

(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  
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/203685 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 7/025 (2019.01) H10N 30/045 (2023.01)  
B32B 27/18 (2006.01) H10N 30/077 (2023.01)  
B32B 27/30 (2006.01) H10N 30/097 (2023.01)  
G02B 1/14 (2015.01) H10N 30/857 (2023.01)  
G02B 1/16 (2015.01)

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/010932

(22) 国際出願日: 2024年3月21日(21.03.2024)

(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 2023-048031 2023年3月24日(24.03.2023) 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: 今治 誠 (IMAJI, Makoto); 〒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: 弁理士法人鷲田国際特許事務所 (WASHIDA & ASSOCIATES); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新宿ファーストウエスト8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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(54) Title: MULTILAYER PIEZOELECTRIC BODY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 積層圧電体及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a multilayer piezoelectric body which comprises: a piezoelectric film that contains a fluorene-based resin as a main component; an antistatic layer that is disposed on at least one surface of the piezoelectric film and has a thickness of 10 nm to 250 nm (inclusive); and a hard coating layer that is disposed on the antistatic layer and has a maximum height Rz of the surface of 40 nm to 150 nm (inclusive). The surface resistivity of the multilayer piezoelectric body as measured on the hard coating layer is  $1.0 \times 10^6 \Omega/\text{sq.}$  to  $1.0 \times 10^{12} \Omega/\text{sq.}$  (inclusive); the total light transmittance of the multilayer piezoelectric body is 85% or more; and the piezoelectric constant  $d_{33}$  is 7 pC/N to 40 pC/N (inclusive).

(57) 要約: 積層圧電体であって、フッ素系樹脂を主成分として含む圧電フィルムと、前記圧電フィルムの少なくとも一方の面に配置された、厚み10nm以上250nm以下の帯電防止層と、前記帯電防止層上に配置され、表面の最大高さRzが40nm以上150nm以下であるハードコート層とを有する。前記積層圧電体の、前記ハードコート層上で測定される表面抵抗率が $1.0 \times 10^6 \Omega/\text{sq.}$ 以上 $1.0 \times 10^{12} \Omega/\text{sq.}$ 以下であり、前記積層圧電体の全光線透過率が85%以上であり、圧電定数 $d_{33}$ が7pC/N以上40pC/N以下である。



WO 2024/203685 A1

## 明 細 書

発明の名称：積層圧電体及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、積層圧電体及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] タッチパネルは、電子機器のディスプレイに取付けられており、電子機器の操作に使用されている。タッチパネルには様々な方式があるが、構造が単純で安価に作れ、比較的大型化しやすいことから、静電容量方式が採用されることが多い。静電容量方式のタッチパネルでは、信号の処理が複雑であることから、誤作動が生じやすい。

[0003] 一般に、タッチパネルは、指やペンなどでタッチパネルの表面をタッチすることで、タッチパネル表面の2次元位置（位置座標）を検出する。タッチパネルの入力において、入力を誤認しないためには、選択と実行が分離されていることが望ましい。具体的には、タッチ面の2次元位置を選択し、タッチ面に圧力を加えることにより、選択が実行されることが望ましい。そのため、感圧センサをタッチパネルに適用し、押圧の大きさをさらに検出することで信頼性を向上させることが検討されている（例えば特許文献1）。

[0004] タッチパネルに適用される感圧センサとして、押圧に対して電圧を発生する圧電フィルムの適用が提案されている。圧電フィルムとしては、ポリ乳酸やフッ素系樹脂等の高分子材料を含む圧電フィルムが知られている。

[0005] これらの圧電フィルムは透明性に優れるものの、摩擦や振動で帯電しやすく、静電気が発生しやすい。静電気が生じると、圧電フィルムに異物が付着しやすく、品質が低下する虞がある。また、圧電フィルムを取り扱う過程でフィルム表面に傷がつくと、タッチパネルに使用した際に視認性が低下しやすい。そのため、帯電防止性と、耐擦傷性とを有する圧電フィルムが求められている。

[0006] これに対し、特許文献2では、ポリ乳酸を含む圧電フィルムと、その上に

配置された、導電材（A）及び重合体（B）を含む表面層とを含む積層圧電体が開示されている。この文献では、表面層が、帯電防止性を備えたハードコート層であるため、積層圧電体は、良好な帯電防止性と耐擦傷性とを有するとされている。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2010-26938号公報  
特許文献2：国際公開第2016/098597号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、本発明者らの検討によれば、特許文献2の積層圧電体は、ハードコート層の表面の滑り性が悪く、例えばロール状に巻き取った際に、積層圧電体同士が密着して貼りつき（ブロッキング）を生じやすいという問題が見出された。また、特許文献2で使用される、ポリ乳酸を含む圧電フィルムは、圧電定数 $d_{14}$ が $6.4 \text{ pC/N}$ と低いため、十分な圧電効果が得られにくいという問題もある。
- [0009] これに対し本発明者らは、圧電定数 $d_{33}$ が高く、十分な圧電効果を有するフッ素系樹脂を含む圧電フィルム上に帯電防止層を形成したところ、得られる積層圧電体において塗工斑が発生し、視認性が低下するという新たな問題を見出した。
- [0010] そのため、視認性を低下させることなく、高い圧電性を示し、アンチブロッキング性と帯電防止性とを有する積層圧電体が望まれている。
- [0011] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、視認性を低下させることなく、高い圧電性と、アンチブロッキング性と、帯電防止性とを有する積層圧電体及びその製造方法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

- [0012] [1] 積層圧電体であって、フッ素系樹脂を主成分として含む圧電フィル

ムと、前記圧電フィルム of の少なくとも一方の面に配置された、厚み 10 nm 以上 250 nm 以下の帯電防止層と、前記帯電防止層上に配置され、表面の最大高さ  $R_z$  が 40 nm 以上 150 nm 以下であるハードコート層と、を有し、前記積層圧電体の、前記ハードコート層上で測定される表面抵抗率が  $1.0 \times 10^6 \Omega / sq.$  以上  $1.0 \times 10^{12} \Omega / sq.$  以下であり、前記積層圧電体の全光線透過率が 85% 以上であり、圧電定数  $d_{33}$  が  $7 pC / N$  以上  $40 pC / N$  以下である、積層圧電体。

[2] 前記フッ素系樹脂は、フッ化ビニリデンに由来する構成単位を主成分として含む重合体である、[1] に記載の積層圧電体。

[3] 前記フッ素系樹脂は、フッ化ビニリデン単独重合体である、[1] 又は [2] に記載の積層圧電体。

[4] 前記帯電防止層は、カーボンナノチューブを含む、[1] ~ [3] のいずれかに記載の積層圧電体。

[5] 前記ハードコート層の厚みが、300 nm 以上 3000 nm 以下である、[1] ~ [4] のいずれかに記載の積層圧電体。

[6] 前記ハードコート層は、平均粒子径が 10 nm 以上 200 nm 以下のシリカ粒子を含む、[1] ~ [5] のいずれかに記載の積層圧電体。

[7] [1] ~ [5] のいずれかに記載の積層圧電体の製造方法であって、フッ素系樹脂を主成分として含み、圧電定数  $d_{33}$  が  $7 pC / N$  以上  $40 pC / N$  以下である圧電フィルムを準備する工程と、前記圧電フィルム of の少なくとも一方の面に、帯電防止材料を塗布して、帯電防止層を形成する工程と、前記帯電防止層上に、硬化性組成物を塗布した後、硬化させて、ハードコート層を形成する工程と、を含む、積層圧電体の製造方法。

