



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I866217 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：112118308

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 17 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/00 (2006.01)** **B32B27/30 (2006.01)**
H01B5/14 (2006.01) **H01B13/00 (2006.01)**
H10N30/30 (2023.01) **H10N30/857 (2023.01)**
H10N30/01 (2023.01) **G06F3/041 (2006.01)**

(30)優先權：2022/05/18 日本 2022-081448

(71)申請人：日商吳羽股份有限公司 (日本) KUREHA CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：今治誠 IMAJI, MAKOTO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 107078208A

WO 2022/091829A1

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 30 頁

(54)名稱

導電壓電膜、壓電面板、壓力感測器、觸覺感知裝置用致動器、壓電振動發電裝置、平面揚聲器及導電壓電膜之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種抑制了透明性不均之導電壓電膜。

本發明係關於一種導電壓電膜，其具備壓電膜及積層於前述壓電膜之其中一面之導電層，全光線透射率為 80%以上，全光線透射率之標準偏差為 1.4%以下，前述導電層含有選自由金屬奈米線、導電性高分子、奈米碳管及石墨烯所組成之群中之至少一種。

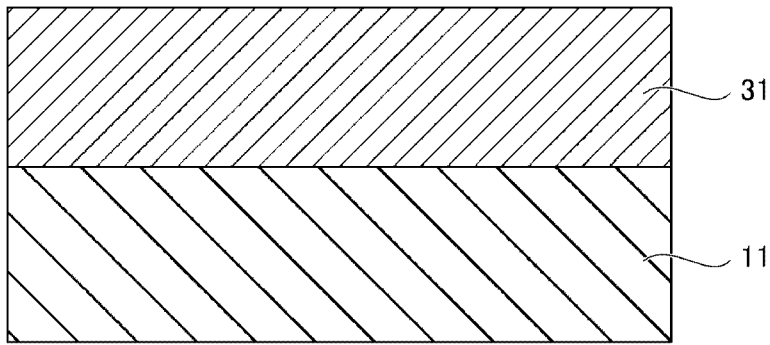
指定代表圖：

符號簡單說明：

1:導電壓電膜

11:壓電膜

31:導電層



【圖1】



I866217

公告本
【發明摘要】

【中文發明名稱】

導電壓電膜、壓電面板、壓力感測器、觸覺感知裝置用致動器、壓電振動發電裝置、平面揚聲器及導電壓電膜之製造方法

【中文】

本發明提供一種抑制了透明性不均之導電壓電膜。

本發明係關於一種導電壓電膜，其具備壓電膜及積層於前述壓電膜之其中一面之導電層，全光線透射率為80%以上，全光線透射率之標準偏差為1.4%以下，前述導電層含有選自由金屬奈米線、導電性高分子、奈米碳管及石墨烯所組成之群中之至少一種。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:導電壓電膜

11:壓電膜

31:導電層

【發明說明書】

【中文發明名稱】

導電壓電膜、壓電面板、壓力感測器、觸覺感知裝置用致動器、壓電振動發電裝置、平面揚聲器及導電壓電膜之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種導電壓電膜、具備導電壓電膜之裝置及導電壓電膜之製造方法。

【先前技術】

【0002】 作為可藉由直接觸摸圖像顯示部來輸入資訊之裝置，廣泛使用有觸控面板。作為其代表形式，有利用透明電極與手指之間產生之電流容量之變化的靜電電容式觸控面板(專利文獻1)。

【0003】 觸控面板所利用之位置檢測感測器使用有透明導電膜，例如於利用濺鍍等乾式塗佈在PET(Polyethylene Terephthalate，聚對苯二甲酸乙二酯)膜上成膜ITO(氧化銦錫)之後，藉由利用加熱處理(150℃左右)提高ITO之結晶性來實現低電阻及高透射率。

【0004】 最近，同時檢測用手指等觸摸操作面時之位置與按壓之技術備受矚目，提出有將包含壓電感測器之按壓檢測感測器組合於位置檢測感測器的方法。然而，壓電感測器所使用之壓電膜若如PET膜般以高溫進行加熱處理，則電阻會變差或有損膜之顏色，因此難以將藉由濺鍍等乾式塗佈成膜有ITO之導電壓電膜用於觸控面板。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】

專利文獻1：日本特開平5-324203號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

【0006】 作為無需高溫之加熱處理之導電層形成方法，本發明者對塗佈含有金屬奈米線、導電性高分子等導電性物質之溶液之濕式塗佈法進行研究。但，已明確知曉若對壓電膜應用濕式塗佈法來形成導電層，會產生性能之不均、尤其是透明性之不均。

【0007】 本發明係鑒於上述課題而完成者，其目的在於提供一種抑制了透明性不均之導電壓電膜、具備導電壓電膜之裝置及導電壓電膜之製造方法。

解決課題之技術手段

【0008】 本發明者發現藉由具備含有金屬奈米線等之導電層，且全光線透射率及全光線透射率之標準偏差滿足特定範圍的導電壓電膜，可解決上述課題，從而完成本發明。具體而言，本發明係關於以下者。

【0009】 本發明係關於一種導電壓電膜，其具備壓電膜及積層於前述壓電膜之其中一面之導電層，全光線透射率為80%以上，全光線透射率之標準偏差為1.4%以下，前述導電層含有選自由金屬奈米線、導電性高分子、奈米碳管及石墨烯所組成之群中之至少一種。

【0010】 前述壓電膜之與前述導電層之界面處之表面波紋度 W_a 較佳為30 μm 以下。

前述導電壓電膜以80°C熱處理30分鐘時之熱收縮率之絕對值較佳為最大亦小於1.0%。

基於ASTM D3359評估之前述導電層之附著力較佳為4B以上。

前述金屬奈米線較佳為銀奈米線。

前述壓電膜較佳為含有氟類樹脂。

【0011】 另外，本發明係關於一種具備前述導電壓電膜之裝置。

【0012】 此外，本發明係關於一種導電壓電膜之製造方法，其包含如下程序：藉由在積層有保護膜之壓電膜之與前述保護膜為相反側之面，塗佈含有包含選自由金屬奈米線、導電性高分子、奈米碳管及石墨烯所組成之群中之至少一種之導電性物質的溶液，而形成全光線透射率為80%以上之導電層。

【0013】 前述程序中，要塗佈前述溶液之面之水接觸角較佳為70°以下。

前述保護膜之彈性模數較佳為1.0GPa以上。

發明之效果

【0014】 根據本發明，可提供抑制了透明性不均之導電壓電膜、具備導電壓電膜之裝置及導電壓電膜之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0015】

