(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119138128 A
(43)申请公布日 2024.12.13

(21)申请号 202380037206.9
(22)申请日 2023.05.17
(30)优先权数据
2022-081448 2022.05.18 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/018367 2023.05.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/224056 JA 2023.11.23
(71)申请人 株式会社昊羽
地址 日本东京
(72)发明人 今治诚
(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
专利代理师 徐舒
(51)Int.Cl.
H10N 30/87(2006.01)
G06F 3/041(2006.01)
G06F 3/047(2006.01)
H01B 5/14(2006.01)
H10N 30/045(2006.01)
H10N 30/06(2006.01)
H10N 30/20(2006.01)
H10N 30/30(2006.01)
H10N 30/857(2006.01)

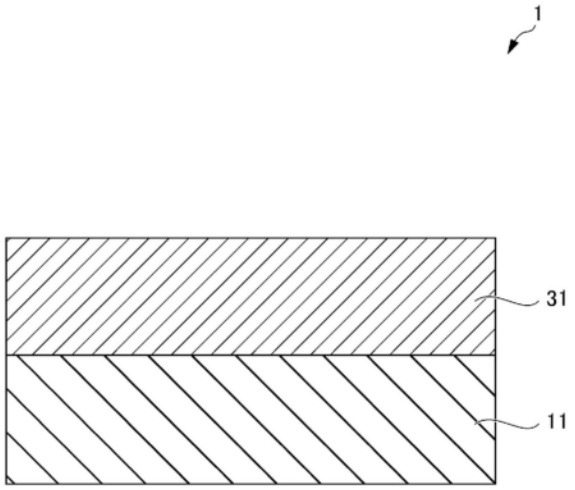
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

导电压电膜、器件以及导电压电膜的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种抑制了透明性的不均的导电压电膜。本发明涉及一种导电压电膜,其具备压电膜和层叠在所述压电膜的一个面上的导电层,总透光率为80%以上,总透光率的标准偏差为1.4%以下,所述导电层包含选自由金属纳米线、导电性高分子、碳纳米管以及石墨烯构成的组中的至少一种。



CN 119138128 A

1.一种导电压电膜,其具备压电膜和层叠于所述压电膜的一个面的导电层,

所述导电压电膜的总透光率为80%以上,

所述导电压电膜的总透光率的标准偏差为1.4%以下,

所述导电层包含选自由金属纳米线、导电性高分子、碳纳米管以及石墨烯构成的组中的至少一种。

2.根据权利要求1所述的导电压电膜,其中,

所述压电膜在与所述导电层的界面处的表面波纹度Wa为30μm以下。

3.根据权利要求1或2所述的导电压电膜,其中,

在80℃下热处理30分钟时的热收缩率的绝对值最大也小于1.0%。

4.根据权利要求1或2所述的导电压电膜,其中,

基于ASTM D3359评价的所述导电层的密合性为4B以上。

5.根据权利要求1或2所述的导电压电膜,其中,

所述金属纳米线是银纳米线。

6.根据权利要求1或2所述的导电压电膜,其中,

所述压电膜含有氟系树脂。

7.一种器件,其具备如权利要求1或2所述的导电压电膜。

8.一种导电压电膜的制造方法,其包括如下工序:

在层叠有保护膜的压电膜的与所述保护膜相反一侧的面涂布包含导电性物质的溶液,由此形成总透光率为80%以上的导电层,所述导电性物质包含选自由金属纳米线、导电性高分子、碳纳米管以及石墨烯构成的组中的至少一种。

9.根据权利要求8所述的导电压电膜的制造方法,其中,

在所述工序中,涂布所述溶液的面的水接触角为70°以下。

10.根据权利要求8或9所述的导电压电膜的制造方法,其中,

所述保护膜的弹性模量为1.0GPa以上。

导电压电膜、器件以及导电压电膜的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种导电压电膜、具备导电压电膜的器件以及导电压电膜的制造方法。

背景技术

[0002] 作为能通过直接接触于图像显示部而输入信息的器件,广泛使用触摸面板。作为该代表性的形式,存在利用在透明电极与手指之间产生的电流容量的变化的电容式触摸面板(专利文献1)。

[0003] 触摸面板所利用的位置检测传感器中使用透明导电膜,例如,通过溅射等干式涂布在PET膜上成膜了ITO(氧化铟锡)后通过加热处理(150℃左右)提高ITO的结晶性,由此实现低电阻和高透过率。

[0004] 最近,对同时感测由手指等触摸操作面时的位置和按压的技术关注越发提高,提出了将由压电传感器构成的按压检测传感器与位置检测传感器组合的方法。然而,用于压电传感器的压电膜当如PET膜那样进行高温下的加热处理时,电阻会劣化、或损害膜的色调,因此难以在触摸面板中使用通过溅射等干式涂布成膜有ITO的导电压电膜。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平5-324203号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 作为不需要高温下的加热处理的导电层形成方法,本发明人研究了涂布包含金属纳米线、导电性高分子等导电性物质的溶液的湿式涂布法。然而,当对压电膜应用湿式涂布法来形成导电层时,发现会产生性能的偏差,特别是透明性的不均。

[0010] 本发明是鉴于上述问题而完成的,其目的在于提供一种抑制了透明性的不均的导电压电膜、具备导电压电膜的器件以及导电压电膜的制造方法。

[0011] 技术方案

[0012] 本发明人发现,通过具备含有金属纳米线等的导电层、且总透光率以及总透光率的标准偏差满足特定范围的导电压电膜,能够解决上述问题,从而完成了本发明。具体而言,本发明涉及以下内容。

[0013] 本发明涉及一种导电压电膜,其具备压电膜和层叠在所述压电膜的一个面上的导电层,总透光率为80%以上,总透光率的标准偏差为1.4%以下,所述导电层包含选自由金属纳米线、导电性高分子、碳纳米管以及石墨烯构成的组中的至少一种。