[8] 前記圧電フィルムを準備する工程では、押出成形によりフッ素系樹脂を主成分として含むフィルムを成膜する、[7] に記載の積層圧電体の製造方法。

[9] 前記圧電フィルムを準備する工程では、フッ素系樹脂を主成分として含むフィルムを延伸した後、分極処理する、[7] 又は [8] に記載の積

層圧電体の製造方法。

[10] 前記帯電防止層を形成する工程では、前記帯電防止材料が塗布された前記圧電フィルムを100℃以上150℃以下で熱処理して乾燥させる、[7]～[9]のいずれかに記載の積層圧電体の製造方法。

### 発明の効果

[0013] 本発明によれば、視認性を低下させることなく、高い圧電性と、アンチブロッキング性と、帯電防止性とを有する積層圧電体及びその製造方法を提供できる。

### 発明を実施するための形態

[0014] 上記の通り、フッ素系樹脂を主成分として含む圧電フィルムを有する積層圧電体では、ポリ乳酸からなる圧電フィルムを有する積層圧電体では課題とならなかった塗工斑を生じることが新たに判明した。

[0015] 本発明者らの検討によれば、上記塗工斑は、帯電防止層の塗布ムラによるものである。当該塗布ムラは、圧電フィルムの表面の微細な凹凸を拾うことによって生じると考えられる。圧電フィルムの表面の凹凸は、高い圧電効果（圧電定数 $d_{33}$ ）を発現させるために、フッ素系樹脂を主成分として含むフィルムの延伸処理や分極処理を行う過程で形成されと考えられる。具体的には、分極処理によって、フッ素系樹脂の結晶が $\alpha$ 型から $\beta$ 型に転移することによって生じる結晶構造の乱れや当該結晶構造の変化に伴う分子鎖の緩和により、フッ素系樹脂を含む圧電フィルムの表面にシワが発生することと考えられる。一方、ポリ乳酸からなる圧電フィルムでは、結晶性が低く、分極処理を行わないため、圧電フィルムの表面にシワの発生が少ない（発生しない）ものと考えられる。

[0016] これに対して本発明の一実施形態では、フッ素系樹脂を含む圧電フィルム上に配置される帯電防止層の厚みを所定以下にする。帯電防止層を厚く塗布すると、圧電フィルムの凹の部分に厚く帯電防止層が塗布されることにより、積層圧電体における帯電防止層の塗工斑が大きくなる。これに対し、帯電防止層を薄く塗布することにより、帯電防止層の厚み斑が低減され、圧電フ

ィルムの表面の凹凸に起因するバラツキ自体も小さくなるため、塗布ムラになりにくい。そのため、積層圧電体における塗工斑を低減し、視認性の低下を抑制できる。

[0017] さらに、帯電防止層と、表面の粗さ ( $R_z$ ) が調整されたハードコート層とを、表面抵抗率が所定以下となるように積層することで、アンチブロッキング性と帯電防止性とを高度に両立することができる。

[0018] 以下、本発明の一実施形態に係る積層圧電体とその製造方法について、具体的に説明する。

[0019] 1. 積層圧電体

本実施形態に係る積層圧電体は、圧電フィルムと、帯電防止層と、ハードコート層とを含む。

[0020] 1-1. 圧電フィルム

圧電フィルムは、フッ素系樹脂を主成分として含むフィルムであり、圧電定数  $d_{33}$  が  $7 \text{ pC/N}$  以上  $40 \text{ pC/N}$  以下に調整されている。圧電フィルムの圧電定数  $d_{33}$  が  $7 \text{ pC/N}$  以上であると、圧電効果により発生する電荷量が十分であるため、高い感圧性が得られやすい。圧電フィルムの圧電定数  $d_{33}$  が  $40 \text{ pC/N}$  以下であると、例えば分極処理に起因するフィルム表面の凸凹をより低減できるため、外観不良を低減することができる。同様の観点から、圧電フィルムの圧電定数  $d_{33}$  は、 $10 \text{ pC/N}$  以上  $35 \text{ pC/N}$  以下であることがより好ましく、 $10 \text{ pC/N}$  以上  $27 \text{ pC/N}$  以下であることがさらに好ましく、 $10 \text{ pC/N}$  以上  $24 \text{ pC/N}$  以下であることが特に好ましい。

[0021] 圧電定数  $d_{33}$  は、一定の圧力が加えられたときの分極挙動を示す指標の一つである。圧電定数  $d_{33}$  が大きいほど、一定の圧力を受けた際に生じる分極の程度が大きく、電荷密度が大きくなる。そのため、圧電フィルムの帯電の程度も大きくなる。

[0022] 圧電フィルムの圧電定数  $d_{33}$  は、直接準静的法 ( $d_{33}$ メータ法, ベルリンコート法) による圧電セラミックの圧電定数  $d_{33}$  の試験方法 I S O 196

22:2018に準拠し圧電定数 $d_{33}$ を測定することができる。具体的には、圧電定数測定装置（例えばPIEZOTEST社製、ピエゾメーターシステムPM300）を用いて、1.0Nで圧電フィルムのサンプルをクリップし、0.15N、110Hzの力を加えた際の発生電荷を読み取る。

[0023] 圧電フィルムの圧電定数 $d_{33}$ は、主に、圧電フィルムに含まれる樹脂の種類や製造条件（分極処理や延伸処理の条件）によって調整することができる。例えば、フッ素系樹脂の中でも、フッ化ビニリデンに由来する構成単位を多く含む樹脂ほど、圧電フィルムの圧電定数 $d_{33}$ は大きくなりやすい。また、分極処理や延伸処理を強くすることで、圧電フィルムの圧電定数 $d_{33}$ は大きくなりやすい。

[0024] 上述の通り、圧電フィルムは、フッ素系樹脂を主成分として含む。フッ素系樹脂を主成分として含むとは、圧電フィルムを構成する樹脂の全質量の中で、フッ素系樹脂を構成単位とする樹脂（フッ素系樹脂そのものを含む）の含有率が50質量%以上であることを意味する。フッ素系樹脂の含有率は、好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上である。上記含有率の上限値は、特に制限されず、100質量%であっても良いし、90質量%以下であっても良い。

[0025] フッ素系樹脂の中でも高い圧電効果が得られやすい観点から、フッ素系樹脂は、フッ化ビニリデンに由来する構成単位を主成分として含む重合体であることが好ましい。

[0026] 上記重合体における主成分として含むフッ化ビニリデンに由来する構成単位の含有量は、上記重合体の構成単位の総量に対して50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましく、90%以上であることが特に好ましい。上記含有量が多いほど、より高い圧電効果が得られやすい。上記含有量の上限値は、特に制限されず、100質量%であってもよいし、90質量%以下であってもよい。

[0027] 上記重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で、フッ化ビニリデンと共

重合可能なモノマーに由来する構成単位をさらに含んでもよい。フッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーの例には、三フッ化エチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化塩化エチレン及びフッ化ビニル等の含フッ素モノマーを挙げることができる。なお、これらのモノマーは、二種以上含まれていてもよい。

[0028] 中でも、圧電フィルムの圧電定数  $d_{33}$  を大きくしやすく、圧電フィルムを適用した感圧センサの感度を高くする観点では、フッ化ビニリデン単体重合体が好ましい。