〔圖1〕係示意性表示作為本發明之導電壓電膜之一實施方式之導電壓電膜1的剖視圖。

〔圖2〕係示意性表示作為本發明之導電壓電膜之另一實施方式之導電壓電膜2的剖視圖。

【實施方式】

【0016】 以下，一邊參照圖式一邊對本發明之實施方式(以下稱為「本實施方式」)進行詳細說明，但本發明並不限定於此，可於不脫離其主旨之範圍內進行各種變化。

《導電壓電膜》

【0017】 本發明之導電壓電膜具備壓電膜及積層於壓電膜之其中一面之導電層，全光線透射率為80%以上，全光線透射率之標準偏差為1.4%以下，導電層含有選自由金屬奈米線、導電性高分子、奈米碳管及石墨烯所組成之群中之至少一種。另外，本說明書中，「積層」只要為各層依序積層即可，亦可於各層之間積層有其他層。

<導電壓電膜之特性>

【0018】 導電壓電膜之全光線透射率為80%以上，全光線透射率之標準偏差為1.4%以下。

【0019】 導電壓電膜之全光線透射率越高，透明性越高，因此較佳。前述膜之全光線透射率更佳為84%以上，進一步較佳為86%以上，尤佳為90%以上。全光線透射率之上限並無特別限定。

【0020】 導電壓電膜之全光線透射率之標準偏差越小，透明性之不均越小，因此較佳。前述膜之全光線透射率之標準偏差較佳為1.4%以下，更佳為1.1%以下，進一步較佳為0.8%以下，尤佳為0.5%以下。全光線透射率之標準偏差之下限並無特別限定。

【0021】 本說明書中，導電壓電膜之全光線透射率係依據JIS K 7361-1測定之值，具體而言，可利用後述實施例中記載之方法進行測定。全光線透射率之標準偏差係根據測定出之全光線透射率之值所算出之值。

【0022】 全光線透射率之標準偏差例如可藉由如下方式減小：於壓電膜塗佈含有導電性物質之溶液之前，於與前述溶液之塗佈面為相反側之壓電膜之面積層保護膜。壓電膜與PET等膜相比，表面之平滑性低，認為於此種壓電膜之面塗佈上述溶液，會產生透明性之不均。因此，認為藉由

積層保護膜，壓電膜之平滑性會得到改善。

另外，例如藉由如下方法亦可減小全光線透射率之標準偏差：將含有導電性物質之溶液塗佈於壓電膜之面之前，對塗佈預定之壓電膜之面進行表面改質處理(電暈處理、電漿處理、火焰處理、紫外線照射處理等)，或者於塗佈預定側之壓電膜之面形成透明塗佈層，藉此使要塗佈之面之水接觸角成為 70° 以下。壓電膜對於上述水類溶液之潤濕性低，認為因排斥上述溶液而產生不均，亦會引起透明性之不均。因此，認為藉由使要塗佈之面之水接觸角成為 70° 以下，可消除上述溶液之塗佈不均。

【0023】 前述壓電膜之與前述導電層之界面處之表面波紋度Wa較佳為 $30\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $25\ \mu\text{m}$ 以下。表面波紋度Wa之下限並無特別限定。若表面波紋度Wa為 $30\ \mu\text{m}$ 以下，則壓電膜之表面之平滑性良好，導電層之塗膜容易變得更均勻，從而容易抑制透明性之不均。

另外，本說明書中，表面波紋度Wa係作為輪廓曲線之波紋度曲線之基準長度內之算術平均高度。波紋度曲線並非表示由粗糙度曲線表示之微細凹凸，而表示更大規模之凹凸(即波紋度)。表面波紋度Wa具體可利用後述實施例中記載之方法進行測定。

【0024】 導電壓電膜以 80°C 熱處理30分鐘時之熱收縮率之絕對值較佳為最大亦(於任一方向上)小於 1.0% ，更佳為小於 0.5% 。熱收縮率之絕對值之下限並無特別限定。熱收縮率之絕對值在上述範圍內表示使用之壓電膜之熱收縮率之絕對值低，於塗膜之乾燥過程中壓電膜不易收縮，因此容易獲得更均勻之導電層，從而容易抑制透明性之不均。

另外，本說明書中，熱收縮率具體可利用後述實施例中記載之方法進行測定。

導電壓電膜之熱收縮率可藉由對施加過極化處理之壓電膜實施例如130°C且1分鐘之熱處理來減小。

【0025】 導電壓電膜中，基於ASTM D3359評估之導電層之附著力較佳為4B以上。

另外，本說明書中，導電層之附著力係指於壓電膜側與導電層鄰接之層與導電層之附著力。例如，壓電膜與導電層鄰接時表示壓電膜與導電層之附著力，於壓電膜與導電層之間配置有透明塗佈層時表示透明塗佈層與導電層之附著力。導電層之附著力具體可利用後述實施例中記載之方法進行測定。

【0026】 導電壓電膜之霧度值較佳為3.0%以下，更佳為2.5%以下，進一步較佳為2.0%以下，尤佳為1.5%以下。霧度值之下限並無特別限定。

另外，本說明書中，導電壓電膜之霧度值係依據JIS K 7136測定之值，具體可利用後述實施例中記載之方法進行測定。

【0027】 導電壓電膜之薄片電阻較佳為1000Ω/sq以下，更佳為600Ω/sq以下，進一步較佳為400Ω/sq以下，尤佳為200Ω/sq以下。薄片電阻之下限並無特別限定，就透明性之觀點而言，較佳為10Ω/sq以上，更佳為20Ω/sq以上，尤佳為40Ω/sq以上。另外，薄片電阻之下限並無特別限定，作為數值範圍之組合，較佳為10Ω/sq以上1000Ω/sq以下，更佳為10Ω/sq以上600Ω/sq以下，進一步較佳為20Ω/sq以上400Ω/sq以下，尤佳為40Ω/sq以上200Ω/sq以下。

另外，本說明書中，導電壓電膜之薄片電阻係依據JIS K 7194測定之值，具體可利用後述實施例中記載之方法進行測定。

【0028】 導電壓電膜之厚度例如較佳為25 μm 以上120 μm 以下。若壓電膜之厚度為25 μm 以上，則藉由壓電效應產生之電荷量更多，容易獲得更高之壓電性。壓電膜之厚度更佳為30 μm 以上，進一步較佳為35 μm 以上。若壓電膜之厚度為120 μm 以下，則壓電膜之透明性更不易受損。壓電膜之厚度更佳為100 μm 以下，進一步較佳為80 μm 以下。就相同觀點而言，壓電膜之厚度更佳為35 μm 以上80 μm 以下。另外，本說明書中，導電壓電膜、各層之厚度係自使用掃描式電子顯微鏡(SEM)以1萬至10萬倍拍攝之層之剖面照片隨機測定10處厚度，設為測定出之10處厚度之算術平均值。

【0029】 接下來，一邊參照圖式一邊對導電壓電膜之各層進行說明。

【0030】 圖1係示意性表示作為導電壓電膜之一實施方式之導電壓電膜1的剖面圖。導電壓電膜1係於壓電膜11之其中一面積層有導電層31。

圖2係示意性表示作為導電壓電膜之另一實施方式之導電壓電膜2的剖面圖。導電壓電膜2於以夾著壓電膜11之方式具備一對透明塗佈層(第一透明塗佈層21及第二透明塗佈層22)之方面與導電壓電膜1不同。其他構成與導電壓電膜1相同。