[0014] 所述压电膜在与所述导电层的界面处的表面波纹度Wa优选为30μm以下。

[0015] 在所述导电压电膜中,优选在80℃下热处理30分钟时的热收缩率的绝对值最大也小于1.0%。

[0016] 基于ASTM D3359评价的所述导电层的密合性优选为4B以上。

[0017] 所述金属纳米线优选为银纳米线。

[0018] 所述压电膜优选含有氟系树脂。

[0019] 此外,本发明涉及一种具备所述导电压电膜的器件。

[0020] 进而,本发明涉及一种导电压电膜的制造方法,其包括如下工序:在层叠有保护膜的压电膜的与所述保护膜相反侧的面上,涂布包含导电性物质的溶液,从而形成总透光率为80%以上的导电层,所述导电性物质选自由金属纳米线、导电性高分子、碳纳米管以及石墨烯构成的组中的至少一种。

[0021] 在所述工序中,涂布所述溶液的面的水接触角优选为70°以下。

[0022] 所述保护膜的弹性模量优选为1.0GPa以上。

[0023] 有益效果

[0024] 根据本发明,能够提供一种抑制了透明性的不均的导电压电膜、具备导电压电膜的器件以及导电压电膜的制造方法。

附图说明

[0025] 图1是示意性地表示作为本发明的导电压电膜的一个实施方式的导电压电膜1的剖视图。

[0026] 图2是示意性地表示作为本发明的导电压电膜的另一实施方式的导电压电膜2的剖视图。

具体实施方式

[0027] 以下,参照附图对本发明的实施方式(以下,称为“本实施方式”)详细地进行说明,但本发明不限定于此,可以在不脱离其主旨的范围内进行各种变形。

[0028] 《导电压电膜》

[0029] 本发明的导电压电膜具备压电膜和层叠在压电膜的一个面上的导电层,总透光率为80%以上,总透光率的标准偏差为1.4%以下,导电层包含选自由金属纳米线、导电性高分子、碳纳米管以及石墨烯中构成的组的至少一种。需要说明的是,在本说明书中,“层叠”是指只要各层按顺序层叠即可,也可以在各层之间层叠其他层。

[0030] <导电压电膜的特性>

[0031] 导电压电膜的总透光率为80%以上,总透光率的标准偏差为1.4%以下。

[0032] 导电压电膜的总透光率越高,透明性越高,因此优选。所述膜的总透光率更优选为84%以上,进一步优选为86%以上,特别优选为90%以上。总透光率的上限没有特别限定。

[0033] 导电压电膜的总透光率的标准偏差越小,透明性的不均越小,因此优选。所述膜的总透光率的标准偏差优选为1.4%以下,更优选为1.1%以下,进一步优选为0.8%以下,特别优选为0.5%以下。总透光率的标准偏差的下限没有特别限定。

[0034] 在本说明书中,导电压电膜的总透光率是根据JIS K 7361-1测定的值,具体而言,可以通过后述的实施例所记载的方法来测定。总透光率的标准偏差是根据测定出的总透光率的值来计算出的值。

[0035] 总透光率的标准偏差例如可以通过在压电膜上涂布包含导电性物质的溶液之前,

在压电膜的与所述溶液的涂布面相反侧的面上层叠保护膜来减小。可认为压电膜与PET等膜相比,表面的平滑性低,在这样的压电膜的面上涂布上述溶液,由此会产生透明性的不均。因此,考虑通过层叠保护膜来改善压电膜的平滑性。

[0036] 此外,例如,通过在将包含导电性物质的溶液涂布到压电膜的面上之前,对压电膜的预定涂布的面进行表面改性处理(电晕处理、等离子体处理、火焰处理、紫外线照射处理等),或者在压电膜的预定涂布侧的面上形成透明涂层,从而使待涂布的面的水接触角为70°以下的方法,也能够减小总透光率的标准偏差。考虑到压电膜对上述水系溶液的润湿性低,由于上述溶液被排斥而产生不均,也会产生透明性的不均。因此,认为通过使待涂布的面的水接触角为70°以下,可以消除上述溶液的涂布不均。

[0037] 所述压电膜在与所述导电层的界面处的表面波纹度Wa优选为30μm以下,更优选为25μm以下。表面波纹度Wa的下限没有特别限定。若表面波纹度Wa为30μm以下,则压电膜表面的平滑性良好,导电层的涂膜容易变得更均匀,容易抑制透明性的不均。

[0038] 需要说明的是,在本说明书中,表面波纹度Wa是作为轮廓曲线的波纹度曲线的基准长度的算术平均高度。波纹度曲线不是由粗糙度曲线表示的微细凹凸,而是表示更大尺度的凹凸(即波纹度)。表面波纹度Wa具体地可以通过后述的实施例所记载的方法来测定。

[0039] 在导电压电膜中,即使在80℃下热处理30分钟时的热收缩率的绝对值最大(在任意方向上)也优选小于1.0%,更优选小于0.5%。热收缩率的绝对值的下限没有特别限定。热收缩率的绝对值在上述范围是指使用的压电膜的热收缩率的绝对值低,在涂膜的干燥过程中压电膜不易收缩,因此容易得到更均匀的导电层,容易抑制透明性的不均。

[0040] 需要说明的是,在本说明书中,热收缩率具体可以通过后述的实施例所记载的方法来测定。

[0041] 导电压电膜的热收缩率可以通过对施加了极化处理的压电膜施加例如在130℃下1分钟的热处理来降低。

[0042] 在导电压电膜中,基于ASTM D3359评价的导电层的密合性优选为4B以上。

[0043] 需要说明的是,在本说明书中,导电层的密合性是指在压电膜侧同导电层邻接的层与导电层的密合性。例如,在压电膜与导电层邻接的情况下,是指压电膜与导电层的密合性,在压电膜与导电层之间配置有透明涂层的情况下,是指透明涂层与导电层的密合性。具体而言,导电层的密合性可以通过后述的实施例所记载的方法来测定。

[0044] 导电压电膜的雾度值优选为3.0%以下,更优选为2.5%以下,进一步优选为2.0%以下,特别优选为1.5%以下。雾度值的下限没有特别限定。

[0045] 需要说明的是,在本说明书中,导电压电膜的雾度值是根据JIS K7136测定的值,具体而言,可以通过后述的实施例所记载的方法来测定。

[0046] 导电压电膜的薄层电阻优选为1000Ω/sq以下,更优选为600Ω/sq以下,进一步优选为400Ω/sq以下,特别优选为200Ω/sq以下。薄层电阻的下限没有特别限定,但从透明性的观点考虑,优选为10Ω/sq以上,更优选为20Ω/sq以上,特别优选为40Ω/sq以上。此外,薄层电阻的下限没有特别限定,但作为数值范围的组合,优选为10Ω/sq以上且1000Ω/sq以下,更优选为10Ω/sq以上且600Ω/sq以下,进一步优选为20Ω/sq以上且400Ω/sq以下,特别优选为40Ω/sq以上且200Ω/sq以下。

