本発明の一実施形態に係る圧電フィルムは、フッ化ビニリデン樹脂を主成分とする圧電フィルムであって、上記圧電フィルムは、厚さが３００μｍ以下であり、上記圧電フィルムの両面のそれぞれは、算術平均粗さが０．０５０μｍ以下であることを特徴としている。

[0062] また、本発明の一実施形態に係る圧電フィルムは、上記圧電フィルムの厚さが８０μｍ以下であることがより好ましい。

[0063] また、本発明の一実施形態に係る圧電フィルムは、上記フッ化ビニリデン樹脂は、フッ化ビニリデンの単独重合体であることがより好ましい。

[0064] また、本発明の一実施形態に係る圧電フィルムは、圧電定数d_{31}が、１０ｐＣ／Ｎ以上、４０ｐＣ／Ｎ以下の範囲内であることが好ましい。

[0065] また、本発明の一実施形態によれば、樹脂シートの一方の面に、該面を保護する保護フィルムを重ねる保護工程と、延伸ロールによって、保護フィルム側から保護フィルムとともに樹脂フィルムを延伸して延伸フィルムを得る

延伸工程と、延伸工程後、延伸フィルムから保護フィルムを取り外す取り外し工程と、を含むフィルムの製造方法が提供される。

[0066] また、フィルムの製造方法において、樹脂フィルムは、フッ化ビニリデン樹脂を主成分とする樹脂フィルムであり、上記延伸フィルムは圧電フィルムであり得る。

[0067] また、本発明の一実施形態に係るフィルムの製造方法によれば、保護工程前、フッ化ビニリデン樹脂を含んでいる樹脂材料を押出成形することによって、樹脂フィルムを得る樹脂フィルム成形工程をさらに含んでいることが好ましい。

[0068] また、本発明の一実施形態に係る圧電フィルムの製造方法によれば、延伸工程後、圧電フィルムを分極することにより分極フィルムを得る分極工程を含んでいることが好ましい。

[0069] また、本発明の一実施形態に係る圧電フィルムの製造方法によれば、保護フィルムは、ポリオレフィン樹脂フィルム、またはポリエステル樹脂フィルムであることが好ましい。

[0070] また、本発明の一実施形態に係る圧電フィルムの製造方法によれば、保護フィルムは、厚さが１０μｍ以上２００μｍ以下であることが好ましい。

[0071] また、本発明の一実施形態に係る圧電フィルムの製造方法によれば、延伸ロールの表面における算術平均粗さＲａは０．１μｍ以上３０μｍ以下であることが好ましい。

[0072] 以下に実施例を示し、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。さらに、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、それぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書中に記載された文献の全てが参考として援用される。

実施例

[0073] 実施例および比較例の圧電フィルムを作成し、それぞれについて、得られた圧電フィルムの厚さ、圧電定数d_{31}、および算術表面粗さＲａ、最大高さＲｚの評価を行なった。

[0074] （１）圧電定数d_{31}

圧電フィルムの両面に厚さ１００～５００ÅのＡｌ蒸着電極を形成し、Ａｌ蒸着した圧電フィルムの所定箇所（フィルムの平面部分における中心近傍）から、７ｍｍ×３０ｍｍのサンプルを切り出し試験片とした。次いで、圧電定数測定装置（株式会社東洋精機製作所製「レオログラフソリッド」）のサンプルチャンバー内において試験片をクランプ止めし、長辺方向に沿って、張力：１ニュートン（Ｎ）、周波数：１０Ｈｚの条件で振動を加え、圧電定数d_{31}を測定した。

[0075] （２）表面粗さＲａ

ＪＩＳ Ｂ０６０１－１９９４に準拠した表面粗さ計（株式会社小坂研究所製「Ｓｕｒｆｃｏｒｄｅｒ ＳＥ１７００」）により算術平均粗さ（表面粗さ）Ｒａを測定した。なお、算術平均粗さ（表面粗さ）Ｒａは、圧電フィルムの幅方向（ＴＤ方向）において測定した。

[0076] （３）最大高さＲｚ

表面粗さＲａと同様に、表面粗さ計（株式会社小坂研究所製「Ｓｕｒｆｃｏｒｄｅｒ ＳＥ１７００」）を使用し、最大高さＲｚについても評価した。最大高さＲｚも、算術平均粗さ（表面粗さ）Ｒａと同様にして圧電フィルムの幅方向（ＴＤ方向）において測定した。