<壓電膜>

【0031】 壓電膜11係具有壓電性(將所施加之力轉換成電壓之性質或將所施加之電壓轉換成力之性質)之膜(薄膜)。

【0032】 作為構成壓電膜11之材料，通常可舉例：藉由利用稱為熱極化處理之極化處理使分子偶極進行極化而可表現出壓電性的極化極性高

分子、藉由對手性高分子施加延伸處理而可表現出壓電性的延伸手性高分子等。作為極化極性高分子，可舉例：氟類樹脂；二氟亞乙烯類聚合物；乙酸乙烯酯類聚合物；尼龍9、尼龍11等奇數尼龍；聚脲等。作為延伸手性高分子，可舉例：聚乳酸等螺旋手性高分子；聚羥基丁酸酯等聚羥基羧酸；纖維素類衍生物等。它們可單獨使用一種，或者組合兩種以上使用。其中，就容易增大壓電膜之壓電常數 d_{33} ，更容易獲得壓電效應之觀點而言，較佳為氟類樹脂，更佳為偏二氟乙烯之均聚物。

壓電膜之壓電常數 d_{33} 較佳為10pC/N以上40pC/N以下。若壓電膜之壓電常數 d_{33} 為10pC/N以上，則藉由壓電效應產生之電荷量更多，因此可進一步提高感壓性。若壓電膜之壓電常數 d_{33} 為40pC/N以下，則可進一步減小例如極化處理所引起之壓電膜表面之平坦性的降低，因此可進一步減小全光線透射率之標準偏差。就相同觀點而言，壓電膜之壓電常數 d_{33} 更佳為13pC/N以上35pC/N以下，進一步較佳為15pC/N以上30pC/N以下。另外，本說明書中，壓電常數 d_{33} 係使用壓電常數測定裝置(「PiezoMeter System PM300」，PIEZOTEST公司製造)，以0.2N夾持樣品，且施加0.15N、110 Hz之力時之產生電荷。壓電常數 d_{33} 之實測值會根據所測定之膜之正反而成為正值或負值，於本說明書中記載絕對值。

【0033】 作為氟類樹脂，可舉例：聚偏二氟乙烯(PVDF)、偏二氟乙烯類共聚物(例如，偏二氟乙烯/三氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯/三氟乙烯/氯三氟乙烯共聚物、六氟丙烯/偏二氟乙烯共聚物、全氟乙烯醚/偏二氟乙烯共聚物、四氟乙烯/偏二氟乙烯共聚物、六氟環氧丙烷/偏二氟乙烯共聚物、六氟環氧丙烷/四氟乙烯/偏二氟乙烯共聚物、六氟丙烯/四氟乙烯/偏二氟乙烯共聚物)；四氟乙烯類聚合物；氯三氟乙烯類聚合物等。它們可

單獨使用一種，或者組合兩種以上使用。其中，就所獲得之壓電性高之程度、耐候性、耐熱性等觀點而言，更佳為聚偏二氟乙烯及/或偏二氟乙烯類共聚物。

【0034】 壓電膜11之壓電常數 d_{33} 主要可藉由壓電膜11所含之樹脂之種類、製造條件(極化處理、延伸處理之條件)進行調整。例如，氟類樹脂中，越是含有大量源自偏二氟乙烯之結構單元之樹脂，壓電膜11之壓電常數 d_{33} 越容易變大。另外，藉由增強極化處理、延伸處理，壓電膜之壓電常數 d_{33} 容易變大。

【0035】 壓電膜11之厚度例如較佳為25 μm 以上120 μm 以下。若壓電膜11之厚度為25 μm 以上，則藉由壓電效應產生之電荷量變得更多，容易獲得更高之壓電性。壓電膜11之厚度更佳為30 μm 以上，進一步較佳為35 μm 以上。若壓電膜11之厚度為120 μm 以下，則壓電膜11之透明性更不易受損。壓電膜之厚度更佳為100 μm 以下，進一步較佳為80 μm 以下。就相同觀點而言，壓電膜之厚度更佳為35 μm 以上80 μm 以下。

<導電層>

【0036】 導電層31含有選自由金屬奈米線、導電性高分子、奈米碳管及石墨烯所組成之群中之至少一種。藉由含有該等導電性物質，可同時實現導電性與透明性。

【0037】 金屬奈米線係指材質為金屬，形狀為針狀或線狀，直徑為奈米級之導電性物質。金屬奈米線可為直線狀，亦可為曲線狀。作為金屬奈米線，可舉例：銀奈米線、金奈米線、銅奈米線、鎳奈米線等。它們可單獨使用一種，或者組合兩種以上使用。其中，較佳為銀奈米線。

【0038】 金屬奈米線之平均直徑、平均長度及縱橫比(平均長度/平

均直徑)只要在獲得良好之導電性與透明性之範圍內，則並無特別限定。例如，平均直徑較佳為10 nm以上500 nm以下，更佳為10 nm以上100 nm以下。平均長度較佳為1 μm以上300 μm以下，更佳為1 μm以上100 μm以下。縱橫比(平均長度/平均直徑)較佳為10以上10000以下，更佳為100以上5000以下。金屬奈米線之平均直徑及平均長度係使用掃描式電子顯微鏡，測定任意選擇之100根金屬奈米線之尺寸，作為其算術平均值求出之值。

【0039】 作為金屬奈米線之製造方法，可使用公知之製造方法。例如，銀奈米線之情況下，可藉由使用多元醇(Poly-ol)法於聚乙烯吡咯啉酮存在下將硝酸銀還原而合成(參照Chem.Mater.,2002,14,4736~4745)。金奈米線亦同樣地可藉由在聚乙烯吡咯啉酮存在下將四氯金酸水合物還原而合成(參照J.Am.Chem.Soc.,2007,129,1733~1742)。

【0040】 作為導電性高分子，例如可使用：聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚乙炔、聚對苯、聚對苯伸乙烯、聚萘等。它們可單獨使用一種亦可組合兩種以上使用。該等中，較佳為聚噻吩，更佳為聚3,4-乙炔二氧噻吩與聚苯乙炔磺酸之混合物(PEDOT/PSS)。

【0041】 奈米碳管只要在獲得良好之導電性與透明性之範圍內，則並無特別限定。例如，可為單層奈米碳管，亦可為二層奈米碳管等多層奈米碳管。它們可單獨使用一種，或者組合兩種以上使用。

【0042】 石墨烯只要在獲得良好之導電性與透明性之範圍內，則並無特別限定。例如，可為單層石墨烯，亦可為多層石墨烯。另外，亦可為氧化石墨烯、石墨烯奈米帶等。它們可單獨使用一種，或者組合兩種以上使用。