[0029] 圧電フィルムの厚みは、例えば  $25\ \mu\text{m}$  以上  $120\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。圧電フィルムの厚みが  $25\ \mu\text{m}$  以上であると、圧電効果により発生する電荷量がより多くなり、より高い圧電性が得られやすい。圧電フィルムの厚みは  $30\ \mu\text{m}$  以上がより好ましく、 $35\ \mu\text{m}$  以上がさらに好ましい。圧電フィルムの厚みが  $120\ \mu\text{m}$  以下であると、圧電フィルムの透明性がより損なわれにくく、 $100\ \mu\text{m}$  以下がより好ましく、 $80\ \mu\text{m}$  以下がさらに好ましい。同様の観点から、圧電フィルムの厚みは、 $35\ \mu\text{m}$  以上  $80\ \mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。

[0030] 1-2. 帯電防止層

帯電防止層は、積層圧電体の帯電を防止する機能を有する。帯電防止層は、圧電フィルムの少なくとも一方の面に配置されている。

[0031] 帯電防止層の表面抵抗率は、ハードコート層上で測定される表面抵抗率が後述する範囲となるように調整されている。従って、帯電防止層の表面抵抗率は、ハードコート層上で測定される表面抵抗率よりも低いことが好ましく、具体的には  $1.0 \times 10^4\ \Omega/\text{sq.}$  以上  $1.0 \times 10^9\ \Omega/\text{sq.}$  以下であることが好ましく、 $1.0 \times 10^5\ \Omega/\text{sq.}$  以上  $1.0 \times 10^8\ \Omega/\text{sq.}$  以下であることがより好ましい。帯電防止層の表面抵抗率が  $1.0 \times 10^9\ \Omega/\text{sq.}$  以下であると、ハードコート層上で測定される表面抵抗率を低くしやすく、帯電防止性を十分に付与しやすい。表面抵抗率は、例えば、公知の抵抗率計を使用して、JIS K 6911 に準拠して測定することができる。

る。

[0032] 表面抵抗率は、帯電防止層の厚みや、帯電防止層に含まれる導電材の種類及び含有量によって調整することができる。例えば、帯電防止層を厚くすれば、表面抵抗率は小さくなる。また、導電材の含有量を多くすると、表面抵抗率は小さくなる。

[0033] 帯電防止層は、導電材を含む。本実施形態では、帯電防止層は、導電材と、重合性化合物と、任意の硬化剤とを含む硬化性組成物の硬化物を含むことができる。

[0034] 導電材は、帯電防止層の表面抵抗率が上記範囲となるような材料であればよく、イオン伝導型の導電材であってもよいし、電子伝導型の導電材であってもよい。

[0035] イオン伝導型の導電材の例には、(a) 第4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、第1～3級アミノ基等のカチオン性基を有するカチオン性帯電防止剤、(b) スルホン酸塩基、硫酸エステル塩基、リン酸エステル塩基、ホスホン酸塩基等のアニオン性基を有するアニオン性帯電防止剤、(c) アミノ酸系、アミノ硫酸エステル系等の両性帯電防止剤、及び(d) アミノアルコール系、グリセリン系、ポリエチレングリコール系等のノニオン性帯電防止剤が含まれる。

[0036] 電子伝導型の導電材の例には、導電性高分子やそれ以外の導電材が含まれる。導電性高分子の例には、ポリアセチレン又はその誘導体、ポリチオフェン又はその誘導体、ポリピロール又はその誘導体、ポリアニリン又はその誘導体等が含まれる。中でも、透明性が高く、高い導電性を示す観点から、ポリチオフェン又はその誘導体が好ましい。導電性高分子以外の導電材の例には、カーボンナノチューブ、グラフェン等が含まれる。

[0037] これらの中でも、積層圧電体の表面抵抗率を低くしやすく、ブリードアウトも生じにくい観点から、電子伝導型の導電材を含むことが好ましい。電子伝導型の導電材の中でも、帯電防止層の表面抵抗率をより低くし、それによりハードコート層上で測定される表面抵抗率をより低くする観点からは、カ

ーボンナノチューブがより好ましい。

[0038] 重合性化合物は、熱重合性化合物であっても、光重合性化合物であってもよく、その例には、アクリル化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物、ポリウレタン化合物、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、シリコン化合物、酢酸ビニル等が挙げられる。例えば、後述するハードコート層を形成するための重合性化合物と同様のものを用いてもよい。

[0039] 帯電防止層の厚みは、帯電防止性を付与できる範囲であればよく、例えば10nm以上250nm以下である。帯電防止層の厚みが10nm以上であると、帯電防止層の表面抵抗率をより低くすることができるため、ハードコート層上で測定される表面抵抗率もより低くしやすく、高い帯電防止性が得られやすい。帯電防止層の厚みが250nm以下であると、圧電フィルムの表面の凹凸に起因する塗布ムラをより生じにくくし、塗工斑を一層生じにくくすることができる。同様の観点から、帯電防止層の厚みは、15nm以上220nm以下であることがより好ましく、20nm以上190nm以下であることがさらに好ましく、20nm以上160nm以下であることが特に好ましい。

[0040] 1-3. ハードコート層

ハードコート層は、積層圧電体の表面の耐傷性を高めると共に、滑り性を高めてブロッキングを抑制する機能を有する。

[0041] ハードコート層は、単層であってもよいし、複数層あってもよい。少なくとも1つのハードコート層は、帯電防止層上に配置されていることが好ましい。また、少なくとも1つのハードコート層は、積層圧電体の最表面に配置されていることが好ましい。

[0042] ハードコート層は、ブロッキングを抑制する観点から、適度な表面粗さを有することが好ましい。具体的には、ハードコート層の表面の最大高さRzは、40nm以上150nm以下に調整されている。ハードコート層の表面のRzが40nm以上であると、十分な滑り性を有するため、積層圧電体同士のブロッキングを抑制することができる。ハードコート層の表面のRzが

150nm以下であると、ヘイズの増大による透明性の低下を抑制できる。同様の観点から、ハードコート層の表面のRzは、40nm以上100nm以下がより好ましく、40nm以上80nm以下がさらに好ましく、40nm以上60nm以下が特に好ましい。

[0043] ハードコート層の表面のRzは、表面粗さ測定器（例えば「SURFCOM1500」、株式会社東京精密製）を用いて、JIS B 0601-2013に準拠する方法により測定することができる。ハードコート層における任意の10箇所において、積層圧電体の幅方向（TD方向）にRzを測定し、その平均値として算出される。

[0044] ハードコート層の表面のRzは、ハードコート層に含有させる粒子の平均粒子径等により調整することができる。例えば、ハードコート層に含有させる粒子の平均粒子径を大きくすれば、Rzは大きくなりやすい。

[0045] ハードコート層は、粒子を含む樹脂層でありうる。粒子を含む樹脂層は、耐傷性を高める観点から、重合性化合物と粒子を含む硬化性組成物を硬化させて得られたものであることが好ましい。

[0046] （重合性化合物）

重合性化合物は、モノマー、オリゴマー又はポリマーのいずれであってもよい。重合性化合物は、熱硬化性化合物であってもよいし、電離放射線性化合物であってもよいが、好ましくは電離放射線性化合物である。電離放射線は、通常、紫外線（UV）又は電子線（EB）であってもよい。

