



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114026708 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 08

(21) 申请号 202080045566.X

(22) 申请日 2020.06.08

(30) 优先权数据

2019-121167 2019.06.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.12.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/022535 2020.06.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/261963 JA 2020.12.30

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 鹤冈巧

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 褚瑶杨 张志楠

(51) Int.Cl.

H01L 41/047 (2006.01)

H01L 41/083 (2006.01)

H01L 41/193 (2006.01)

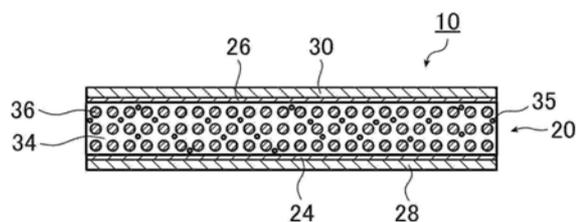
权利要求书1页 说明书26页 附图4页

(54) 发明名称

高分子复合压电体及压电薄膜

(57) 摘要

本发明提供一种生产性高且在温度或湿度严酷的环境下,能够抑制压电转换效率的降低的高分子复合压电体及压电薄膜。该高分子复合压电体在含有高分子材料的基质中含有压电体粒子,高分子复合压电体含有以质量比计大于500ppm且10000ppm以下的、SP值小于12.5(cal/cm³)^{1/2}且在常温下为液体的物质,在分子复合压电体内形成有空隙,高分子复合压电体的截面的空隙的面积率为0.1%以上且20%以下。



1. 一种高分子复合压电体,其在含有高分子材料的基质中含有压电体粒子,所述高分子复合压电体含有以质量比计大于500ppm且10000ppm以下的、SP值小于 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 且在常温下为液体的物质,在所述高分子复合压电体内形成有空隙,所述高分子复合压电体的截面的所述空隙的面积率为0.1%以上且20%以下。
2. 根据权利要求1所述的高分子复合压电体,其中,所述空隙的面积率为0.1%以上且小于5%。
3. 根据权利要求1或2所述的高分子复合压电体,其中,所述高分子复合压电体在厚度方向上被极化。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的高分子复合压电体,压电特性不具有面内各向异性。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的高分子复合压电体,其中,所述物质的含量大于500ppm且1000ppm以下。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的高分子复合压电体,其中,所述高分子材料在常温下具有粘弹性。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的高分子复合压电体,其中,所述物质选自包括甲基乙基酮、二甲基甲酰胺、环己酮、丙酮、环己烷、乙腈、1丙醇、2丙醇、2甲氧基醇、二丙酮醇、二甲基乙酰胺、苯甲醇、正己烷、甲苯、邻二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二乙基醚、四氢呋喃的组中的至少一者。
8. 一种压电薄膜,其具有:
权利要求1至7中任一项所述的高分子复合压电体,及
电极层,形成于所述高分子复合压电体的两面。
9. 根据权利要求8所述的压电薄膜,其具有:
保护层,层叠于所述电极层的与所述高分子复合压电体侧的表面相反的一侧的表面。

高分子复合压电体及压电薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高分子复合压电体及使用该高分子复合压电体的压电薄膜。

背景技术

[0002] 应对液晶显示器或有机EL显示器等显示器的薄型化,对这些薄型显示器中使用的扬声器也要求轻量化及薄型化。进而,在具有柔性的柔性显示器中,为了不损害轻量化及柔性地与柔性显示器一体化,还要求柔性。作为这种轻量及薄型且具有柔性的扬声器,考虑采用具有响应施加电压而伸缩的性质的片状的压电薄膜。

[0003] 作为具有这种柔性的片状的压电薄膜,已经提出了使用在基质中分散压电体粒子而成的复合压电体的技术。

[0004] 例如,在专利文献1中记载了一种电声转换薄膜,其具有:高分子复合压电体,在由高分子材料构成的基质中分散压电体粒子而成;薄膜电极,形成于高分子复合压电体的两面;及保护层,形成于薄膜电极的表面,高分子复合压电体含有以质量比计20ppm~500ppm的SP值小于 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 且在常温下为液体的物质。

[0005] 并且,在专利文献2中记载了一种水中声转换器用压电元件,其通过将有机基材中含有以体积比例计65%以上的压电磁器粉末,且以相对密度(实测密度 ρ_{meas} 相对于理论密度 ρ_{cal} 的百分率)成为93.00~97.00%的方式形成有气孔的压电复合材料,在厚度方向上施加压力而硫化成形为平板状之后,在该压力的施加方向上极化,并在其正面和背面配设电极而构成。

[0006] 以往技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2016-063286号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平3-166778号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的技术课题

[0011] 专利文献1中所记载的电声转换薄膜的高分子复合压电体含有以质量比计20ppm~500ppm的SP值小于 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 且在常温下为液体的物质,由此即使在温度或湿度严酷的环境下,也能够抑制转换效率的降低、耐电压的降低及柔性的降低等。

[0012] 观察到如专利文献1中所记载,若高分子复合压电体所含有的SP值小于 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 且在常温下为液体的物质的含量大于500ppm,则在反复进行加热和冷却的温度循环试验中,压电转换效率的降低。

[0013] 上述物质为在成为高分子复合压电体的涂料中含有溶剂的物质。因此,在涂布涂料之后,需要使涂料干燥,控制高分子复合压电体内的上述物质的含量。然而,在涂布涂料之后,使其干燥而使上述物质的含量成为500ppm以下需要时间,因此存在生产性差的问题。

[0014] 本发明的课题在于,解决这种以往技术的问题点,提供一种生产性高且在温度或

湿度严酷的环境下,能够抑制压电转换效率的降低的高分子复合压电体及压电薄膜。

[0015] 用于解决技术课题的手段

[0016] 为了实现上述目的,本发明具有以下结构。

[0017] [1]一种高分子复合压电体,其在含有高分子材料的基质中含有压电体粒子,

[0018] 高分子复合压电体含有以质量比计大于500ppm且10000ppm以下的、SP值小于12.5 (cal/cm³)^{1/2}且在常温下为液体的物质,

[0019] 在 高 分 子 复 合 压 电 体 内 形 成 有 空 隙 ,

[0020] 高 分 子 复 合 压 电 体 的 截 面 的 空 隙 的 面 积 率 为 0.1% 以 上 且 20% 以 下 。

[0021] [2]根据[1]所述的高分子复合压电体,其中,空隙的面积率为0.1%以上且小于5%。

[0022] [3]根据[1]或[2]所述的高分子复合压电体,其中,高分子复合压电体在厚度方向上被极化。

[0023] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的高分子复合压电体,压电特性不具有面内各向异性。

[0024] [5]根据[1]至[4]中任一项所述的高分子复合压电体,其中,物质的含量大于500ppm且1000ppm以下。

[0025] [6]根据[1]至[5]中任一项所述的高分子复合压电体,其中,高分子材料在常温下具有粘弹性。

[0026] [7]根据[1]至[6]中任一项所述的高分子复合压电体,其中,物质选自包括甲基乙基酮、二甲基甲酰胺、环己酮、丙酮、环己烷、乙腈、1丙醇、2丙醇、2甲氧基醇、二丙酮醇、二甲基乙酰胺、苯甲醇、正己烷、甲苯、邻二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二乙基醚、四氢呋喃的组中的至少一者。

[0027] [8]一种压电薄膜,其具有:

[0028] [1]至[7]中任一项所述的高分子复合压电体;及

[0029] 电极层,形成于高分子复合压电体的两面。

[0030] [9]根据[8]所述的压电薄膜,其具有:

[0031] 保护层,层叠于电极层的与高分子复合压电体侧的表面相反的一侧的表面。

[0032] 发明效果

[0033] 根据本发明,提供一种生产性高且在温度或湿度严酷的环境下,能够抑制压电转换效率的降低的高分子复合压电体及压电薄膜。

附图说明

[0034] 图1是具有本发明的高分子复合压电体的压电薄膜的一例的概念图。

[0035] 图2是用于说明压电薄膜的制作方法的一例的概念图。

[0036] 图3是用于说明压电薄膜的制作方法的一例的概念图。

[0037] 图4是用于说明压电薄膜的制作方法的一例的概念图。

[0038] 图5是使用图1所示的压电薄膜的压电扬声器的一例的概念图。

[0039] 图6是使用层叠压电薄膜而成的层叠压电元件的电声转换器的一例的概念图。

[0040] 图7是层叠压电元件的另一例的概念图。

[0041] 图8是层叠压电元件的另一例的概念图。

具体实施方式

[0042] 以下,根据附图所示的优选的实施例,对本发明的高分子复合压电体及压电薄膜进行详细说明。

[0043] 以下所记载的构成要件的说明有时基于本发明的代表性实施方式而进行,但本发明并不限定于这种实施方式。

[0044] 另外,在本说明书中,使用“~”表示的数值范围是指,包含在“~”的前后记载的数值作为下限值及上限值的范围。

[0045] 本发明的高分子复合压电体;及

[0046] 一种高分子复合压电体,其在含有高分子材料的基质中含有压电体粒子,

[0047] 高分子复合压电体含有以质量比计大于500ppm且10000ppm以下的、SP值(溶解度参数)小于 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 且在常温下为液体的物质,

[0048] 在分子复合压电体内形成有空隙,

[0049] 高分子复合压电体的剖视的空隙的面积率为0.1%以上且20%以下。

[0050] 并且,本发明的压电薄膜具有:

[0051] 上述高分子复合压电体;及

[0052] 电极层,形成于高分子复合压电体的两面。

[0053] [压电薄膜]

[0054] 图1通过剖视图概念性地表示具有本发明的高分子复合压电体的本发明的压电薄膜的一例。

[0055] 如图1所示,压电薄膜10具有:具有压电性的片状物的压电体层20;层叠于压电体层20的一个表面的下部电极24;层叠于下部电极24的下部保护层28;层叠于压电体层20的另一个表面的上部电极26及层叠于上部电极26的上部保护层30。

[0056] 压电体层20在含有高分子材料的基质34中含有压电体粒子36而成。即,压电体层20是本发明中的高分子复合压电体。并且,下部电极24及上部电极26是本发明中的电极层。并且,下部保护层28及上部保护层30是本发明中的保护层。

[0057] 如后面所述,压电薄膜10(压电体层20)作为优选方式,在厚度方向上被极化。

[0058] 这种压电薄膜10例如能够作为

[0059] 音波传感器、超音波传感器、压力传感器、触觉传感器、应变传感器及振动传感器等各种传感器、

[0060] 麦克风、拾音器、扬声器及激励器等声学装置(作为具体的用途,可例示噪音消除器(用于车、电车、飞机、机器人等)、人工声带、防止害虫·害兽侵入用蜂鸣器、家具、壁纸、照片、头盔、护目镜、标牌、机器人等)、

[0061] 应用于汽车、智慧手机、智慧手表、游戏等而使用的触觉器、

[0062] 超音波探子及水中听音器等超音波转换器、用于防止水滴附着、输送、搅拌、分散、研磨等的致动器、

[0063] 容器、载具、建筑物、用于滑雪板及球拍等运动用具的减振材料(阻尼器)以及,

[0064] 应用于道路、地板、床垫、椅子、鞋、轮胎、车轮及电脑键盘等而使用的振动发电装

置优选地使用。

[0065] (高分子复合压电体(压电体层))

[0066] 作为本发明的高分子复合压电体的压电体层20在基质34中含有压电体粒子36而成。

[0067] 并且,压电体层20在基质34中含有以质量比计大于500ppm且10000ppm以下的、SP值小于 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 且在常温下为液体的物质。

[0068] 另外,SP值为溶解参数 δ ,由摩尔蒸发热 ΔH 和摩尔体积 V 定义为 $\delta = \{(\Delta H - RT)/T\}^{1/2}$ 。即,由 1cm^3 的液体蒸发所需的蒸发热的平方根 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 来计算。作为文献值,也能够从The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient, Their Importance in Surface Coating Formulation(Charles M.Hansen)中确认。

[0069] 并且,在压电体层20内形成有多个空隙35,高分子复合压电体的截面的空隙的面积率为0.1%以上且20%以下。

[0070] 另外,在本说明书中,“常温”是指约 $0\sim 50^\circ\text{C}$ 的温度区域。

[0071] 在此,作为构成压电体层20的高分子复合压电体的基质34(基质兼粘合剂)的材料,优选使用在常温下具有粘弹性的高分子材料。

[0072] 本发明的压电薄膜10优选地用于柔性显示器用的扬声器等具有柔性的扬声器等。在此,优选用于具有柔性的扬声器的高分子复合压电体(压电体层20)具备以下要件。因此,作为具备以下要件的材料,优选使用在常温下具有粘弹性的高分子材料。