【0043】 導電層中，亦可在無損其功能之範圍內並用該等導電性物質以外之其他成分。作為其他成分，可舉例：界面活性劑、表面調整劑、防腐蝕劑、pH值調整劑、黏合劑樹脂、增黏劑等。另外，導電層亦可在無損其功能之範圍內含有微量成分、不可避免之成分。

【0044】 界面活性劑只要為具有界面活性功能之化合物即可。作為界面活性劑，可舉例非離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑等。它們可單獨使用一種，或者組合兩種以上使用。

【0045】 表面調整劑只要為可防止塗膜之氣泡、收縮、針孔、斑駁等表面缺陷者即可。作為表面調整劑，可舉例：丙烯酸類化合物、乙烯類化合物、矽酮類化合物、氟類化合物等。它們可單獨使用一種，或者組合兩種以上使用。

【0046】 防腐蝕劑只要為可防止金屬生鏽之化合物即可，作為具體例，可舉例：咪唑類、苯并咪唑類、苯并三唑類、四唑類、噻唑類、苯并噻唑類、噻二唑類、噻唑啉類等。它們可單獨使用一種，或者組合兩種以上使用。

【0047】 pH值調整劑係用於調整含有導電性物質之溶液之pH值的化合物，作為具體例，可舉例：硫酸、乙酸、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氨、二甲基胺、乙醇胺、二甲基乙醇胺等。它們可單獨使用一種，或者組合兩種以上使用。

【0048】 黏合劑樹脂只要為可溶解或分散於含有導電性物質之溶液所使用之溶劑中的樹脂，則可無特別限定地使用。作為具體例，可舉例：丙烯酸樹脂、環氧樹脂、氧雜環丁烷樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚醯亞胺

樹脂、三聚氰胺樹脂、矽酮樹脂、乙酸乙烯酯樹脂、聚乙烯吡咯啉酮、聚酯樹脂、多糖類及其衍生物等。它們可單獨使用一種，或者組合兩種以上使用。

【0049】 增黏劑只要為可使含有導電性物質之溶液之黏度增加之化合物即可，具體而言，可舉例鹼型增黏劑、胺基甲酸酯型增黏劑等。它們可單獨使用一種，或者組合兩種以上使用。

【0050】 導電層之厚度較佳為100 nm以上2 μm以下，更佳為200 nm以上1 μm以下。若在上述數值範圍內，則容易獲得良好之導電性，可見光之透射率容易變高。如此，為了獲得具有更良好之透明性之導電壓電膜，較佳為使導電層之厚度變薄。然而，如上所述，壓電膜與PET等膜相比表面之平滑性低，因此認為若導電層之厚度薄，則膜厚不均之影響變大，會導致透明性等之不均。即，若在上述數值範圍內，則易產生透明性之不均，而容易發揮本發明之效果。

另外，含有金屬奈米線之導電層之情況下，因金屬奈米線稀疏地分散而容易使厚度之測定變得困難。此時，將包含增黏劑、黏合劑樹脂等其他成分之塗膜之厚度作為導電層之厚度。

<透明塗佈層>

【0051】 本發明之導電壓電膜亦可具備透明塗佈層。

導電壓電膜2於導電層31側之壓電膜11之面具備第一透明塗佈層21，且於與導電層31側為相反側之壓電膜11之面具備第二透明塗佈層22來作為一對透明塗佈層。即，導電壓電膜2具有依序積層有第二透明塗佈層22、壓電膜11、第一透明塗佈層21、導電層31之積層結構。第一透明塗佈層21與第二透明塗佈層22之厚度、結構及組成可相同亦可不同。另

外，並不一定需要具備第一透明塗佈層21與第二透明塗佈層22兩者，亦可僅具備其中一者。

【0052】 作為透明塗佈層，例如可舉例：硬塗層、底塗層、外塗層(overcoating)。透明塗佈層可為該等單獨之層，亦可為組合之多層。

硬塗層或底塗層不僅保護壓電膜之表面免受損傷、污染，且藉由填埋壓電膜之表面之損傷而使透明性提高(霧度降低)。另外，藉由在導電層與壓電膜之間設置硬塗層或底塗層，可使塗佈含有導電性物質之溶液之面之水接觸角成為 70° 以下，可減小全光線透射率之標準偏差。

外塗層可抑制金屬奈米線因水、空氣、光而氧化。

【0053】 透明塗佈層例如含有使樹脂組成物固化而獲得之樹脂固化物。樹脂組成物較佳為含有選自熱固性樹脂組成物、紫外線固化性樹脂組成物、及電子束固化性樹脂組成物中之至少一種。樹脂組成物亦可含有選自(甲基)丙烯酸酯樹脂、胺基甲酸酯樹脂、環氧類樹脂、苯氧基類樹脂、及三聚氰胺類樹脂中之至少一種。

【0054】 樹脂組成物例如為含有具有(甲基)丙烯醯基、乙烯基等能量線反應性基之固化性化合物之組成物。另外，(甲基)丙烯醯基之表述係指包含丙烯醯基及甲基丙烯醯基之至少一者。固化性化合物較佳為含有1個分子內含有2個以上，較佳為3個以上之藉由能量線進行反應之官能基之多官能單體或低聚物。

若使用利用能量線進行固化之樹脂組成物，則可藉由照射紫外線等能量線而使樹脂組成物固化。因此，使用此種樹脂組成物就製程上之觀點而言亦較佳。

【0055】 固化性化合物較佳為含有丙烯酸類單體。作為丙烯酸類單

體，可舉例胺基甲酸酯改質丙烯酸酯及環氧改質丙烯酸酯等。

【0056】就提高塗膜強度，提高與導電層之附著力等觀點而言，樹脂組成物較佳為含有微粒子(有機微粒子及/或無機微粒子)。作為有機微粒子，例如可舉例有機矽微粒子、交聯丙烯酸微粒子、及交聯聚苯乙烯微粒子等。作為無機微粒子，例如可舉例二氧化矽粒子、碳酸鈣粒子、氧化鋁微粒子、氧化鋯微粒子、氧化鈦微粒子、及氧化鐵微粒子等。它們可單獨使用一種，或者組合兩種以上使用。

【0057】若透明塗佈層過薄，則存在透明塗佈層難以充分覆蓋壓電膜之表面之微細凹凸形狀的情況，擔心無法充分獲得降低壓電膜之霧度之效果。另外，若透明塗佈層過厚，則有導電壓電膜之壓電性不足之情況。因此，透明塗佈層之厚度較佳為0.20 μm 以上3.5 μm 以下，更佳為0.35 μm 以上2.5 μm 以下，進一步較佳為0.50 μm 以上1.5 μm 以下。藉由使透明塗佈層之厚度在上述範圍，可使導電壓電膜同時實現與用途相應之充分之壓電性與透明性。

