(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
2020年12月30日(30.12.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/261909 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 77/58 (2006.01) *H01L 41/113* (2006.01)
H04R 17/00 (2006.01) *H01L 41/18* (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01) *C08G 79/10* (2006.01)
C08L 85/00 (2006.01) *G09F 9/30* (2006.01)
H01L 41/09 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/021973

(22) 国際出願日： 2020年6月3日(03.06.2020)

(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 2019-121618 2019年6月28日(28.06.2019) 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２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 田村 顕夫 (**TAMURA Akio**); 〒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 (**ITOH 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, 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.

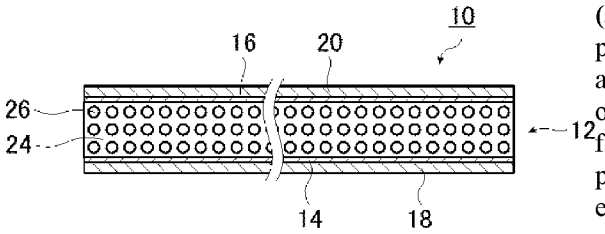
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2020/261909 A1

(54) **Title:** POLYMER COMPOSITE PIEZOELECTRIC SUBSTANCE, PIEZOELECTRIC FILM, PIEZOELECTRIC LOUDSPEAKER, AND FLEXIBLE DISPLAY

(54) 発明の名称： 高分子複合圧電体、圧電フィルム、圧電スピーカー、フレキシブルディスプレイ



(57) **Abstract:** The present invention provides: a polymer composite piezoelectric substance from which it is possible to obtain a piezoelectric film capable of generating a high sound pressure output when used in a piezoelectric loudspeaker; a piezoelectric film using said polymer composite piezoelectric substance; and a piezoelectric loudspeaker and a flexible display using said piezoelectric film. The polymer composite piezoelectric substance according to the present invention includes piezoelectric substance particles and a polymer matrix containing a polymer that has a unit represented by formula (1) and at least one unit selected from the group consisting of units represented by formula (2-1), units represented by formula (2-2), and units represented by formula (2-3). Formula (1): ($MO_{x/2}$), formula (2-1): ($R^1SiO_{3/2}$), formula (2-2): ($R^2{}_2SiO_{2/2}$), formula (2-3): ($R^3{}_3SiO_{1/2}$).

[続葉有]

(57) 要約：本発明は、圧電スピーカーに用いた際に、音圧の高い出力が可能な圧電フィルムが得られる高分子複合圧電体、この高分子複合圧電体を利用する圧電フィルム、ならびに、この圧電フィルムを利用する圧電スピーカーおよびフレキシブルディスプレイを提供する。本発明の高分子複合圧電体は、式（１）で表される単位と、式（２－１）で表される単位、式（２－２）で表される単位、および、式（２－３）で表される単位からなる群から選択される少なくとも１種の単位と、を有するポリマーを含む高分子マトリックス、および、圧電体粒子、を含む。 式（１） （$MO_{x/2}$） 式（２－１） （$R^1SiO_{3/2}$） 式（２－２） （$R^2{}_2SiO_{2/2}$） 式（２－３） （$R^3{}_3SiO_{1/2}$）

明　細　書

発明の名称 ：

高分子複合圧電体、圧電フィルム、圧電スピーカー、フレキシブルディスプレイ

技術分野

[0001] 本発明は、高分子複合圧電体、この高分子複合圧電体を用いる圧電フィルム、ならびに、この圧電フィルムを用いる圧電スピーカー、および、フレキシブルディスプレイに関する。

背景技術

[0002] 液晶ディスプレイや有機ＥＬ（Electro Luminescence）ディスプレイなど、ディスプレイの薄型化および軽量化に対応して、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および薄型化が要求されている。また、プラスチック等の可撓性基板を用いたフレキシブルディスプレイの開発に対応して、これに用いられるスピーカーにも可撓性が要求されている。

[0003] 従来のスピーカーの形状は、漏斗状のいわゆるコーン型、および、球面状のドーム型等が一般的である。しかしながら、このようなスピーカーを上述の薄型のディスプレイに内蔵しようとすると、十分に薄型化できず、また、軽量性や可撓性を損なうおそれがある。また、スピーカーを外付けにした場合、持ち運び等が面倒である。

[0004] そこで、薄型で、軽量性や可撓性を損なうことなく薄型のディスプレイやフレキシブルディスプレイに一体化可能なスピーカーとして、シート状で可撓性を有し、印加電圧に応答して伸縮する性質を有する圧電フィルムを用いることが提案されている。

[0005] 例えば、シート状で、可撓性を有し、かつ、高音質な音を安定して再生することができる圧電フィルムとして、特許文献１に開示される圧電フィルム（電気音響変換フィルム）を提案されている。特許文献１に開示される圧電フィルムは、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（圧電体層）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ものである。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１４－１４０６３号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] このような圧電フィルムにおいては、昨今より一層の音圧の向上が望まれている。

本発明者らは、特許文献１に記載の圧電フィルムを用いた圧電スピーカーの音圧の特性について検討したところ、現在の要求レベルを満たしておらず、さらなる改良が必要であることを知見した。

[0008] 発明の目的は、このような従来技術の問題点を解決することにあり、圧電スピーカーに用いた際に、より高い音圧の出力が可能な圧電フィルムが得られる高分子複合圧電体、この高分子複合圧電体を利用する圧電フィルム、ならびに、この圧電フィルムを利用する圧電スピーカーおよびフレキシブルディスプレイを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] この課題を解決するために、本発明は、以下の構成を有する。

[0010] ［１］ 後述する式（１）で表される単位と、

後述する式（２－１）で表される単位、後述する式（２－２）で表される単位、および、後述する式（２－３）で表される単位からなる群から選択される少なくとも１種の単位と、を有するポリマーを含む高分子マトリックス、および、

圧電体粒子、を含む、高分子複合圧電体。

［２］ ＭがＴｉを表す、［１］に記載の高分子複合圧電体。

［３］　ポリマーが、式（２－１）で表される単位、および、式（２－２）で表される単位からなる群から選択される少なくとも１種の単位を有する、［２］に記載の高分子複合圧電体。

［４］　ポリマーが、式（２－１）で表される単位を有する、［１］～［３］のいずれかに記載の高分子複合圧電体。

［５］　圧電体粒子の含有量が、高分子複合圧電体全体積に対して、５０体積％以上である、［１］～［４］のいずれかに記載の高分子複合圧電体。

［６］　圧電体粒子が、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を含む、［１］～［５］のいずれかに記載の高分子複合圧電体。

［７］　圧電体粒子が、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸ジルコン酸ランタン酸鉛、チタン酸バリウム、酸化亜鉛、および、チタン酸バリウムとビスマスフェライトとの固溶体のいずれかを含む、［６］に記載の高分子複合圧電体。

［８］　［１］～［７］のいずれかに記載の高分子複合圧電体と、

高分子複合圧電体の両面に積層された２つの薄膜電極と、を有する、圧電フィルム。

［９］　［８］に記載の圧電フィルムを有する圧電スピーカー。

［１０］　可撓性を有するフレキシブルディスプレイの画像表示面とは反対側の面に、［８］に記載の圧電フィルムを取り付けたフレキシブルディスプレイ。

発明の効果

[0011]　このような本発明によれば、圧電スピーカーに用いた際に、より高い音圧の出力が可能な圧電フィルムが得られる高分子複合圧電体、この高分子複合圧電体を利用する圧電フィルム、ならびに、この圧電フィルムを利用する圧電スピーカーおよびフレキシブルディスプレイが提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１は、本発明の圧電フィルムの一例を概念的に示す断面図である。

[図2]図２は、図１に示す圧電フィルムの作製方法を説明するための概念図である。

[図3]図３は、図１に示す圧電フィルムの作製方法を説明するための概念図である。

[図4]図４は、図１に示す圧電フィルムの作製方法を説明するための概念図である。

[図5]図５は、図１に示す圧電フィルムを用いる圧電スピーカーの一例を概念的に示す図である。

[図6]図６は、本発明のフレキシブルディスプレイを有機エレクロトルミネッセンスディスプレイに利用した一例を概念的に示す図である。

[図7]図７は、本発明のフレキシブルディスプレイを電子ペーパーに利用した一例を概念的に示す図である。

[図8]図８は、本発明のフレキシブルディスプレイを液晶ディスプレイに利用した一例を概念的に示す図である。

[図9]図９は、一般的な声帯マイクロフォンの構成を概念的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の高分子複合圧電体、圧電フィルム、圧電スピーカー、フレキシブルディスプレイ、声帯マイクロフォンおよび楽器用センサーについて、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。

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制限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] 本発明の高分子複合圧電体は、一例として、シート状に成型され、両面に薄膜電極（電極層）を設けられて、圧電フィルムとして利用される。このような圧電フィルムは、一例として、圧電スピーカー、マイクロフォンおよび音声センサー等の電気音響変換器の振動板として用いられる。

電気音響変換器は、圧電フィルムへの電圧印加によって、圧電フィルムが面内方向に伸長すると、この伸長分を吸収するために、圧電フィルムが、上方（音の放射方向）に移動し、逆に、圧電フィルムへの電圧印加によって、圧電フィルムが面内方向に収縮すると、この収縮分を吸収するために、圧電フィルムが、下方に移動する。

電気音響変換器は、この圧電フィルムの伸縮の繰り返しによる振動により、振動（音）と電気信号とを変換するものであり、圧電フィルムに電気信号を入力して電気信号に応じた振動により音を再生したり、音波を受けることによる圧電フィルムの振動を電気信号に変換したり、振動による触感付与または物体の輸送に利用される。

具体的には、ギター等の楽器に用いられるピックアップ（楽器用センサー）、スピーカー（例えば、フルレンジスピーカー、ツイーター、スコーカーおよびウーハー等）、ヘッドホン用スピーカー、ノイズキャンセラー、ならびに、マイクロフォン等の各種の音響デバイスが挙げられる。また、本発明の圧電フィルムは非磁性体であるため、ノイズキャンセラーのなかでもＭＲＩ（magnetic resonance imaging）用ノイズキャンセラーとして好適に用いることが可能である。

また、本発明の圧電フィルムを利用する電気音響変換器は薄く、軽く、曲がるため、帽子、マフラーおよび衣服といったウエアラブル製品、テレビおよびデジタルサイネージ等の薄型ディスプレイ、音響機器等としての機能を有する建築物、自動車の天井、カーテン、傘、壁紙、ならびに、窓およびベッド等に好適に利用される。

[0015] 図１に、本発明の圧電フィルムの一例を模式的に表す断面図を示す。

図１に示すように、本発明の圧電フィルム１０は、圧電性を有するシート状物である圧電体層１２と、圧電体層１２の一方の面に積層される下部薄膜電極１４と、下部薄膜電極１４上に積層される下部保護層１８と、圧電体層１２の他方の面に積層される上部薄膜電極１６と、上部薄膜電極１６上に積層される上部保護層２０とを有する。

[0016] 圧電フィルム１０において、高分子複合圧電体である圧電体層１２は、図１に概念的に示すような、高分子材料からなる高分子マトリックス２４中に、圧電体粒子２６を分散してなる高分子複合圧電体からなるものである。