[0073] (i) 柔性

[0074] 例如,在作为携带用而以报纸或杂志那样以文件感觉松弛地挠曲的状态把持的情况下,会不断地从外部受到几Hz以下的比较缓慢的较大的弯曲变形。此时,若高分子复合压电体较硬,则产生相应大的弯曲应力,在基质与压电体粒子的界面产生龟裂,最终有可能引起破坏。因此,要求高分子复合压电体具有适当的柔软性。并且,若能够将应变能量作为热朝向外部扩散,则能够松弛应力。因此,要求高分子复合压电体的损耗角正切适当大。

[0075] (ii) 音质

[0076] 扬声器以20Hz~20kHz的音频频带的频率使压电体粒子振动,通过该振动能量使高分子复合压电体(压电薄膜)整体成为一体地振动,从而再生声音。因此,为了提高振动能量的传递效率,要求高分子复合压电体具有适当的硬度。并且,若扬声器的频率特性平滑,则最低共振频率伴随曲率的变化而变化时的音质的变化量也变小。因此,要求高分子复合压电体的损耗角正切适当大。

[0077] 综上所述,要求高分子复合压电体对于20Hz~20kHz的振动变硬,对于几Hz以下的振动变得柔软。并且,对于20kHz以下的所有频率的振动,要求高分子复合压电体的损耗角正切适当大。

[0078] 通常,高分子固体具有粘弹性弛豫机构,随着温度上升或者频率下降,大尺度分子运动被观测为储能模量(杨氏模量)的下降(松弛)或者损耗模量的最大(吸收)。其中,由非晶质区域的分子链的微布朗运动引起的松弛被称为主分散,观测到非常大的松弛现象。发生该主分散的温度为玻璃化转变点(Tg),粘弹性弛豫机构最显著地显现。

[0079] 在分子复合压电体(压电体层20)中,通过使用玻璃化转变点在常温下的高分子材料,换言之,通过使用在常温下具有粘弹性的高分子材料作为基质,实现了对于20Hz~

20kHz变硬,对于几Hz以下的慢振动变得柔软的高分子复合压电体。尤其,在优选地显现该动作等方面,频率1Hz下的玻璃化转变温度为常温,即,优选将在0~50℃的高分子材料用于高分子复合压电体的基质。

[0080] 作为在常温下具有粘弹性的高分子材料,只要具有介电性,则能够利用公知的各种材料。优选高分子材料使用在常温,即在0℃~50℃下,基于动态粘弹性试验的频率1Hz下的损耗角正切的最大值为0.5以上的高分子材料。

[0081] 由此,在高分子复合压电体由于外力而缓慢弯曲时,最大弯矩部中的基质与压电体粒子的界面的应力集中被松弛,得到良好的柔性。

[0082] 并且,优选高分子材料的基于动态粘弹性测量的频率1Hz下的储能模量(E') 在0℃下为100MPa以上、在50℃下为10MPa以下。

[0083] 由此,能够降低高分子复合压电体由于外力而缓慢弯曲时产生的弯矩,并且能够对于20Hz~20kHz的声振动变硬。

[0084] 并且,更优选高分子材料的相对介电常数在25℃下为10以上。由此,在对高分子复合压电体施加电压时,对基质中的压电体粒子施加更高的电场,因此能够期待较大的变形量。

[0085] 然而,另一方面,若考虑到确保良好的耐湿性等,则优选高分子材料的相对介电常数在25℃下为10以下。

[0086] 作为满足这种条件的高分子材料,可例示氰乙基化聚乙烯醇(氰乙基化PVA)、聚乙酸乙烯酯、聚偏二氯乙烯芯丙烯腈、聚苯乙烯-乙烯基聚异戊二烯嵌段共聚物、聚乙烯甲基酮及聚丁基甲基丙烯酸酯等。并且,作为这些高分子材料,也能够优选地利用HYBRAR5127(KURARAY CO.,LTD制造)等市售品。其中,作为高分子材料,优选使用具有氰乙基的材料,尤其优选使用氰乙基化PVA。

[0087] 另外,这些高分子材料可以仅使用一种,也可以同时使用(混合)多种。

[0088] 使用这种高分子材料的基质34可以根据需要同时使用多种高分子材料。

[0089] 即,以介电特性或机械特性的调节等为目的,除了在常温下具有粘弹性的高分子材料以外,根据需要,还可以向基质34中添加其他介电性高分子材料。

[0090] 作为能够添加的介电性高分子材料,作为一例,可例示聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟乙烯共聚物、聚偏二氟乙烯-三氟乙烯共聚物及聚偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物等氟系高分子、亚乙烯基氰-乙酸乙烯酯共聚物、氰乙基纤维素、氰乙基羟基蔗糖、氰乙基羟基纤维素、氰乙基羟基支链淀粉、氰乙基甲基丙烯酸酯、氰乙基丙烯酸酯、氰乙基羟基乙基纤维素、氰乙基直链淀粉、氰乙基羟基丙基纤维素、氰乙基二羟基丙基纤维素、氰乙基羟基丙基直链淀粉、氰乙基聚丙烯酰胺、氰乙基聚丙烯酸酯、氰乙基支链淀粉、氰乙基聚羟基亚甲基、氰乙基环氧丙醇支链淀粉、氰乙基蔗糖及氰乙基山梨糖醇等具有氰基或氰乙基的聚合物以及腈橡胶或氯平橡胶等合成橡胶等。

[0091] 其中,具有氰乙基的高分子材料可优选地利用。

[0092] 并且,在压电体层20的基质34中,除了氰乙基化PVA等在常温下具有粘弹性的高分子材料以外可添加的介电性高分子材料并不限定于一种,也可以添加多种。

[0093] 并且,除了介电性高分子材料以外,以调节玻璃化转变点为目的,也可以向基质34添加氯乙烯树脂、聚乙烯、聚苯乙烯、甲基丙烯酸树脂、聚丁烯及异丁烯等热塑性树脂以及

酚树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、醇酸树脂及云母等热固性树脂。

[0094] 进而,以提高粘合性为目的,也可以添加松酯、松香、萜烯、萜烯酚及石油树脂等增粘剂。

[0095] 在压电体层20的基质34中,添加除了氰乙基化PVA等具有粘弹性的高分子材料以外的材料时的添加量并无特别限定,以在基质34中所占的比例为计优选设为30质量%以下。

[0096] 由此,能够在不损害基质34中的粘弹性弛豫机构的情况下显现所添加的高分子材料的特性,因此,在高介电率化、耐热性的提高、与压电体粒子36及电极层的密合性提高等方面,能够得到优选的结果。

[0097] 压电体层20为在这种基质34中含有压电体粒子36的高分子复合压电体。

[0098] 压电体粒子36由具有钙钛矿型或纤锌矿型的晶体结构的陶瓷粒子构成。

[0099] 作为构成压电体粒子36的陶瓷粒子,例如可例示锆钛酸铅(PZT)、锆钛酸镧铅(PLZT)、钛酸钡(BaTiO_3)、氧化锌(ZnO)及钛酸钡与铁酸铋(BiFe_3)的固溶体(BFBT)等。

[0100] 这些压电体粒子36可以仅使用一种,也可以同时使用(混合)多种。

[0101] 这种压电体粒子36的粒径没有限制,根据高分子复合压电体(压电薄膜10)的尺寸及用途等适当选择即可。

[0102] 压电体粒子36的粒径优选 $1\sim 10\mu\text{m}$ 。通过将压电体粒子36的粒径设为该范围,在高分子复合压电体(压电薄膜10)能够兼顾高压电特性和柔性等方面,能够得到优选的结果。

[0103] 另外,在图1中,压电体层20中的压电体粒子36均匀且具有规则性地分散在基质34中,但本发明并不限制于此。

[0104] 即,压电体层20中的压电体粒子36优选只要均匀地分散,则可以不规则地分散在基质34中。

[0105] 在压电体层20(高分子复合压电体)中,压电体层20中的基质34与压电体粒子36的量比没有限制,根据压电体层20的面方向的大小及厚度、高分子复合压电体的用途以及高分子复合压电体所要求的特性等,适当设定即可。

[0106] 压电体层20中的压电体粒子36的体积分率优选 $30\sim 80\%$,更优选 50% 以上,因此,进一步优选设为 $50\sim 80\%$ 。

[0107] 通过将基质34与压电体粒子36的量比设为上述范围,在能够兼顾高压电特性和柔性等方面,能够得到优选的结果。

[0108] 压电体层20的厚度没有限制,根据高分子复合压电体的用途及高分子复合压电体所要求的特性等,适当设定即可。压电体层20越厚,则所谓片状物的刚性的强度等刚性等方面越有利,但为了使压电体层20伸缩相同量而所需的电压(电位差)变大。

[0109] 压电体层20的厚度优选 $10\sim 300\mu\text{m}$,更优选 $20\sim 200\mu\text{m}$,进一步优选 $30\sim 150\mu\text{m}$ 。

[0110] 通过将压电体层20的厚度设为上述范围,在兼顾刚性的确保和适当的柔软性等方面,能够得到优选的结果。

[0111] 在此,压电体层20的基质34含有以质量比计大于 500ppm 且 10000ppm 以下的、SP值小于 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 且在常温下为液体的物质。

[0112] 并且,在压电体层20的基质34中形成有空隙35,压电体层20的截面的空隙35的面积率为 0.1% 以上且 20% 以下。

[0113] 作为SP值小于 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 且在常温下为液体的物质,具体而言,可举出甲基乙基酮、二甲基甲酰胺、环己酮、丙酮、环己烷、乙腈、1丙醇、2丙醇、2甲氧基醇、二丙酮醇、二甲基乙酰胺、苯甲醇、正己烷、甲苯、邻二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二乙基醚、四氢呋喃等有机化合物。

[0114] 上述物质通常用作有机溶剂。即,本发明中,高分子复合压电体(压电体层20)含有以质量比计大于500ppm且10000ppm以下的、SP值小于 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 且在常温下为液体的有机溶剂。

[0115] 通过高分子复合压电体含有上述物质,即使在低湿度下也能够防止高分子复合压电体干燥而固化。其结果,能够防止在低湿度下柔性降低。

[0116] 在此,即使在高分子复合压电体含有SP值为 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上且在常温下为液体的物质的情况下,也能够防止高分子复合压电体由干燥引起的固化。然而,推断在含有SP值为 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的物质的情况下,物质不能均匀地分散在高分子复合压电体中而凝集。因此,在暴露于高温下而压电体内部的物质蒸发时,产生比较大的空隙,导致压电体粒子与基质的界面剥离。其结果,压电体粒子的振动不会传递到基质,因此导致电压和声音的转换效率降低,或者发生电流的泄漏或绝缘破坏。

[0117] 相对于此,在本发明中,通过使高分子复合压电体层中含有的物质的SP值小于 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$,能够使物质均匀地分散在高分子复合压电体中,因此能够在暴露于高温下而高分子复合压电体内部的物质蒸发时产生较大的空隙,从而能够防止压电体粒子与基质的界面剥离。因此,能够抑制转换效率的降低或耐电压的降低。

[0118] 在此,如前所述,若高分子复合压电体中的SP值小于 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 且在常温下为液体的物质的含量大于500ppm,则在反复进行加热和冷却的温度循环试验中,存在压电转换效率降低的问题。这是因为若上述物质的含量多,则在高分子复合压电体内部上述物质蒸发时,容易产生空隙,因此压电体粒子与基质的界面剥离,发生转换效率的降低或耐电压的降低。

[0119] 因此,在专利文献1中,通过将P值小于 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 且在常温下为液体的物质的含量设为500ppm以下,在高分子复合压电体内部的物质蒸发时,抑制产生较大的空隙,防止压电体粒子与基质的界面剥离,抑制转换效率的降低或耐电压的降低。

[0120] 在此,上述物质为在成为高分子复合压电体的涂料中含有溶剂的物质。因此,在涂布涂料之后,需要使涂料干燥,控制高分子复合压电体内的上述物质的含量。然而,在涂布涂料之后,使其干燥而使上述物质的含量成为500ppm以下需要时间,因此存在生产性差的问题。尤其,在为了提高生产性,连续制造高分子复合压电体的情况下,为了干燥,需要减慢线速度,或者延长干燥制程的长度,存在生产性差的问题。

[0121] 相对于此,本发明的高分子复合压电体含有以质量比计大于500ppm且10000ppm以下的、SP值小于 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 且在常温下为液体的物质,且形成有空隙,高分子复合压电体的截面的空隙的面积率为0.1%以上且20%以下。