【0058】以上，對本發明之較佳實施方式進行了說明，但本發明並不限定於上述實施方式。例如，上述導電壓電膜2具有一對透明塗佈層，但亦可僅具備第一透明塗佈層21及第二透明塗佈層22之任一者。另外，就提高導電層31之耐久性之觀點而言，導電壓電膜1、2亦可於與壓電膜11為相反側之導電層31之面具備透明塗佈層作為外塗層。此外，導電壓電膜1、2中，亦可於不會大幅損害其功能之範圍內，除上述層以外在任意位置設置任意層。

<導電壓電膜之用途>

【0059】本發明之導電壓電膜較佳地用於包含靜電電容方式、電阻

膜方式等之觸控面板之壓電面板、壓力感測器、觸覺感知裝置用致動器、壓電振動發電裝置及平面揚聲器等裝置。上述壓電面板於上述導電壓電膜下進一步具備LCD(liquid-crystal display, 液晶顯示器)等一般之顯示面板單元。上述裝置較佳地用於行動電話、智慧型手機、個人數位助理、平板PC(personal computer, 個人電腦)、筆記型電腦、ATM(Automated Teller Machine, 自動櫃員機)、FA(Factory Automation, 工廠自動化)設備、OA(Office Automation, 辦公室自動化)設備、醫療設備、汽車導航系統等。

《導電壓電膜之製造方法》

【0060】 本發明之導電壓電膜可利用包含如下程序之方法製造：藉由在積層有保護膜之壓電膜之與前述保護膜為相反側之面塗佈含有導電性物質之溶液，而形成全光線透射率為80%以上之導電層。

【0061】 作為壓電膜，可使用<壓電膜>中說明者。於使用含有氟類樹脂之壓電膜時，該壓電膜可利用以下之方法製造。

【0062】 於製造含有氟類樹脂之壓電膜時，該壓電膜可經過對含有氟類樹脂之膜進行極化處理之程序而獲得。含有氟類樹脂之膜可為延伸膜，亦可為未延伸膜。本實施方式中，就表現出高的壓電效應之觀點而言，較佳為將含有氟類樹脂之膜延伸後進行極化處理。

【0063】 含有氟類樹脂之膜可利用熔融擠出法、熱壓法、溶液澆鑄法等任意方法進行製造。其中，就容易獲得規定以上之厚度之壓電膜之觀點等而言，含有氟類樹脂之膜較佳為利用熔融擠出法製造。熔融擠出法中，可將氟類樹脂及任意之添加劑於擠出機之料缸內加熱熔融後，自模嘴擠出而獲得膜。

【0064】 所獲得之膜具有混合存在 α 型結晶(主鏈為螺旋型結構)與 β 型結晶(主鏈為平面鋸齒狀結構)等之結構。 β 型結晶具有大極化結構。藉由將膜延伸，可使 α 型結晶成為 β 型結晶，延伸程序中為了使氟類樹脂成為 β 型結晶，較佳為視需要調整延伸倍率。延伸方向可為TD方向(Transverse Direction，橫向)，亦可為MD方向(Machine Direction，縱向)，更佳為MD方向。

【0065】 延伸方法並無特別限定，可利用拉幅機法、轉鼓法等公知之延伸方法進行。

【0066】 延伸倍率例如可設為3.0倍以上6.0倍以下。若延伸倍率為3.0倍以上，則容易將膜之厚度、極化性調整為更適度之範圍。若延伸倍率為3.0倍以上，則 β 型結晶之位錯更充分，不僅容易表現出更高之壓電性，亦可進一步提高透明性。若延伸倍率為6.0倍以下，則可進一步抑制延伸所引起之斷裂。

【0067】 較佳為對所獲得之延伸膜進行極化處理。極化處理例如可藉由在接地電極與針狀電極之間施加直流電壓而進行。電壓只要根據延伸膜之厚度進行調整即可，例如可設為1kV以上50kV以下。

【0068】 如上所述，本實施方式中，可藉由對延伸膜進行極化處理而獲得壓電膜。

【0069】 積層有保護膜之壓電膜例如藉由利用層壓機、多功能塗佈機等將保護膜與壓電膜貼合之方法等而獲得。

【0070】 保護膜之彈性模數較佳為1.0GPa以上，更佳為2.0GPa以上，進一步較佳為2.5GPa以上。藉由將彈性模數為1.0GPa以上之保護膜與壓電膜貼合，可較佳地使壓電膜之表面平坦化。藉此，可進一步抑制導

電壓電膜之透明性之不均。

另外，本說明書中，保護膜之彈性模數係指基材之拉伸彈性模數，且係依據JIS K 7127：1999測定之值。

【0071】 作為保護膜之基材，只要為彈性模數滿足上述範圍者，則並無特別限制，可舉例：聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯等聚酯；聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等聚烯烴；聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDF)等含鹵素類聚合物；聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸類聚合物；聚苯乙烯、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等苯乙烯類聚合物。其中，較佳為PET及PP，就彈性模數更高之觀點而言，更佳為PET。另外，該等膜可為未延伸膜，更佳為雙軸延伸膜。

【0072】 保護膜之基材之厚度較佳為30 μm 以上，更佳為50 μm 以上。另外，基材之厚度較佳為300 μm 以下，更佳為150 μm 以下。若在上述範圍內，則壓電膜之平滑性更一步改善，可進一步抑制導電壓電膜之透明性之不均。

【0073】 作為導電性物質，並無特別限定，較佳為形成透明(例如，全光線透射率為80%以上)之導電層之導電性物質(透明導電性物質)，例如可舉例上述銀奈米線、導電性高分子、奈米碳管、石墨烯等。較佳為不含形成不透明之導電層之碳黑、石墨等。

【0074】 作為含有導電性物質之溶液所使用之溶劑，只要可分散導電性物質，則並無特別限定，可根據所需黏度、乾燥速度等而適當選擇。例如銀奈米線之情況下，可使用水、乙醇、甲醇、1-丙醇等醇類溶劑等，導電性高分子之情況下，除水、醇類溶劑以外，還可使用丙二醇二甲醚等醚類溶劑、N-甲基吡咯啉酮等含氮原子之溶劑、二甲基亞砷等含硫原子之

溶劑等。它們可單獨使用一種，或者組合兩種以上使用。另外，溶液除導電性物質以外，亦可含有上述其他成分。

【0075】 溶液100質量%中之導電性物質之含量並無特別限定，可考慮塗佈性、乾燥性等而適當設定，例如為0.01質量%以上5質量%。

【0076】 塗佈含有導電性物質之溶液之方法並無特別限定，可利用公知之方法進行。作為塗佈方法，例如可舉例：擠壓噴嘴法、刮刀法、刀片法、棒塗法、接觸塗佈法、接觸反向法、凹版輥式法、浸漬法、反向輥式法、直接輥式法、簾幕法、及擠壓法等。