[0047] 電離放射線性化合物は、電離放射線硬化性官能基を有する化合物である。電離放射線硬化性官能基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和結合基、及びエポキシ基、オキセタニル基等の開環重合性基が挙げられる。中でも、エチレン性不飽和結合基を有する化合物が好ましく、エチレン性不飽和結合基を2つ以上有する化合物がより好ましく、多官能性（メタ）アクリレート系化合物がさらに好ましい。

[0048] 多官能性（メタ）アクリレート系化合物のうち、2官能（メタ）アクリレート系モノマーの例には、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビ



化アルミニウム粒子、ダイヤモンドパウダー、サファイア粒子、炭化ホウ素粒子、炭化ケイ素粒子、五酸化アンチモン粒子等が含まれる。有機粒子の例には、アクリル樹脂、アクリルースチレン共重合体、シリコーン樹脂等の樹脂粒子が含まれる。中でも、ハードコート層の透明性が損なわれにくい点から、無機粒子が好ましく、シリカ粒子がより好ましい。無機粒子の表面は、シランカップリング剤等の表面修飾剤で処理されていてもよい。

[0053] 粒子の平均一次粒径は、10 nm以上200 nm以下であることが好ましく、30 nm以上100 nm以下であることがより好ましい。粒子の平均一次粒径を上記の範囲にすることで、ハードコート層の表面のR<sub>z</sub>を上記範囲に調整することができる。

[0054] ハードコート層中の粒子の平均一次粒径は、ハードコート層の表面を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用い、加速電圧2.0 kV、50000倍率で10点観察し、それらの平均値として測定することができる。なお、任意の10個のそれぞれの粒子の直径は、各粒子の面積を測定し、前記面積の円に相当する直径を算出し、各粒子の直径の相加平均値を平均一次粒径として求めることができる。

[0055] ハードコート層における粒子の含有量は、硬化性組成物に対して3質量%以上80質量%以下であることが好ましく、6質量%以上70質量%以下であることがより好ましい。粒子の含有量が3質量%以上であると、ハードコート層の表面のR<sub>z</sub>がより大きくなりやすく、アンチブロッキング性をより高めやすい。粒子の含有量が80質量%以下であると、ヘイズの増大による透明性の低下を一層抑制できる。

[0056] ハードコート層の厚みは、300 nm以上3000 nm以下であることが好ましい。ハードコート層の厚みが300 nm以上であると、積層圧電体の耐傷性をより高めやすい。ハードコート層の厚みが3000 nm以下であると、積層圧電体の表面抵抗率をより低くすることができるため、より高い帯電防止性が得られやすい。同様の観点から、ハードコート層の表面の厚みは、500 nm以上1500 nm以下であることがより好ましく、700 nm

以上1200nm以下であることがさらに好ましい。

[0057] また、積層圧電体の表面抵抗率を上記範囲に調整しやすくする観点から、ハードコート層の厚み(T2)と帯電防止層の厚み(T1)の比率(T2/T1)は、帯電防止層の表面抵抗率にもよるが、例えば3~26とすることができる。上記比率が小さいほど、ハードコート層は薄く、帯電防止層は厚くなるため、ハードコート層上で測定される表面抵抗率をより低くすることができる。

[0058] なお、積層圧電体を構成する各層の厚みは、分光干渉式膜厚計(例えば浜松ホトニクス社製「Optical NanoGauge C13027-11」)を用いて測定することができる。各層の屈折率はJIS K7142に記載の方法で測定することができ、例えば基材の屈折率を1.42、塗膜の屈折率を1.50と設定する。そして、積層圧電体の面の中央を含む範囲における各層の厚みを5mm間隔で3点以上測定し、その相加平均値を各層の厚みとして求めることができる。

[0059] 1-4. 層構成

積層圧電体に含まれる帯電防止層及びハードコート層は、それぞれ1層であってもよいし、2層以上であってもよい。また、積層圧電体は、上記以外の他の層をさらに有してもよい。但し、高い帯電防止性を得やすくする観点では、帯電防止層とハードコート層は、互いに接していることが好ましい。

[0060] 例えば、積層圧電体は、以下のような層構成をとることができる。

圧電フィルム／帯電防止層／ハードコート層

ハードコート層／圧電フィルム／帯電防止層／ハードコート層

[0061] 1-5. 物性

(表面抵抗率)

本実施形態に係る積層圧電体は帯電防止層を含むため、表面抵抗率が低減されている。具体的には、積層圧電体のハードコート層上で測定される表面抵抗率は、 $1.0 \times 10^6 \Omega / sq.$  以上  $1.0 \times 10^{12} \Omega / sq.$  以下である。積層圧電体の上記表面抵抗率が  $1.0 \times 10^{12} \Omega / sq.$  以下であると

、十分な帯電防止性が得られやすい。積層圧電体の上記表面抵抗率が  $1.0 \times 10^6 \Omega / \text{sq}$  以上であると、意図しない静電気放電をより抑制しやすい。同様の観点から、積層圧電体の上記表面抵抗率は、 $1.0 \times 10^8 \Omega / \text{sq}$  以上  $5.0 \times 10^{11} \Omega / \text{sq}$  以下であることがより好ましい。積層圧電体の表面抵抗率は、帯電防止層における表面抵抗率と同様の方法で測定することができる。

[0062] 積層圧電体の表面抵抗率は、主に、帯電防止層の表面抵抗率とハードコート層の厚みによって調整することができる。帯電防止層の表面抵抗率を低くし、ハードコート層の厚みを薄くすれば、積層圧電体の表面抵抗率は低くなりやすい。

[0063] (全光線透過率)

積層圧電体は、画像表示装置に搭載されるタッチパネルに適用する観点から、高い透明性を有することが好ましい。具体的には、積層圧電体の全光線透過率は、85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。

[0064] 積層圧電体の全光線透過率は、ヘイズメータ（例えば日本電色工業株式会社製、NDH7000SP II）を用いて、JIS K 7361-1に記載の方法に基づいて測定することができる。

[0065] 積層圧電体の全光線透過率は、帯電防止層の厚みや、ハードコート層に含まれる粒子の平均粒子径によって調整することができる。例えば、帯電防止層の厚みを小さくすれば、塗工斑をより生じにくくし、全光線透過率はより高くなりやすい。また、ハードコート層中の粒子の平均粒子径を小さくすれば、全光線透過率はより高くなりやすい。

[0066] (積層圧電体の圧電定数)

積層圧電体の圧電定数  $d_{33}$  は、 $7 \text{ pC} / \text{N}$  以上  $40 \text{ pC} / \text{N}$  以下に調整されている。積層圧電体の圧電定数  $d_{33}$  が  $7 \text{ pC} / \text{N}$  以上であると、圧電効果により発生する電荷量が十分であるため、高い感圧性が得られやすい。積層圧電体の圧電定数  $d_{33}$  が  $40 \text{ pC} / \text{N}$  以下であると、例えば分極処理に起因

するフィルム表面の凸凹をより低減することができるため、外観不良を低減することができる。同様の観点から、積層圧電体の圧電定数  $d_{33}$  は、 $10 \text{ pC/N}$  以上  $40 \text{ pC/N}$  以下であることがより好ましく、 $10 \text{ pC/N}$  以上  $27 \text{ pC/N}$  以下であることがさらに好ましく、 $13 \text{ pC/N}$  以上  $24 \text{ pC/N}$  以下であることが特に好ましい。