[0122] 在本发明的高分子复合压电体中,通过高分子复合压电体的截面的空隙的面积率为0.1%以上且20%以下,即通过减少空隙,可以得到抑制由干燥引起的上述物质的蒸发的效果。由此,能够抑制上述物质蒸发而产生空隙,压电体粒子与基质的界面剥离,从而转换效率降低的情况。

[0123] 并且,在本发明的高分子复合压电体中,上述物质的含量以质量比计大于500ppm且10000ppm以下,因此能够缩短涂布成为高分子复合压电体的涂料后的干燥时间,因此能够加快线速度,或者缩短干燥制程的长度,因此能够提高生产性。

[0124] 在此,在分子复合压电体的截面的空隙的面积率小于0.1%的情况下,即若空隙过少,则干燥时的上述物质的去除路径消失,成为发生膨胀、龟裂的原因。因此,分子复合压电体的截面的空隙的面积率为0.1%以上。

[0125] 从能够更优选地抑制转换效率的降低、抑制由干燥引起的上述物质的蒸发等观点而言,分子复合压电体的截面的空隙的面积率优选0.1%以上且小于5%,更优选0.1%以上且2%以下。

[0126] 分子复合压电体的截面的空隙的面积率的测量方法例如如下。

[0127] 为了观察分子复合压电体的剖视,在厚度方向上进行切削。切削为将Drukker公司制histo刀片宽度8mm安装在Leica Biosystems公司制RM2265上,将速度设为控制器刻度1,将啮合量设为0.25 μ m~1 μ m进行切削而得到剖视。通过扫描式电子显微镜(SEM)(Hitachi High-Tech Corporation制SU8220)观察该剖视。样品通过Pt蒸镀进行导电处理,工作距离设为8mm。观察条件设为SE像(上)、加速电压:0.5kV,通过聚焦调整和像散调整产生清晰的图像,在分子复合压电体部成为画面整体的状态下执行自动亮度调整(自动设定亮度:0、对比度:0)。摄影的倍率设为两端的电极收容在一个画面,且电极之间的宽度成为画面的一半以上的倍率。图像的二值化使用图像分析软件ImageJ,Threshold下限设为保护层不着色的最大值,Threshold上限设为设定值最大255。将电极之间着色的部位的面积定义为空隙的面积作为分子,将纵向宽度作为电极之间、横向宽度作为SEM图像的两端的高分子复合压电体的面积作为分母,计算空隙在分子复合压电体部的面积中所占的面积比率。将该处理在任意10个截面进行,并将面积比率的平均值作为分子复合压电体的截面的空隙的面积率。

[0128] 作为分子复合压电体的截面的空隙的面积率的调整方法,例如有如下方法:通过在涂布涂料之前进行线混合处理,使涂料中的气泡微细化,使在干燥前容易从表面去除,由此排除成为空隙的原因的气泡。此时,通过改变线混合处理时间及转速,能够调整涂料中的气泡尺寸来调整干燥时去除的气泡的量。

[0129] 线混合处理时间及转速根据所期望的空隙的面积率、基质的种类、溶剂(上述物质)的种类、溶剂的比率、涂料的粘度及要形成的高分子复合压电体的厚度等适当设定即可。

[0130] 并且,从能够更优选地抑制转换效率的降低、能够提高生产性、能够抑制柔性的降低等观点而言,SP值小于12.5(cal/cm³)^{1/2}且在常温下为液体的物质的含量以质量比计优选大于500ppm且10000ppm以下,更优选大于500ppm且1000ppm以下,进一步优选大于500ppm且700ppm以下。

[0131] 分子复合压电体中的上述物质的含量通过气相层析法测量。此时,将在温度25℃、湿度50%RH的环境下将样品放置24小时时的值作为上述物质的含量。具体而言,例如,上述物质的含量如下进行测量。

[0132] 从分子复合压电体将样品切成8×8mm见方的一部分,使用气相层析装置(Shimadzu Corporation制GC-12A),测量上述物质的含量。管柱使用Shimadzu

Corporation制221-14368-11,填充剂使用Shinwa Chemical Industries Ltd.制Chromosorb101。试样气化室及检测器温度设为200℃,管柱温度设为160℃恒定,使用0.4MPa的氦气作为载气进行测量。

[0133] 在包含位于电极层的外侧的保护层的模组等通过含有有机溶剂的粘合层进行粘结的情况下,对测量产生影响,因此将它们剥离而去除粘合层后切出,实施上述物质的含量测量。

[0134] 切出的样品在实施气相层析测量之前测量质量。在气相层析测量后,使用有机溶剂等从相同的样品中去除高分子复合压电体,测量残留的保护层或者包含保护层的模组等的质量,从气相层析测量前测量的质量中减去,由此计算高分子复合压电体净质量。将通过气相层析测量得到的上述物质的质量除以高分子复合压电体净质量,计算上述物质的含量质量比。

[0135] 在高分子复合压电体内以规定的浓度含有上述物质的方法并无特别限定,例如在制备成为高分子复合压电体的涂料时,添加规定量的上述物质即可。

[0136] 优选将上述物质用作制备的涂料的溶剂,调整涂布涂料后的干燥条件,控制高分子复合压电体内的上述物质的含量。此时的干燥条件可以根据上述物质的种类、所期望的含量、基质的种类、压电体层的厚度等适当设定。并且,作为干燥方法,能够利用通过加热器的加热干燥、利用温风的加热干燥等公知的干燥方法。

[0137] 并且,从防止转换效率降低的观点而言,上述物质的SP值优选9.0~12.3(cal/cm³)^{1/2},更优选9.3~12.1(cal/cm³)^{1/2}。

[0138] 并且,压电体层20的厚度并无特别限定,可以根据压电薄膜10的尺寸、压电薄膜10的用途、压电薄膜10所要求的特性等适当设定。

[0139] 在此,根据本发明人的研究,如前所述,压电体层20的厚度优选10μm~300μm,更优选20μm~200μm,尤其优选30μm~150μm。

[0140] 通过使压电体层20的厚度设为上述范围,在如上述那样通过干燥控制上述物质的含量时,能够更容易地进行调整。并且,能够使压电体层20中的上述物质的浓度更均匀。并且,涂布涂料之后,成为空隙的原因的气泡容易去除,能够将空隙的面积率调整为较小。

[0141] 并且,通过将压电体层20的厚度设为上述范围,在兼顾刚性的确保和适当的柔软性等方面,也能够得到优选的结果。

[0142] 另外,如前所述,优选压电体层20进行极化处理(Polling)。

[0143] (电极层及保护层)

[0144] 如图1所示,图示例的压电薄膜10具有在这种压电体层20的一个表面具有下部电极24,在其表面具有下部保护层28,在压电体层20的另一个表面具有上部电极26,在其表面具有上部保护层30而成的结构。在此,上部电极26和下部电极24形成电极对。

[0145] 另外,压电薄膜10除了这些层以外,还具有例如从上部电极26及下部电极24引出电极的电极引出部,电极引出部与电源连接。并且,压电薄膜10也可以具有覆盖压电体层20露出的区域,防止短路等的绝缘层等。

[0146] 即,压电薄膜10具有由电极对,即由上部电极26及下部电极24夹持压电体层20的两面,由下部保护层28及上部保护层30夹持该层叠体而成的结构。

[0147] 如此,在压电薄膜10中,由上部电极26及下部电极24挟持的区域根据所施加的电

压而伸缩。

[0148] 在压电薄膜10中,下部保护层28及上部保护层30不是必须的构成要件,作为优选方式设置。

[0149] 下部保护层28及上部保护层30被覆上部电极26及下部电极24,并且担负对压电体层20赋予适当的刚性和机械强度的作用。即,在压电薄膜10中,由基质34和压电体粒子36构成的压电体层20对于缓慢的弯曲变形显示非常优异的柔性,另一方面,根据用途,有时刚性或机械强度不足。为了补充这一点,压电薄膜10设置有下部保护层28及上部保护层30。

[0150] 下部保护层28及上部保护层30没有限制,能够利用各种片状物,作为一例,可优选地例示各种树脂薄膜。

[0151] 其中,由于具有优异的机械特性及耐热性等理由,可优选地利用由聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)、聚苯硫醚(PPS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚酰亚胺(PI)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、三乙酰基纤维素(TAC)及环状烯炔系树脂等构成的树脂薄膜。

[0152] 下部保护层28及上部保护层30的厚度也没有限制。并且,下部保护层28及上部保护层30的厚度基本上相同,但也可以不同。

[0153] 在此,若下部保护层28及上部保护层30的刚性过高,则不仅压电体层20的伸缩受到限制,而且柔性也受损。因此,除了要求机械强度或作为片状物的良好的操作性的情况以外,下部保护层28及上部保护层30越薄越有利。

[0154] 在压电薄膜10中,若下部保护层28及上部保护层30的厚度为压电体层20的厚度的2倍以下,则在兼顾刚性的确保和适当的柔软性等方面,能够得到优选的结果。

[0155] 例如,在压电体层20的厚度为50 μm 且下部保护层28及上部保护层30由PET构成的情况下,下部保护层28及上部保护层30的厚度优选100 μm 以下,更优选50 μm 以下,进一步优选25 μm 以下。

[0156] 在压电薄膜10中,在压电体层20与下部保护层28之间形成有下部电极24,在压电体层20与上部保护层30之间形成有上部电极26。

[0157] 下部电极24及上部电极26为了对压电体层20施加驱动电压而设置。

[0158] 在本发明中,下部电极24及上部电极26的形成材料没有限制,能够利用各种导电体。具体而言,可例示碳、钨、铁、锡、铝、镍、铂、金、银、铜、钛、铬及钼等、它们的合金、这些金属及合金的层叠体及复合体以及氧化钨锡等。其中,铜、铝、金、银、铂及氧化钨锡可优选地例示为下部电极24及上部电极26。

[0159] 并且,下部电极24及上部电极26的形成方法也没有限制,能够利用各种真空蒸镀及溅射等气相沉积法(真空成膜法)、利用电镀的成膜以及粘贴由上述材料形成的箔的方法等公知的方法。

[0160] 其中,尤其由于能够确保压电薄膜10的柔性等理由,通过真空蒸镀成膜的铜及铝等薄膜可优选地用作下部电极24及上部电极26。其中,尤其可优选地利用通过真空蒸镀形成的铜薄膜。

[0161] 下部电极24及上部电极26的厚度没有限制。并且,下部电极24及上部电极26的厚度基本上相同,但也可以不同。

[0162] 在此,与前述下部保护层28及上部保护层30相同,若下部电极24及上部电极26的

刚性过高,则不仅压电体层20的伸缩受到限制,而且柔性也受损。因此,下部电极24及上部电极26只要在电阻不会变得过高的范围内,则越薄越有利。即,优选下部电极24及上部电极26为薄膜电极。

[0163] 在压电薄膜10中,若下部电极24及上部电极26的厚度与杨氏模量的乘积小于下部保护层28及上部保护层30的厚度与杨氏模量的乘积,则不会大大损害柔性,因此优选。

[0164] 例如,在下部保护层28及上部保护层30由PET(杨氏模量:约6.2GPa)构成,且下部电极24及上部电极26由铜(杨氏模量:约130GPa)构成的组合的情况下,若下部保护层28及上部保护层30的厚度为25 μm ,则下部电极24及上部电极26的厚度优选1.2 μm 以下,更优选0.3 μm 以下,其中,优选0.1 μm 以下。

[0165] 优选压电薄膜10的基于动态粘弹性测量的频率1Hz下的损耗角正切($\text{Tan}\delta$)的最大值在常温下存在,更优选成为0.1以上的最大值在常温下存在。

[0166] 由此,即使压电薄膜10从外部受到几Hz以下的比较缓慢的较大的弯曲变形,也能够将应变能量有效地作为热向外部扩散,因此能够防止在基质与压电体粒子的界面产生龟裂。

[0167] 压电薄膜10的基于动态粘弹性测量的频率1Hz下的储能模量(E') 在0 $^{\circ}\text{C}$ 下为10GPa~30GPa、优选在50 $^{\circ}\text{C}$ 下为1GPa~10GPa。另外,关于该条件,压电体层20也相同。

[0168] 由此,压电薄膜10的储能模量(E')能够具有较大的频率分散。即,能够对于20Hz~20kHz的振动变硬,对于几Hz以下的振动变得柔软。

[0169] 并且,优选压电薄膜10的厚度与基于动态粘弹性测量的频率1Hz下的储能模量的乘积在0 $^{\circ}\text{C}$ 下为 $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ (1.0E+05~2.0E+06) N/m、在50 $^{\circ}\text{C}$ 下为 $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ (1.0E+05~1.0E+06) N/m。另外,关于该条件,压电体层20也相同。