作為塗佈後之乾燥方法，可採用任意之適當乾燥方法(例如，自然乾燥、送風乾燥、加熱乾燥)。例如加熱乾燥之情況下，為了防止壓電膜之電阻變差或有損膜之顏色，例如乾燥溫度為50°C至130°C，乾燥時間為0.5至10分鐘。

【0077】 壓電膜對於含有導電性物質之溶液之潤濕性低，擔心因排斥該溶液而產生不均，引起透明性不均，因此要塗佈該溶液之面之水接觸角較佳為70°以下。另外，藉由使水接觸角成為70°以下，導電層之附著力亦容易變得良好。另外，本說明書中，水接觸角係使用接觸角計FACE CA-V(協和界面科學股份有限公司製造)，於表面滴下純水液滴(2.0 μL)，測定滴下3秒後之接觸角10次，對其進行算術平均所得的值。

【0078】 作為使要塗佈上述溶液之面之水接觸角成為70°以下之方法，可舉例：對塗佈預定之壓電膜之面進行電暈處理、電漿處理、火焰處理、紫外線照射處理等表面改質處理之方法；於塗佈預定側之壓電膜之面形成透明塗佈層之方法等。

【0079】 透明塗佈層可將樹脂組成物之溶液或分散液塗佈於壓電膜

之面上並進行乾燥，使樹脂組成物固化而製作。此時之塗佈可利用與上述含有導電性物質之溶液之塗佈方法同樣之方法進行。

【0080】亦可於利用上述程序形成導電層後，將保護膜自壓電膜剝離。剝離方法並無特別限定。亦可於剝離保護膜後，於剝離側之壓電膜之面、與壓電膜為相反側之導電層之面形成透明塗佈層。

實施例

【0081】以下，示出實施例及比較例進一步說明本發明，但本發明並不限定於本實施例。

本發明之導電壓電膜之特性係利用以下之方法進行測定，並將結果示於表1。

<物性評估>

(表面波紋度)

【0082】對於實施例及比較例之導電壓電膜，使用3D形狀測定機(Keyence股份有限公司製造，「VR-5000」)及多檔案分析應用(Keyence股份有限公司製造，「VR-H3CA」)測定導電層側之表面波紋度 W_a (μm)。於載臺上，以導電層之面在表面之方式放置切成50 mm×50 mm之大小之試片，以不施加張力之方式用膠帶固定試片之四角。作為預處理，藉由指定多個點來設定基準面，針對起伏去除，以修正強度5進行面形狀修正，以3×3之簡單平均進行平滑化。測定係利用低倍率相機進行拍攝而進行。於模式為多線條粗糙度模式，周圍條數為5條，間隔為跳過70條，區域為水平線(TD方向)，無截斷之條件下實施測定。測定實施3次，將算術平均值設為表面波紋度 W_a 。

(熱收縮率)

【0083】 利用依據 JIS K 7133 之試驗法，將導電壓電膜切成 100 mm×100 mm 之尺寸，測定對切出之試片沿縱向及橫向標出之兩條標線之試驗前標線間距(L0及T0)。另外，將導電層形成時之膜之行進方向設為縱向，將其直角方向設為橫向。然後，利用加熱為規定溫度(80°C)之熱風乾燥爐加熱規定時間(30分鐘)後，於常溫下進行狀態調節至少30分鐘，再次測定縱向及橫向之標線間距(L及T)，利用下述式(1)及(2)，針對上述試片算出縱向及橫向之標線間距之變化(ΔL 及 ΔT)。

$$\Delta L = [(L - L_0) / L_0] \times 100(\%) \dots \dots (1)$$

$$\Delta T = [(T - T_0) / T_0] \times 100(\%) \dots \dots (2)$$

而且，將上述縱向之標線間距之變化(ΔL)設為膜之縱向(MD)之熱收縮率，將上述橫向之標線間距之變化(ΔT)設為膜之橫向之熱收縮率。任一實施例及比較例中，橫向之熱收縮率之絕對值均小於縱向之熱收縮率之絕對值，因此縱向之熱收縮率之絕對值最大。

(附著力)

【0084】 使用交叉切割法對各導電壓電膜之附著力進行評估。對於各導電壓電膜之導電層，利用切割機劃出縱橫各11條之1 mm間隔之線，而製作100個網格後，貼附膠帶(NICHIBAN股份有限公司製造之Cellotape(註冊商標)，黏附力4.01N/10 mm)進行剝離，藉此基於ASTM D3359，利用以下之評估基準評估自導電壓電膜剝離之導電層之比率。

0B：65%以上之剝離

1B：35%以上且小於65%之剝離

2B：15%以上且小於35%之剝離

3B：5%以上且小於15%之剝離

4B：小於5%之剝離

5B：無剝離

(薄片電阻)

【0085】關於實施例及比較例之導電壓電膜各自之電阻(Ω/sq)，使用電阻率計(「LorestaGP MCP-T610」，日東精工分析科技股份有限公司製造)依據JIS K 7194來進行測定。電阻之測定進行3次，將3次之算術平均值作為代表值而求出。

<光學特性評估>

(全光線透過率)

【0086】關於實施例及比較例之導電壓電膜各自之全光線透射率(%)，使用霧度計(「NDH7000SP II」，日本電色工業股份有限公司製造)依據JIS K7361-1進行測定。對於10 cm×15 cm之試片測定15點，將其算術平均值作為代表值而求出。

【0087】全光線透射率之標準偏差基於下述式算出。

[數1]

$$s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - x_{ave})^2}$$

(式中，s表示標準偏差，n表示測定點之數， x_i 表示各測定點之全光線透射率， x_{ave} 表示各測定點之全光線透射率之平均值)

(霧度值)

【0088】關於實施例及比較例之導電壓電膜各自之霧度值(%)，使用霧度計(「NDH7000SP II」，日本電色工業股份有限公司製造)依據JIS K 7136進行測定。對於10 cm×15 cm之試片測定15點，將其算術平均值作

為代表值而求出。

[實施例1]

【0089】 將固有黏度為1.1dl/g之由聚偏二氟乙烯(KUREHA股份有限公司製造)成形之樹脂膜(厚度為120 μm)以延伸倍率成為4.2倍之方式進行單軸延伸。延伸後，藉由在接地電極與針狀電極之間對膜施加直流電壓並自0kV增加至12.0kV而進行極化處理。將極化處理後之膜進而於130°C熱處理1分鐘，藉此獲得厚度為40 μm 之壓電膜。壓電膜之 d_{33} 為14.0pC/N，表面之水接觸角為84°。

然後，使用多功能塗佈機將保護膜(基材：聚對苯二甲酸乙二酯，彈性模數：3800 MPa，厚度：125 μm)與壓電膜貼合之後，捲取成卷狀而獲得積層膜。多功能塗佈機設定線速度為5m/min，層壓輥接觸壓力為約0.3N。進而，對積層膜之壓電膜側之面實施電暈處理，藉此獲得壓電膜側之面之水接觸角為70°的積層膜。