[0067] 積層圧電体の圧電定数  $d_{33}$  は、主に、圧電フィルムの圧電定数  $d_{33}$  によって調整することができる。圧電フィルムの圧電定数  $d_{33}$  が高いと、積層圧電体の圧電定数  $d_{33}$  も高くなりやすい。

[0068] 1-6. 作用

上記実施形態に係る積層圧電体は、圧電定数  $d_{33}$  が所定以上の圧電フィルムを含むため、高い圧電性を有する。

また、積層圧電体は、帯電防止層と、所定以上の  $R_z$  を有するハードコート層との積層構造を有し、且つ積層圧電体のハードコート層における表面抵抗率が所定以下に調整されている。それにより、耐電防止性とアンチブロッキング性とを両立することができる。

さらに、帯電防止層の厚みが所定以下に調整されている。それにより、フッ素系樹脂を含む圧電フィルムの表面の凹凸に起因する帯電防止層の塗布ムラが低減されるため、それによる塗工斑も抑制される。それにより、視認性の低下を抑制することができる。

[0069] 2. 積層圧電体の製造方法

本実施形態に係る積層圧電体は、(1) フッ素系樹脂を含む圧電フィルムを準備する工程と、(2) 準備した圧電フィルムの少なくとも一方の面に、帯電防止材料を塗布した後、乾燥させて、帯電防止層を形成する工程と、(3) 帯電防止層上に、硬化性樹脂組成物を塗布した後、硬化させて、ハードコート層を形成する工程と、を経て製造することができる。なお、圧電フィルム、帯電防止層及びハードコート層は、それぞれ上記した圧電フィルム、帯電防止層及びハードコート層である。

[0070] (1) 圧電フィルムを準備する工程

フッ素系樹脂を含む圧電フィルムは、市販品であってもよいし、製造してもよい。

[0071] フッ素系樹脂を含む圧電フィルムを製造する場合、当該圧電フィルムは、フッ素系樹脂を含むフィルムを分極処理する工程を経て得ることができる。フッ素系樹脂を含むフィルムは、延伸フィルムであってもよいし、未延伸フィルムであってもよい。本実施形態では、高い圧電効果を発現させる観点から、フッ素系樹脂を含むフィルムを延伸した後、分極処理することが好ましい。

[0072] フッ素系樹脂を含むフィルムは、溶融押出法（押出成形法）や溶液キャスト法等の任意の方法で製造することができる。中でも、所定以上の厚みの圧電フィルムを得やすい観点等から、フッ素系樹脂を含むフィルムは、溶融押出法で製造されることが好ましい。溶融押出法では、フッ素系樹脂及び任意の添加剤を、押出機のシリンダー内で加熱溶融させた後、ダイから押し出して、フィルムを得ることができる。

[0073] 得られたフィルムは、 $\alpha$ 型結晶（主鎖は螺旋型構造）と $\beta$ 型結晶（主鎖は平面ジグザグ構造）等が混在した構造を有している。 $\beta$ 型結晶は大きな分極構造をしている。フィルムを延伸することにより、 $\alpha$ 型結晶を $\beta$ 型結晶とすることができ、延伸工程はフッ素系樹脂を $\beta$ 型結晶とするために必要に応じて延伸されることが好ましい。延伸方向は、TD方向であってもよいし、MD方向であってもよく、MD方向であることがより好ましい。

[0074] 延伸方法は、特に限定されず、テンター法、ドラム法等の公知の延伸方法で行うことができる。

[0075] 延伸倍率は、例えば3.0倍以上6.0倍以下である。延伸倍率が3.0倍以上であると、フィルムの厚みや分極性をより適度な範囲に調整しやすい。延伸倍率が3.0倍以上であると、 $\beta$ 型結晶の転位反応が十分に進行し、より高い圧電性が発現しやすいだけでなく、透明性もより高めることができる。延伸倍率が6.0倍以下であると、延伸による破断を一層抑制することができる。

- [0076] 得られた延伸フィルムを分極処理する。分極処理は、例えばグランド電極と針状電極の間に直流電圧を印加することによって行うことができる。電圧は、延伸フィルムの厚みに応じて調整すればよいが、例えば1 k V以上50 k V以下とすることができる。
- [0077] このように、本実施形態においては、延伸フィルムを分極処理することによって圧電フィルムを得ることができる。
- [0078] (2) 帯電防止層を形成する工程  
得られた圧電フィルム上に、例えば上記した導電材を含む硬化性組成物を塗布した後、乾燥及び硬化させて、帯電防止層を形成する。
- [0079] 上記帯電防止材料は、水や溶剤をさらに含んでもよい。溶剤の例には、メタノールやエタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤が含まれる。
- [0080] 塗布方法は、特に制限されず、スピコート法、グラビアコート法、ダイコート法、バーコート法、ディップコート法等のいずれであってもよい。
- [0081] 乾燥方法は、塗布した帯電防止材料を加熱する方法である。加熱温度は、溶剤を除去可能な温度以上で、圧電フィルムを構成するフッ素系樹脂の熱変形温度以下の温度であることが好ましく、例えば100℃以上150℃以下とすることができる。熱変形温度は、例えばJIS K 7191-2:2015に準拠して測定することができる。
- [0082] (3) ハードコート層を形成する工程  
得られた帯電防止層上に、上記した硬化性組成物を含む塗布液を塗布した後、乾燥及び硬化させて、ハードコート層を形成する。
- [0083] 上記塗布液は、必要に応じて希釈溶剤をさらに含有していてもよい。希釈溶剤としては、粒子と極性が近いものが好ましい。希釈溶剤の例には、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、カーボネート系溶剤、芳香族系溶剤等の有機溶剤が含まれる。
- [0084] 上記塗布液の塗布は、上記した塗布方法と同様の方法で行うことができる。上記塗布液の乾燥も、上記した乾燥方法と同様の方法で行うことができる。

。なお、加熱温度は、溶剤を揮発除去できる範囲で、圧電フィルムを構成するフッ素系樹脂の熱変形温度以下の温度であればよく、例えば60℃以上100℃以下とすることができる。

[0085] 硬化は、熱による硬化であってもよいし、電離放射線による硬化であってもよい。電離放射線による硬化は、紫外線又は電子線を照射して行うことができる。また、熱による硬化と、電離放射線による硬化とを併用してもよい。

[0086] 3. 用途

本実施形態に係る積層圧電体は、種々の用途に用いることができる。特に、本実施形態に係る積層圧電体は、高い透明性及び視認性を有しつつ、高い圧電性を示すことから、各種電子機器に搭載されるタッチパネルの感圧センサとして好ましく用いることができる。

### 実施例

[0087] 以下、実施例及び比較例を参照してさらに本発明を説明する。本発明の技術的範囲は、これらによって限定されるものではない。

[0088] 1. 物性の評価

(1) 層厚み

各層の厚みは、分光干渉式膜厚計（浜松ホトニクス社製「Optical NanoGauge C13027-11」）を用いて測定した。積層圧電体の面の中央を含む範囲における各層の厚みを5mm間隔で30点測定し、その相加平均値を算出した。なお、各層の屈折率は、各層の材料ごとに設定し、PVDFを含む圧電フィルムは1.42、帯電防止層は1.50、ハードコート層は1.50と設定した。

[0089] (2) 粒子径

積層圧電体のハードコート層の表面を、走査型電子顕微鏡（「SU3800」、株式会社日立ハイテク製）を用いて加速電圧2.0kV、倍率50,000倍の条件で観察した。そして、10点を測定し、その平均をナノ無機粒子の粒子径とした。