この圧電体層１２は、本発明の高分子複合圧電体である。

[0017] ここで、高分子複合圧電体（圧電体層１２）は、次の用件を具備したものであるのが好ましい。なお、本発明において、常温とは、０～５０℃である。

（ｉ） 可撓性

例えば、携帯用として新聞または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望ましい。

（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振動板（高分子複合圧電体）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f_0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望ましい。

[0018] スピーカー用振動板の最低共振周波数f_0は、下記式で与えられるのは周知である。ここで、ｓは振動系のスチフネス、ｍは質量である。

[0019]

[数1]

$$\text{最低共振周波数: } f_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{s}{m}}$$

[0020] このとき、圧電フィルムの湾曲程度が大きいほど（すなわち、湾曲部の曲率半径が大きくなるほど）機械的なスチフネスｓが下がるため、最低共振周波数ｆ$_0$は小さくなる。すなわち、圧電フィルムの曲率半径によってスピーカーの音質（音量、周波数特性）が変わることになる。

[0021] 以上をまとめると、高分子複合圧電体は、２０Ｈｚ～２０ｋＨｚ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望ましい。また、高分子複合圧電体の損失正接は、２０ｋＨｚ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望ましい。

[0022] 一般に、高分子固体は粘弾性緩和機構を有しており、温度上昇また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）また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（Ｔｇ）であり、最も粘弾性緩和機構が顕著に現れる。

高分子複合圧電体（圧電体層１２）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、２０Ｈｚ～２０ｋＨｚ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が実現できる。特に、この振舞いが好適に発現する等の点で、周波数１Ｈｚでのガラス転移温度が常温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。

[0023] 高分子マトリックスを構成する高分子材料は、常温において、動的粘弾性試験による周波数１Ｈｚにおける損失正接Ｔａｎδの極大値が、０．５以上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、最大曲げモーメント部における高分子マトリックス／圧電体粒子界面の応力集中が緩和され、高い可撓性が期待できる。

[0024] また、高分子マトリックスを構成する高分子材料は、動的粘弾性測定による周波数１Ｈｚでの貯蔵弾性率（Ｅ’）が、０℃において１００ＭＰａ以上、５０℃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。

[0025] また、高分子マトリックスを構成する高分子材料は、比誘電率が２５℃において１０以上であると、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℃において１０以下であるのも、好適である。

[0026] 本発明の高分子複合圧電体（圧電体層１２）では、これらの条件を好適に満たす高分子マトリックス２４を構成する高分子材料として、式（１）で表される単位（以下、単に「単位１」ともいう。）と、式（２－１）で表される単位、式（２－２）で表される単位、および、式（２－３）で表される単位からなる群から選択される少なくとも１種の単位（以下、単に「単位２」ともいう。）と、を有するポリマー（以下、単に「特定ポリマー」ともいう。）を用いる。

式（１） （$MO_{x/2}$）

式（２－１） （$R^1SiO_{3/2}$）

式（２－２） （$R^2{}_2SiO_{2/2}$）

式（２－３） （$R^3{}_3SiO_{1/2}$）

なお、本明細書においては、例えば、シロキサン結合（Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ）は２個のケイ素原子が１個の酸素原子を介して結合した結合であることより

、シロキサン結合におけるケイ素原子１個当たりの酸素原子は１／２個とみなし、式中$O_{1/2}$と表現される。

[0027] 式（１）中、Ｍは、Ｔｉ（チタン）、Ｚｒ（ジルコニウム）、Ｈｆ（ハフニウム）またはＡｌ（アルミニウム）を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、Ｔｉが好ましい。

ｘは、ＭがＴｉ、ＺｒまたはＨｆの場合には４を表し、ＭがＡｌの場合には３を表す。つまり、式（１）で表される単位は、（$TiO_{4/2}$）、（$ZrO_{4/2}$）、（$HfO_{4/2}$）、または、（$AlO_{3/2}$）を表す。

[0028] 特定ポリマー中における単位１の含有量は特に制限されないが、特定ポリマーの全単位に対して、１～９９モル％が好ましく、５～５０モル％がより好ましく、１０～３０モル％がさらに好ましい。

[0029] 式（２－１）中、R^1は、有機基を表す。有機基の種類は特に制限されず、炭素原子が含まれる基であればよく、例えば、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、および、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基が挙げられる。

脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、および、アルキニル基が挙げられ、アルキル基が好ましい。

アルキル基の炭素数は特に制限されず、本発明の効果がより優れる点で、１～１０が好ましく、１～５がより好ましい。

芳香族炭化水素基としては、単環であっても、多環であってもよい。芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン環基、および、ナフタレン環基が挙げられる。

脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基の種類は特に制限されず、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、および、ヨウ素原子）、炭化水素基（例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、および、アリール基）、ヘテロ環基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキ

シ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基、エポキシ基（オキシラニル基）、オキセタニル基、３，４－エポキシシクロヘキシル基、アクリロイルオキシ基、および、メタクリロイルオキシ基、また、これらを２種以上組み合わせた基（例えば、－Ｏ－アルキレン基－エポキシ基、－アルキレン基－３，４－エポキシシクロヘキシル基、－アルキレン基－アクリロイルオキシ基、－アルキレン基－メタクリロイルオキシ基）が挙げられる。

[0030] 式（２－２）中、R^2は、それぞれ独立に、有機基を表す。R^2で表される有機基の定義は、R^1で表される有機基の定義と同じである。

式（２－３）中、R^3は、それぞれ独立に、有機基を表す。R^3で表される有機基の定義は、R^1で表される有機基の定義と同じである。

[0031] 特定ポリマーは、本発明の効果がより優れる点で、式（２－１）で表される単位、および、式（２－２）で表される単位からなる群から選択される少なくとも１種の単位を有することが好ましく、式（２－１）で表される単位を有することが好ましい。

[0032] 特定ポリマー中における、単位２の合計含有量は特に制限されないが、特定ポリマーの全単位に対して、１～９９モル％が好ましく、５０～９５モル％がより好ましく、７０～９０モル％がさらに好ましい。

[0033] 特定ポリマー中における、単位１のモル量と、単位２の合計モル量との比（単位１のモル量／単位２の合計モル量）は特に制限されないが、１／９９～９９／１が好ましく、５０／５０～９５／５がより好ましく、７０／３０

～９０／１０がさらに好ましい。

[0034] なお、上記式（２－１）で表される単位はいわゆるＴ単位に該当し、式（２－２）で表される単位はいわゆるＤ単位に該当し、式（２－３）で表される単位はいわゆるＭ単位に該当する。

[0035] 特定ポリマーは、式（１）で表される単位、式（２－１）で表される単位、式（２－２）で表される単位、および、式（２－３）で表される単位以外の他の単位を有していてもよい。

なお、本発明の効果がより優れる点で、特定ポリマーの全単位に対する、式（１）で表される単位、式（２－１）で表される単位、式（２－２）で表される単位、および、式（２－３）で表される単位の合計含有量は、９５モル％以上が好ましく、１００モル％がより好ましい。

[0036] 特定ポリマーの合成方法は特に制限されず、公知の方法により合成できる。

例えば、式（３）で表される化合物と、式（４－１）で表される化合物、式（４－２）で表される化合物、および、式（４－３）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１種とを加水分解縮合反応させて、特定ポリマーを合成する方法が挙げられる。なお、加水分解縮合反応としては、公知の方法が採用され、公知の触媒を適宜使用してもよい。

式（３） $M(Y)_x$

式（４－１） $(R^1)Si(Y)_3$

式（４－２） $(R^2)_2Si(Y)_2$

式（４－３） $(R^3)_3Si(Y)$

[0037] 式（３）中のＭおよびｘの定義は、式（１）のＭおよびｘの定義と同じである。

Ｙは、加水分解性基（加水分解により水酸基となる基）を表す。加水分解性基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基、および、アミノ基が挙げられる。

[0038] 式（４－１）中のR^1の定義は、式（２－１）のR^1の定義と同じである。

式（４－２）中のR^2の定義は、式（２－２）のR^2の定義と同じである。

式（４－３）中のR^3の定義は、式（２－３）のR^3の定義と同じである。

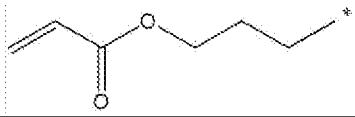
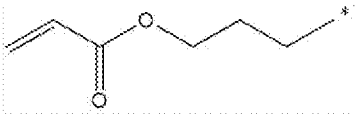
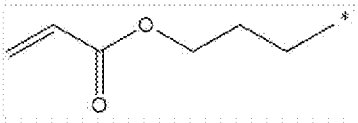
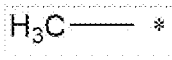
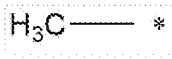
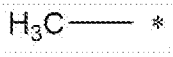
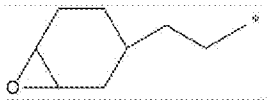
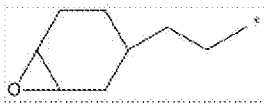
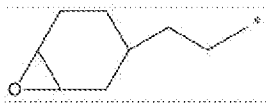
式（４－１）～式（４－３）中、Ｙは加水分解性基を表す。加水分解性基の具体例は、上述した通りである。

[0039] なお、式（３）で表される化合物と、式（４－１）で表される化合物、式（４－２）で表される化合物、および、式（４－３）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１種との混合比率は、上述した単位１のモル量と、単位２の合計モル量との比（単位１のモル量／単位２の合計モル量）の範囲となるように調整されることが好ましい。

[0040] 特定ポリマーの具体例（例１～９）を以下の表１に示す。表１においては、各ポリマーが有する単位１および単位２を例示する。表１中、「＊」は結合位置を表す。

[0041]

[化1]

表1	単位1	単位2	R^1
例1	$TiO_{4/2}$	$R^1SiO_{3/2}$	
例2	$ZrO_{4/2}$	$R^1SiO_{3/2}$	
例3	$HfO_{4/2}$	$R^1SiO_{3/2}$	
例4	$TiO_{4/2}$	$R^1SiO_{3/2}$	
例5	$ZrO_{4/2}$	$R^1SiO_{3/2}$	
例6	$HfO_{4/2}$	$R^1SiO_{3/2}$	
例7	$TiO_{4/2}$	$R^1SiO_{3/2}$	
例8	$ZrO_{4/2}$	$R^1SiO_{3/2}$	
例9	$HfO_{4/2}$	$R^1SiO_{3/2}$	

[0042] 特定ポリマーの重量平均分子量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、１０００～２０００００が好ましく、１５００～１５０００がより好ましい。

本明細書において、ポリマーの重量平均分子量は、下記の装置および条件により測定する。

測定装置：商品名「ＬＣ－２０ＡＤ」（（株）島津製作所製）

カラム：Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ－８０１×２本、ＫＦ－８０２、およびＫＦ－８０３（昭和電工（株）製）