參考Chem.Mater., 2002,14,4736~4745中記載之方法，製作平均直徑30 nm，平均長度9.5 μm 之銀奈米線，使用過濾器過濾銀奈米線，並實施水洗處理後，再分散於乙醇中而製備銀奈米線分散液(銀奈米線含量：0.2質量%)。進而，製備含有銀奈米線分散液63質量%與含有增黏劑及界面活性劑之分散介質(超純水)37質量%之銀奈米線墨水。

於積層膜之壓電膜側之面，利用棒塗機以濕式厚度成為18 μm 之方式塗佈製備之銀奈米線墨水，並於80°C乾燥4分鐘。

然後，將保護膜自壓電膜剝離後，於保護膜剝離側之壓電膜之面，塗佈包含丙烯酸樹脂之含非晶質二氧化矽之紫外線固化性樹脂組成物，並於80°C乾燥2分鐘。使用UV照射裝置CSOT-40(GS Yuasa股份有限公司製

造)，以 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之累計光量對乾燥之塗膜照射UV，藉此獲得於壓電膜之其中一面具有厚度為 200 nm 之導電層，於另一面具有厚度為 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 之透明塗佈層的導電壓電膜。

[實施例2]

【0090】 除了將銀奈米線墨水之濕式厚度變更為 $11\text{ }\mu\text{m}$ 以外，以與實施例1同樣之方式獲得於壓電膜之其中一面具有厚度為 160 nm 之導電層，於另一面具有厚度為 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 之透明塗佈層的導電壓電膜。

[比較例1]

【0091】 以與實施例1同樣之方式獲得厚度為 $40\text{ }\mu\text{m}$ 之壓電膜。

於壓電膜之單面，利用棒塗機以濕式厚度成為 $25\text{ }\mu\text{m}$ 之方式塗佈製備之銀奈米線分散液，並於 80°C 乾燥4分鐘，藉此獲得導電壓電膜。

[比較例2]

【0092】 除了將銀奈米線分散液之濕式厚度變更為 $18\text{ }\mu\text{m}$ 以外，以與比較例1同樣之方式獲得導電壓電膜。

[實施例3]

【0093】 於以與實施例1同樣之方式獲得之壓電膜之單面，塗佈包含丙烯酸樹脂之含非晶質二氧化矽之紫外線固化性樹脂組成物，並於 80°C 乾燥2分鐘。使用UV照射裝置CSOT-40(GS Yuasa股份有限公司製造)，以 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之累計光量對乾燥之塗膜照射UV，形成透明塗佈層a。然後，於透明塗佈層a之面，以與實施例1同樣之方式貼合保護膜而獲得積層膜。

於積層膜之壓電膜側之面，塗佈包含丙烯酸樹脂之含非晶質二氧化矽之紫外線固化性樹脂組成物，並於 80°C 乾燥2分鐘。使用UV照射裝置

CSOT-40(GS Yuasa股份有限公司製造)，以 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之累計光量對乾燥之塗膜照射UV，形成透明塗佈層b。

然後，於透明塗佈層b之面，利用棒塗機以濕式厚度成為 $25\ \mu\text{m}$ 之方式塗佈固形物濃度2.5質量%之導電性高分子(PEDOT:PSS)分散液，並於 80°C 乾燥4分鐘，藉此獲得於壓電膜之兩面具有厚度為 $0.7\ \mu\text{m}$ 之透明塗佈層，於其中一面具有厚度為 $0.7\ \mu\text{m}$ 之導電層的導電壓電膜。

[實施例4]

【0094】 以與實施例1同樣之方式獲得保護膜與壓電膜貼合而成之積層膜。

於積層膜之壓電膜側之面，塗佈包含丙烯酸樹脂之含非晶質二氧化矽之紫外線固化性樹脂組成物，並於 80°C 乾燥2分鐘。使用UV照射裝置CSOT-40(GS Yuasa股份有限公司製造)，以 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之累計光量對乾燥之塗膜照射UV，形成透明塗佈層。然後，於透明塗佈層之面，利用棒塗機以濕式厚度成為 $10\ \mu\text{m}$ 之方式塗佈固形物濃度2.5質量%之導電性高分子(PEDOT:PSS)分散液，並於 80°C 乾燥4分鐘，藉此獲得於壓電膜之其中一面具有厚度為 $0.7\ \mu\text{m}$ 之透明塗佈層與厚度為 $0.3\ \mu\text{m}$ 之導電層的導電壓電膜。

[比較例3]

【0095】 以與實施例1同樣之方式獲得厚度為 $40\ \mu\text{m}$ 之壓電膜。

於壓電膜之單面，利用棒塗機以濕式厚度成為 $52\ \mu\text{m}$ 之方式塗佈固形物濃度2.5%之導電性高分子(PEDOT:PSS)分散液，並於 80°C 乾燥4分鐘，藉此獲得導電壓電膜。另外，薄片電阻難以測定。

【0096】

[表1]

		全光線透射率	標準偏差	霧度值	表面波紋度	熱收縮率		附著力	薄片電阻
		[%]	[%]	[%]	[μm]	MD[%]	TD[%]	[-]	[Ω/sq]
銀奈米線	實施例1	90.2	0.7	1.7	24.2	-0.3	0.1	5B	50
	實施例2	90.8	0.5	1.8	22.6	-0.3	0.1	5B	130
	比較例1	85.8	2.2	4.1	35.9	-0.3	0.1	5B	-
	比較例2	88.1	2.5	2.9	38.2	-0.3	0.1	5B	-
導電性高分子	實施例3	87.4	0.3	0.9	8.7	-0.3	0.1	5B	231
	實施例4	89.4	0.1	0.9	17.1	-0.3	0.1	5B	355
	比較例3	74.2	4.5	2.9	40.1	-0.3	0.1	5B	-

【0097】如表1所示，實施例中全光線透射率之標準偏差低。因此，確認到藉由本發明可獲得抑制了透明性不均之導電壓電膜。

【符號說明】

【0098】

1, 2:導電壓電膜

11:壓電膜

21:第一透明塗佈層

22:第二透明塗佈層

31:導電層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種導電壓電膜，其具備壓電膜及積層於前述壓電膜之其中一面之導電層，