[0047] 需要说明的是,在本说明书中,导电压电膜的薄层电阻是根据JIS K7194测定的

值,具体而言,可以通过后述的实施例所记载的方法来测定。

[0048] 导电压电膜的厚度例如优选为25μm以上且120μm以下。当压电膜的厚度为25μm以上时,由压电效应产生的电荷量更多,容易得到更高的压电性。压电膜的厚度更优选为30μm以上,进一步优选为35μm以上。当压电膜的厚度为120μm以下时,压电膜的透明性更不易受到损害。压电膜的厚度更优选为100μm以下,进一步优选为80μm以下。从同样的观点考虑,压电膜的厚度更优选为35μm以上且80μm以下。需要说明的是,在本说明书中,对于导电压电膜、各层的厚度,从使用扫描型电子显微镜(SEM)以1万~10万倍拍摄的层的剖面照片中随机测定10处厚度,采用测定出的10处厚度的算术平均值。

[0049] 接着,参照附图对导电压电膜的各层进行说明。

[0050] 图1是示意性地表示作为导电压电膜的一个实施方式的导电压电膜1的剖视图。导电压电膜1在压电膜11的一个面上层叠导电层31。

[0051] 图2是示意性地表示作为导电压电膜的另一实施方式的导电压电膜2的剖视图。导电压电膜2与导电压电膜1的不同之处在于,以夹着压电膜11的方式具备一对透明涂层(第一透明涂层21和第二透明涂层22)。其他构成与导电压电膜1相同。

[0052] <压电膜>

[0053] 压电膜11是具有压电性(将施加的力转换为电压的性质或将施加的电压转换为力的性质)的膜(薄膜)。

[0054] 作为构成压电膜11的材料,可列举出通过通常被称为热极化处理的极化处理使分子偶极子极化而能够显现压电性的极化极性高分子、通过对手性高分子施加拉伸处理而能够显现压电性的拉伸手性高分子等。作为极化性高分子,可列举出:氟系树脂;偏二氰乙烯系聚合物;乙酸乙烯酯系聚合物;尼龙9、尼龙11等奇数尼龙;聚脲等。作为拉伸手性高分子,可列举出:聚乳酸等螺旋手性高分子;聚羟基丁酸酯等聚羟基羧酸;纤维素系衍生物等。它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。其中,从容易增大压电膜的压电常数d_{33}、更容易得到压电效果的观点考虑,优选氟系树脂,更优选偏氟乙烯的均聚物。

[0055] 压电膜的压电常数d_{33}优选为10pC/N以上且40pC/N以下。当压电膜的压电常数d_{33}为10pC/N以上时,由压电效应产生的电荷量更多,因此能够进一步提高压敏性。当压电膜的压电常数d_{33}为40pC/N以下时,例如能够进一步降低由极化处理引起的压电膜的表面的平坦性的降低,因此能够进一步降低总透光率的标准偏差。从同样的观点考虑,压电膜的压电常数d_{33}更优选为13pC/N以上且35pC/N以下,进一步优选为15pC/N以上且30pC/N以下。需要说明的是,在本说明书中,压电常数d_{33}是使用压电常数测定装置(“PiezoMeter System PM300”,PIEZOTEST公司制),以0.2N夹持样品,施加0.15N、110Hz的力时的产生电荷。压电常数d_{33}的实测值根据所测定的膜的表里而为正值或负值,但在本说明书中记载了绝对值。

[0056] 作为氟系树脂,可列举出:聚偏氟乙烯(PVDF)、偏氟乙烯系共聚物(例如偏氟乙烯/三氟乙烯共聚物、偏氟乙烯/三氟乙烯/氯三氟乙烯共聚物、六氟丙烯/偏氟乙烯共聚物、全氟乙烯基醚/偏氟乙烯共聚物、四氟乙烯/偏氟乙烯共聚物、六氟丙烯/偏氟乙烯共聚物、六氟丙烯/偏氟乙烯共聚物、六氟丙烯/四氟乙烯/偏氟乙烯共聚物);四氟乙烯系聚合物;氯三氟乙烯系聚合物等。它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。其中,从得到的压电性的高低、耐候性、耐热性等观点考虑,更优选聚偏氟乙烯和/或偏氟乙烯系共聚物。

[0057] 压电膜11的压电常数d_{33}主要可以通过压电膜11中所含的树脂的种类或制造条件

(极化处理或拉伸处理的条件)来调整。例如,在氟系树脂中,包含源自偏氟乙烯的结构单元越多的树脂,压电膜11的压电常数d_{33}越容易变大。此外,通过增强极化处理、拉伸处理,压电膜的压电常数d_{33}容易增大。

[0058] 压电膜11的厚度例如优选为25μm以上且120μm以下。当压电膜11的厚度为25μm以上时,由压电效应产生的电荷量更多,容易得到更高的压电性。压电膜11的厚度更优选为30μm以上,进一步优选为35μm以上。当压电膜11的厚度为120μm以下时,压电膜11的透明性更不易受到损害。压电膜的厚度更优选为100μm以下,进一步优选为80μm以下。从同样的观点考虑,压电膜的厚度更优选为35μm以上且80μm以下。

[0059] <导电层>

[0060] 导电层31包含选自由金属纳米线、导电性高分子、碳纳米管以及石墨烯构成的组中的至少一种。通过含有这些导电性物质,能够兼顾导电性和透明性。

[0061] 金属纳米线是指材质为金属、形状为针状或线状、直径为纳米尺寸的导电性物质。金属纳米线可以是直线状的,也可以是曲线状的。作为金属纳米线,可列举出银纳米线、金纳米线、铜纳米线、镍纳米线等。它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。其中,优选银纳米线。