測定温度：４０℃

溶離液：テトラヒドロフラン、試料濃度０．１～０．２質量％

流量：１ｍＬ／分

検出器：ＵＶ－ＶＩＳ検出器（商品名「ＳＰＤ－２０Ａ」、（株）島津製作所製）

分子量：標準ポリスチレン換算

[0043] 特定ポリマーを含む高分子マトリックス２４は、必要に応じて、複数種の特定ポリマーを含んでいてもよい。

また、本発明の高分子複合圧電体を構成する高分子マトリックス２４は、誘電特性および機械的特性の調節等を目的として、上述した特定ポリマーに加え、必要に応じて、その他の誘電性高分子を添加してもよい。

[0044] 添加可能な他の誘電性高分子としては、例えば、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、ニトリルゴムおよび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。

また、圧電体層１２の高分子マトリックス２４において、他の誘電性高分子は、１種に制限はされず、複数種を用いてもよい。

[0045] また、誘電性高分子以外にも、高分子マトリックス２４のガラス転移点Ｔｇを調節する目的で、高分子マトリックス２４は、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等を含んでいてもよい。

さらに、粘着性を向上する目的で、高分子マトリックス２４は、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含んでいてもよい。

[0046] 圧電体層１２の高分子マトリックス２４において、特定ポリマー以外の他の誘電性高分子を用いる場合、他の誘電性高分子の含有量には制限はないが、高分子マトリックス２４に占める割合で３０質量％以下とするのが好ましい。

[0047] 圧電体層１２（高分子複合圧電体）は、このような高分子マトリックスに、圧電体粒子２６を分散してなるものである。

圧電体粒子２６は、好ましくは、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２６を構成する材料としては、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）等が挙げられる。

[0048] 圧電体粒子２６の粒径は、圧電フィルム１０のサイズや用途に応じて、適宜、選択すればよい。圧電体粒子２６の粒径は、１～１０μｍが好ましい。

圧電体粒子２６の粒径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。

[0049] なお、図１においては、圧電体層１２中の圧電体粒子２６は、高分子マトリックス２４中に、均一に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１２中の圧電体粒子２６は、好ましくは均一に分散されていれば、高分子マトリックス２４中に不規則に分散されていてもよい。

[0050] 圧電フィルム１０において、圧電体層１２中における高分子マトリックス２４と圧電体粒子２６との量比は、圧電フィルム１０の面方向の大きさや厚さ、圧電フィルム１０の用途、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１２中における圧電体粒子２６の体積分率は、３０体積％以上が好ましく、５０体積％以上がより好ましい。上限としては、７０体積％以下が好ましい。

高分子マトリックス２４と圧電体粒子２６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。

[0051] また、圧電フィルム１０において、圧電体層１２の厚さには制限はなく、圧電フィルム１０のサイズ、圧電フィルム１０の用途、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１２の厚さは、８～３００μｍが好ましく、８～４０μｍがより好ましく、１０～３５μｍがさらに好ましく、１５～２５μｍが特に好ましい。

圧電体層１２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。

[0052] 圧電体層１２は、厚さ方向に分極処理（ポーリング）されているのが好ましい。分極処理に関しては、後に詳述する。

[0053] 図１に示すように、本発明の圧電フィルム１０は、このような圧電体層１２の一面に、下部薄膜電極１４を有し、下部薄膜電極１４の上に好ましい態様として下部保護層１８を有し、また、圧電体層１２の他方の面に、上部薄膜電極１６を有し、上部薄膜電極１６の上に好ましい態様として上部保護層２０を有してなる構成を有する。圧電フィルム１０では、上部薄膜電極１６

と下部薄膜電極１４とが電極対を形成する。

言い換えれば、本発明の圧電フィルム１０は、圧電体層１２の両面を電極対、すなわち、上部薄膜電極１６および下部薄膜電極１４で挟持し、好ましくは、さらに、上部保護層２０および下部保護層１８で挟持してなる構成を有する。

このように、上部薄膜電極１６および下部薄膜電極１４で挟持された領域は、印加された電圧に応じて駆動される。

[0054] なお、圧電フィルム１０は、これらの層に加えて、例えば、薄膜電極と圧電体層１２とを貼着するための貼着層、および、薄膜電極と保護層とを貼着するための貼着層を有してもよい。貼着層は、貼着対象同士を貼着できれば、公知の貼着剤（接着剤および粘着剤）が利用可能である。また、貼着剤は、圧電体層１２から圧電体粒子２６を除いた高分子材料（すなわち、高分子マトリックス２４）と同じ材料も、好適に利用可能である。なお、貼着層は、上部薄膜電極１６側および下部薄膜電極１４側の両方に有してもよく、上部薄膜電極１６側および下部薄膜電極１４側の一方のみに有してもよい。

[0055] さらに、圧電フィルム１０は、これらの層に加え、上部薄膜電極１６および下部薄膜電極１４からの電極の引出しを行う電極引出し部、ならびに、圧電体層１２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。

電極引出し部としては、薄膜電極および保護層が、圧電体層の面方向外部に、凸状に突出する部位を設けてもよいし、または、保護層の一部を除去して孔部を形成して、この孔部に銀ペースト等の導電材料を挿入して導電材料と薄膜電極とを電気的に導通して、電極引出し部としてもよい。

なお、各薄膜電極において、電極引出し部は１つには制限されず、２以上の電極引出し部を有していてもよい。特に、保護層の一部を除去して孔部に導電材料を挿入して電極引出し部とする構成の場合には、より確実に通電を確保するために、電極引出し部を３以上有するのが好ましい。

[0056] 圧電フィルム１０において、上部保護層２０および下部保護層１８は、上

部薄膜電極１６および下部薄膜電極１４を被覆すると共に、圧電体層１２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、本発明の圧電フィルム１０において、高分子マトリックス２４と圧電体粒子２６とからなる圧電体層１２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、それを補うために上部保護層２０および下部保護層１８が設けられる。

下部保護層１８と上部保護層２０とは、配置位置が異なるのみで、構成は同じである。従って、以下の説明においては、下部保護層１８および上部保護層２０を区別する必要がない場合には、両部材をまとめて、保護層ともいう。

[0057] なお、図示例の圧電フィルム１０は、より好ましい態様として、両方の薄膜電極に積層して、下部保護層１８および上部保護層２０を有する。しかしながら、本発明はこれに制限はされず、下部保護層１８および上部保護層２０の一方のみを有する構成でもよい。

[0058] 保護層には、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等の理由により、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）、ポリエーテルイミド（ＰＥＩ）、ポリイミド（ＰＩ）、ポリアミド（ＰＡ）、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。

[0059] 保護層の厚さにも、制限はない。また、上部保護層２０および下部保護層１８の厚さは、基本的に同じであるが、異なってもよい。

保護層の剛性が高過ぎると、圧電体層１２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、保護層は、薄いほど有利である。

[0060] 本発明者の検討によれば、上部保護層２０および下部保護層１８の厚さがそれぞれ、圧電体層１２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１２の厚さが５０μｍで下部保護層１８および上部保護層２０がＰＥＴからなる場合、下部保護層１８および上部保護層２０の厚さはそれぞれ、１００μｍ以下が好ましく、５０μｍ以下がより好ましく、２５μｍ以下がさらに好ましい。

[0061] 圧電フィルム１０において、圧電体層１２と上部保護層２０との間には上部薄膜電極１６が、圧電体層１２と下部保護層１８との間には下部薄膜電極１４が、それぞれ形成される。以下の説明では、上部薄膜電極１６を上部電極１６、下部薄膜電極１４を下部電極１４ともいう。

上部電極１６および下部電極１４は、圧電フィルム１０（圧電体層１２）に電界を印加するために設けられる。

なお、下部電極１４および上部電極１６は、基本的に同じものである。従って、以下の説明においては、下部電極１４および上部電極１６を区別する必要がない場合には、両部材をまとめて、薄膜電極ともいう。

[0062] 本発明において、薄膜電極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、クロム、モリブデン、これらの合金、酸化インジウムスズ、および、ＰＥＤＯＴ／ＰＰＳ（ポリエチレンジオキシチオフェン－ポリスチレンスルホン酸）等の導電性高分子等が例示される。

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、好適に例示される。その中でも、導電性、コストおよび可撓性等の理由から、銅がより好ましい。

[0063] また、薄膜電極の形成方法にも制限はなく、真空蒸着およびスパッタリング等の気相堆積法（真空成膜法）、めっきによる成膜法、上記材料で形成された箔を貼着する方法、塗布する方法等の公知の方法が、各種、利用可能で

ある。

[0064] 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またはアルミニウムの薄膜は、薄膜電極として、好適に利用される。その中でも特に、真空蒸着により製膜された銅の薄膜は、好適に利用される。

[0065] 上部電極１６および下部電極１４の厚さには、制限はない。また、上部電極１６および下部電極１４の厚さは、基本的に同じであるが、異なってもよい。

ここで、上述した保護層と同様に、薄膜電極の剛性が高過ぎると、圧電体層１２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、薄膜電極は、電気抵抗が高くなり過ぎない範囲であれば、薄いほど有利である。

[0066] 圧電フィルム１０では、薄膜電極の厚さとヤング率との積が、保護層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。

例えば、保護層がＰＥＴ（ヤング率：約６．２ＧＰａ）で、薄膜電極が銅（ヤング率：約１３０ＧＰａ）からなる組み合わせの場合、保護層の厚さが２５μｍだとすると、薄膜電極の厚さは、１．２μｍ以下が好ましく、０．３μｍ以下がより好ましく、０．１μｍ以下がさらに好ましい。

[0067] 上述のように、圧電フィルム１０は、特定ポリマーを含む高分子マトリックス２４に圧電体粒子２６を分散してなる圧電体層１２を、上部電極１６および下部電極１４で挟持し、さらに、上部保護層２０および下部保護層１８を挟持してなる構成を有する。

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（Ｔａｎδ）が０．１以上となる極大値が常温に存在するのが好ましい。

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。

[0068] 圧電フィルム１０は、動的粘弾性測定による周波数１Ｈｚでの貯蔵弾性率（Ｅ’）が、０℃において１０～３０ＧＰａ、５０℃において１～１０ＧＰａであるのが好ましい。

これにより、常温で圧電フィルム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、２０Ｈｚ～２０ｋＨｚ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。

[0069] 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１Ｈｚでの貯蔵弾性率（Ｅ’）との積が、０℃において１．０×10^6～２．０×10^6Ｎ／ｍ、５０℃において１．０×10^5～１．０×10^6Ｎ／ｍであるのが好ましい。

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。

[0070] 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℃、周波数１ｋＨｚにおける損失正接（Ｔａｎδ）が、０．０５以上であるのが好ましい。

これにより、圧電フィルム１０を用いたスピーカーの周波数特性が平滑になり、スピーカー（圧電フィルム１０）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。

[0071] 図２～図４に、圧電フィルム１０の製造方法の一例を概念的に示す。

[0072] まず、図２に示すように、下部保護層１８の上に下部電極１４が形成されたシート状物である下部電極積層体１１ａを準備する。

さらに、図４に示す、上部薄膜電極１６と上部保護層２０とが積層されてなるシート状物である上部電極積層体１１ｃを準備する。

[0073] 下部電極積層体１１ａは、下部保護層１８の表面に、真空蒸着、スパッタリング、および、めっき等によって下部薄膜電極１４として銅薄膜等を形成して、作製すればよい。同様に、上部電極積層体１１ｃは、上部保護層２０の表面に、真空蒸着、スパッタリング、および、めっき等によって上部薄膜