[0170] 由此,压电薄膜10在不损害柔性及声特性的范围内,能够具备适当的刚性和机械强度。

[0171] 进而,压电薄膜10在通过动态粘弹性测量得到的主曲线中,在25 $^{\circ}\text{C}$ 、频率1kHz下的损耗角正切优选0.05以上。另外,关于该条件,压电体层20也相同。

[0172] 由此,使用压电薄膜10的扬声器的频率特性变得平滑,能够减小伴随扬声器的曲率的变化而最低共振频率 f_0 变化时的音质的变化。

[0173] 另外,在本发明中,压电薄膜10及压电体层20等的储能模量(杨氏模量)及损耗角正切可以通过公知的方法测量。作为一例,可以使用SII NanoTechnology Inc.制的动态粘弹性测量装置DMS6100来测量。

[0174] 作为测量条件,作为一例,可例示测量频率为0.1Hz~20Hz(0.1Hz、0.2Hz、0.5Hz、1Hz、2Hz、5Hz、10Hz及20Hz)、测量温度为-50~150 $^{\circ}\text{C}$ 、升温速度为2 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ (氮气环境中)、样品尺寸为40mm \times 10mm(包括夹持区域)、吸盘间距离为20mm。

[0175] 以下,参考图2~图4,对压电薄膜10的制造方法的一例进行说明。

[0176] 首先,如图2所示,准备在下部保护层28的上方形成下部电极24的片状物10a。该片状物10a可以在下部保护层28的表面通过真空蒸镀、溅射及电镀等形成铜薄膜等作为下部电极24来制作。

[0177] 另一方面,制备在有机溶剂中溶解成为基质的材料的高分子材料,进而,添加PZT粒子等压电体粒子36,搅拌并分散而成的涂料。另外,作为有机溶剂,优选使用在常温下为

液体的SP值小于 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的物质,但在使用除了该物质以外的有机溶剂的情况下,可以将该物质添加到涂料中。

[0178] 作为除了上述物质以外的有机溶剂没有限制,能够利用各种有机溶剂。

[0179] 在此,如前所述,在涂布所制备的涂料之前,进行线混合处理。通过进行线混合处理,使涂料中的气泡微细化,使在干燥前容易从表面去除,由此能够减小所制作的高分子复合压电体中的空隙的面积率。

[0180] 准备片状物10a,且制备涂料之后,将该涂料浇铸(涂布)到片状物10a,蒸发有机溶剂并干燥。由此,如图3所示,制作在下部保护层28的上方具有下部电极24,在下部电极24的上方形成压电体层20而成的层叠体10b。另外,下部电极24是指涂布压电体层20时的基材侧的电极,并不是指层叠体中的上下的位置关系。

[0181] 在此,如前所述,调整涂料的干燥条件,使以质量比计大于500ppm且10000ppm以下的上述物质(有机溶剂)残留在压电体层20中。

[0182] 该涂料的浇铸方法没有限制,能够利用滑动涂布机及刮刀等所有公知的方法(涂布装置)。

[0183] 如上所述,在压电薄膜10中,在基质34中,除了氰乙基化PVA等粘弹性材料以外,还可以添加介电性的高分子材料。

[0184] 在基质34中添加这些高分子材料时,只要溶解在上述涂料中添加的高分子材料即可。

[0185] 制作在下部保护层28的上方具有下部电极24,在下部电极24的上方形成压电体层20而成的层叠体10b之后,优选进行压电体层20的极化处理(Polling)。

[0186] 压电体层20的极化处理的方法没有限制,能够利用公知的方法。

[0187] 另外,在极化处理之前,也可以实施使用加热辊等使压电体层20的表面平滑化的压光处理。通过实施该压光处理,能够顺利进行后述的热压接制程。

[0188] 如此,进行层叠体10b的压电体层20的极化处理,另一方面,准备在上部保护层30的上方形成上部电极26的片状物10c。该片状物10c可以在上部保护层30的表面通过真空蒸镀、溅射、电镀等形成铜薄膜等作为上部电极26来制作。

[0189] 接下来,如图4所示,使上部电极26朝向压电体层20,将片状物10c层叠于结束压电体层20的极化处理的层叠体10b上。

[0190] 进而,将该层叠体10b和片状物10c的层叠体以夹持上部保护层30和下部保护层28的方式,通过加热压制装置或加热辊对等进行热压接来制作压电薄膜10。

[0191] 后述的层叠压电元件14具有层叠这种本发明的压电薄膜10,作为优选方式利用粘贴层19粘贴的结构。图6所示的层叠压电元件14,作为优选方式,如附在压电体层20的箭头所示,相邻的压电薄膜10的极化方向相互相反。

[0192] 层叠压电陶瓷而成的通常的层叠陶瓷压电元件在制作压电陶瓷的层叠体之后进行极化处理。在各压电层的界面上仅存在共通电极,因此,各压电层的极化方向在层叠方向上交替。

[0193] 相对于此,使用本发明的压电薄膜10的层叠压电元件能够在层叠前的压电薄膜10的状态下进行极化处理。

[0194] 因此,使用本发明的压电薄膜的层叠压电元件能够层叠已极化处理的压电薄膜10

来制作。优选制作实施极化处理的长条的压电薄膜(大面积的压电薄膜),切断而形成各个压电薄膜10之后,层叠压电薄膜10而作为层叠压电元件14。

[0195] 因此,使用本发明的压电薄膜的层叠压电元件能够使相邻的压电薄膜10的极化方向如图8所示的层叠压电元件60那样在层叠方向上对齐,也能够如图6所示的层叠压电元件14那样交替。

[0196] 并且,已知由PVDF(聚偏二氟乙烯)等高分子材料构成的通常的压电薄膜通过在极化处理后沿单轴方向进行延伸处理,分子链相对于延伸方向取向,作为结果在延伸方向上得到较大的压电特性。因此,通常的压电薄膜在压电特性上具有面内各向异性,在施加电压时的面方向的伸缩量上具有各向异性。

[0197] 相对于此,在基质34中含有压电体粒子36的本发明的高分子复合压电体即使在极化处理后不进行延伸处理也能够得到较大的压电特性。因此,本发明的高分子复合压电体在压电特性上没有面内各向异性,若如后述那样施加驱动电压,则在面内方向上向所有方向各向同性地伸缩。

[0198] 这种本发明的高分子复合压电体及压电薄膜10的制造可以使用切割片状的片状物来进行制造,但优选为使用卷对卷(Roll to Roll,以下也称为RtoR)。

[0199] 众所周知,RtoR为从卷绕长条的原材料而成的辊引出原材料,沿长度方向输送,并且进行成膜或表面处理等各种处理,将已处理的原材料再次卷绕成卷状的制造方法。

[0200] 在通过RtoR,利用前述制造方法制造压电薄膜10时,使用卷绕在长条的下部保护层28的上方形成下部电极24的片状物10a而成的第1辊及卷绕在长条的上部保护层30的上方形成上部电极26的片状物10c而成的第2辊。

[0201] 第1辊及第2辊可以完全相同。

[0202] 从该辊引出片状物10a,沿长度方向输送,并且涂布含有基质34及压电体粒子36的涂料,通过加热等进行干燥,在下部电极24的上方形成压电体层20,作为前述层叠体10b。

[0203] 接下来,进行压电体层20的极化处理。在此,在通过RtoR制造压电薄膜10时,输送层叠体10b,并且在与层叠体10b的输送方向正交的方向上进行压电体层20的极化处理。另外,如前所述,在该极化处理之前,可以进行压光处理。

[0204] 接下来,从第2辊引出片状物10c,输送该片状物10c及层叠体,并且利用使用贴合辊等的公知的方法,如前所述,使上部电极26朝向压电体层20,在层叠体10b的上方层叠片状物10c。

[0205] 然后,通过加热辊对,夹持输送层叠的层叠体10b和片状物10c,由此进行热压接,从而完成本发明的压电薄膜10,将该压电薄膜10卷绕成卷状。

[0206] 另外,在以上的例子中,通过RtoR将片状物(层叠体)沿长度方向仅输送1次来制作本发明的压电薄膜10,但并不限于此。

[0207] 例如,形成上述层叠体10b,进行极化处理之后,形成将该层叠体一次卷绕成卷状的层叠体辊。接下来,从该层叠体辊引出层叠体,沿长度方向输送,并且如前所述,层叠在上部保护层30的上方形成上部电极26的片状物,从而完成压电薄膜10,将该压电薄膜10卷绕成卷状。

[0208] 在这种压电薄膜10中,若对下部电极24及上部电极26施加电压,则压电体粒子36根据所施加的电压在极化方向上伸缩。其结果,压电薄膜10(压电体层20)在厚度方向上收

缩。同时,由于泊松比的关系,压电薄膜10也在面内方向上伸缩。该伸缩为约0.01~0.1%。另外,如上所述,在面内方向上向所有方向各向同性地伸缩。

[0209] 如上所述,压电体层20的厚度优选为约10~300 μm 。因此,厚度方向的伸缩最大为0.3 μm 左右,非常小。

[0210] 相对于此,压电薄膜10即压电体层20在面方向上具有远大于厚度的尺寸。因此,例如,若压电薄膜10的长度为20cm,则通过施加电压,压电薄膜10最大伸缩0.2mm左右。

[0211] 并且,当对压电薄膜10施加压力时,通过压电体粒子36的作用产生电力。

[0212] 通过利用这一点,如上所述,压电薄膜10能够利用于扬声器、麦克风及压力传感器等各种用途。

[0213] [压电扬声器]

[0214] 图5表示具有本发明的压电薄膜10的平板型压电扬声器的一例的概念图。

[0215] 该压电扬声器45为将本发明的压电薄膜10用作将电信号转换为振动能量的振动板的平板型压电扬声器。另外,压电扬声器45也能够作为麦克风及传感器等使用。

[0216] 压电扬声器45构成为,具有压电薄膜10、外壳43、粘弹性支撑体46及框体48。

[0217] 外壳43为由塑胶等形成的一个表面开放的薄的正四角筒状的壳体。

[0218] 并且,框体48为在中央具有贯通孔的具有与外壳43的上端面(开放面侧)相同的形状的板材。

[0219] 粘弹性支撑体46具有适当的粘性和弹性,用于支撑压电薄膜10,并且通过在压电薄膜的任何部位均施加恒定的机械偏压,使压电薄膜10的伸缩运动有效地转换为前后运动(与薄膜表面垂直的方向的运动)。作为一例,可例示羊毛毡、人造丝或含有PET的羊毛毡等不织布、玻璃棉等。

[0220] 压电扬声器45构成为,在外壳43中收容粘弹性支撑体46,通过压电薄膜10覆盖外壳43及粘弹性支撑体46,在通过框体48将压电薄膜10的周边按压在外壳43的上端面的状态下,将框体48固定在外壳43上。

[0221] 在此,在压电扬声器45中,粘弹性支撑体46为高度(厚度)比外壳43的内表面的高度厚的四角柱状。

[0222] 因此,在压电扬声器45中,在粘弹性支撑体46的周边部,粘弹性支撑体46在被压电薄膜10向下方按压而厚度变薄的状态下被保持。并且,同样在粘弹性支撑体46的周边部,压电薄膜10的曲率急剧变动,在压电薄膜10上形成朝向粘弹性支撑体46的周边变低的立起部45a。进而,压电薄膜10的中央区域被四角柱状的粘弹性支撑体46按压,成为(略)平面状。

[0223] 压电扬声器45中,当通过向下部电极24及上部电极26施加驱动电压,压电薄膜10向面内方向伸长时,为了吸收该伸长量,通过粘弹性支撑体46的作用,压电薄膜10的立起部45a在立起的方向上改变角度。其结果,具有平面状的部分的压电薄膜10向上方移动。

[0224] 相反,当通过向下部电极24及上部电极26施加驱动电压,压电薄膜10向面内方向收缩时,为了吸收该收缩量,压电薄膜10的立起部45a在倾倒的方向(接近平面的方向)上改变角度。其结果,具有平面状的部分的压电薄膜10向下方移动。

[0225] 压电扬声器45通过该压电薄膜10的振动产生声音。

[0226] 另外,在本发明的压电薄膜10中,从伸缩运动向振动的转换也能够通过将压电薄膜10保持在弯曲的状态来实现。

[0227] 因此,本发明的压电薄膜10即使不是这种压电扬声器45而是简单地保持在弯曲状态,也能够作为具有柔性的扬声器发挥功能。

[0228] [电声转换器]