全光線透射率為80%以上，

全光線透射率之標準偏差為1.4%以下，

前述導電層含有選自由金屬奈米線、導電性高分子、奈米碳管及石墨烯所組成之群中之至少一種。

【請求項2】

如請求項1之導電壓電膜，其中前述壓電膜之與前述導電層之界面處之表面波紋度 W_a 為30 μm 以下。

【請求項3】

如請求項1或2之導電壓電膜，其以80°C熱處理30分鐘時之熱收縮率之絕對值最大亦小於1.0%。

【請求項4】

如請求項1或2之導電壓電膜，其中基於ASTM D3359評估之前述導電層之附著力為4B以上。

【請求項5】

如請求項1或2之導電壓電膜，其中前述金屬奈米線為銀奈米線。

【請求項6】

如請求項1或2之導電壓電膜，其中前述壓電膜含有氟類樹脂。

【請求項7】

一種壓電面板，其具備如請求項1至6中任一項之導電壓電膜。

【請求項8】

一種壓力感測器，其具備如請求項1至6中任一項之導電壓電膜。

【請求項9】

一種觸覺感知裝置用致動器，其具備如請求項1至6中任一項之導電壓電膜。

【請求項10】

一種壓電振動發電裝置，其具備如請求項1至6中任一項之導電壓電膜。

【請求項11】

一種平面揚聲器，其具備如請求項1至6中任一項之導電壓電膜。

【請求項12】

一種導電壓電膜之製造方法，其包含如下程序：藉由在積層有保護膜之壓電膜之與前述保護膜為相反側之面，塗佈含有包含選自由金屬奈米線、導電性高分子、奈米碳管及石墨烯所組成之群中之至少一種之導電性物質的溶液，而形成全光線透射率為80%以上之導電層。

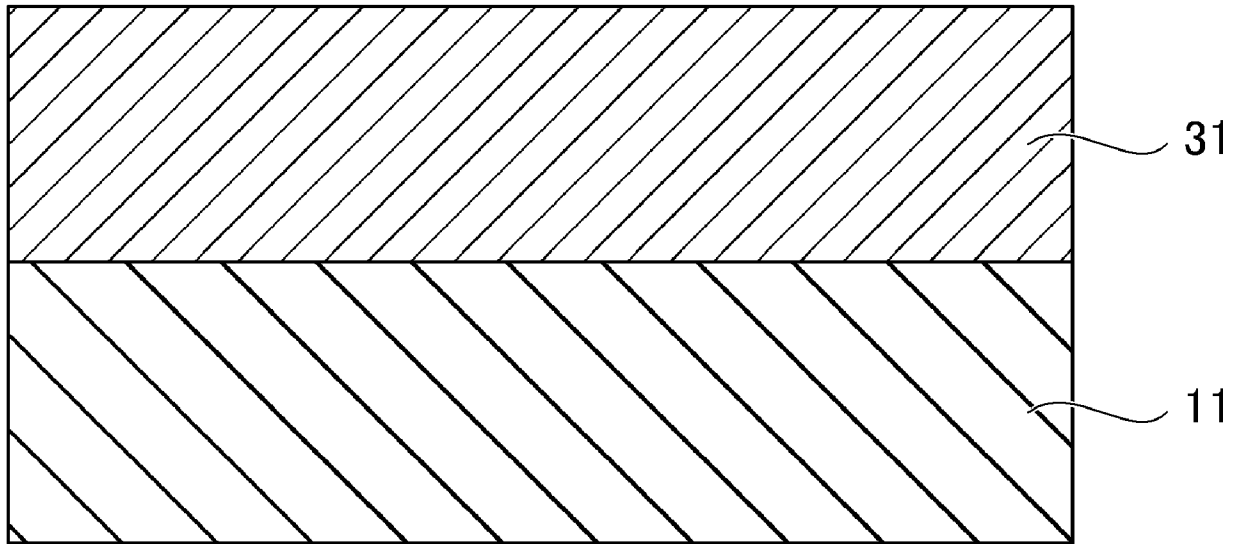
【請求項13】

如請求項12之導電壓電膜之製造方法，其中前述程序中，要塗佈前述溶液之面之水接觸角為70°以下。

【請求項14】

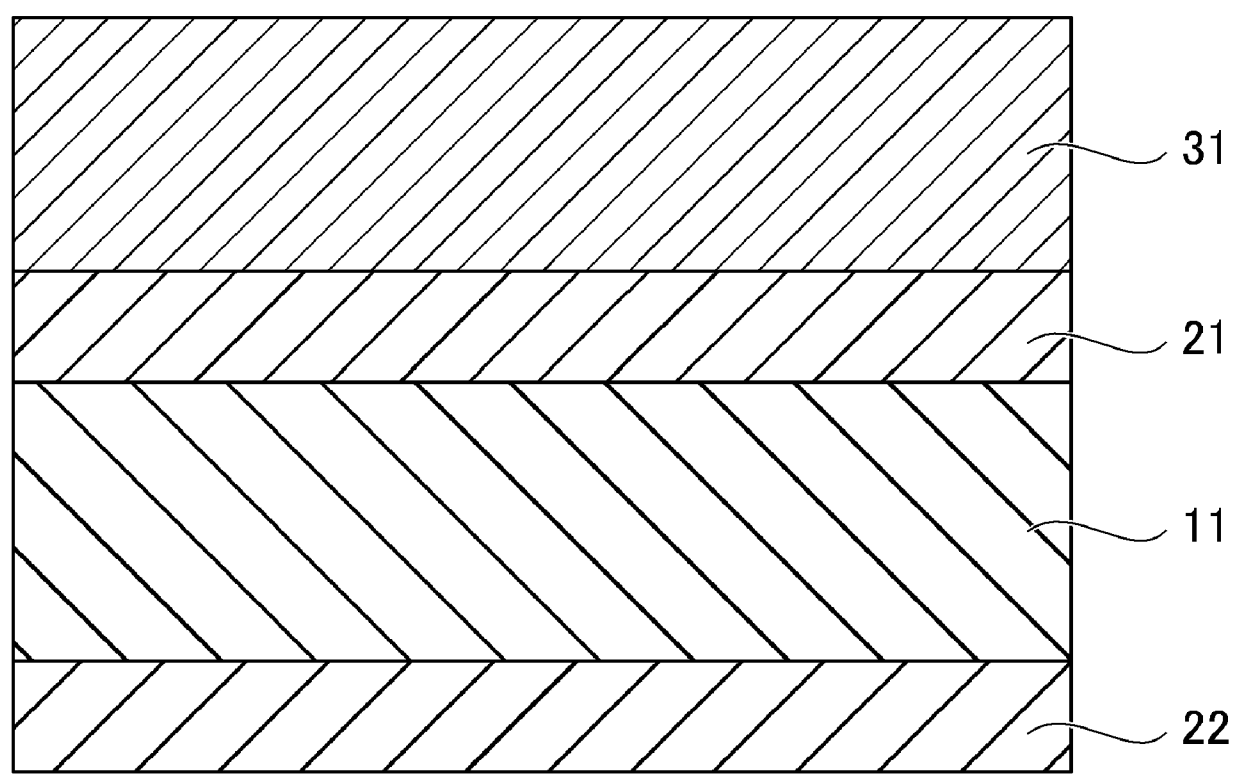
如請求項12或13之導電壓電膜之製造方法，其中前述保護膜之彈性模數為1.0GPa以上。

【發明圖式】



【圖1】

2



【圖2】