電極１６として銅薄膜等を形成して、作製すればよい。

または、保護層の上に銅薄膜等が形成された市販品のシート状物を、下部電極積層体１１ａおよび／または上部電極積層体１１ｃとして利用してもよい。

下部電極積層体１１ａおよび上部電極積層体１１ｃは、全く同じものでもよく、異なるものでもよい。

[0074] なお、保護層が非常に薄く、ハンドリング性が悪い時は、必要に応じて、セパレータ（仮支持体）付きの保護層を用いてもよい。なお、セパレータとしては、厚さ２５～１００μｍのＰＥＴ等を用いることができる。セパレータは、薄膜電極および保護層の熱圧着後、取り除けばよい。

[0075] 次いで、図３に示すように、下部電極積層体１１ａの下部電極１４上に、圧電体層１２となる塗料（塗布組成物）を塗布した後、硬化して圧電体層１２を形成して、下部電極積層体１１ａと圧電体層１２とを積層した積層体１１ｂを作製する。

[0076] まず、有機溶媒に、特定ポリマーを溶解し、さらに、ＰＺＴ粒子等の圧電体粒子２６を添加し、攪拌して分散してなる塗料を調製する。

有機溶媒には制限はなく、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、メチルエチルケトン、および、シクロヘキサノン等の各種の有機溶媒が利用可能である。

下部電極積層体１１ａを準備し、かつ、塗料を調製したら、この塗料を下部電極積層体１１ａにキャスティング（塗布）して、有機溶媒を蒸発して乾燥する。これにより、図３に示すように、下部保護層１８の上に下部電極１４を有し、下部電極１４の上に圧電体層１２を積層してなる積層体１１ｂを作製する。

[0077] この塗料のキャスティング方法には制限はなく、バーコーター、スライドコーター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。

あるいは、特定ポリマーが加熱溶融可能な物であれば、特定ポリマーを加

熱溶融して、これに圧電体粒子２６を添加／分散してなる溶融物を作製し、押し出し成形等によって、図２に示す下部電極積層体１１ａの上にシート状に押し出し、冷却することにより、図３に示すような、積層体１１ｂを作製してもよい。

[0078] なお、上述のように、圧電フィルム１０において、高分子マトリックス２４には、特定ポリマー以外にも、ＰＶＤＦ（ポリフッ化ビニリデン）等の高分子圧電材料を添加してもよい。

高分子マトリックス２４に、これらの高分子圧電材料を添加する際には、上記塗料に添加する高分子圧電材料を溶解すればよい。あるいは、加熱溶融した特定ポリマーに、添加する高分子圧電材料を添加して加熱溶融すればよい。

[0079] 次いで、下部保護層１８の上に下部電極１４を有し、下部電極１４の上に圧電体層１２を形成してなる積層体１１ｂの圧電体層１２に、分極処理（ポーリング）を行う。

圧電体層１２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。

一例として、圧電体層１２に、直接、直流電界を印加する、電界ポーリングが例示される。なお、電界ポーリングを行う場合には、分極処理の前に、上部電極１４を形成して、上部電極１４および下部電極１６を利用して、電界ポーリング処理を行ってもよい。

また、本発明の圧電フィルム１０を製造する際には、分極処理は、圧電体層１２（高分子複合圧電体）の面方向ではなく、厚さ方向に分極を行う。

なお、この分極処理の前に、圧電体層１２の表面を加熱ローラ等を用いて平滑化する、カレンダ処理を施してもよい。このカレンダ処理を施すことで、後述する熱圧着工程がスムーズに行える。

[0080] 次いで、図４に示すように、分極処理を行った積層体１１ｂの圧電体層１２側に、先に準備した上部電極積層体１１ｃを、上部電極１６を圧電体層１２に向けて積層する。

さらに、この積層体を、下部保護層１８および上部保護層２０を挟持するようにして、加熱プレス装置または加熱ローラ対等を用いて熱圧着して、積層体１１ｂと上部電極積層体１１ｃとを貼り合わせ、図１に示すような、本発明の圧電フィルム１０を作製する。

または、積層体１１ｂと上部電極積層体１１ｃとを、接着剤を用いて貼り合わせて、好ましくは圧着して、本発明の圧電フィルム１０を作製してもよい。

[0081] このようにして作製される本発明の圧電フィルム１０は、面方向ではなく厚さ方向に分極されており、かつ、分極処理後に延伸処理をしなくても大きな圧電特性が得られる。そのため、本発明の圧電フィルム１０は、圧電特性に面内異方性がなく、駆動電圧を印加すると、面内方向では全方向に等方的に伸縮する。

[0082] このような本発明の圧電フィルム１０の製造は、カットシート状の下部電極積層体１１ａおよび上部電極積層体１１ｃ等を用いて行ってもよいが、好ましくは、ロール・トゥ・ロール（Ｒｏｌｌ　ｔｏ　Ｒｏｌｌ）を利用する。以下の説明では、ロール・トゥ・ロールを『ＲｔｏＲ』ともいう。

周知のように、ＲｔｏＲとは、長尺な原材料を巻回してなるロールから、原材料を引き出して、長手方向に搬送しつつ、成膜や表面処理等の各種の処理を行い、処理済の原材料を、再度、ロール状に巻回する製造方法である。

[0083] ＲｔｏＲによって、上述した製造方法で圧電フィルム１０を製造する際には、長尺な下部電極積層体１１ａを巻回してなる第１のロール、および、長尺な上部電極積層体１１ｃを巻回してなる第２のロールを用いる。

第１のロールおよび第２のロールは、全く、同じものでもよい。

[0084] この第１のロールから下部電極積層体１１ａを引き出して、長手方向に搬送しつつ、下部電極積層体１１ａの下部電極１４上に、上述した特定ポリマーおよび圧電体粒子２６を含む塗料を塗布し、加熱等によって乾燥して、下部電極１４上に圧電体層１２を形成して、下部電極積層体１１ａと圧電体層１２とを積層した積層体１１ｂを作製する。

次いで、圧電体層１２の分極処理を行う。ここで、ＲｔｏＲによって圧電フィルム１０を製造する際には、積層体１０ｂを搬送しつつ、積層体１０ｂの搬送方向と直交する方向に延在して配置した棒状の電極によって、圧電体層１２の分極処理を行う。なお、この分極処置の前に、カレンダ処理を行ってもよいのは、上述したとおりである。

次いで、第２のロールから上部電極積層体１１ｃを引き出し、上部電極積層体１１ｃおよび積層体１１ｂを搬送しつつ、貼り合わせローラ等を用いる公知の方法で上部薄膜電極１６を圧電体層１２に向けて、積層体１０ｂの上に上部電極積層体１１ｃを積層する。

その後、加熱ローラ対によって積層体１０ｂおよび上部電極積層体１１ｃを挟持搬送することで熱圧着して、本発明の圧電フィルム１０を完成し、この圧電フィルム１０を、ロール状に巻回する。

[0085] なお、以上の例は、ＲｔｏＲによって、シート状物（積層体）を、１回だけ、長手方向に搬送して、本発明の圧電フィルム１０を作製しているが、これに制限はされない。

例えば、積層体を形成し、分極処理を行った後に、一度、ロール状に、この積層体１１ｂを巻回した積層体ロールとする。次いで、この積層体ロールから積層体１１ｂを引き出して、長手方向に搬送しつつ、前述のように、上部電極積層体１１ｃの積層および熱圧着を行って、圧電フィルム１０を作製し、この圧電フィルム１０を、ロール状に巻回してもよい。

[0086] 図５に、本発明の圧電フィルム１０を利用する、平板型の圧電スピーカーの一例の概念図を示す。

この圧電スピーカー４０は、本発明の圧電フィルム１０を、電気信号を振動エネルギーに変換する振動板として用いる、平板型の圧電スピーカーである。なお、圧電スピーカー４０は、マイクロフォンおよびセンサー等として使用することも可能である。

[0087] 圧電スピーカー４０は、圧電フィルム１０と、ケース４２と、押さえ蓋４８とを有して構成される。

ケース４２は、プラスチック等で形成される、一面が開放する円筒状の筐体である。ケース４２の側面には、ケース４２に挿通するパイプ４２ａが設けられる。

また、押さえ蓋４８は、略Ｌ字状の断面を有する枠体であり、ケース４２の開放面側を挿入して篏合される。

[0088] 圧電スピーカー４０は、開放面を閉塞するように圧電フィルム１０によってケース４２を覆い、圧電フィルム１０の上から、押さえ蓋４８をケース４２に篏合することで、圧電フィルム１０によって、ケース４２の開放面を気密に閉塞する。なお、必要に応じて、ケース４２の側壁上面と、圧電フィルム１０との間に、気密を保持するためのＯリング等を設けてもよい。

この状態で、パイプ４２ａからケース４２内の空気を抜くことで、図５に示すように、圧電フィルム１０を凹状態にして保持する。逆に、パイプ４２ａからケース４２内に空気を導入することで、圧電フィルム１０を凸状態にして保持してもよい。

[0089] 圧電スピーカー４０は、下部電極１４および上部電極１６への駆動電圧の印加によって、圧電フィルム１０が面内方向に伸長すると、この伸長分を吸収するために、減圧によって凹状となっている圧電フィルム１０が下方に移動する。

逆に、下部電極１４および上部電極１６への駆動電圧の印加によって、圧電フィルム１０が面内方向に収縮すると、この収縮分を吸収するために、凹状の圧電フィルム１０が上方に移動する。

圧電スピーカー４０は、この圧電フィルム１０の振動によって、音を発生する。

[0090] なお、本発明の圧電フィルム１０において、伸縮運動から振動への変換は、圧電フィルム１０を湾曲させた状態で保持することでも達成できる。

従って、本発明の圧電フィルム１０は、図５に示すような剛性を有する平板状の圧電スピーカー４０ではなく、単に湾曲状態で保持することでも、可撓性を有する圧電スピーカーとして機能させることができる。

[0091] このような本発明の圧電フィルム１０を利用する圧電スピーカーは、良好な可撓性を生かして、例えば、丸めて、または、折り畳んで、カバン等に収容することが可能である。そのため、本発明の圧電フィルム１０によれば、ある程度の大きさであっても、容易に持ち運び可能な圧電スピーカーを実現できる。

また、上述のように、本発明の圧電フィルム１０は、柔軟性および可撓性に優れ、しかも、面内に圧電特性の異方性がない。そのため、本発明の圧電フィルム１０は、どの方向に屈曲させても音質の変化が少なく、しかも、曲率の変化に対する音質変化も少ない。従って、本発明の圧電フィルム１０を利用する圧電スピーカーは、設置場所の自由度が高く、また、上述したように、様々な物品に取り付けることが可能である。例えば、本発明の圧電フィルム１０を、湾曲状態で洋服等の衣料品およびカバン等の携帯品等に装着することで、いわゆるウエアラブルなスピーカーを実現できる。