[0229] 图6概念性地表示具有本发明的压电薄膜10的电声转换器的一例。

[0230] 图6所示的电声转换器50具有层叠压电元件14和振动板12。层叠压电元件14是层叠多层本发明的压电薄膜而成。在图6所示的例子中,层叠压电元件14是层叠3层上述本发明的压电薄膜10而成。

[0231] 在电声转换器50中,层叠压电元件14和振动板12通过粘贴层16粘贴。

[0232] 在构成电声转换器50的层叠压电元件14的压电薄膜10上连接有用于施加驱动电压的电源PS。

[0233] 为了简化附图,在图6中省略了下部保护层28及上部保护层30。然而,图6所示的层叠压电元件14作为优选方式,所有的压电薄膜10具有下部保护层28及上部保护层30这两者。

[0234] 另外,层叠压电元件并不限于此,可以混合存在具有保护层的压电薄膜和不具有保护层的压电薄膜。进而,在压电薄膜具有保护层的情况下,压电薄膜可以仅具有下部保护层28,也可以仅具有上部保护层30。作为一例,若为如图6所示的3层结构的层叠压电元件14,则也可以为图中最上层的压电薄膜仅具有上部保护层30,正中间的压电薄膜不具有保护层,最下层的压电薄膜仅具有下部保护层28的结构。

[0235] 关于这一点,后述的图7所示的层叠压电元件56及图8所示的层叠压电元件60也相同。

[0236] 如在后面详细叙述,这种电声转换器50通过对层叠压电元件14的压电薄膜10施加驱动电压,压电薄膜10在面方向上伸缩,通过该压电薄膜10的伸缩,层叠压电元件14在面方向上伸缩。

[0237] 通过该层叠压电元件14的面方向的伸缩,振动板12挠曲,其结果,振动板12在厚度方向上振动。通过该厚度方向的振动,振动板12产生声音。振动板12根据施加在压电薄膜10上的驱动电压的大小振动,产生与施加在压电薄膜10上的驱动电压对应的声音。

[0238] 即,该电声转换器50为将层叠压电元件14用作激励器的扬声器。

[0239] 在电声转换器50中,作为优选方式,振动板12具有柔性。另外,在本发明中,所谓具有柔性,与通常的解释中的具有柔性的含义相同,表示能够弯曲及挠曲,具体而言,表示能够不产生破坏及损伤地弯曲拉伸。

[0240] 振动板12优选为具有柔性,只要满足与后述的层叠压电元件14的关系,则没有限制,能够利用各种片状物(板状物、薄膜)。

[0241] 作为一例,可例示由聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)、聚苯硫醚(PPS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚酰亚胺(PI)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、三乙酰基纤维素(TAC)及环状烯烃系树脂等构成的树脂薄膜、由发泡聚苯乙烯、发泡苯乙烯及发泡聚乙烯等构成的发泡塑胶以及在波状的纸板的单面或两面上贴附其他纸板而成的各种瓦楞纸板材料等。

[0242] 并且,在电声转换器50中,只要具有柔性,则作为振动板12,也能够优选地利用有机电致发光(OLED(Organic Light Emitting Diode),有机发光二极管)显示器、液晶显示

器、微型LED (Light Emitting Diode, 发光二极管) 显示器及无机电致发光显示器等显示设备等。

[0243] 在图6所示的电声转换器50中, 作为优选方式, 这种振动板12和层叠压电元件14通过粘贴层16粘贴。

[0244] 粘贴层16只要能够粘贴振动板12和层叠压电元件14, 则能够利用各种公知的粘贴层。

[0245] 因此, 粘贴层16可以在贴合时具有流动性, 之后成为固体的由粘结剂构成的层, 也可以在贴合时为凝胶状(橡胶状)的柔软的固体, 之后凝胶状的状态也不变化的由粘合剂构成的层, 还可以为由具有粘结剂和粘合剂这两者的特征的材料构成的层。

[0246] 在此, 在电声转换器50中, 通过使层叠压电元件14伸缩, 使振动板12挠曲而振动, 从而产生声音。因此, 在电声转换器50中, 优选层叠压电元件14的伸缩直接传递到振动板12。若在振动板12与层叠压电元件14之间存在具有松弛振动的粘性的物质, 则层叠压电元件14向振动板12的伸缩的能量的传递效率降低, 导致电声转换器50的驱动效率降低。

[0247] 考虑到这一点, 粘贴层16优选由粘合剂构成的粘合剂层, 该粘合剂层可得到比由粘结剂构成的粘结剂层更硬的固体粘贴层16。作为更优选的粘贴层16, 具体而言, 可例示由聚酯系粘结剂及苯乙烯·丁二烯橡胶(SBR)系粘结剂等热塑型粘结剂构成的粘贴层。

[0248] 粘结对与粘合不同, 在要求高粘结温度时有用。并且, 热塑型粘结剂兼具“比较低温、短时间及强粘”, 因此优选。

[0249] 粘贴层16的厚度没有限制, 可以根据粘贴层16的材料, 适当设定得到充分的粘接力(粘接力、粘合力)的厚度。

[0250] 在此, 在电声转换器50中, 粘贴层16越薄, 则越能够提高传递到振动板12的层叠压电元件14的伸缩能量(振动能量)的传递效果, 从而提高能量效率。并且, 若粘贴层16厚且刚性高, 则也有可能层叠压电元件14的伸缩受到限制。

[0251] 考虑到这一点, 优选粘贴层16较薄。具体而言, 粘贴层16的厚度以粘贴后的厚度计, 优选0.1~50 μm , 更优选0.1~30 μm , 进一步优选0.1~10 μm 。

[0252] 另外, 在电声转换器50中, 粘贴层16作为优选方式而设置, 不是必须的构成要素。

[0253] 因此, 电声转换器50也可以不具有粘贴层16, 而使用公知的压接方法、紧固方法及固定方法来固定振动板12和层叠压电元件14。例如, 在层叠压电元件14为矩形的情况下, 可以利用螺栓螺母等的构件紧固四个角来构成电声转换器, 或也可以利用螺栓螺母等的构件紧固四个角和中心部来构成电声转换器。

[0254] 然而, 在该情况下, 在从电源PS施加驱动电压时, 层叠压电元件14相对于振动板12独立地伸缩, 根据情况, 仅层叠压电元件14挠曲, 层叠压电元件14的伸缩不会传递到振动板12。如此, 在层叠压电元件14相对于振动板12独立地伸缩的情况下, 基于层叠压电元件14的振动板12的振动效率降低。有可能不能使振动板12充分地振动。

[0255] 考虑到这一点, 振动板12和层叠压电元件14如图6所示, 优选利用粘贴层16粘贴。

[0256] 在图6所示的电声转换器50中, 层叠压电元件14具有层叠3片压电薄膜10, 利用粘贴层19粘贴相邻的压电薄膜10的结构。在各压电薄膜10上连接有施加使压电薄膜10伸缩的驱动电压的电源PS。

[0257] 另外, 图6所示的层叠压电元件14是层叠3片压电薄膜10而成, 但本发明并不限制

于此。即，层叠压电元件只要是层叠多层压电薄膜10而成的元件，则压电薄膜10的层叠数可以为2层，或者也可以为4层以上。关于这一点，后述的图7所示的层叠压电元件56及图8所示的层叠压电元件60也相同。

[0258] 并且，电声转换器也可以代替层叠压电元件14，通过本发明的压电薄膜以相同的作用效果使振动板12振动，从而产生声音。即，电声转换器也可以使用本发明的压电薄膜作为激励器。

[0259] 图6所示的层叠压电元件14作为优选方式，具有使相邻的压电薄膜10的极化方向相互相反，层叠多层（图6所示的例子为3层）的压电薄膜10，利用粘贴层19粘贴相邻的压电薄膜10的结构。

[0260] 粘贴层19只要能够粘贴相邻的压电薄膜10，则能够利用各种公知的粘贴层。

[0261] 因此，粘贴层19可以由上述粘结剂构成的层，也可以由粘结剂构成的层，还可以为由具有粘结剂和粘合剂这两者的特征的材料构成的层。

[0262] 在此，层叠压电元件14通过使层叠的多张压电薄膜10伸缩，使振动板12振动，从而产生声音。因此，优选层叠压电元件14直接传递各压电薄膜10的伸缩。若在压电薄膜10之间存在具有松弛振动的粘性的物质，则压电薄膜10的伸缩的能量的传递效率降低，导致层叠压电元件14的驱动效率降低。

[0263] 考虑到这一点，粘贴层19优选由粘合剂构成的粘合剂层，该粘合剂层可得到比由粘结剂构成的粘结剂层更硬的固体粘贴层19。作为更优选的粘贴层19，具体而言，可优选地例示由聚酯系粘结剂及苯乙烯·丁二烯橡胶（SBR）系粘结剂等热塑型粘结剂构成的粘贴层。

[0264] 粘结与粘合不同，在要求高粘结温度时有用。并且，热塑型粘结剂兼具“比较低温、短时间及强粘结”，因此优选。

[0265] 粘贴层19的厚度没有限制，可以根据粘贴层19的形成材料，适当设定能够显现充分的粘贴力的厚度。

[0266] 在此，在图6所示的层叠压电元件14中，粘贴层19越厚，则越能够提高压电薄膜10的伸缩能量的传递效果，从而提高能量效率。并且，若粘贴层19厚且刚性高，则也有可能压电薄膜10的伸缩受到限制。

[0267] 考虑到这一点，优选粘贴层19比压电体层20薄。即，在层叠压电元件14中，优选粘贴层19硬且薄。具体而言，粘贴层19的厚度以粘贴后的厚度计，优选 $0.1\sim 50\mu\text{m}$ ，更优选 $0.1\sim 30\mu\text{m}$ ，进一步优选 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0268] 另外，如后面所述，在图6所示的层叠压电元件14中，相邻的压电薄膜的极化方向相互相反，有可能没有相邻的压电薄膜10彼此短路，因此能够使粘贴层19变薄。

[0269] 在图6所示的层叠压电元件14中，若粘贴层19的弹簧常数（厚度×杨氏模量）高，则有可能压电薄膜10的伸缩受到限制。因此，优选粘贴层19的弹簧常数与压电薄膜10的弹簧常数相同或其以下。

[0270] 具体而言，粘贴层19的厚度与基于动态粘弹性测量的频率1Hz下的储能模量（ E' ）的乘积在 0°C 下为 $2.0\times 10^6\text{N/m}$ 以下、优选在 50°C 下为 $1.0\times 10^6\text{N/m}$ 以下。

[0271] 并且，关于粘贴层的基于动态粘弹性测量的频率1Hz下的内部损耗，在由粘合剂构成的粘贴层19的情况下，在 25°C 下为1.0以下，在由粘结剂构成的粘贴层19的情况下，优选

在25℃下为0.1以下。

[0272] 另外,在构成电声转换器50的层叠压电元件14中,粘贴层19作为优选方式而设置,不是必须的构成要素。

[0273] 因此,构成电声转换器的层叠压电元件也可以不具有粘贴层19,而使用公知的压接方法、紧固方法及固定方法等,层叠压电薄膜10并使其密合,从而构成层叠压电元件。例如,在压电薄膜10为矩形的情况下,可以利用螺栓螺母等紧固四个角来构成层叠压电元件,或也可以利用螺栓螺母等紧固四个角和中心部来构成层叠压电元件。或者,也可以在层叠压电薄膜10之后,通过在周边部(端面)粘贴粘合胶带,固定层叠的压电薄膜10来构成层叠压电元件。

[0274] 然而,在该情况下,在从电源PS施加驱动电压时,各个压电薄膜10独立地伸缩,根据情况,各压电薄膜10各层向相反方向挠曲而形成空隙。如此,在各个压电薄膜10独立地伸缩的情况下,作为层叠压电元件的驱动效率降低,作为层叠压电元件整体的伸缩变小,有可能不能使抵接的振动板等充分地振动。尤其,在各压电薄膜10各层向相反方向挠曲而形成空隙的情况下,作为层叠压电元件的驱动效率的降低较大。

[0275] 考虑到这一点,如图6所示的层叠压电元件14那样,优选层叠压电元件具有粘贴相邻的压电薄膜10彼此的粘贴层19。

[0276] 如图6所示,在电声转换器50中,在各压电薄膜10的下部电极24及上部电极26上连接有电源PS,该电源PS施加使压电薄膜10伸缩的驱动电压即供给驱动电力。