## [0090] (3) 圧電定数

(圧電定数  $d_{33}$ )

直接準静的法 ( $d_{33}$ メータ法, ベルリンコート法) による圧電セラミックの圧電定数  $d_{33}$  の試験方法 ISO 19622 : 2018 に準拠し圧電定数  $d_{33}$  を測定した。具体的には、積層圧電体の圧電定数  $d_{33}$  を、圧電定数測定装置 (「ピエゾメータシステム PM300」、PIEZOTEST 社製) を用いて、1 N でサンプルをクリップし、0.15 N、110 Hz の力を加えた際の発生電荷を読み取った。圧電定数  $d_{33}$  の実測値は、測定温度が 25 °C であり、測定されるフィルムの表裏によって、プラスの値又はマイナスの値となるが、本明細書中においては絶対値を記載した。

[0091] ( $d_{14}$ )

積層圧電体の両方の面に Al を蒸着し、圧電フィルムの延伸方向 (MD 方向) に対して 45° なす方向に 120 mm、45° なす方向に直交する方向に 10 mm にカットして、120 mm × 10 mm の矩形のフィルムを切り出した。これを、測定用のサンプルとした。

次いで、このサンプルを、チャック間距離 70 mm とした引張試験機に、弛まないようにセットした。次に、サンプルに対し、速度 5 mm/min で、印加力が 4 N と 9 N との間を往復するように周期的に力を加えた。このとき印加力に応じてサンプルに発生する電荷量を測定するため、静電容量  $Q_m$  (F) のコンデンサーをサンプルに並列に接続し、このコンデンサー  $C_m$  (95 nF) の端子間電圧  $V_m$  を、バッファアンプを介して測定した。発生電荷量  $Q$  (C) は、コンデンサー容量  $C_m$  と端子間電圧  $V_m$  との積として計算した。圧電定数  $d_{14}$  は、下式により計算した。

$$d_{14} = (2 \times t) / L \times C_m \cdot \Delta V_m / \Delta F$$

$t$  : サンプル厚 (m)

$L$  : チャック間距離 (m)

$C_m$  : 並列接続コンデンサー容量 (F)

$\Delta V_m / \Delta F$  : 力の変化量に対する、コンデンサー端子間の電圧変化量

比

[0092] 2. 積層圧電体の作製と評価

[実施例1]

(1) 圧電フィルムの作製

ポリフッ化ビニリデンフィルム（株式会社クレハ製、フッ化ビニリデン単独重合体を100質量%含むフィルム）を、MD方向に延伸倍率4.2倍に延伸した後、グランド電極と針状電極の間に直流電圧を0kVから11.0kVへと増加させながら印加することで分極処理を行い、厚みが42 $\mu$ mの圧電フィルムを得た。圧電フィルムの圧電定数 $d_{33}$ を上記の方法で測定したところ、15pC/Nであった。

[0093] (2) 帯電防止層の形成

得られた圧電フィルムのA面に、導電性ポリマーとしてPEDOT:PSSを含有する塗料P-400MP-A（ナガセケムテックス株式会社製）と、架橋剤及び導電性向上剤を含有する塗料P-400MP-B（ナガセケムテックス株式会社製）を4:1の割合で混合した溶液をマルチコーター（ヒラノテクシード社製）で塗布し、130°Cで0.67分間熱処理し、圧電フィルム上に、厚み50nmの帯電防止層を形成した。

[0094] (3) ハードコート層の形成

次いで、上記帯電防止層上に、ハードコート剤（荒川化学工業株式会社製BS-CH271、非晶質シリカの平均粒子径が60nm）をマルチコーターで塗布した後、80°Cで2分間熱処理し、さらに積算光量200mJ/cm<sup>2</sup>のUVを照射して光硬化させて、厚み700nmのハードコート層を形成した。それにより、圧電フィルム/帯電防止層/ハードコート層の積層構造を有する積層圧電体を得た。

[0095] [実施例2]

ハードコート層の厚みを2000nmに変更した以外は実施例1と同様にして積層圧電体を得た。

[0096] [実施例3]

帯電防止層の厚みを140nmに変更した以外は実施例1と同様にして積層圧電体を得た。

[0097] [実施例4]

帯電防止層を形成する時の熱処理条件を120℃で60minに変更した以外は実施例1と同様にして積層圧電体を得た。

[0098] [実施例5]

圧電フィルムのA面に、単層カーボンナノチューブを含有する塗料C-169PF-A（ナガセケムテックス株式会社製）と、架橋剤を含有する塗料C-169PF-B（ナガセケムテックス株式会社製）を3：2の割合で混合した溶液（C-169PF）をマルチコーター（ヒラノテクシード社製）で塗布し、130℃で1分間熱処理して、帯電防止層を形成した以外は実施例1と同様にして積層圧電体を得た。

[0099] [実施例6]

実施例1で作製した積層圧電体の圧電フィルムのB面に、実施例1と同様の方法で厚み700nmのハードコート層をさらに形成し、積層圧電体を得た。それにより、ハードコート層／圧電フィルム／帯電防止層／ハードコート層の積層構造を有する積層圧電体を得た。

[0100] [実施例7]

ハードコート剤をトーヨーケム株式会社製のTYAB-M101（非晶質シリカの平均粒子径を80nm）に変更した以外は実施例1と同様にして積層圧電体を得た。

[0101] [比較例1]

帯電防止層及びハードコート層のいずれも形成せず、実施例1の圧電フィルムをそのまま用いた。

[0102] [比較例2]

非晶質シリカを含有するハードコート剤を、非晶質シリカを含まないハードコート剤（BS-575、荒川化学株式会社製）に変更した以外は実施例1と同様にして積層圧電体を得た。

## [0103] [比較例 3]

帯電防止層の厚みを 5 nm に変更した以外は実施例 1 と同様にして積層圧電体を得た。

## [0104] [比較例 4]

帯電防止層の厚みを 260 nm に変更した以外は実施例 1 と同様にして積層圧電体を得た。

## [0105] [比較例 5]

帯電防止層の形成時の熱処理条件を 160℃、60 分に変更した以外は実施例 1 と同様にして帯電防止層を形成した。しかしながら、積層圧電体の外観が不良であり、ハードコート層の形成に至らなかった。

## [0106] [比較例 6]

帯電防止層の形成時の熱処理条件を 80℃、0.67 分に変更した以外は実施例 1 と同様にして帯電防止層の形成を試みたが、帯電防止層の硬化が不十分であり、ハードコート層の形成に至らなかった。

## [0107] [比較例 7]

実施例 1 の圧電フィルムに帯電防止ハードコート剤 (MT-3 / 荒川化学株式会社製) をマルチコーターで塗布し、80℃で 2 分間熱処理した後、UV 照射装置 CSOT-40 (株式会社 GS ユアサ製) を用い、400 mJ / cm<sup>2</sup> の積算光量で UV を照射し、積層圧電体を得た。それにより、圧電フィルム / 帯電防止ハードコート層の積層構造を有する積層圧電体を得た。

## [0108] [比較例 8]

## (1) ポリ乳酸を含む圧電フィルムの作製

NatureWorks LLC 社製ポリ乳酸 (品名: Ingeo™ biopolymer) 100 質量部に対して、安定化剤 [ラインケミー社製 Stabaxol P400 (10 質量部)、ラインケミー社製 Stabaxol I (70 質量部)、及び日清紡ケミカル社製カルボジライト LA-1 (20 質量部) の混合物] 1.0 質量部を添加し、ドライブレンドして原料を調整した。