[0077] （実施例１）

インヘレント粘度が１．３ｄｌ／ｇであるＰＶＤＦ（ポリフッ化ビニリデン：株式会社クレハ製）から成形された樹脂フィルム（厚さ、１１０μｍ）の裏面にＰＰ（ポリプロピレン：株式会社クレハ製）の保護フィルム（厚さ、４０μｍ）を重ねた。重ねたＰＶＤＦの樹脂フィルムと保護フィルムとを、表面温度１１０℃に加熱されているハードクロムメッキ鏡面仕上げ予熱ロール（直径３００ｍｍ、表面粗さＲａ＝０．０１２μｍ）を通し、引き続き

、表面温度１２０℃に加熱されているセラミック延伸ロール（直径１５０ｍｍ、表面粗さＲａ＝０．４４μｍ）に通し、送り速度が０．８ｍ／分の条件にて、延伸倍率が３．６倍になるように延伸した（延伸工程）。

[0078] 延伸後、ＰＶＤＦのフィルムに重なっているＰＰフィルムを剥がし、分極ロールの表面から約１０ｍｍ離間した位置に配置された針電極間に直流電圧を印加し、該直流電圧を０ｋＶから２０ｋＶへと増加して分極処理を行なった（分極工程）。得られた圧電フィルムの物性を表１に示す。

[0079] （実施例２）

保護フィルムとしてポリエチレンナフタレート（以下、ＰＥＮと略記）を使用した以外は、実施例１と同様の手法で圧電フィルムを得た。得られたフィルムの物性を表１に示す。

[0080] （実施例３）

保護フィルムとしてポリエチレンテレフタラート（以下、ＰＥＴと略記）を使用した以外は、実施例１と同様の手法で圧電フィルムを得た。得られたフィルムの物性を表１に示す。

[0081] （比較例１）

保護フィルムを使用しない以外は、実施例１と同様の手法で圧電フィルムを得た。得られたフィルムの物性を表１に示す。

[0082] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
圧電フィルム	平均粗さ（Ｒａ）表 [μｍ]	0.017	0.016	0.020	0.058
	裏 [μｍ]	0.014	0.014	0.015	0.016
	最大高さ（Ｒｚ）表 [μｍ]	0.152	0.116	0.134	0.561
	裏 [μｍ]	0.137	0.106	0.125	0.136
	厚さ [μｍ]	28	28	28	28
	圧電定数d_{31} [ｐＣ／Ｎ]	27	28	27	28
	樹脂	ＰＰ	ＰＥＮ	ＰＥＴ	なし
保護フィルム	厚さ [μｍ]	40	40	40	―

[0083] 表１に示す通り、各実施例における表面粗さＲａは０．０５０μｍ以下であり、厚さが３０μｍ以下であった、このことから、実施例の圧電フィルム

は、薄いながらも、表面が滑らかであることがわかる。これについて、図２の（ａ）は、実施例１の圧電フィルムにおける３次元表面粗さの測定データであり、図２の（ｂ）は、比較例１の圧電フィルムにおける３次元表面粗さの測定データである。各測定データにおけるスケール（Ｘ軸方向、Ｚ軸方向）の単位はμｍであり、Ｚ軸（高さ）の倍率は２００００倍である。図２の（ａ）および（ｂ）を比較すると、実施例１の圧電フィルムでは、流れ方向（ＭＤ方向）に沿ったスクラッチ傷が無く滑らかであるのに対して、比較例１の圧電フィルムではＭＤ方向に沿ったスクラッチ傷が深いことを明確に確認することができる。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明は、スマートフォン、タブレットＰＣ等のタッチパネル等を始めとする入力装置に使用される圧電パネル用の圧電フィルムとして好適に利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] フッ化ビニリデン樹脂を主成分とする圧電フィルムであって、

上記圧電フィルムは、厚さが３００μｍ以下であり、

上記圧電フィルムの両面のそれぞれは、算術平均粗さＲａが０．０５０μｍ以下であることを特徴とする圧電フィルム。

[請求項2] 上記圧電フィルムの厚さが８０μｍ以下であることを特徴とする請求項１に記載の圧電フィルム。

[請求項3] 上記フッ化ビニリデン樹脂は、フッ化ビニリデンの単独重合体であることを特徴とする請求項１または２に記載の圧電フィルム。

[請求項4] 圧電定数d_{31}が、１０ｐＣ／Ｎ以上、４０ｐＣ／Ｎ以下の範囲内であることを特徴とする請求項１から３のいずれか１項に記載の圧電フィルム。

[請求項5] 樹脂フィルムの一方の面に、該面を保護する保護フィルムを重ねる保護工程と、

延伸ロールによって、上記保護フィルム側から上記保護フィルムと共に上記樹脂フィルムを延伸して延伸フィルムを得る延伸工程と、

上記延伸工程後、上記延伸フィルムから上記保護フィルムを取り外す取り外し工程と、を含んでいることを特徴とするフィルムの製造方法。

[請求項6] 上記樹脂フィルムは、フッ化ビニリデン樹脂を主成分とする樹脂フィルムであり、上記延伸フィルムは圧電フィルムであることを特徴とする請求項５に記載のフィルムの製造方法。