[0277] 电源PS没有限制,可以为直流电源,也可以为交流电源。并且,驱动电压也可以根据各压电薄膜10的压电体层20的厚度及形成材料等,适当设定能够准确地驱动各压电薄膜10的驱动电压。

[0278] 如后面所述,层叠压电元件14的相邻的压电薄膜10的极化方向相反。因此,在相邻的压电薄膜10中,下部电极24彼此及上部电极26彼此相对。因此,电源PS无论是交流电源还是直流电源,在相对的电极之间均始终供给相同极性的电力。例如,在图6所示的层叠压电元件14中,始终向图中最下层的压电薄膜10的上部电极26和第2层(正中间)的压电薄膜10的上部电极26供给相同极性的电力,始终向第2层的压电薄膜10的下部电极24和图中最上层的压电薄膜10的下部电极24供给相同极性的电力。

[0279] 从下部电极24及上部电极26引出电极的方法没有限制,能够利用公知的各种方法。

[0280] 作为一例,可例示在下部电极24及上部电极26上连接铜箔等导体而向外部引出电极的方法及通过激光等在下部保护层28及上部保护层30上形成贯通孔,在该贯通孔中填充导电性材料而向外部引出电极的方法等。

[0281] 作为优选的电极的引出方法,可例示日本特开2014-209724号公报中记载的方法及日本特开2016-015354号公报中记载的方法等。

[0282] 如上所述,压电体层20在基质34中含有压电体粒子36而成。并且,以在厚度方向上夹持压电体层20的方式设置下部电极24及上部电极26。

[0283] 若对具有这种压电体层20的压电薄膜10的下部电极24及上部电极26施加电压,则压电体粒子36根据所施加的电压在极化方向上伸缩。其结果,压电薄膜10(压电体层20)在厚度方向上收缩。同时,由于泊松比的关系,压电薄膜10也在面内方向上伸缩。

[0284] 该伸缩为约0.01~0.1%。

[0285] 如上所述,压电体层20的厚度优选为约10~300 μm 。因此,厚度方向的伸缩最大为0.3 μm 左右,非常小。

[0286] 相对于此,压电薄膜10即压电体层20在面方向上具有远大于厚度的尺寸。因此,例如,若压电薄膜10的长度为20cm,则通过施加电压,压电薄膜10最大伸缩0.2mm左右。

[0287] 层叠压电元件14是层叠并粘贴压电薄膜10而成。因此,若压电薄膜10伸缩,则层叠压电元件14也伸缩。

[0288] 振动板12通过粘贴层16粘贴在层叠压电元件14上。因此,通过层叠压电元件14的伸缩,振动板12挠曲,其结果,振动板12在厚度方向上振动。

[0289] 通过该厚度方向的振动,振动板12产生声音。即,振动板12根据施加在压电薄膜10上的电压(驱动电压)的大小振动,产生与施加在压电薄膜10上的驱动电压对应的声音。

[0290] 如上所述,由PVDF等高分子材料构成的通常的压电薄膜在压电特性上具有面内各向异性,在施加电压时的面方向的伸缩量上具有各向异性。

[0291] 相对于此,在图6所示的电声转换器50中,构成层叠压电元件14的本发明的压电薄膜10在压电特性上没有面内各向异性,在面内方向上向所有方向各向同性地伸缩。即,在图6所示的电声转换器50中,构成层叠压电元件14的压电薄膜10各向同性地二维伸缩。

[0292] 根据层叠这种各向同性地二维伸缩的压电薄膜10而成的层叠压电元件14,与层叠仅在一个方向上较大地伸缩的PVDF等通常的压电薄膜的情况相比,能够以较大的力使振动板12振动,能够产生更大且优美的声音。

[0293] 图6所示的层叠压电元件14是层叠多张压电薄膜10而成。作为优选方式,层叠压电元件14进而利用粘贴层19粘贴相邻的压电薄膜10彼此。

[0294] 因此,即使每1片的压电薄膜10的刚性低且伸缩力小,通过层叠压电薄膜10,刚性变高,作为层叠压电元件14的伸缩力变大。其结果,在层叠压电元件14中,即使振动板12具有一定程度的刚性,也能够以较大的力使振动板12充分地挠曲,使振动板12在厚度方向上充分地振动,从而使振动板12产生声音。

[0295] 并且,压电体层20越厚,则压电薄膜10的伸缩力越变大,但相应地,使其伸缩所需的驱动电压变大相同量。其中,如上所述,在层叠压电元件14中,优选的压电体层20的厚度最大也为300 μm 左右,因此即使对各个压电薄膜10施加的电压小,也能够使压电薄膜10充分地伸缩。

[0296] 优选层叠压电元件14的厚度与基于动态粘弹性测量的频率1Hz、25 $^{\circ}\text{C}$ 下的储能模量的乘积为振动板12的厚度与杨氏模量的乘积的0.1~3倍。

[0297] 如上所述,本发明的压电薄膜10具有良好的柔性,层叠该压电薄膜10而成的层叠压电元件14也具有良好的柔性。

[0298] 一方面,振动板12具有一定程度的刚性。若在这种振动板12上组合刚性高的层叠压电元件14,则变硬且变得难以弯曲,在电声转换器50的柔性方面不利。

[0299] 相对于此,电声转换器50优选层叠压电元件14的厚度与基于动态粘弹性测量的频率1Hz、25 $^{\circ}\text{C}$ 下的储能模量的乘积为振动板12的厚度与杨氏模量的乘积的3倍以下。即,优选层叠压电元件14在缓慢地移动时,弹簧常数为振动板12的3倍以下。

[0300] 通过具有这种结构,电声转换器50对于由折弯及卷起等外力引起的缓慢的移动能

够柔软地动作,即对于缓慢的移动显现良好的柔性。

[0301] 在电声转换器50中,更优选层叠压电元件14的厚度与基于动态粘弹性测量的频率1Hz、25℃下的储能模量的乘积为振动板12的厚度与杨氏模量的乘积的2倍以下,进一步优选1倍以下,尤其优选0.3倍以下。

[0302] 另一方面,考虑到利用于层叠压电元件14的材料、优选的层叠压电元件14的结构等,优选层叠压电元件14的厚度与基于动态粘弹性测量的频率1Hz、25℃下的储能模量的乘积为振动板12的厚度与杨氏模量的乘积的0.1倍以上。

[0303] 在电声转换器50中,优选层叠压电元件14的厚度与通过动态粘弹性测量得到的主曲线中的频率1kHz、25℃下的储能模量的乘积为振动板12的厚度与杨氏模量的乘积的0.3~10倍。即,层叠压电元件14在被驱动状态下快速移动时,优选弹簧常数为振动板12的0.3~10倍。

[0304] 如上所述,电声转换器50通过层叠压电元件14的面方向的伸缩使振动板12振动,由此产生声音。因此,层叠压电元件14在音频频带的频率(20Hz~20kHz)下,优选对于振动板12具有一定程度的刚性(硬度、刚性)。

[0305] 在电声转换器50中,将层叠压电元件14的厚度与通过动态粘弹性测量得到的主曲线中的频率1kHz、25℃下的储能模量的乘积设为振动板12的厚度与杨氏模量的乘积的优选为0.3倍以上,更优选为0.5倍以上,进一步优选为1倍以上。即,层叠压电元件14在快速移动时,优选弹簧常数为振动板12的0.3倍以上,更优选0.5倍以上,进一步优选1倍以上。

[0306] 由此,在音频频带的频率下,充分地确保层叠压电元件14相对于振动板12的刚性,电声转换器50能够以高能量效率输出高声压的声音。

[0307] 另一方面,考虑到能够利用于层叠压电元件14的材料、优选的层叠压电元件14的结构等,优选层叠压电元件14的厚度与基于动态粘弹性测量的频率1kHz、25℃下的储能模量的乘积为振动板12的厚度与杨氏模量的乘积的10倍以下。

[0308] 关于上述厚度与储能模量的乘积,在代替层叠压电元件14使用压电薄膜10构成电声转换器的情况下也相同。

[0309] 图6所示的电声转换器50作为优选方式,如上所述,层叠压电元件14的相邻的压电薄膜10的压电体层20的极化方向相互相反。

[0310] 在压电薄膜10中,施加到压电体层20的电压的极性与极化方向对应。因此,所施加的电压的极性在图6中箭头所示的极化方向上,使箭头朝向的方向侧(箭头的下游侧)的电极的极性与相反侧(箭头的上游侧)的电极的极性在所有的压电薄膜10中一致。

[0311] 在图6所示的例子中,将表示极化方向的箭头朝向的方向侧的电极作为下部电极24,将相反侧的电极作为上部电极26,在所有的压电薄膜10中,使上部电极26和下部电极24的极性为相同极性。

[0312] 因此,在相邻的压电薄膜10的压电体层20的极化方向相互相反的层叠压电元件14中,在相邻的压电薄膜10中,上部电极26彼此在一个表面上相对,下部电极彼此在另一个表面上相对。因此,在层叠压电元件14中,即使相邻的压电薄膜10的电极彼此接触,也有可能没有短路(short)。

[0313] 如上所述,为了以良好的能量效率使层叠压电元件14伸缩,优选使粘贴层19变薄,以使粘贴层19不妨碍压电体层20的伸缩。

[0314] 相对于此,即使相邻的压电薄膜10的电极彼此接触,在有可能没有短路的图6所示的层叠压电元件14中,也可以没有粘贴层19,作为优选方式,即使在具有粘贴层19的情况下,只要能够得到必要的粘贴力,则能够使粘贴层19变得极薄。

[0315] 因此,能够以高能量效率使层叠压电元件14伸缩。

[0316] 另外,如上所述,在压电薄膜10中,厚度方向的压电体层20的伸缩的绝对量非常小,压电薄膜10的伸缩实质上仅在面方向上。

[0317] 因此,即使层叠的压电薄膜10的极化方向相反,只要施加到下部电极24及上部电极26的电压的极性正确,则所有的压电薄膜10在相同方向上伸缩。

[0318] 另外,在层叠压电元件14中,压电薄膜10的极化方向可以利用d33测量仪等检测。

[0319] 或者,也可以根据极化处理的处理条件,得知压电薄膜10的极化方向。

[0320] 图6所示的层叠压电元件14优选如上所述,制作长条(大面积)的压电薄膜,切断长条的压电薄膜,作为各个压电薄膜10。因此,在该情况下,构成层叠压电元件14的多张压电薄膜10全部相同。

[0321] 然而,本发明并不限制于此。即,在电声转换器中,压电层叠体例如能够利用层叠具有下部保护层28及上部保护层30的压电薄膜和不具有这些的压电薄膜等不同的层结构的压电薄膜而成的结构及层叠压电体层20的厚度不同的压电薄膜而成的结构等各种结构。

[0322] 在图6所示的电声转换器50中,层叠压电元件14为将多张压电薄膜10在相邻的压电薄膜彼此之间使极化方向相反地层叠,作为优选方式,利用粘贴层19粘贴相邻的压电薄膜10而成。

[0323] 本发明的层叠压电元件并不限制于此,能够利用各种结构。

[0324] 图7表示其一例。另外,图7所示的层叠压电元件56使用多个与上述层叠压电元件14相同的构件,因此对相同的构件标注相同的符号,主要对不同的部位进行说明。

[0325] 图7所示的层叠压电元件56是本发明中的层叠压电元件的更优选的方式,通过将长条的压电薄膜10L在长度方向上折返1次以上,优选为折返多次,层叠多层压电薄膜10L而成。并且,与上述图6等所示的层叠压电元件14相同,图7所示的层叠压电元件56也作为优选方式,利用粘贴层19粘贴通过折返层叠而成的压电薄膜10L。

[0326] 通过将在厚度方向上被极化的长条的1片压电薄膜10L折返并层叠,在层叠方向上相邻(相对)的压电薄膜10L的极化方向如图7中箭头所示,成为相反方向。

[0327] 根据该结构,能够仅由一片长条的压电薄膜10L构成层叠压电元件56,并且只要一个用于施加驱动电压的电源PS即可,进而,从压电薄膜10L引出电极也可以为1处。

[0328] 因此,根据图7所示的层叠压电元件56,能够减少零件件数,且简化结构,提高作为压电元件(模组)的可靠性,进而,实现降低成本。

[0329] 如图7所示的层叠压电元件56那样,在折返长条的压电薄膜10L而成的层叠压电元件56中,优选在压电薄膜10L的折返部与压电薄膜10L抵接而插入芯棒58。

[0330] 如上所述,压电薄膜10L的下部电极24及上部电极26由金属的蒸镀膜等形成。金属的蒸镀膜若以锐角折弯,则容易产生龟裂(裂纹)等,电极有可能断线。即,在图7所示的层叠压电元件56中,在弯曲部的内侧,龟裂等容易进入电极。