[0092] 本発明のフレキシブルディスプレイは、本発明の圧電フィルムをスピーカーとして用いるフレキシブルディスプレイである。

具体的には、可撓性を有する有機ＥＬ表示デバイス、可撓性を有する液晶表示デバイス、可撓性を有する電子ペーパー等の、可撓性を有するシート状の表示デバイスの画像表示面と反対側の面に、本発明の圧電フィルム１０をスピーカーとして取り付けた、スピーカー搭載型のフレキシブルディスプレイである。以下の説明では、表示デバイスの画像表示面と反対側の面を『表示デバイスの裏面』ともいう。

なお、フレキシブルディスプレイは、カラーディスプレイであってもモノクロディスプレイであってもよい。

[0093] 前述のように、本発明の圧電フィルム１０は、柔軟性および可撓性に優れ、しかも、面内に圧電特性の異方性がない。そのため、本発明の圧電フィルム１０は、どの方向に屈曲させても音質の変化が少なく、しかも、曲率の変化に対する音質変化も少ない。

従って、このような本発明の圧電フィルム１０を、可撓性を有する画像表

示デバイスに取り付けてなる本発明のスピーカー搭載型のフレキシブルディスプレイは、可撓性に優れ、しかも、手に持った状態等による湾曲の方向や湾曲量によらず、すなわち任意の変形に好適に対応して、安定した音質の音声出力を行うことができる。

[0094] 本発明の圧電フィルムをスピーカーとして用いるフレキシブルディスプレイの一例について、図６～図８を用いて説明する。

図６は、本発明の圧電フィルムを、有機ＥＬ（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイに利用した、本発明のフレキシブルディスプレイの一例を概念的に示す断面図である。

図６に示す有機ＥＬディスプレイ６０は、可撓性を有するシート状の有機ＥＬ表示デバイス６２の裏面に、本発明の圧電フィルム１０を取り付けてなる、スピーカー搭載型の有機ＥＬフレキシブルディスプレイである。

[0095] 本発明のフレキシブルディスプレイにおいて、有機ＥＬ表示デバイス６２等の可撓性を有するシート状の画像表示デバイスの裏面に、本発明の圧電フィルム１０を取り付ける方法には、制限はない。すなわち、シート状物同士を、面を向かい合わせて取り付ける（貼り合わせる）公知の方法が、全て利用可能である。

一例として、接着剤で貼り付ける方法、熱融着で貼り付ける方法、両面テープを用いる方法、粘着テープを用いる方法、略Ｃ字状のクランプ等の積層した複数のシート状物を端部や端辺で挟持する治具を用いる方法、リベット等の積層した複数のシート状物を面内（画像表示面を除く）で挟持する治具を用いる方法、積層した複数のシート状物の両面から保護フィルム（少なくとも画像表示側は透明）等で挟持する方法、および、これらを併用する方法等が例示される。

なお、接着剤等を用いて表示デバイスと圧電フィルム１０とを貼り付ける際には、全面的に貼り付けても、端部の全周のみを貼り付けても、四隅と中央部等の適宜設定された場所で点状に貼り付けても、これらを併用してもよい。

[0096] 有機ＥＬディスプレイ６０において、圧電フィルム１０は、高分子複合圧電体からなる圧電体層１２と、圧電体層１２の一面に設けられる下部薄膜電極１４および他面に設けられる上部薄膜電極１６と、下部薄膜電極１４の表面に設けられる下部保護層１８および上部薄膜電極１６の表面に設けられる上部保護層２０と、を有して構成される、上述した本発明の圧電フィルム１０である。

[0097] 他方、有機ＥＬ表示デバイス６２は、公知の可撓性を有するシート状の有機ＥＬ表示デバイス（有機ＥＬディスプレイパネル）である。

すなわち、有機ＥＬ表示デバイス６２は、一例として、プラスチックフィルム等の基板６４の上に、ＴＦＴ（Thin Film Transistor）等のスイッチング回路を有する画素電極が形成された陽極６８を有し、陽極６８の上に有機ＥＬ材料を用いる発光層７０を有し、発光層７０の上にＩＴＯ（酸化インジウム錫）等からなる透明な陰極７２を有し、陰極７２の上に透明なプラスチック等で形成された透明基板７４を有して構成される。

また、陽極６８と発光層７０との間には、正孔注入層や正孔輸送層を有してもよく、さらに、発光層７０と陰極７２との間には、電子輸送層や電子注入層を有してもよい。さらに、透明基板７４の上には、ガスバリアフィルム等の保護フィルムを有してもよい。

[0098] なお、図示は省略するが、圧電フィルム１０の下部電極１４および上部電極１６には、圧電フィルム１０すなわちスピーカーを駆動するための配線が接続される。さらに、陽極６８および陰極７２には、有機ＥＬ表示デバイス６２を駆動するための配線が接続される。

この点に関しては、後述する電子ペーパー７８および液晶ディスプレイ９４等に関しても、同様である。

[0099] 図７に、本発明の圧電フィルムを、電子ペーパーに利用した、本発明のフレキシブルディスプレイの一例を概念的に示す。

図７に示す電子ペーパー７８は、可撓性を有するシート状の電子ペーパーデバイス８０の裏面に、本発明の圧電フィルム１０を取り付けてなる、スピ

ーカー搭載型の電子ペーパーである。

[0100] 電子ペーパー７８において、圧電フィルム１０は、前述の物と同様である。

他方、電子ペーパーデバイス８０は、公知の可撓性を有する電子ペーパーである。すなわち、一例として、電子ペーパーデバイス８０は、プラスチックフィルム等の基板８２の上に、ＴＦＴ等のスイッチング回路を有する画素電極が形成された下部電極８４を有し、下部電極８４の上に正または負に帯電した白および黒の顔料を内包するマイクロカプセル８６ａを配列した表示層８６を有し、表示層８６の上にＩＴＯ等からなる透明な上部電極９０を有し、上部電極９０の上に透明なプラスチック等で形成された透明基板９２を有して構成される。

[0101] なお、図７に示す例は、本発明のフレキシブルディスプレイを、マイクロカプセルを用いる電気泳動方式の電子ペーパーに利用した例であるが、本発明は、これに制限はされない。

すなわち、本発明のフレキシブルディスプレイには、マイクロカプセルを用いない電気泳動方式、酸化還元反応等を利用する化学変化方式、電子粉粒体方式、エレクトロウェッティング方式、液晶方式等、可撓性を有するシート状のものであれば、公知の電子ペーパーが、全て、利用可能である。

[0102] 図８に、本発明の圧電フィルムを、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）に利用した一例を概念的に示す。

図８に示す液晶ディスプレイ９４は、可撓性を有するシート状の液晶ディスプレイデバイス９６の裏面に、本発明の圧電フィルム１０を取り付けてなる、スピーカー搭載型の液晶フレキシブルディスプレイである。

[0103] 液晶ディスプレイ９４において、圧電フィルム１０は、前述の物と同様である。

他方、液晶ディスプレイデバイス９６は、公知の可撓性を有するシート状の液晶ディスプレイデバイス（液晶ディスプレイパネル）である。すなわち、一例として、液晶ディスプレイデバイス９６は、可撓性を有するエッジラ

イトタイプの導光板９８、および、この導光板９８の端部からバックライトを入射する光源１００を有する。液晶ディスプレイデバイス９６は、一例として、導光板９８の上に、偏光子１０２を有し、偏光子１０２の上に透明な下部基板１０４を有し、下部基板１０４の上にＴＦＴ等のスイッチング回路を有する画素電極が形成された透明な下部電極１０６を有し、下部電極１０６の上に液晶層１０８を有し、液晶層１０８の上にＩＴＯ等からなる透明な上部電極１１０を有し、上部電極１１０の上に透明な上部基板１１２を有し、上部基板１１２の上に偏光子１１４を有し、偏光子１１４の上に保護フィルム１１６を有して構成される。

[0104] なお、本発明のフレキシブルディスプレイは、有機ＥＬディスプレイ、電子ペーパーおよび液晶ディスプレイに制限はされず、可撓性を有するシート状の表示デバイス（表示パネル）であれば、各種の表示デバイスを用いた画像表示装置が利用可能である。

[0105] 本発明の声帯マイクロフォンおよび楽器用センサーは、本発明の圧電フィルムを利用する声帯マイクロフォンおよび楽器用センサーである。

高分子マトリックス２４に圧電体粒子２６を分散してなる圧電体層１２と、圧電体層１２の表面に設けられる下部薄膜電極１４および上部薄膜電極１６と、薄膜電極それぞれの表面に設けられる下部保護層１８および上部保護層２０とを有する本発明の圧電フィルム１０は、圧電体層１２が、振動エネルギーを電気信号に変換する性能も有する。

そのため、本発明の圧電フィルム１０は、これを利用して、マイクロフォンや楽器用センサー（ピックアップ）にも、好適に利用可能である。

[0106] 図９に、一般的な声帯マイクロフォンの一例を概念的に示す。

図９に示すように、従来の一般的な声帯マイクロフォン１２０は、ＰＺＴ等の圧電体セラミックス１２６を黄銅板等の金属板１２８の上に積層し、この積層体の下面に弾性を有するクッション１３０を、上面にスプリング１３２を、それぞれ取り付けて、ケース１２４内に支持し、ケース内から信号線１３４および１３６を引き出してなる、複雑な構成を有する。

[0107] これに対し、本発明の圧電フィルム１０を、音声信号を電気信号に変換するセンサーとして用いる本発明の声帯マイクロフォンは、例えば、圧電フィルム１０に貼り付け手段を設け、かつ、圧電体層１２（下部電極１４および上部電極１６）が出力する電気信号を取り出す信号線を設けるだけの簡易な構成で、声帯マイクロフォンを構成できる。

また、このような構成を有する本発明の声帯マイクロフォンは、電気信号を取り出す信号線を設けた圧電フィルム１０を声帯付近に貼り付けるだけで、声帯マイクロフォンとして作用する。

[0108] また、図９に示すような、圧電体セラミックス１２６と金属板１２８とを利用する従来の声帯マイクロフォンは、損失正接が非常に小さいため、共振が非常に強く出やすく、起伏の激しい周波数特性となるため、金属的な音色になりがちである。

これに対して、前述のように、本発明の圧電フィルム１０は、可撓性および音響特性に優れ、かつ、変形時に音質変化が小さいため、複雑な曲面を有する人の咽喉部に貼り付けることが可能であり、低音から高音まで、忠実に再現できる。

すなわち、本発明によれば、肉声に極めて近い音声信号を出力可能で、装着感を感じさせない、簡易な構成で、超軽量かつ省スペースな声帯マイクロフォンを実現できる。

[0109] なお、本発明の声帯マイクロフォンにおいて、声帯付近への圧電フィルム１０の貼り付け方法には制限はなく、公知のシート状物の貼り付け方法が、各種、利用可能である。

また、圧電フィルム１０を、直接、声帯付近に貼り付けるのではなく、圧電フィルム１０を、極薄いケースまたは袋体に収容して、声帯付近に貼り付けるようにしてもよい。

[0110] さらに、本発明の圧電フィルム１０を、音声信号を電気信号に変換するセンサーとして用いる本発明の楽器用センサーは、例えば、圧電フィルム１０に貼り付け手段を設け、かつ、圧電体層１２（下部電極１４および上部電極