[0062] 金属纳米线的平均直径、平均长度和纵横比(平均长度/平均直径)只要在能够得到良好的导电性和透明性的范围内,就没有特别限定。例如,平均直径优选为10nm以上且500nm以下,更优选为10nm以上且100nm以下。平均长度优选为1μm以上且300μm以下,更优选为1μm以上且100μm以下。纵横比(平均长度/平均直径)优选为10以上且10000以下,更优选为100以上且5000以下。金属纳米线的平均直径和平均长度是使用扫描电子显微镜测定任意选择的100根金属纳米线的尺寸而作为其算术平均值求出的值。

[0063] 作为金属纳米线的制造方法,可以使用公知的制造方法。例如,在银纳米线的情况下,可以使用多元醇(Poly-ol)法通过在聚乙烯吡咯烷酮存在下还原硝酸银来合成(参照Chem.Mater.,2002,14,4736~4745)。金纳米线也同样地,可以通过在聚乙烯吡咯烷酮存在下还原氯化金酸水合物来合成(参照J.Am.Chem.Soc.,2007,129,1733~1742)。

[0064] 作为导电性高分子,例如可以使用:聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚乙炔、聚对苯撑、聚对苯撑乙烯撑、聚芴等。它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。其中,优选聚噻吩,更优选聚3,4-亚乙基二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸的混合物(PEDOT/PSS)。

[0065] 碳纳米管只要在能够得到良好的导电性和透明性的范围,就没有特别限定。例如,可以是单壁碳纳米管,也可以是双壁碳纳米管等多壁碳纳米管。它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0066] 石墨烯只要在能够得到良好的导电性和透明性的范围,就没有特别限定。例如,可以是单层石墨烯,也可以是多层石墨烯。此外,也可以是氧化石墨烯、石墨烯纳米带等。它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0067] 导电层中,在不损害其功能的范围内,可以并用这些导电性物质以外的其他成分。作为其他成分,可列举出表面活性剂、表面调整剂、防腐蚀剂、pH调整剂、粘合剂树脂、增粘剂等。此外,导电层也可以在不损害其功能的范围内含有微量成分、不可避免的成分。

[0068] 表面活性剂只要是具有表面活性功能的化合物即可。作为表面活性剂,可列举出:非离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、两性表面活性剂等。它

们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0069] 表面调整剂只要是能够防止涂膜的气泡、凹陷、针孔、斑点等表面缺陷的物质即可。作为表面调整剂,可列举出丙烯酸系化合物、乙烯基系化合物、硅酮系化合物、氟系化合物等。它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0070] 防腐蚀剂只要是能够防止金属生锈的化合物即可,作为具体例,可列举出:咪唑类、苯并咪唑类、苯并三唑类、四唑类、噻唑类、苯并噻唑类、噻二唑类、噻唑啉类等。它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0071] pH调整剂是用于调节包含导电性物质的溶液的pH的化合物,作为具体例,可列举出硫酸、醋酸、氢氧化钠、氢氧化钾、氨、二甲胺、乙醇胺、二甲基乙醇胺等。它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0072] 粘合剂树脂只要是能够溶解或分散在包含导电性物质的溶液所使用的溶剂中的树脂,就可以没有特别限定地使用。作为具体例,可列举出:丙烯酸树脂、环氧树脂、氧杂环丁烷树脂、聚氨酯树脂、聚酰亚胺树脂、三聚氰胺树脂、有机硅树脂、乙酸乙烯酯树脂、聚乙烯吡咯烷酮、聚酯树脂、多糖类及其衍生物等。它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0073] 增粘剂只要是能够增加包含导电性物质的溶液的粘度的化合物即可,具体而言,可列举出碱型增粘剂、氨基甲酸酯型增粘剂等。它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0074] 导电层的厚度优选为100nm以上且2μm以下,更优选为200nm以上且1μm以下。当在上述数值范围内时,容易得到良好的导电性,可见光的透射率容易变高。如此,为了得到具有更好的透明性的导电压电膜,优选使导电层的厚度变薄。然而,如上所述,考虑压电膜与PET等膜相比,表面的平滑性低,因此,若导电层的厚度薄,则膜厚的偏差的影响变大,与透明性等的不均相关联。即,若在上述数值范围内,则容易产生透明性的不均,容易发挥本发明的效果。

[0075] 需要说明的是,在包含金属纳米线的导电层的情况下,由于金属纳米线稀疏地分散,因此厚度的测定容易变得困难。在这样的情况下,将由增粘剂、粘合剂树脂等其他成分构成的涂膜的厚度作为导电层的厚度。

[0076] <透明涂层>

[0077] 本发明的导电压电膜也可以具备透明涂层。

[0078] 导电压电膜2在压电膜11的导电层31侧的面上具有第一透明涂层21、在压电膜11的与导电层31侧相反侧的面上具有第二透明涂层22来作为一对透明涂层。即,导电压电膜2具有第二透明涂层22、压电膜11、第一透明涂层21、导电层31依次层叠而成的层叠结构。第一透明涂层21和第二透明涂层22的厚度、结构以及组成可以相同或不同。此外,不需要一定具备第一透明涂层21和第二透明涂层22这两者,也可以仅具备其中的任一者。

[0079] 作为透明涂层,例如可列举出硬涂层、底涂层以及外涂层。透明涂层可以是它们的单独层,也可以组合的多个层。

[0080] 硬涂层或底涂层不仅保护压电膜的表面不受损伤、污染,而且通过填埋压电膜的表面的损伤,透明性提高(雾度降低)。此外,通过在导电层与压电膜之间设置硬涂层或底涂层,能够使涂布包含导电性物质的溶液的面的水接触角为70°以下,能够降低总透光率的标

准偏差。

[0081] 外涂层可以抑制金属纳米线被水、空气或光氧化。

[0082] 透明涂层例如含有使树脂组合物固化而得到的树脂固化物。树脂组合物优选包含选自热固性树脂组合物、紫外线固化性树脂组合物以及电子束固化性树脂组合物中的至少一种。树脂组合物也可以包含选自(甲基)丙烯酸酯树脂、氨基甲酸酯树脂、环氧系树脂、苯氧系树脂、以及三聚氰胺系树脂中的至少一种。

[0083] 树脂组合物例如是包含具有(甲基)丙烯酰基、乙烯基等能量射线反应性基团的固化性化合物的组合物。需要说明的是,(甲基)丙烯酰基的表述是指包括丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少一者。优选的是,固化性化合物包含在一个分子内包含两个以上,优选包含三个以上因能量射线而进行反应的官能团的多官能单体或低聚物。