[0331] 相对于此,在折返长条的压电薄膜10L而成的层叠压电元件56中,通过在压电薄膜10L的折返部插入芯棒58,能够防止下部电极24及上部电极26折弯,从而能够优选地防止发

生断线。

[0332] 在本发明中,层叠压电元件也可以使用具有导电性的粘贴层19。尤其,在如图7所示的将长条的1片压电薄膜10L折返并层叠而成的层叠压电元件56中,可优选地利用具有导电性的粘贴层19。

[0333] 在如图6及图7所示的相邻的压电薄膜10的极化方向相反的层叠压电元件中,在层叠的压电薄膜10中,在相对的电极之间供给相同极性的电力。因此,在相对的电极之间不会发生短路。

[0334] 另一方面,如上所述,将压电薄膜10L折返并层叠而成的层叠压电元件56在以锐角折返的弯曲部的内侧容易发生电极的断线。

[0335] 因此,通过利用具有导电性的粘贴层19粘贴层叠的压电薄膜10L,即使在弯曲部的内侧发生电极的断线,也能够利用粘贴层19确保导通,因此能够防止断线,能够大幅提高层叠压电元件56的可靠性。

[0336] 在此,构成层叠压电元件56的压电薄膜10L优选如图1所示,以与下部电极24及上部电极26相对并夹持层叠体的方式具有下部保护层28及上部保护层30。

[0337] 在该情况下,即使使用具有导电性的粘贴层19,也不能确保导电性。因此,在压电薄膜10L具有保护层的情况下,在层叠的压电薄膜10L的下部电极24彼此及上部电极26彼此相对的区域中,在下部保护层28及上部保护层30上设置贯通孔,使下部电极24及上部电极26与具有导电性的粘贴层19接触即可。优选利用银浆料或导电性的粘贴剂堵住在下部保护层28及上部保护层30上形成的贯通孔,在此基础上,利用具有导电性的粘贴层19粘贴相邻的压电薄膜10L。

[0338] 下部保护层28及上部保护层30的贯通孔可以通过激光加工以及基于溶剂蚀刻及机械研磨等的保护层的去除等来形成。

[0339] 下部保护层28及上部保护层30的贯通孔优选为除了在压电薄膜10L的弯曲部以外,在层叠的压电薄膜10L的下部电极24彼此及上部电极26彼此相对的区域可以为1处,也可以为多处。或者,下部保护层28及上部保护层30的贯通孔也可规则或不规则地形成于下部保护层28及上部保护层30的整个面上。

[0340] 具有导电性的粘贴层19没有限制,能够利用各种公知的粘贴层。

[0341] 在以上的层叠压电元件中,层叠的压电薄膜10的极化方向在相邻的压电薄膜10中为相反方向,但本发明并不限制于此。

[0342] 即,在本发明中,层叠压电薄膜10而成的层叠压电元件也可以如图8所示的层叠压电元件60那样,压电体层20的极化方向全部为相同方向。

[0343] 但是,如图8所示,在层叠的压电薄膜10的极化方向全部为相同方向的层叠压电元件60中,在相邻的压电薄膜10彼此之间,下部电极24与上部电极26相对。因此,若不使粘贴层19足够厚,则在粘贴层19的面方向的外侧的端部,相邻的压电薄膜10的下部电极24与上部电极26接触,有可能导致短路。

[0344] 因此,如图8所示,在层叠的压电薄膜10的极化方向全部为相同方向的层叠压电元件60中,不能使粘贴层19变薄,在能量效率的方面,对于图6及图7所示的层叠压电元件不利。

[0345] 以上,对本发明的高分子复合压电体及压电薄膜进行了详细说明,但本发明并不

限于上述例,在不脱离本发明的主旨的范围内,当然可以进行各种改良或变更。

[0346] 实施例

[0347] 以下,列举本发明的具体实施例,对本发明进行更详细的说明。

[0348] [实施例1]

[0349] <涂料的制备>

[0350] 首先,将氰乙基化PVA (CR-V Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)以下述组成比溶解在环己酮(SP值: $9.9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)中。然后,在该溶液中以下述组成比添加PZT粒子,利用螺旋桨混合器(转速2000rpm)使其分散,制备用于形成压电体层的涂料。

[0351] 将该涂布液以流量5kg/min通过直列混合器(OHR Laboratory Corporation制MX-F8)的处理重复2次,使涂布液中的气泡微细化。

[0352] (涂料)

[0353] • PZT粒子……300质量份

[0354] • 氰乙基化PVA……30质量份

[0355] • 环己酮……70质量份

[0356] 另外,PZT粒子使用了将市售的PZT原料粉在1000~1200℃下烧结之后,将其粉碎及分级处理成平均粒径5 μm 的粒子。

[0357] <涂料的涂布>

[0358] 一方面,准备在厚度4 μm 的PET薄膜上真空蒸镀厚度0.1 μm 的铜薄膜而成的片状物。即,在本例中,薄膜电极为厚度0.1 μm 的铜蒸镀薄膜,保护层为厚度4 μm 的PET薄膜。

[0359] 在该片状物的薄膜电极(铜蒸镀薄膜)的上方,使用滑动涂布机,涂布用于形成以往制备的压电体层的涂料。另外,涂布涂料以使干燥后的涂膜的膜厚成为40 μm 。

[0360] <涂料的干燥>

[0361] 接下来,将在片状物的上方涂布涂料而成的物在100℃的加热板上加热干燥60分钟,由此使环己酮的一部分蒸发。由此,制作了PET制的保护层的上方具有铜制的薄膜电极,在其上方形成厚度为40 μm 的压电体层(高分子复合压电体)而成的层叠体。

[0362] <极化处理>

[0363] 接下来,通过上述方法对该层叠体的压电体层进行了极化处理。

[0364] <片状物的层叠>

[0365] 在进行了极化处理的层叠体的上方使薄膜电极(铜薄膜侧)朝向压电体层层叠片状物。接下来,使用层压装置将层叠体和片状物的层叠体粘结在压电体层和薄膜电极上。

[0366] 通过以上的制程制作了压电薄膜。

[0367] <空隙的面积率的测量>

[0368] 从所制作的压电薄膜切出样品,通过以下方法测量了高分子复合压电体中的空隙的面积率。

[0369] 为了观察高分子复合压电体的剖视,在厚度方向上进行了切削。切削为将Drukker公司制histo刀片宽度8mm安装在Leica Biosystems公司制RM2265上,将速度设为控制器刻度1,将啮合量设为0.25 μm ~1 μm 进行切削而得到了剖视。通过SEM(Hitachi High-Tech Corporation制SU8220)观察了该剖视。样品通过Pt蒸镀进行导电处理,工作距离设为8mm。观察条件设为SE像(上)、加速电压:0.5kV,通过聚焦调整和像散调整产生清晰的图像,在高

分子复合压电体部成为画面整体的状态下执行了自动亮度调整(自动设定亮度:0、对比度:0)。摄影的倍率设为两端的电极收容在一个画面,且电极间的宽度成为画面的一半以上的倍率。图像的二值化使用图像分析软件ImageJ,Threshold下限设为保护层不着色的最大值,Threshold上限设为设定值最大255。将电极之间着色的部位的面积定义为空隙的面积作为分子,将纵向宽度作为电极之间、横向宽度作为SEM图像的两端的高分子复合压电体的面积作为分母,计算了空隙在高分子复合压电体部的面积中所占的面积比率。将该处理在任意10个截面进行,并将面积比率的平均值作为高分子复合压电体的截面的空隙的面积率来进行计算。其结果,高分子复合压电体的截面的空隙的面积率为1.2%。

[0370] <溶剂的含量的测量>

[0371] 从所制作的压电薄膜切出样品,通过以下方法测量了高分子复合压电体中的SP值小于 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 且在常温下为液体的物质(溶剂)的含量。

[0372] 从高分子复合压电体将样品切成 $8 \times 8\text{mm}$ 见方的一部分,使用气相层析装置(Shimadzu Corporation制GC-12A),测量了环己酮的含量。管柱使用Shimadzu Corporation制221-14368-11,填充剂使用Shinwa Chemical Industries Ltd.制Chromosorb101。试样气化室及检测器温度设为 200°C ,管柱温度设为 160°C 恒定,使用0.4MPa的氦气作为载气进行了测量。通过将所得到的环己酮的质量除以样品中的高分子复合压电体净质量来计算了其质量比。其结果,高分子复合压电体中的SP值小于 $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 且在常温下为液体的物质(溶剂)的含量为520ppm。

[0373] [实施例2~6]

[0374] 将成为压电体层的涂料的混合方法及干燥条件分别变更为下述表1所示的条件,除此以外,与实施例1同样地制作了压电薄膜。

[0375] [实施例7]

[0376] 代替环己酮而使用二甲基甲酰胺(DMF)(SP值: $12.1(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)作为成为压电体层的涂料中所含的溶剂,除此以外,与实施例1同样地制作了压电薄膜。

[0377] [实施例8]

[0378] 代替环己酮而使用甲基乙基酮(MEK)(SP值: $9.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)作为成为压电体层的涂料中所含的溶剂,并且将涂料的干燥条件变更为下述表1所示的条件,除此以外,与实施例1同样地制作了压电薄膜。

[0379] [比较例1]

[0380] 不实施成为压电体层的涂料的混合,将干燥条件变更为下述表1所示的条件,除此以外,与实施例1同样地制作了压电薄膜。

[0381] [比较例2]

[0382] 将成为压电体层的涂料的干燥条件变更为下述表1所示的条件,除此以外,与实施例1同样地制作了压电薄膜。

[0383] [比较例3]

[0384] 将成为压电体层的涂料的混合方法及干燥条件变更为下述表1所示的条件,除此以外,与实施例1同样地制作了压电薄膜。

[0385] [评价]

[0386] 对所制作的压电薄膜的温度循环试验前后的转换效率的变化进行了评价。

[0387] 首先,将刚制作的压电薄膜组装到压电扬声器中,评价了扬声器性能。

[0388] 具体而言,从所制作的压电薄膜切出 $\phi 150\text{mm}$ 的圆形试验片。将该试验片固定为覆盖内径 138mm 、深度 9mm 的塑胶制的圆形外壳的开口面,并将外壳内部的压力维持在 1.02 气压。由此,使转换薄膜如隐形眼镜那样挠曲成凸型而作为压电扬声器。

[0389] 如此,通过使用恒流型功率放大器的正弦波扫描测量来测量了所制作的压电扬声器的声压级-频率特性。另外,计测用麦克风配置于压电扬声器的中心的正上方 10cm 的位置。

[0390] 接下来,从压电扬声器卸下压电薄膜,按照JISC60068-2-14进行了温度循环试验。在温度 85°C 下加热干燥时间 10 分钟后,在温度 -33°C 下冷却干燥时间 10 分钟。重复该加热及冷却 5 次。

[0391] 在温度循环试验之后,再次将压电薄膜组装到压电扬声器中,通过上述方法测量了压电扬声器的声压级-频率特性。

[0392] 求出温度循环试验后的压电扬声器的转换效率相对于刚制作后(温度循环试验前)的压电扬声器的转换效率的比率,按照以下基准进行了评价。

[0393] A: 95% 以上。

[0394] B: 90% 以上且小于 95% 。

[0395] C: 小于 90% 。

[0396] 将结果示于表1中。

[0397] [表1]

	制作条件				高分子复合压电体			评价 转换效率的比率
	线混合		干燥		溶剂		空隙	
	流量 [kg/min]	通过数 [次]	温度 [°C]	时间 [分]	种类	含量 [ppm]	面积率 [%]	
[0398] 实施例1	5	2	100	60	环己酮	520	1.2	A
实施例2	5	4	100	30	环己酮	620	0.1	A
实施例3	4	1	100	30	环己酮	650	6.9	B
实施例4	3	1	100	30	环己酮	660	19.3	B
实施例5	5	2	80	30	环己酮	2170	3.2	A
实施例6	5	2	60	10	环己酮	9780	4.7	A
实施例7	5	2	100	60	DMF	510	2.8	A
实施例8	5	2	25	60	MEK	510	0.9	A
比较例1	-	-	100	30	环己酮	670	25.6	C
比较例2	5	2	45	10	环己酮	12450	5.6	C
比较例3	5	8	100	30	环己酮	600	0.05	C