１６）が出力する電気信号を取り出す信号線を設けるだけの簡易な構成で、楽器用センサーを構成できる。

また、このような構成有する本発明の楽器用センサーは、電気信号を取り出す信号線を設けた圧電フィルム１０を楽器の一部に貼り付けるだけで、楽器用センサー（すなわち、ピックアップ）として作用する。

[0111] 前述の声帯マイクロフォンと同様、本発明の圧電フィルム１０は、薄く、かつ、柔軟性に富むので、本発明の楽器用センサーは、可撓性および音響特性に優れ、かつ、変形時に音質変化が小さいため、複雑な曲面を有する楽器の筐体面に貼り付けることが可能であり、低音から高音まで、楽器の音を忠実に再現できる。

しかも、本発明の楽器用センサーは、振動する楽器の筐体面に対する機械的な拘束も殆どないため、ピックアップを取り付けることによる楽器の原音への影響も、最小限に押さえることができる。

[0112] 先の声帯マイクロフォンと同様、本発明の楽器用センサーにおいて、楽器への貼り付け方法には制限はなく、公知のシート状物の貼着方法が、各種、利用可能である。また、本発明の楽器用センサーは、圧電フィルム１０を、極薄いケースまたは袋体に収容して、楽器に貼り付けるようにしてもよい。

[0113] 上述したように、本発明の圧電フィルム１０は、電圧の印加によって面方向に伸縮し、この面方向の伸縮によって厚さ方向に好適に振動するので、例えば圧電スピーカー等に利用した際に、高い音圧の音を出力できる、良好な音響特性を発現する。

このような良好な音響特性または圧電による高い伸縮性能を発現する本発明の圧電フィルム１０は、複数枚を積層することにより、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。

なお、圧電フィルム１０を積層する際には、短絡（ショート）の可能性がなければ、積層する圧電フィルムは上部保護層２０および／または下部保護層１８を有さなくてもよい。または、上部保護層２０および／または下部保護層１８を有さない圧電フィルムを、絶縁層を介して積層してもよい。

[0114] 一例として、圧電フィルム１０の積層体を振動板に貼着して、圧電フィルム１０の積層体によって振動板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。

積層した圧電フィルム１０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。圧電フィルム１０の積層体の面方向の伸縮によって、積層体が貼着された振動板が撓み、その結果、振動板が、厚さ方向に振動する。この厚さ方向の振動によって、振動板は、音を発生する。振動板は、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。

[0115] 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を積層することにより、剛性が高くなり、積層体全体としては伸縮力が大きくなる。その結果、圧電フィルム１０の積層体は、振動板がある程度の剛性を有するものであっても、大きな力で振動板を十分に撓ませて、厚さ方向に振動板を十分に振動させて、振動板に音を発生させることができる。

[0116] 圧電フィルム１０の積層体において、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枚の本発明の圧電フィルム１０を、同様のエキサイター（圧電振動素子）として用いることも可能である。

[0117] 本発明の圧電フィルム１０の積層体で振動させる振動板にも、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、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、表示デバイス等の機器を用いてもよい。

[0118] 圧電フィルム１０の積層体は、隣接する圧電フィルム同士を、貼着層（貼着剤）で貼着するのが好ましい。また、圧電フィルム１０の積層体と、振動板も、貼着層で貼着するのが好ましい。

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剤層を用いる。

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。

[0119] 圧電フィルム１０の積層体において、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、上述のように、本発明の圧電フィルム１０の分極方向とは、厚さ方向の分極方向である。

従って、圧電フィルム１０の積層体において、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。

[0120] ここで、圧電フィルム１０の積層体においては、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１２に印加する電圧の極性は、分極方向に応じたものとなる。従って、分極方向が上部電極１６から下部電極１４に向かう場合でも、下部電極１４から上部電極１６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、上部電極１６の極性および下部電極１４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の電極同士が接触しても、接触する電極は同極性であるので、ショート（短絡）する恐れがない。

[0121] 圧電フィルム１０の積層体は、長尺な圧電フィルム１０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を積層する構成としてもよい。

長尺な圧電フィルム１０を折り返して積層した構成は、以下のような利点を有する。

すなわち、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、上部電極１６および下部電極１４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１０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１０のみで積層体を構成できる。また、長尺な圧電フィルム１０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１０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１０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１０同士で、分極方向が互いに逆になる。

[0122] 以上、本発明の高分子複合圧電体、圧電フィルム、圧電スピーカー、フレキシブルディスプレイ、声帯マイクロフォンおよび楽器用センサーについて詳細に説明したが、本発明は上述の例に制限はされず、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

[0123] 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制限されるものでなく、以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、および、処理手順等は、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。

[0124] ＜合成例１：ポリマー（Ｐ－１）＞

３口フラスコに、アクリル酸３－（トリメトキシシリル）プロピル（５６．２３ｇ、２４０ｍｍｏｌ）、チタン（ＩＶ）エトキシド（１３．６９ｇ、６０ｍｍｏｌ）、および、アセトン（３００ｇ）を投入し、得られた溶液を

窒素雰囲気下にて５０℃で撹拌しながら、５質量％炭酸カリウム水溶液（８．２９ｇ）を５分間かけて滴下した。次に、得られた溶液に純水（５４．０ｇ）を２０分間かけて滴下し、その後、得られた溶液を５０℃で５時間撹拌した。

３口フラスコ内を室温に戻した後、得られた溶液にメチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）（１５０ｇ）および５質量％食塩水（１５０ｇ）を添加し、有機相を抽出した。有機相を５質量％食塩水（１５０ｇ）および純水（１５０ｇ）で２回順次洗浄し、得られた溶液を減圧蒸留にて濃縮することで、ポリマー（Ｐ－１）を６０．３質量％含むＭＩＢＫ溶液を得た(７６．３ｇ、収率８１％)。

得られたポリマー（Ｐ－１）の重量平均分子量は２９００であった。

[0125] なお、ポリマーの重量平均分子量は、下記の装置および条件により測定した。

測定装置：商品名「ＬＣ－２０ＡＤ」（（株）島津製作所製）

カラム：Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ－８０１×２本、ＫＦ－８０２、およびＫＦ－８０３（昭和電工（株）製）

測定温度：４０℃

溶離液：ＴＨＦ、試料濃度０．１～０．２質量％

流量：１ｍＬ／分

検出器：ＵＶ－ＶＩＳ検出器（商品名「ＳＰＤ－２０Ａ」、（株）島津製作所製）

分子量：標準ポリスチレン換算

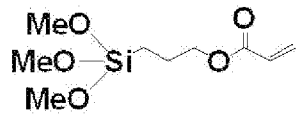
[0126] ＜合成例２～１２：ポリマー（Ｐ－２）～（Ｐ－１２）＞

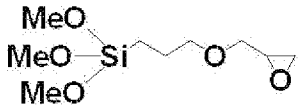
合成例１で用いたアクリル酸３－（トリメトキシシリル）プロピルおよびチタン（ＩＶ）エトキシドの代わりに、表２に示すシラン化合物および金属アルコキシドを用いて、所定の混合比率で混合した以外は、合成例１と同様の手順に従って、ポリマー（Ｐ－２）～（Ｐ－１２）を含むＭＩＢＫ溶液を得た。

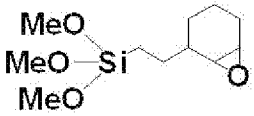
得られたポリマーの重量平均分子量を表２に示す。

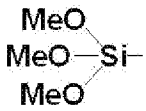
なお、表２に示すシラン化合物（Ａ－１）～（Ａ－７）の構造を以下に示す。

[0127] [化2]

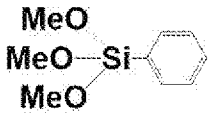

(A-1)

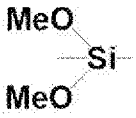

(A-2)

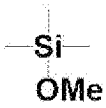

(A-3)


(A-4)

[0128] [化3]


(A-5)


(A-6)


(A-7)

[0129]

[表2]

表2

ポリマー	シラン化合物（A）	金属アルコキシド（B）	混合比率 A/B(モル比)	Mw
P-1	A-1	チタン(Ⅳ)エトキシド	80/20	2900
P-2	A-2	チタン(Ⅳ)エトキシド	80/20	3500
P-3	A-3	チタン(Ⅳ)エトキシド	75/25	4000
P-4	A-4	チタン(Ⅳ)エトキシド	85/15	2400
P-5	A-5	チタン(Ⅳ)エトキシド	80/20	2500
P-6	A-6	チタン(Ⅳ)エトキシド	80/20	2100
P-7	A-7	チタン(Ⅳ)エトキシド	75/25	2000
P-8	A-1	ジルコニウム(Ⅳ)エトキシド	80/20	3300
P-9	A-2	ハフニウム(Ⅳ)エトキシド	80/20	3200
P-10	A-3	アルミニウム(Ⅲ)エトキシド	70/30	2800
P-11	A-4	ハフニウム(Ⅳ)エトキシド	60/40	5000
P-12	A-5	ジルコニウム(Ⅳ)エトキシド	50/50	7200

[0130] ＜実施例１～１２、比較例１：圧電フィルムの作製＞

前述の図２～図４に示す方法によって、図１に示す圧電フィルム１０を作製した。

まず、上記で作製した各ポリマーを含むＭＩＢＫ溶液を用いて、下記の組成比で、各実施例および比較例で使用される所定のポリマーをメチルエチルケトン（ＭＥＫ）とシクロヘキサノンの混合溶剤（それぞれ溶剤の含有量は５０質量％）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２０００ｒｐｍ）で分散させて、圧電体層１２を形成するための塗料を調製した。

・ＰＺＴ粒子・・・・・・・・・・・・６００質量部

・所定のポリマー・・・・・・・・・・６０質量部

・ＭＥＫ・・・・・・・・・・・・・・１３０質量部

・シクロヘキサノン・・・・・・・・・１７０質量部

・ＭＩＢＫ・・・・・・・・・・・・・４０質量部

なお、ＰＺＴ粒子は、市販のＰＺＴ原料粉を１０００～１２００℃で焼結した後、これを平均粒径５μｍになるように解砕および分級処理したものを

用いた。

[0131] 一方、厚さ４μｍのＰＥＴフィルムに、厚さ０．１μｍの銅薄膜を真空蒸着してなるシート状物を２枚（下部電極積層体１１ａおよび上部電極積層体１１ｃに該当）用意した。すなわち、本例においては、下部薄膜電極１４および上部薄膜電極１６は、厚さ０．１ｍの銅蒸着薄膜であり、下部保護層１８および上部保護層２０は厚さ４μｍのＰＥＴフィルムとなる。

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５０μｍのセパレータ（仮支持体ＰＥＴ）付きのものを用い、薄膜電極および保護層の熱圧着後に、各保護層のセパレータを取り除いた。

このシート状物（下部電極積層体１１ａ）の銅蒸着薄膜（下部薄膜電極１４）の上に、スライドコーターを用いて、先に調製した圧電体層１２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２０μｍになるように、塗布した。

次いで、銅蒸着薄膜（下部薄膜電極１４）の上に塗料を塗布した物を、１２０℃のホットプレート上で加熱乾燥することでＭＥＫとシクロヘキサノンとＭＩＢＫとを蒸発させた。これにより、ＰＥＴ製の下部保護層１８の上に銅製の下部薄膜電極１４を有し、その上に、厚さが２０μｍの圧電体層１２を形成してなる積層体（積層体１１ｂ）を作製した。