[0084] 若使用利用能量射线而固化的树脂组合物,则可以通过照射紫外线等能量射线来使树脂组合物固化。因此,从制造工序上的观点考虑,也优选使用这样的树脂组合物。

[0085] 固化性化合物优选含有丙烯酸系单体。作为丙烯酸系单体,可列举出:氨基甲酸酯改性丙烯酸酯和环氧改性丙烯酸酯等。

[0086] 从提高涂膜的强度、提高与导电层的密合性等观点考虑,树脂组合物优选包含微粒(有机微粒和/或无机微粒)。作为有机微粒,例如可列举出:有机硅微粒、交联丙烯酸微粒以及交联聚苯乙烯微粒等。作为无机微粒,例如可列举出:二氧化硅粒子、碳酸钙粒子、氧化铝微粒、氧化锆微粒、氧化钛微粒以及氧化铁微粒等。它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0087] 若透明涂层过薄,则透明涂层难以充分覆盖压电膜表面的微细凹凸形状,可能不能充分获得降低压电膜的雾度的效果。此外,若透明涂层过厚,则有时导电压电膜的压电性变得不充分。因此,透明涂层的厚度优选为0.20μm以上且3.5μm以下,更优选为0.35μm以上且2.5μm以下,进一步优选为0.50μm以上且1.5μm以下。通过使透明涂层的厚度在上述范围,在导电压电膜中,能够兼顾与用途相应的充分的压电性和透明性。

[0088] 以上,对本发明的优选的实施方式进行了说明,但本发明并不限定于上述实施方式。例如,上述导电压电膜2具有一对透明涂层,但也可以仅具备第一透明涂层21和第二透明涂层22中的任一者。此外,从提高导电层31的耐久性的观点考虑,导电压电膜1、2也可以在导电层31的与压电膜11相反侧的面上具备透明涂层作为外涂层。进而,在导电压电膜1、2上,也可以在不大幅损害其功能的范围内,在上述的层以外的任意的位置设置任意的层。

[0089] <导电压电膜的用途>

[0090] 本发明的导电压电膜优选用于包括电容方式、电阻膜方式等触摸面板的压电面板、压力传感器、触觉装置用致动器、压电振动发电装置以及平面扬声器等器件。上述压电面板在上述导电压电膜之下进一步具备LCD(Liquid Crystal Display:液晶显示器)等通常的显示面板单元。上述器件优选用于便携式电话、智能手机、移动信息终端、平板PC、笔记本电脑、ATM(Automated Teller Machine:自动取款机)、FA(Factory Automation:工厂自动化)设备、OA(Office Automation:办公自动化)设备、医疗设备、汽车导航系统等。

[0091] 《导电压电膜的制造方法》

[0092] 本发明的导电压电膜可以通过包括在层叠有保护膜的压电膜的与所述保护膜相反侧的面上涂布包含导电性物质的溶液,从而形成总透光率为80%以上的导电层的工序的

方法来制造。

[0093] 作为压电膜,可以使用在<压电膜>中说明的压电膜。在使用含有氟系树脂的压电膜的情况下,该压电膜可以通过以下的方法制造。

[0094] 在制造含有氟系树脂的压电膜的情况下,该压电膜可以经过对含有氟系树脂的膜进行极化处理的工序而得到。含有氟系树脂的膜可以是拉伸膜,也可以是未拉伸膜。在本实施方式中,从显现高的压电效果的观点考虑,优选将含有氟系树脂的膜拉伸后进行极化处理。

[0095] 含有氟系树脂的膜可以通过熔融挤出法或热压法、溶液流延法等任意的方法制造。其中,从容易得到规定以上厚度的压电膜的观点等考虑,含有氟系树脂的膜优选通过熔融挤出法制造。熔融挤出法中,可以将氟系树脂和任意的添加剂在挤出机的料筒内加热熔融后,从模头挤出,得到膜。

[0096] 得到的膜具有α型晶体(主链为螺旋型结构)和β型晶体(主链为平面锯齿形结构)等混合存在的结构。β型晶体具有大的极化结构。通过对膜进行拉伸,可以使α型晶体成为β型晶体,在拉伸工序中,为了使氟树脂成为β型晶体,优选根据需要调整拉伸倍率。拉伸方向可以为TD方向,也可以为MD方向,更优选为MD方向。

[0097] 拉伸方法没有特别限定,可以用拉幅法、滚筒法等公知的拉伸方法进行。

[0098] 拉伸倍率例如可以为3.0倍以上且6.0倍以下。若拉伸倍率为3.0倍以上,则容易将膜的厚度和极化性调整到更适当的范围。若拉伸倍率为3.0倍以上,则β型晶体的位错变得更充分,不仅容易显现更高的压电性,还能够进一步提高透明性。若拉伸倍率为6.0倍以下,则能够进一步抑制拉伸引起的断裂。

[0099] 优选对得到的拉伸膜进行极化处理。极化处理例如可以通过在接地电极和针状电极之间施加直流电压来进行。电压只要根据拉伸膜的厚度进行调整即可,例如可以为1kV以上且50kV以下。

[0100] 如此,在本实施方式中,通过对拉伸膜进行极化处理,可以得到压电膜。

[0101] 层叠有保护膜的压电膜例如可以通过利用层压机、多重涂布机等将保护膜与压电膜贴合的方法等来得到。

[0102] 保护膜的弹性模量优选为1.0GPa以上,更优选为2.0GPa以上,进一步优选为2.5GPa以上。通过将弹性模量为1.0GPa以上的保护膜与压电膜贴合,可以适当地使压电膜的表面平坦化。由此,能够进一步抑制导电压电膜的透明性的不均。

[0103] 需要说明的是,在本说明书中,保护膜的弹性模量是指基材的拉伸弹性模量,是根据JIS K 7127:1999测定的值。

[0104] 作为保护膜的基材,只要弹性模量满足上述范围就没有特别限制,可列举出:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯;聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等聚烯烃;聚氯乙烯(PVC)、聚偏氟乙烯(PVDF)等含卤素系聚合物;聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸系聚合物;聚苯乙烯、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等苯乙烯系聚合物。其中,优选PET和PP,从弹性模量更高的观点考虑,更优选PET。此外,这些膜可以是无拉伸膜,更优选为双轴拉伸膜。