[0399] 由表1可知,本发明的实施例1~8与比较例相比,温度循环试验后的压电扬声器的转换效率的降低小。

[0400] 在比较例1中,高分子复合压电体的截面的空隙的面积率大于20%,因此认为通过干燥溶剂蒸发,产生空隙,压电体粒子与基质的界面剥离,转换效率降低。

[0401] 在比较例2中,溶剂的含量大于10000ppm,因此认为通过干燥溶剂蒸发,产生空隙,压电体粒子与基质的界面剥离,转换效率降低。

[0402] 在比较例3中,空隙的面积率小于0.1%,因此认为干燥时的溶剂的去除路径消失,发生膨胀、龟裂,转换效率降低。

[0403] 并且,从实施例1~4的对比可知,空隙的面积率优选0.1%以上且小于5%。

[0404] 如上所述,本发明的效果明显。

[0405] 产业上的可利用性

[0406] 能够优选地利用于扬声器及麦克风等声学设备以及压力传感器等各种用途。

[0407] 符号说明

[0408] 10、10L-压电薄膜,10a、10c-片状物,10b-层叠体,12-振动板,14、56、60-层叠压电元件,16、19-粘贴层,20-压电体层,20a-上表面,24-下部电极,26-上部电极,28-下部保护层,30-上部保护层,34-基质,35-孔隙,36-压电体粒子,43-外壳,45-压电扬声器,45a-立起部,46-粘弹性支撑体,48-框体,50-电声转换器,58-芯棒,PS-电源,g-间隔。

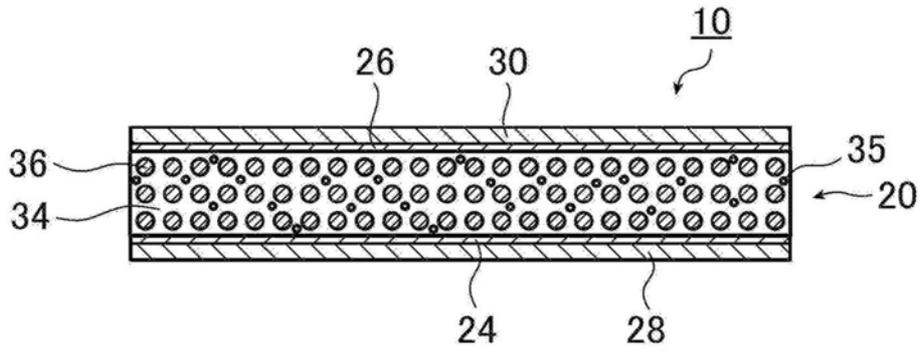


图1

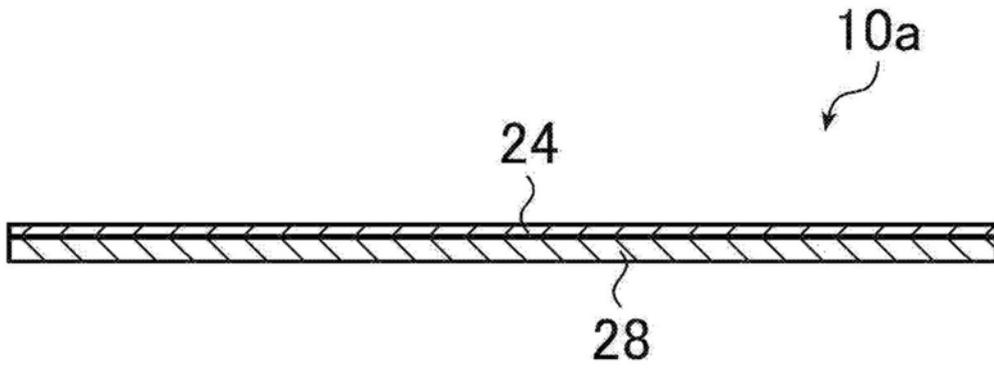


图2

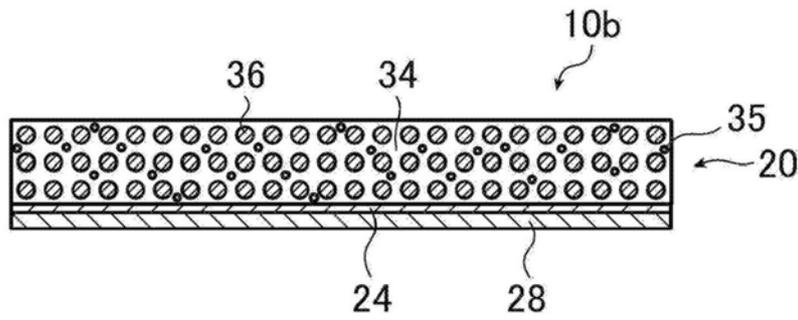


图3

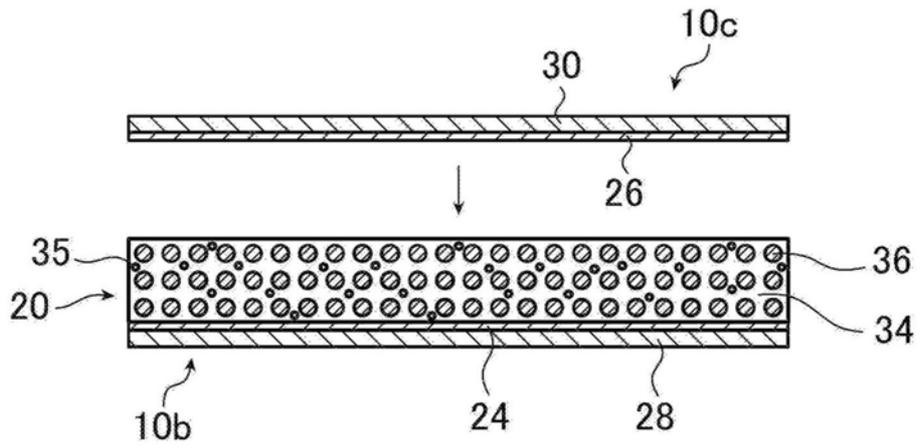


图4

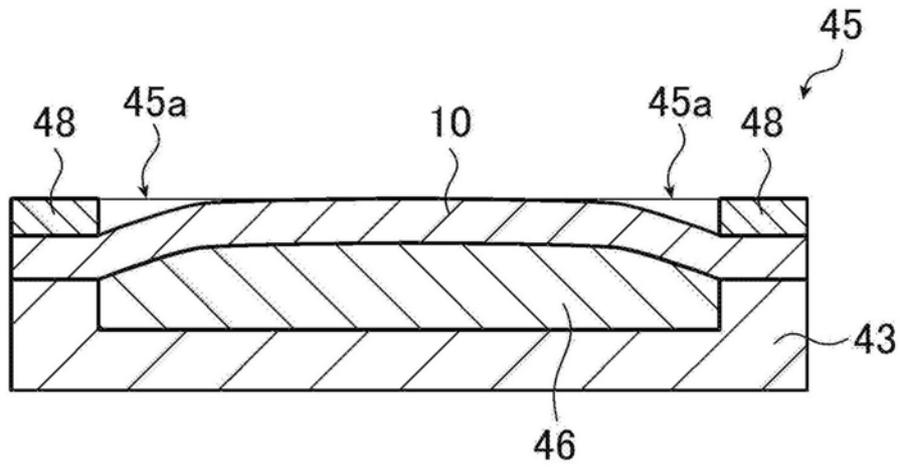


图5

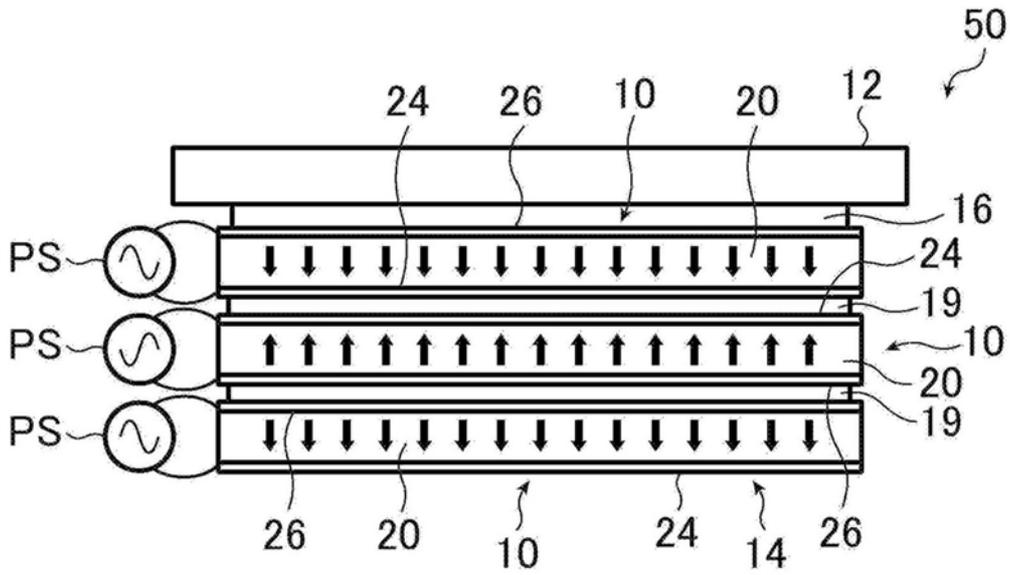


图6

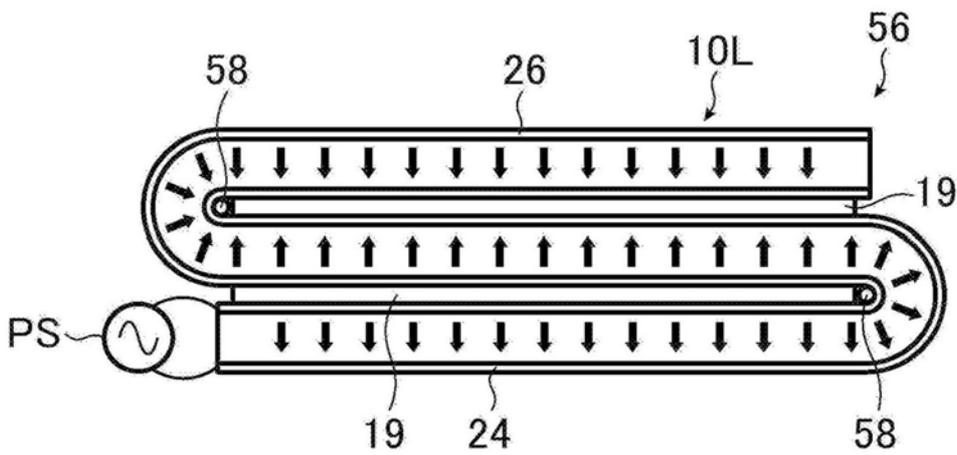


图7

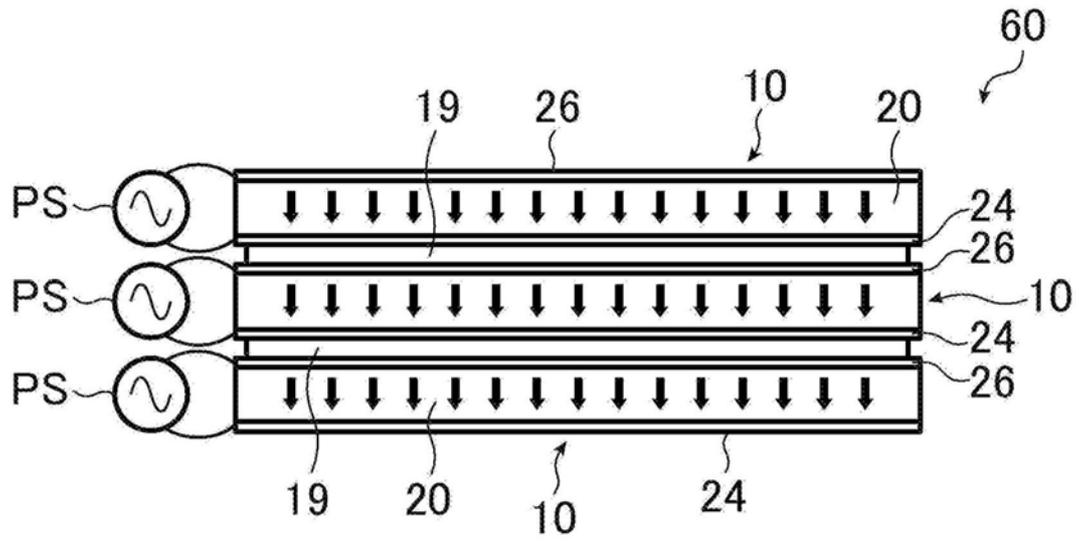


图8