[0132] この積層体１１ｂの圧電体層１２を、分極処理した。

[0133] 分極処理を行った積層体１１ｂの上に、上部薄膜電極１６（銅薄膜側）上に各実施例および比較例で使用するポリマーを層厚が０．３μｍになるように塗布したフィルムの塗布面を圧電体層１２に向けて上部電極積層体１１ｃを積層した。

なお、上記層厚０．３μｍのポリマー層は、上記で作製した各ポリマーを含むＭＩＢＫ溶液を塗布して形成した。

次いで、積層体１１ｂと上部電極積層体１１ｃとの積層体を、ラミネータ装置を用いて１２０℃で熱圧着することで、圧電体層１２と下部薄膜電極１４および上部薄膜電極１６とを接着して、圧電フィルム１０を作製した。

[0134] ＜圧電スピーカーの作製＞

作製した圧電フィルムからφ７０ｍｍの円形試験片を切り出し、図５に示すような圧電スピーカーを作製した。

ケースは、一面が開放した円筒状の容器で、開口部の大きさφ６０ｍｍ、深さ１０ｍｍのプラスチック製の円筒状容器を用いた。

圧電フィルムをケースの開口部を覆うように配置して、押さえ蓋により周辺部を固定した後、パイプからケース内を空気を排気し、ケース内の圧力を０．０９ＭＰａに維持して、圧電フィルムを凹状に湾曲させて、圧電スピーカーを作製した。

[0135] ＜比較例２＞

厚さ５６μｍのＰＶＤＦからなるフィルムを用意した。このフィルムの両面に厚さ０．１μｍの銅蒸着薄膜を形成して、圧電フィルムを作製した。

得られた圧電フィルムを用いて、上記＜圧電スピーカーの作製＞の手順に従って、圧電スピーカーを作製した。

[0136] ＜圧電特性：音圧評価＞

作製した圧電スピーカーについて音圧レベルを測定した。

具体的には、圧電スピーカーの圧電フィルムの中央に向けて、０．２５ｍ離間した位置にマイクロフォンを配置し、圧電フィルムの上部電極と下部電極との間に１ｋＨｚ、１０Ｖ０－Ｐのサイン波を入力して、音圧レベルを測定した。また、以下の基準に従って、評価した。

比較例１の音圧レベルとの差（各実施例または比較例の音圧レベル－比較例１の音圧レベル）に基づいて以下のように評価した。

比較例１との音圧レベルの差が、＋３ｄＢ以上の場合を「Ａ」

比較例１との音圧レベルの差が、＋２ｄＢ以上＋３ｄＢ未満の場合を「Ｂ」

比較例１との音圧レベルの差が、＋１ｄＢ以上＋２ｄＢ未満の場合を「Ｃ」

比較例１との音圧レベルの差が、－１ｄＢ以上＋１ｄＢ未満の場合を「Ｄ」

比較例１との音圧レベルの差が、－１ｄＢ未満の場合を「Ｅ」

[0137] 結果を表３にまとめて示す。

なお、表３中、「ポリマー」欄は使用したポリマーの種類を示す。

表３中、「Ｍの種類」欄は、各ポリマーの式（１）で表される単位中のＭの種類を表す。

表３中、「単位」欄は、各ポリマーが有する、式（２－２）で表される単位、および、式（２－３）で表される単位からなる群から選択される単位を表す。

また、各ポリマー中の単位１のモル量と単位２の合計モル量との比（単位１のモル量／単位２の合計モル量）は、上記表２の「混合比率Ａ／Ｂ」と同じであった。例えば、ポリマーＰ－１においては、単位１と単位２との比は８０／２０であった。従って、ポリマーＰ－１においては、ポリマーＰ－１の全単位に対して、単位１の含有量は８０モル％であり、単位２の含有量は２０モル％であった。

なお、比較例１で使用したシリコーンゴムは、「ＨＴＶ型液状シリコーン（株式会社エイテックス社製）」である。

[0138] [表3]

表3	圧電体層		Mの種類	単位	評価
	ポリマー	圧電体粒子			音圧
実施例1	P-1	PZT	Ti	式(2－1)	A
実施例2	P-2	PZT	Ti	式(2－1)	A
実施例3	P-3	PZT	Ti	式(2－1)	A
実施例4	P-4	PZT	Ti	式(2－1)	A
実施例5	P-5	PZT	Ti	式(2－1)	A
実施例6	P-6	PZT	Ti	式(2－2)	B
実施例7	P-7	PZT	Ti	式(2－3)	C
実施例8	P-8	PZT	Zr	式(2－1)	B
実施例9	P-9	PZT	Hf	式(2－1)	B
実施例10	P-10	PZT	Al	式(2－1)	B
実施例11	P-11	PZT	Hf	式(2－1)	B
実施例12	P-12	PZT	Zr	式(2－1)	B
比較例1	シリコーンゴム	PZT	－	－	－
比較例2	PVDF	－	－	－	E

[0139] 表３に示すように、所定の高分子複合圧電体を用いることにより、所望の

効果が得られた。

なかでも、実施例１～７の比較より、ポリマーが式（２－１）で表される単位または式（２－２）で表される単位を有する場合が好ましく、式（２－１）で表される単位を有する場合がより好ましいことが確認された。

また、実施例１～５と実施例８～１２の比較より、Ｍの種類がＴｉの場合に、より優れた効果が得られることが確認された。

以上の結果より、本発明の効果は、明らかである。

符号の説明

[0140] １０　圧電フィルム

１１ａ　下部電極積層体

１１ｂ　積層体

１１ｃ　上部電極積層体

１２　圧電体層

１４　下部（薄膜）電極

１６　上部（薄膜）電極

１８　下部保護層

２０　上部保護層

２４　高分子マトリックス

２６　圧電体粒子

４０　圧電スピーカー

４２　ケース

４８　枠体

６０　有機ＥＬディスプレイ

６２　有機ＥＬ表示デバイス

６４、８２　基板

６８　陽極

７０　発光層

７２　陰極

７４、９２　透明基板

７８　電子ペーパー

８０　電子ペーパーデバイス

８４、１０６　下部電極

８６　表示層

８６ａ　マイクロカプセル

９０、１１０　上部電極

９４　液晶ディスプレイ

９６　液晶ディスプレイデバイス

９８　導光板

１００　光源

１０２、１１４　偏光子

１０４　下部基板

１０８　液晶層

１１２　上部基板

１１６　保護フィルム

１２０　声帯マイクロフォン

１２６　圧電体セラミックス

１２８　金属板

１３０　クッション

１３２　スプリング

１３４、１３６　信号線

請求の範囲

[請求項1] 式（１）で表される単位と、

式（２－１）で表される単位、式（２－２）で表される単位、および、式（２－３）で表される単位からなる群から選択される少なくとも１種の単位と、を有するポリマーを含む高分子マトリックス、および、

圧電体粒子、を含む、高分子複合圧電体。

式（１） （$MO_{x/2}$）

式（２－１） （$R^1SiO_{3/2}$）

式（２－２） （$R^2{}_2SiO_{2/2}$）

式（２－３） （$R^3{}_3SiO_{1/2}$）

式（１）中、Ｍは、Ｔｉ、Ｚｒ、ＨｆまたはＡｌを表す。ｘは、ＭがＴｉ、ＺｒまたはＨｆの場合には４を表し、ＭがＡｌの場合には３を表す。

式（２－１）中、R^1は、有機基を表す。

式（２－２）中、R^2は、それぞれ独立に、有機基を表す。

式（２－３）中、R^3は、それぞれ独立に、有機基を表す。

[請求項2] 前記ＭがＴｉを表す、請求項１に記載の高分子複合圧電体。

[請求項3] 前記ポリマーが、前記式（２－１）で表される単位、および、前記式（２－２）で表される単位からなる群から選択される少なくとも１種の単位を有する、請求項２に記載の高分子複合圧電体。

[請求項4] 前記ポリマーが、前記式（２－１）で表される単位を有する、請求項１～３のいずれか１項に記載の高分子複合圧電体。

[請求項5] 前記圧電体粒子の含有量が、前記高分子複合圧電体全体積に対して、５０体積％以上である、請求項１～４のいずれか１項に記載の高分子複合圧電体。

[請求項6] 前記圧電体粒子が、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を含む、請求項１～５のいずれか１項に記

載の高分子複合圧電体。

[請求項7] 前記圧電体粒子が、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸ジルコン酸ランタン酸鉛、チタン酸バリウム、酸化亜鉛、および、チタン酸バリウムとビスマスフェライトとの固溶体のいずれかを含む、請求項６に記載の高分子複合圧電体。

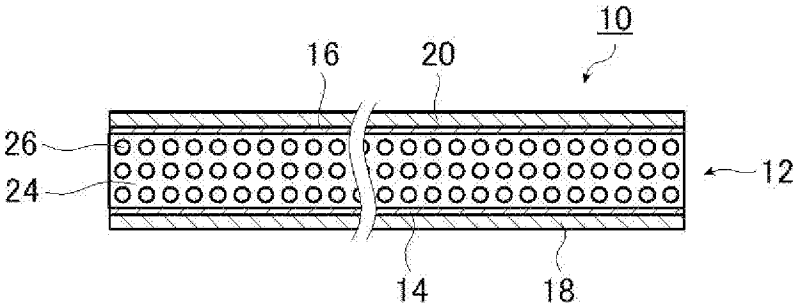
[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載の高分子複合圧電体と、

前記高分子複合圧電体の両面に積層された２つの薄膜電極と、を有する、圧電フィルム。

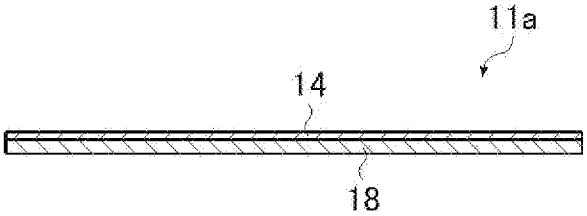
[請求項9] 請求項８に記載の圧電フィルムを有する圧電スピーカー。

[請求項10] 可撓性を有するフレキシブルディスプレイの画像表示面とは反対側の面に、請求項８に記載の圧電フィルムを取り付けたフレキシブルディスプレイ。

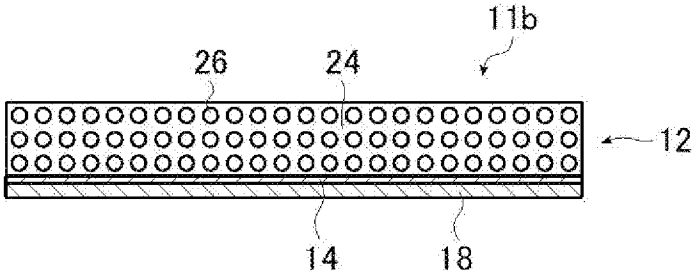
[図1]