[0105] 保护膜的基材的厚度优选为30μm以上,更优选为50μm以上。此外,基材的厚度优选为300μm以下,更优选为150μm以下。若在上述范围内,则压电膜的平滑性进一步改善,能够

进一步抑制导电压电膜的透明性的不均。

[0106] 作为导电性物质,没有特别限定,优选形成透明(例如,总透光率为80%以上)的导电层的导电性物质(透明导电性物质),例如可列举出上述银纳米线、导电性高分子、碳纳米管、石墨烯等。优选不含形成不透明导电层的炭黑、石墨等。

[0107] 作为在包含导电性物质的溶液中使用的溶剂,只要导电性物质能够分散就没有特别限定,可以根据所希望的粘度、干燥速度等适当选择。例如在银纳米线的情况下,可以使用水、乙醇、甲醇、1-丙醇等醇系溶剂等,在导电性高分子的情况下,除了水、醇系溶剂之外,还可以使用丙二醇二甲醚等醚系溶剂,N-甲基吡咯烷酮等含氮原子溶剂,二甲基亚砜等含硫原子的溶剂等。它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。此外,除了导电性物质以外,溶液还可以含有上述的其他成分。

[0108] 溶液100质量%中的导电性物质的含量没有特别限定,可以考虑涂布性、干燥性等适当设定,例如为0.01质量%以上且5质量%。

[0109] 涂布包含导电性物质的溶液的方法没有特别限定,可以通过公知的方法进行。作为涂布方法,例如可列举出:挤压喷嘴法(extrusion nozzle method)、刮板法、刮刀法、棒涂法、吻涂法(kiss-coating method)、反向吻式涂布法(kiss reverse method)、凹版辊涂法、浸涂法、反向辊涂法、直接辊涂法、帘式法和挤出法等。

[0110] 作为涂布后的干燥方法,可以采用任意适当的干燥方法(例如自然干燥、送风干燥、加热干燥)。例如,在加热干燥的情况下,为了防止压电膜的电阻劣化、或损害膜的色调,例如,干燥温度为50℃~130℃,干燥时间为0.5分钟~10分钟。

[0111] 由于压电膜对包含导电性物质的溶液的润湿性低,该溶液被排斥而产生不均,从而可能在透明性上产生不均,因此涂布该溶液的面的水接触角优选为70°以下。需要说明的是,通过使水接触角为70°以下,导电层的密合性也容易变得良好。需要说明的是,在本说明书中,水接触角是指使用接触角计FACE CA-V(协和界面科学株式会社制),对表面滴加纯水液滴(2.0μL),测定10次滴加3秒后的接触角,将其算术平均而得到的值。

[0112] 作为使涂布上述溶液的面的水接触角为70°以下的方法,可列举出对压电膜的预定涂布的面进行电晕处理、等离子体处理、火焰处理、紫外线照射处理等表面改性处理的方法、在压电膜的预定涂布侧的面形成透明涂层的方法等。

[0113] 透明涂层可以通过如下方式制作:将树脂组合物的溶液或分散液涂布于压电膜的面上并干燥,使树脂组合物固化。此时的涂布可以通过与上述包含导电性物质的溶液的涂布方法相同的方法进行。

[0114] 通过上述工序形成导电层后,也可以将保护膜从压电膜剥离。剥离方法没有特别限定。也可以在剥离保护膜后,在压电膜的剥离侧的面、导电层的与压电膜相反侧的面上形成透明涂层。

[0115] 实施例

[0116] 以下示出实施例和比较例对本发明进一步进行说明,但本发明并不限定于本实施例。

[0117] 本发明的导电压电膜中的特性通过以下的方法测定,将结果示于表1。

[0118] <物性评价>

[0119] (表面波纹度)

[0120] 使用3D形状测定机(株式会社Keyence制“VR-5000”)和多文件分析应用程序(株式会社Keyence制“VR-H3CA”),测定实施例和比较例的导电压电膜的导电层侧的表面波纹度Wa(μm)。将切割成50mm×50mm尺寸的试验片以导电层的面成为表面的方式载置在载物台上,以不施加张力的方式,用胶带固定试验片的四个角。作为前处理,通过指定多点来设定基准面,以校正的强度5对波纹度去除进行面形状校正,以3×3的简单平均进行平滑化。通过用低倍率照相机拍摄来进行测定。在模式为多线粗糙度模式、周围根数5根、间隔跳过70根、区域为水平线(TD方向)、无截断的条件下实施测定。实施3次测定,将算术平均值作为表面波纹度Wa。

[0121] (热收缩率)

[0122] 通过根据JIS K 7133的试验法,将导电压电膜切出为100mm×100mm的尺寸,测定在纵向和横向上印在切出的试验片上的两条标线的试验前的标线间距离(L0和T0)。需要说明的是,将导电层形成时的膜的流动方向设为纵向,将其直角方向设为横向。接着,在加热到规定温度(80℃)的热风干燥炉中加热规定的时间(30分钟)后,在常温下调节至少30分钟的状态,再次测定纵向和横向的标线间距离(L和T),通过下式(1)和(2),对上述试验片计算出纵向和横向的标线间距离的变化(ΔL和ΔT)。

[0123] $\Delta L=[(L-L0)/L0]\times 100(\%)$ (1)

[0124] $\Delta T=[(T-T0)/T0]\times 100(\%)$ (2)

[0125] 然后,将上述纵向的标线间距离的变化(ΔL)作为膜的纵向(MD)的热收缩率,将上述横向的标线间距离的变化(ΔT)作为膜的横向的热收缩率。在任一实施例和比较例中,横向的热收缩率的绝对值均比纵向的热收缩率的绝对值小,因此纵向的热收缩率的绝对值最大。

[0126] (密合性)

[0127] 使用交叉切割法对各导电压电膜的密合性进行了评价。在各导电压电膜的导电层中,用切割机划出纵横各11条1mm间隔的线,制作出100个网格后,贴附胶带(NICHIBAN株式会社制的Cellotape(注册商标),粘合力4.01N/10mm)并剥离,由此,基于ASTM D3359,按以下的评价基准对从导电压电膜剥离的导电层的比例进行了评价。