[請求項7] 上記保護工程前、樹脂材料を押出成形することによって、上記樹脂フィルムを得る樹脂フィルム成形工程をさらに含んでいることを特徴とする請求項５または６に記載のフィルムの製造方法。

[請求項8] 上記延伸工程後、上記圧電フィルムを分極することにより分極フィルムを得る分極工程を含んでいることを特徴とする請求項６に記載のフィルムの製造方法。

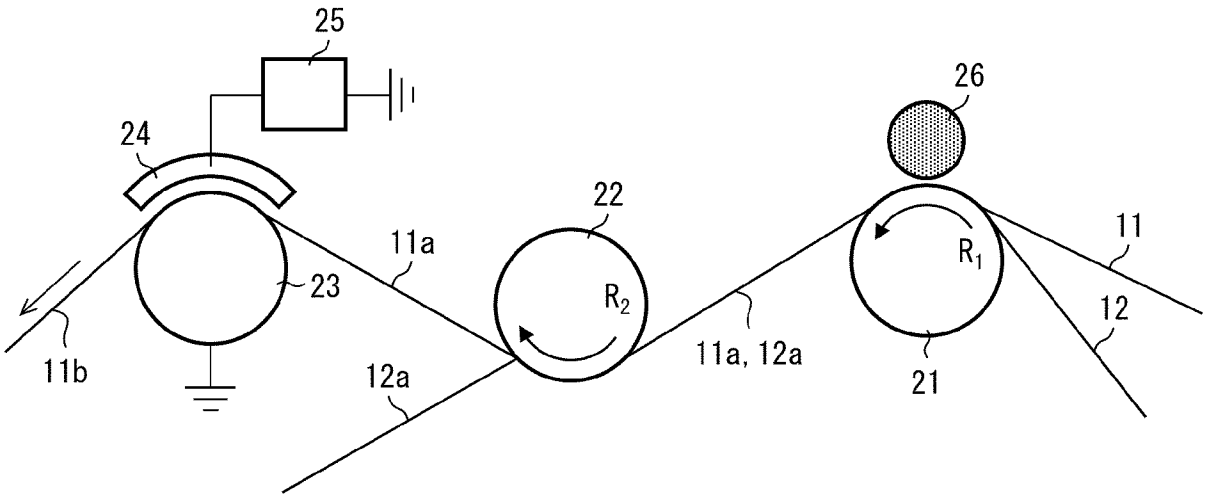
[請求項9] 上記保護フィルムは、ポリオレフィン樹脂フィルム、またはポリエステル樹脂フィルムである請求項５から８のいずれか１項に記載のフィルムの製造方法。