次いで、当該原料を押出成形機ホッパーに入れて、 $210^{\circ}\text{C}$ に加熱しながらTダイから押し出し、 $50^{\circ}\text{C}$ のキャストロールに接触させて、厚さ $150\mu\text{m}$ の予備結晶化フィルムを製膜した。当該予備結晶化フィルムをロールトゥーロール方式により $70^{\circ}\text{C}$ で、3.5倍までMD方向に一軸延伸し、一軸延伸フィルムを得た。得られた一軸延伸フィルムの厚みは $49.2\mu\text{m}$ であった。

そして、得られた一軸延伸フィルムを、ロールトゥーロールで、 $145^{\circ}\text{C}$ のロール上に15秒間接触させアニール処理したのち、急冷し、ポリ乳酸を含む圧電フィルムを作製した。圧電フィルムの圧電定数 $d_{14}$ を上記の方法で測定したところ、 $6\text{pC}/\text{N}$ であった。

[0109] (2) 帯電防止ハードコート層の形成

得られた圧電フィルムの片面に、帯電防止ハードコート塗料（信越ポリマー製、セプルジータ（登録商標）HC-A）をマルチコーターで塗布し、 $60^{\circ}\text{C}$ にて5分間乾燥後、メタルハライドランプで積算光量 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し、帯電防止ハードコート層を形成した。それにより、圧電フィルム／帯電防止ハードコート層の積層構造を有する積層圧電体を得た。

[0110] [評価]

得られた積層圧電体の表面抵抗率、帯電量、耐ブロッキング性、表面最大高さ $R_z$ 及び全光線透過率を、以下の方法で評価した。

[0111] (1) 表面抵抗率

積層圧電体又は圧電フィルムを $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ のサイズに切り取り、試料を得た。試料のハードコート層上の表面抵抗率を、JIS 6911に準拠して表面抵抗計F-109（ホーザン社製）を用いて測定した。測定条件は、出力 $100\text{W}$ で、10秒経過後の値を読み取った。

[0112] (2) 帯電量

巻き取られた状態のフィルム（フィルムロール）について、静電電位測定器（キーエンス社製 SK-H050）を用いて、フィルムの表面電位（k

V) を測定した。測定は、ロールの外側のフィルム表面から 10 cm の位置で行った。

[0113] (3) 耐ブロッキング性

積層圧電体又は圧電フィルムから縦 10 cm × 幅 10 cm の大きさの試験片を 2 枚切り出し、2 枚の試験片の一方のハードコート面と他方のハードコート面とを重ね合わせ、フィルムをこすり合わせた際の張り付き具合を目視にて確認し、下記の基準にて評価した。

○ : 張り付きなし

× : 張り付きあり

[0114] (4) 最大高さ  $R_z$

積層圧電体のハードコート層の表面の最大高さ  $R_z$  を、表面粗さ測定器 (「SURFCOM1500」、株式会社東京精密製) を用いて、JIS B 0601-2013 に準拠する方法により測定した。ハードコート層における任意の 10 箇所において、積層圧電フィルムの幅方向 (TD 方向) に最大高さ  $R_z$  を測定し、その平均値を求めた。

[0115] (5) 全光線透過率

積層圧電体の全光線透過率を、ヘイズメータ (「NDH7000SP I」、日本電色工業株式会社製) を用いて、JIS K 7361-1 に記載の方法に基づいて測定した。

[0116] (6) 色ムラ

積層圧電体の色ムラは、目視により MD 方向に沿って視認できるかどうかを、以下の基準で評価した。

○ : 色ムラが視認できない

× : 色ムラが視認できる

[0117] (7) 積層圧電体の圧電定数

上記と同様の方法で、積層圧電体の圧電定数  $d_{33}$  又は  $d_{14}$  を測定した。

[0118] 実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 8 の積層圧電体の製造条件と層構成を表 1 に示す。このうち、実施例 1 ~ 7、比較例 2 ~ 4 及び 7 の積層圧電体の評価結

果を表2に示す。

[0119] [表1]

	圧電フィルム素材	帯電防止層			ハードコート層				
		熱処理		膜厚 /nm	熱処理		UV照射量 /mj/cm <sup>2</sup>	無機粒子粒径 /nm	膜厚 /nm
		温度 /°C	時間 /min		温度 /°C	時間 /min			
実施例 1	PVDF	130	0.67	50	80	2	200	60	700
実施例 2	PVDF	130	0.67	50	80	2	200	60	2000
実施例 3	PVDF	130	0.67	140	80	2	200	60	700
実施例 4	PVDF	120	60	50	80	2	200	60	700
実施例 5	PVDF	130	0.67	50	80	2	200	60	700
実施例 6	PVDF	130	0.67	50	80	2	200	60	700
実施例 7	PVDF	130	0.67	50	80	2	200	80	700
比較例 1	PVDF	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 2	PVDF	130	0.67	50	80	2	200	-	700
比較例 3	PVDF	130	0.67	5	80	2	200	60	700
比較例 4	PVDF	130	0.67	260	80	2	200	60	700
比較例 5	PVDF	160	60	50	-	-	-	-	-
比較例 6	PVDF	80	0.67	50	-	-	-	-	-
比較例 7	PVDF	-	-	-	80	2	200	-	700
比較例 8	PLA	-	-	-	60	5	1000	-	4000

[0120] [表2]

	表面抵抗値 /Ω/sq.	帯電量 /kV	耐ブロッキング性	表面最大高さ Rz/nm	全光線透過率/%	色ムラ	圧電定数 d <sub>33</sub> /pC/N
実施例 1	1.1×10 <sup>10</sup>	0.2kV	○	53	92.7	○	14
実施例 2	3.1×10 <sup>10</sup>	0.2kV	○	54	92.7	○	14
実施例 3	1.2×10 <sup>9</sup>	0.2kV	○	53	91.4	○	14
実施例 4	1.0×10 <sup>10</sup>	0.2kV	○	57	92.7	○	14
実施例 5	4.2×10 <sup>9</sup>	0.1kV	○	57	90.8	○	14
実施例 6	1.1×10 <sup>10</sup>	0.2kV	○	53	91.9	○	13
実施例 7	1.1×10 <sup>10</sup>	0.1kV	○	52	91.9	○	14
比較例 1	1.0×10 <sup>14</sup> 以上	-20kV	×	185	93.6	-	15
比較例 2	1.1×10 <sup>10</sup>	0.2kV	×	35	91.9	○	14
比較例 3	1.0×10 <sup>14</sup> 以上	-20kV	○	57	92.7	○	14
比較例 4	8.6×10 <sup>7</sup>	0.0kV	○	57	89.8	×	14
比較例 5	-	-	-	-	88.9	-	-
比較例 6	-	-	-	-	-	-	-
比較例 7	2.1×10 <sup>10</sup>	0.5kV	×	35	92.7	×	14
比較例 8	3.1×10 <sup>10</sup>	0.0kV	×	33	91.1	○	6 <sup>※)</sup>

※) PLAの圧電定数は d<sub>12</sub>であるため、PLA圧電フィルムを使った積層圧電体についても圧電定数 d<sub>14</sub>の値を示した。