[0128] 0B:65%以上的剥离。

[0129] 1B:35%以上且小于65%的剥离。

[0130] 2B:15%以上且小于35%的剥离。

[0131] 3B:5%以上且小于15%的剥离。

[0132] 4B:小于5%的剥离。

[0133] 5B:无剥离。

[0134] (薄层电阻)

[0135] 使用电阻率计(“LorestaGP MCP-T610”,NITTOSEIKO ANALYTECH株式会社制)根据JIS K 7194来测定实施例和比较例的导电压电膜各自的电阻(Ω/sq)。进行3次电阻的测定,将3次的平均值作为代表值求出。

[0136] <光学特性评价>

[0137] (总透光率)

[0138] 使用雾度计(“NDH7000SPII”,日本电色工业株式会社制)根据JIS K 7361-1来测

定实施例和比较例的导电压电膜各自的总透光率(%)。对10cm×15cm的试验片测定15个点,求出其算术平均值作为代表值。

[0139] 总透光率的标准偏差基于下式来计算出。

[0140] [数式1]

[0141] $$S=\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i-x_{ave})^2}$$

[0142] (式中,s表示标准偏差,n表示测定点数,x_i表示各测定点的总透光率,x_{ave}表示各测定点的总透光率的平均值)

[0143] (雾度值)

[0144] 使用雾度计(“NDH7000SPII”,日本电色工业株式会社制)根据JIS K 7136来测定实施例和比较例的导电压电膜各自的雾度值(%)。对10cm×15cm的试验片测定15个点,求出其算术平均值作为代表值。

[0145] 〔实施例1〕

[0146] 对由比浓对数粘度为1.1dl/g的聚偏氟乙烯(株式会社KUREHA制)成型的树脂膜(厚度120μm)进行单轴拉伸以使拉伸倍率为4.2倍。拉伸后,在接地电极和针状电极之间一边使直流电压从0kV增加到12.0kV一边施加直流电压,由此对膜进行了极化处理。通过将极化处理后的膜进一步在130℃下热处理1分钟,得到厚度为40μm的压电膜。压电膜的d_{33}为14.0pC/N,表面的水接触角为84°。

[0147] 接着,使用多重涂布机将保护膜(基材:聚对苯二甲酸乙二醇酯,弹性模量:3800MPa,厚度:125μm)与压电膜贴合后,卷绕成辊状而得到层叠膜。多层涂布机被设定为线速度5m/min、层压辊接触压力约0.3N。进而,通过对层叠膜的压电膜侧的面实施电晕处理,得到压电膜侧的面的水接触角为70°的层叠膜。

[0148] 参考Chem.Mater.,2002,14,4736~4745所记载的方法,制作平均直径30nm、平均长度9.5μm的银纳米线,使用过滤器过滤银纳米线,实施水洗处理后,再分散到乙醇中,制备银纳米线分散液(银纳米线含量:0.2质量%)。进而,制备含有63质量%的银纳米线分散液和37质量%的含有增粘剂和表面活性剂的分散介质(超纯水)的银纳米线油墨。

[0149] 在层叠膜的压电膜侧的面上,以湿厚度为18μm的方式用棒涂机涂布所制备的银纳米线油墨,在80℃下干燥4分钟。

[0150] 接着,将保护膜从压电膜剥离后,在压电膜的剥离了保护膜的一侧的面上涂布由丙烯酸树脂形成的、含有非晶质二氧化硅的紫外线固化性树脂组合物,在80℃下干燥2分钟。通过使用UV照射装置CSOT-40(株式会社GS Yuasa制),以400mJ/cm^2的累计光量对干燥后的涂膜照射UV,得到在压电膜的一个面上具有厚度为200nm的导电层、在另一个面上具有厚度为0.7μm的透明涂层的导电压电膜。

[0151] 〔实施例2〕

[0152] 将银纳米线油墨的湿厚度变更为11μm,除此以外,与实施例1同样地,得到在压电膜的一个面上具有厚度为160nm的导电层、在另一个面上具有厚度为0.7μm的透明涂层的导电压电膜。

[0153] 〔比较例1〕

[0154] 与实施例1同样地,得到厚度为40μm的压电膜。

[0155] 在压电膜的单面上,以湿厚度为25μm的方式用棒涂布机涂布所制备的银纳米线分散液,在80℃下干燥4分钟,由此得到导电压电膜。

[0156] 〔比较例2〕

[0157] 将银纳米线分散液的湿厚度变更为18μm,除此以外,与比较例1同样地得到导电压电膜。

[0158] 〔实施例3〕

[0159] 在与实施例1同样地得到的压电膜的单面涂布由丙烯酸树脂形成的、含有非晶质二氧化硅的紫外线固化性树脂组合物,在80℃下干燥2分钟。使用UV照射装置CSOT-40(株式会社GS Yuasa制),以400mJ/cm^2的累计光量对干燥后的涂膜照射UV,形成透明涂层a。接着,与实施例1同样地在透明涂层a的面上贴合保护膜,得到层叠膜。

[0160] 在层叠膜的压电膜侧的面涂布由丙烯酸树脂形成的、含有非晶质二氧化硅的紫外线固化性树脂组合物,在80℃下干燥2分钟。使用UV照射装置CSOT-40(株式会社GS Yuasa制),以400mJ/cm^2的累计光量对干燥后的涂膜照射UV,形成透明涂层b。

[0161] 接着,在透明涂层b的面上,以湿厚度为25μm的方式用棒涂机涂布固体成分浓度为2.5质量%的导电性高分子(PEDOT:PSS)分散液,在80℃下干燥4分钟,由此得到在压电膜的两个面上具有厚度为0.7μm的透明涂层和在压电膜的一个面上具有厚度为0.7μm的导电层的导电压电膜。

[0162] 〔实施例4〕

[0163] 与实施例1同样地,得到将保护膜与压电膜贴合而成的层叠膜。

[0164] 在层叠膜的压电膜侧的面涂布由丙烯酸树脂形成的、含有非晶质二氧化硅的紫外线固化性树脂组合物,在80℃下干燥2分钟。使用UV照射装置CSOT-40(株式会社GS Yuasa制),以400mJ/cm^2的累计光量对干燥后的涂膜照射UV,形成透明涂层。接着,在透明涂层的面上,以湿厚度为10μm的方式用棒涂机涂布固体成分浓度为2.5质量%的导电性高分子(PEDOT:PSS)分散液,在80℃下干燥4分钟,由此得到在压电膜的一个面上具有厚度为0.7μm的透明涂层和厚度为0.3μm的导电层的导电压电膜。