[請求項10] 上記保護フィルムは、厚さが１０μｍ以上２００μｍ以下である請求項５から９のいずれか１項に記載のフィルムの製造方法。

[請求項11] 上記延伸ロールの表面における算術平均粗さＲａは０．１μｍ以上３０μｍ以下である請求項５から１０のいずれか１項に記載のフィルムの製造方法。

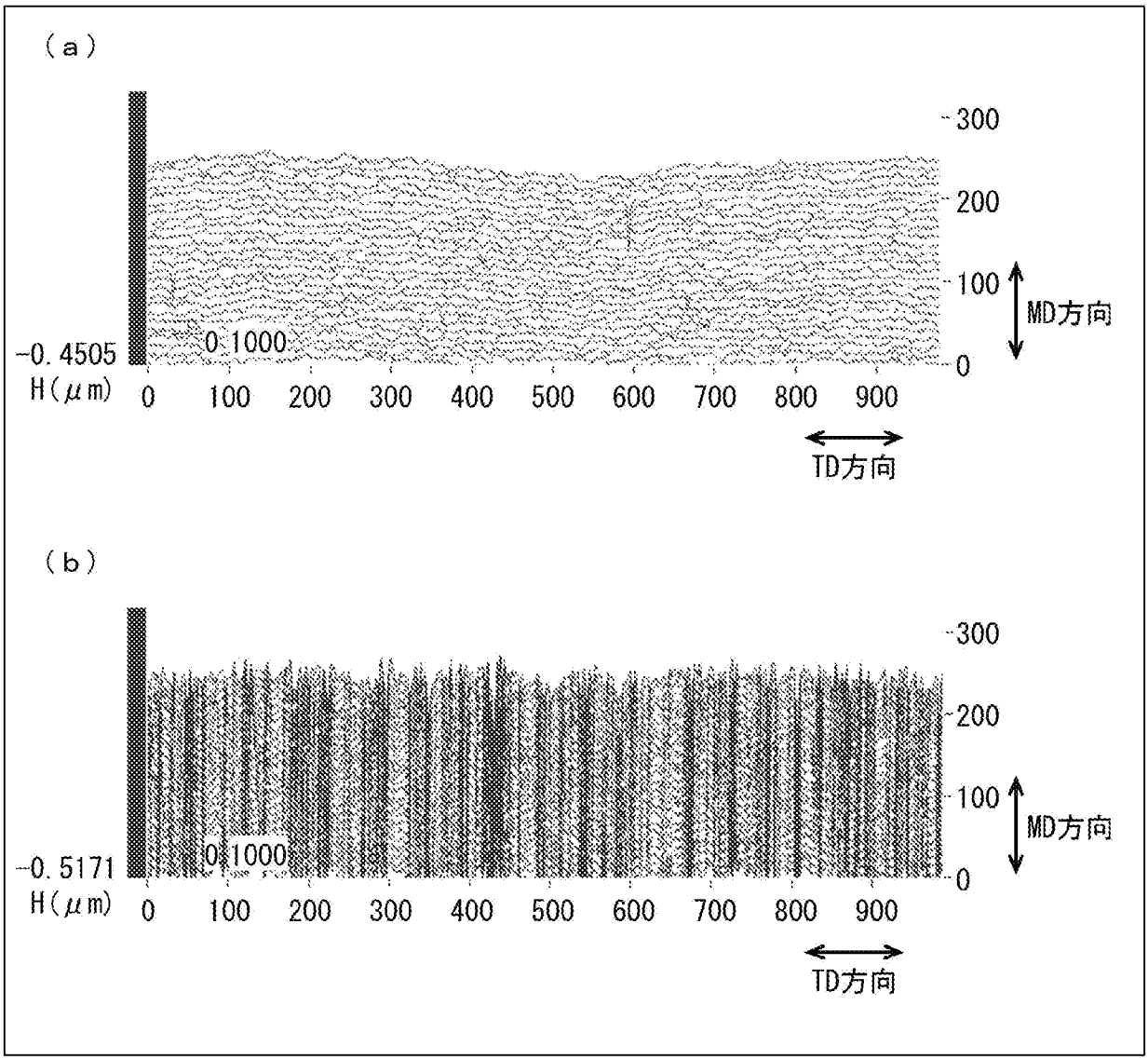
[図1]

図 1


25
24
26
22
11a
23
R_2
R_1
11
12
11b
12a
11a, 12a
21

[図2]

図 2


(a)
300
200
100
0
MD方向
0.1000
-0.4505
H(μm)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
TD方向
(b)
300
200
100
0
MD方向
0.1000
-0.5171
H(μm)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
TD方向

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/023492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. H01L41/193(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i, H01L41/257(2013.01)i, H01L41/45(2013.01)i

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. H01L41/193, G06F3/041, H01L41/257, H01L41/45, H01B3/44, A61B5/02, C08J5/18

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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	JP 2008-171935 A (KUREHA CORP.) 24 July 2008, entire text, all drawings & US 2010/0068460 A1 & US 2013/0122275 A1 & WO 2008/084787 A1 & CN 101578717 A & HK 1135510 A	1-11
A	JP 2015-111640 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 18 June 2015, entire text, all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2015-111641 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 18 June 2015, entire text, all drawings (Family: none)	1-11
A	US 2015/0034237 A1 (PARKER-HANNIFIN CORPORATION) 05 February 2015, entire text, all drawings & WO 2013/142552 A1 & EP 2828901 A1 & TW 201405901 A	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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	Date of mailing of the international search report
24.08.2018	04.09.2018

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２３４９２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L41/193(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i, H01L41/257(2013.01)i, H01L41/45(2013.01)i

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））

Int.Cl.　H01L41/193, G06F3/041, H01L41/257, H01L41/45, H01B3/44, A61B5/02, C08J5/18

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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
A	JP 2008-171935 A (株式会社クレハ) 2008.07.24, 全文，全図 & US 2010/0068460 A1 & US 2013/0122275 A1 & WO 2008/084787 A1 & CN 101578717 A & HK 1135510 A	1－11
A	JP 2015-111640 A (ダイキン工業株式会社) 2015.06.18, 全文，全図 (ファミリーなし)	1－11

☑　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矛盾するものではなく、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	国際調査報告の発送日
２４．０８．２０１８	０４．０９．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｆ　３６６４
上田　智志
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５１４

Ｃ（続き）．　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
A	JP 2015-111641 A (ダイキン工業株式会社) 2015.06.18, 全文，全図 (ファミリーなし)	1－11
A	US 2015/0034237 A1 (PARKER-HANNIFIN CORPORATION) 2015.02.05, 全文，全図 & WO 2013/142552 A1 & EP 2828901 A1 & TW 201405901 A	1－11