[0121] 表2に示すように、Rzが40nmよりも小さいハードコート層を有する比較例2及び比較例7の積層圧電体は、耐ブロッキング性が悪いことがわかる。また、帯電防止層を有さない比較例1の圧電フィルム、帯電防止層の厚

みが10nmよりも薄い比較例3の積層圧電体は、表面抵抗率が高く、帯電防止性が劣ることがわかる。また、帯電防止層の厚みが250nmよりも厚い比較例4の積層圧電体は、十分な帯電防止性を示すものの、色ムラが生じることがわかる。また、ポリ乳酸を含む圧電フィルムを用いた比較例8の積層圧電体の圧電定数が低くなることがわかる。

[0122] これに対し、実施例1～7の積層圧電体は、いずれも色ムラを生じることなく、高い圧電定数を示し、耐ブロッキング性と帯電防止性が高いことがわかる。

[0123] 特に、ハードコート層の厚みをより薄くすることで、表面抵抗率がより小さくなり、帯電防止性がより高まることが示唆される（実施例1と2の対比）。

[0124] また、帯電防止層の厚みをより薄くすることで、全光線透過率をより高めることがわかる（実施例1と3の対比）。

[0125] 本出願は、2023年3月24日出願の特願2023-48031に基づく優先権を主張する。当該出願明細書に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

### 産業上の利用可能性

[0126] 本発明の積層圧電体によれば、視認性を低下させることなく、高い圧電性と、アンチブロッキング性と、帯電防止性とを有する。そのため、当該積層圧電体は、タッチパネルの感圧センサとして好適に用いることができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 積層圧電体であって、  
フッ素系樹脂を主成分として含む圧電フィルムと、  
前記圧電フィルムの少なくとも一方の面に配置された、厚み10nm以上250nm以下の帯電防止層と、  
前記帯電防止層上に配置され、表面の最大高さRzが40nm以上150nm以下であるハードコート層と、を有し、  
前記積層圧電体の、前記ハードコート層上で測定される表面抵抗率が $1.0 \times 10^6 \Omega / sq.$ 以上 $1.0 \times 10^{12} \Omega / sq.$ 以下であり、  
前記積層圧電体の全光線透過率が85%以上であり、圧電定数 $d_{33}$ が $7 pC / N$ 以上 $40 pC / N$ 以下である、  
積層圧電体。
- [請求項2] 前記フッ素系樹脂は、フッ化ビニリデンに由来する構成単位を主成分として含む重合体である、  
請求項1に記載の積層圧電体。
- [請求項3] 前記フッ素系樹脂は、フッ化ビニリデン単独重合体である、  
請求項1に記載の積層圧電体。
- [請求項4] 前記帯電防止層は、カーボンナノチューブを含む、  
請求項1に記載の積層圧電体。
- [請求項5] 前記ハードコート層の厚みが、300nm以上3000nm以下である、  
請求項1に記載の積層圧電体。
- [請求項6] 前記ハードコート層は、平均粒子径が10nm以上200nm以下のシリカ粒子を含む、  
請求項1に記載の積層圧電体。
- [請求項7] 請求項1に記載の積層圧電体の製造方法であって、  
フッ素系樹脂を主成分として含み、圧電定数 $d_{33}$ が $7 pC / N$ 以

上40 pC/N以下である圧電フィルムを準備する工程と、

前記圧電フィルムの少なくとも一方の面に、帯電防止材料を塗布して、帯電防止層を形成する工程と、

前記帯電防止層上に、硬化性組成物を塗布した後、硬化させて、ハードコート層を形成する工程と、を含む、

積層圧電体の製造方法。

[請求項8]

前記圧電フィルムを準備する工程では、

押出成形によりフッ素系樹脂を主成分として含むフィルムを成膜する、

請求項7に記載の積層圧電体の製造方法。

[請求項9]

前記圧電フィルムを準備する工程では、

フッ素系樹脂を主成分として含むフィルムを延伸した後、分極処理する、

請求項7に記載の積層圧電体の製造方法。

[請求項10]

前記帯電防止層を形成する工程では、

前記帯電防止材料が塗布された前記圧電フィルムを100℃以上150℃以下で熱処理して乾燥させる、

請求項7に記載の積層圧電体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/010932

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><b>B32B 7/025</b>(2019.01)i; <b>B32B 27/18</b>(2006.01)i; <b>B32B 27/30</b>(2006.01)i; <b>G02B 1/14</b>(2015.01)i; <b>G02B 1/16</b>(2015.01)i; <b>H10N 30/045</b>(2023.01)i; <b>H10N 30/077</b>(2023.01)i; <b>H10N 30/097</b>(2023.01)i; <b>H10N 30/857</b>(2023.01)i</p> <p>FI: B32B7/025; B32B27/18 D; B32B27/30 D; H10N30/857; H10N30/077; H10N30/045; H10N30/097; G02B1/16; G02B1/14</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
B32B1/00-43/00; G02B1/14; G02B1/16; H10N30/045; H10N30/077; H10N30/097; H10N30/857; C08J7/04-7/06; C08L27/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2024</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2024</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022/091828 A1 (KUREHA CORP.) 05 May 2022 (2022-05-05) entire text	1-10
A	WO 2019/102635 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 31 May 2019 (2019-05-31) whole document	1-10
P, A	WO 2023/067899 A1 (KUREHA CORP.) 27 April 2023 (2023-04-27) entire text	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
15 May 2024		28 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
<p>Japan Patent Office (ISA/JP)</p> <p>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915</p> <p>Japan</p>		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2024/010932</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/091828	A1	05 May 2022	US	2023/0397500	A1	
				entire text			
				EP	4238763	A1	
				CN	116234701	A	
				KR	10-2023-0074765	A	
				TW	202218199	A	
-----							
WO	2019/102635	A1	31 May 2019	CN	111386613	A	
				KR	10-2020-0089257	A	
-----							
WO	2023/067899	A1	27 April 2023	TW	202317370	A	
-----							

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 7/025(2019.01)i; B32B 27/18(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; G02B 1/14(2015.01)i; G02B 1/16(2015.01)i; H10N 30/045(2023.01)i; H10N 30/077(2023.01)i; H10N 30/097(2023.01)i; H10N 30/857(2023.01)i FI: B32B7/025; B32B27/18 D; B32B27/30 D; H10N30/857; H10N30/077; H10N30/045; H10N30/097; G02B1/16; G02B1/14		
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）） B32B1/00-43/00; G02B1/14; G02B1/16; H10N30/045; H10N30/077; H10N30/097; H10N30/857; C08J7/04-7/06; C08L27/12 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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	WO 2022/091828 A1 (株式会社クレハ) 05.05.2022 (2022-05-05) 文献全体	1-10
A	WO 2019/102635 A1 (日東電工株式会社) 31.05.2019 (2019-05-31) 文献全体	1-10
P, A	WO 2023/067899 A1 (株式会社クレハ) 27.04.2023 (2023-04-27) 文献全体	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 15.05.2024	国際調査報告の発送日 28.05.2024	
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） 大村 博一 4S 3973 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

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/JP2024/010932

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/091828	A1	05.05.2022	US	2023/0397500	A1	
				文献全体			
				EP	4238763	A1	
				CN	116234701	A	
				KR	10-2023-0074765	A	
				TW	202218199	A	
-----							
WO	2019/102635	A1	31.05.2019	CN	111386613	A	
				KR	10-2020-0089257	A	
-----							
WO	2023/067899	A1	27.04.2023	TW	202317370	A	
-----							