[0165] 〔比较例3〕

[0166] 与实施例1同样地,得到厚度为40μm的压电膜。

[0167] 在压电膜的一面上,以湿厚度为52μm的方式用棒涂机涂布固体成分浓度2.5%的导电性高分子(PEDOT:PSS)分散液,在80℃下干燥4分钟,由此得到导电压电膜。需要说明的是,薄层电阻难以测定。

[0168] [表1]

[0169]

		总透光率	标准偏差	雾度值	表面波纹度	热收缩率		密合性	薄层电阻
		[%]	[%]	[%]	[μm]	MD [%]	TD [%]	[-]	[Ω/sq]
银纳米线	实施例 1	90.2	0.7	1.7	24.2	-0.3	0.1	5B	50
	实施例 2	90.8	0.5	1.8	22.6	-0.3	0.1	5B	130
	比较例 1	85.8	2.2	4.1	35.9	-0.3	0.1	5B	-
	比较例 2	88.1	2.5	2.9	38.2	-0.3	0.1	5B	-
导电性高分子	实施例 3	87.4	0.3	0.9	8.7	-0.3	0.1	5B	231
	实施例 4	89.4	0.1	0.9	17.1	-0.3	0.1	5B	355
	比较例 3	74.2	4.5	2.9	40.1	-0.3	0.1	5B	-

[0170] 如表1所示,在实施例中,总透光率的标准偏差低。因此,根据本发明,确认了可以得到抑制了透明性的不均的导电压电膜。

[0171] 附图标记说明

[0172] 1、2:导电压电膜;11:压电膜;21:第一透明涂层;22:第二透明涂层;31:导电层。

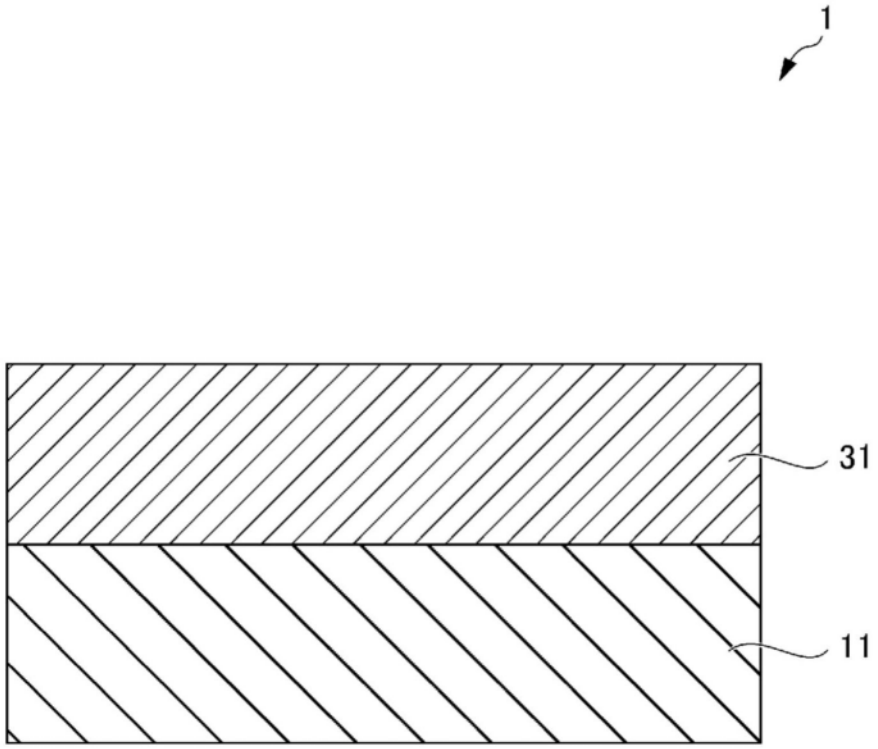


图1

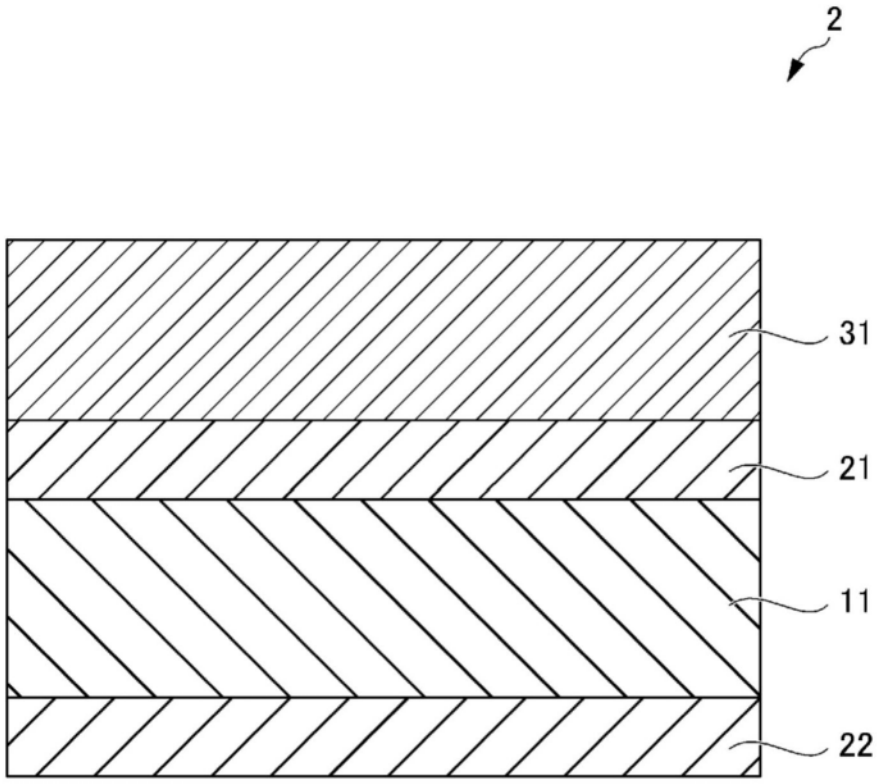


图2