10
16
20
26
24
12
14
18

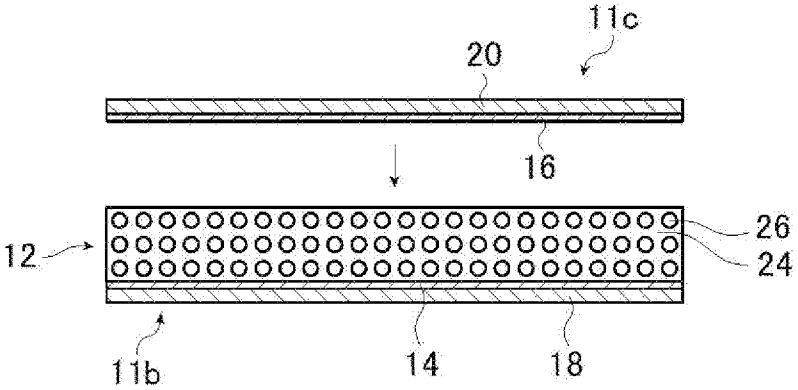
[図2]


11a
14
18

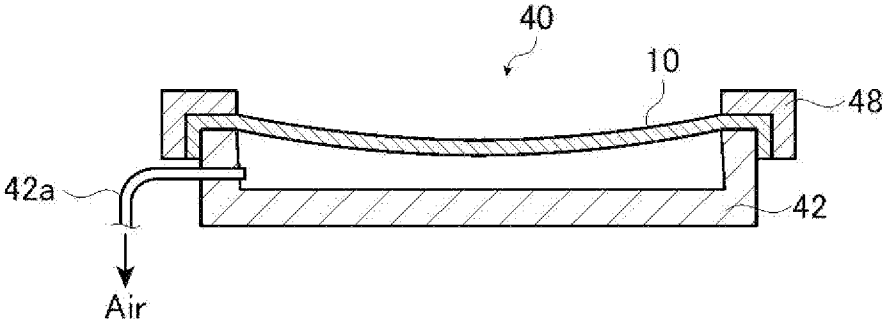
[図3]


11b
26
24
12
14
18

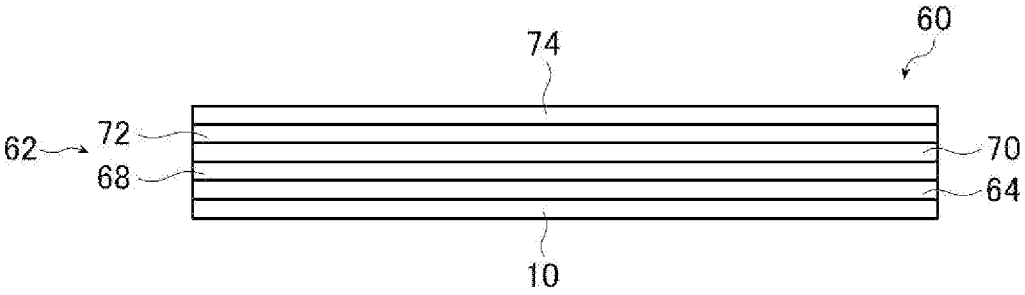
[図4]


11c
20
16
12
26
24
11b
14
18

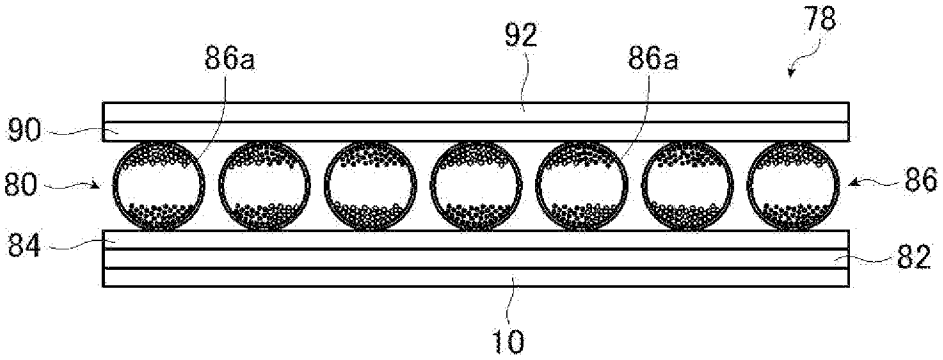
[図5]


40
10
48
42a
42
Air

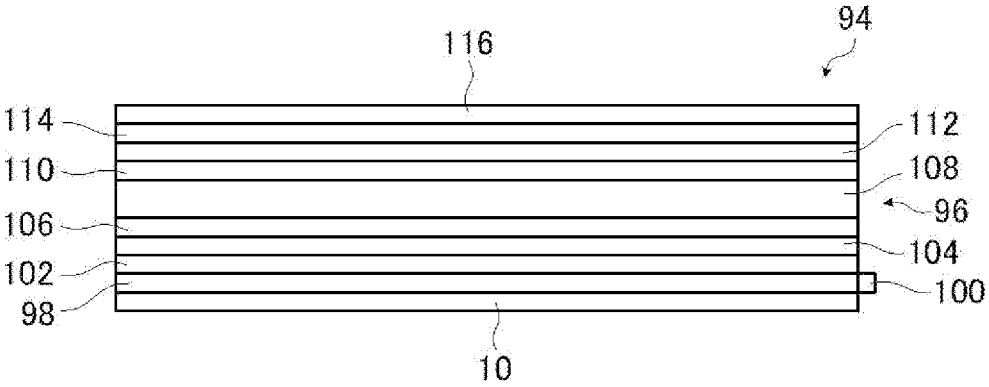
[図6]


60
74
62
72
68
70
64
10

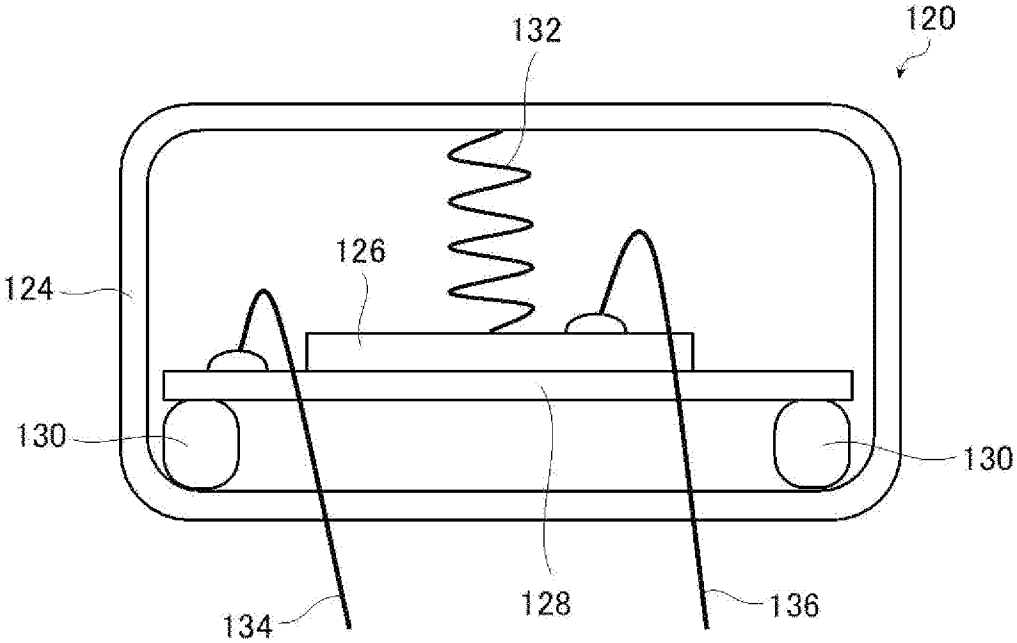
[図7]


78
92
86a
86a
90
80
86
84
82
10

[図8]


94
116
114
110
106
102
98
112
108
96
104
100
10

[図9]


120
132
126
124
130
130
134
128
136

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/021973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08G77/58(2006.01)i, H04R17/00(2006.01)i, C08L83/06(2006.01)i, C08L85/00(2006.01)i, H01L41/09(2006.01)i, H01L41/113(2006.01)i, H01L41/18(2006.01)i, C08G79/10(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i
FI: H01L41/18, H01L41/113, C08L85/00, C08L83/06, H01L41/09, C08G79/10, C08G77/58, H04R17/00, G09F9/30 308Z, C08K3/22

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. C08G77/58, H04R17/00, C08L83/06, C08L85/00, H01L41/09, H01L41/113, H01L41/18, C08G79/10, G09F9/30, C08K3/22

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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	WO 2017/018313 A1 (FUJIFILM CORP.) 02 February 2017, paragraphs [0016]-[0132], fig. 1, 7	1-10
Y	WO 2017/090512 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 01 June 2017, paragraphs [0017]-[0036]	1-10
Y	JP 2015-161826 A (KONICA MINOLTA, INC.) 07 September 2015, paragraphs [0030]-[0042]	3-10
A	JP 2018-049075 A (CANON FINETECH NISCA INC.) 29 March 2018, paragraphs [0014]-[0032]	1-10

☐ 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
28.07.2020	04.08.2020
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/JP2020/021973

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2017/018313 A1	02.02.2017	US 2018/0160248 A1 paragraphs [0052]- [0306], fig. 1, 7	
WO 2017/090512 A1	01.06.2017	US 2018/0327275 A1 paragraphs [0017]- [0036] EP 3381969 A1 CN 108291031 A KR 10-2018-0086202 A	
JP 2015-161826 A	07.09.2015	(Family: none)	
JP 2018-049075 A	29.03.2018	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/021973

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 77/58(2006.01)i; H04R 17/00(2006.01)i; C08L 83/06(2006.01)i; C08L 85/00(2006.01)i; H01L 41/09(2006.01)i; H01L 41/113(2006.01)i; H01L 41/18(2006.01)i; C08G 79/10(2006.01)i; G09F 9/30(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i
FI: H01L41/18; H01L41/113; C08L85/00; C08L83/06; H01L41/09; C08G79/10; C08G77/58; H04R17/00; G09F9/30 308Z; C08K3/22

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））

C08G77/58; H04R17/00; C08L83/06; C08L85/00; H01L41/09; H01L41/113; H01L41/18; C08G79/10; G09F9/30; C08K3/22

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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	WO 2017/018313 A1（富士フイルム株式会社）02.02.2017（2017-02-02） [0016]-[0132],図1,7	1-10
Y	WO 2017/090512 A1（東レ株式会社）01.06.2017（2017-06-01） [0017]-[0036]	1-10
Y	JP 2015-161826 A（コニカミノルタ株式会社）07.09.2015（2015-09-07） [0030]-[0042]	3-10
A	JP 2018-049075 A（キヤノンファインテックニスカ株式会社）29.03.2018（2018-03-29） [0014]-[0032]	1-10

☐ 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	国際調査報告の発送日
28.07.2020	04.08.2020

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）
加藤　俊哉 5F 9554
電話番号 03-3581-1101 内線 3516

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/JP2020/021973

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2017/018313 A1	02.02.2017	US 2018/0160248 A1 [0052]-[0306],FIGS.1,7	
WO 2017/090512 A1	01.06.2017	US 2018/0327275 A1 [0017]-[0036] EP 3381969 A1 CN 108291031 A KR 10-2018-0086202 A	
JP 2015-161826 A	07.09.2015	（ファミリーなし）	
JP 2018-049075 A	29.03.2018	（ファミリーなし）	