



(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 I521754 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：098142396

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 11 日

(51)Int. Cl. : *H01L41/083 (2006.01)**H01L41/193 (2006.01)*

(30)優先權：2008/12/13

歐洲專利局

08021693.0

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：甄妮葛 華納 JENNINGER, WERNER (DE)；萬爾 約其姆 WAGNER, JOACHIM (DE)；葛哈德 雷穆得 GERHARD, REIMUND (DE)；阿塔菲姆 儒亞伯特 ALTAFIM, RUYALBERTO (BR)；沃吉司 華納 WIRGES, WERNER (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

(56)參考文獻：

US 4654546

US 6759769B2

H.C. Basso et al., "Three-layer ferroelectrets from perforated Teflon-PTFE films fused between two homogeneous Teflon-FEP films", IEEE, 2007, pages 453 to 456.

審查人員：何立瑋

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：5 共 39 頁

(54)名稱

鐵電駐極體多層複合物及製造具有平行管狀通道之鐵電駐極體多層複合物的方法

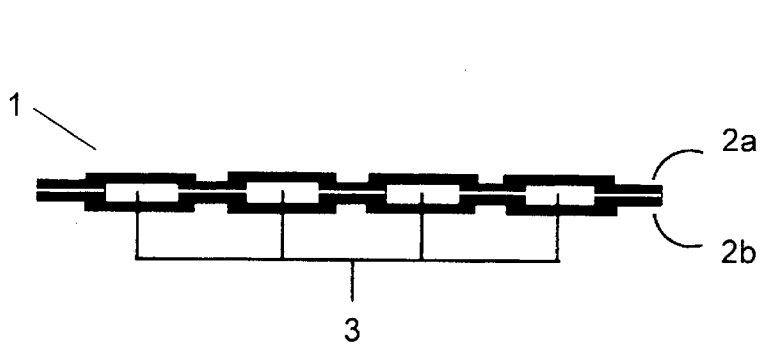
A FERROELECTRET MULTI-LAYER COMPOSITE AND A PROCESS FOR THE PRODUCTION OF A FERROELECTRET MULTI-LAYER COMPOSITE WITH PARALLEL TUBULAR CHANNELS

(57)摘要

本發明係關於鐵電駐極體多層複合物 1，其包含上下交疊且黏合在一起的至少二聚合物薄膜，其中在該等聚合物薄膜之間形成有孔洞，所述的孔洞即為管狀通道，尤其是相互平行的管狀通道。本發明尚提供一種製造具有平行管狀通道之鐵電駐極體多層複合物的方法以及用以實施本發明之鐵電駐極體多層複合物之製造方法的裝置。此外，本發明係關於包含本發明之鐵電駐極體多層複合物的壓電元件。

The present invention relates to a ferroelectret multi-layer composite 1 comprising at least two polymer films arranged one on top of the other and bonded together, wherein voids are formed between the polymer films, said voids being tubular channels, particularly running parallel to on another. The invention further provides a process for the production of a ferroelectret multi-layer composite with parallel tubular channels, and a device for carrying out the process for the production of the ferroelectret multi-layer composite according to the invention. In addition, the invention relates to a piezoelectric element containing a ferroelectret multi-layer composite according to the invention.

指定代表圖：



符號簡單說明：

1 . . . 鐵電駐極體多
層複合物

2a、2b . . . 聚合物
薄膜

3 . . . 管狀通道

圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98142396

H01L 4/83 (2006.01)

※申請日： 98.12.11

※IPC 分類：

H01L 4/193 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鐵電駐極體多層複合物及製造具有平行管狀通道之鐵電駐極體多層複合物的方法

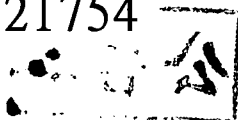
A FERROELECTRET MULTI-LAYER COMPOSITE AND A
PROCESS FOR THE PRODUCTION OF A
FERROELECTRET MULTI-LAYER COMPOSITE WITH
PARALLEL TUBULAR CHANNELS

二、中文發明摘要：

本發明係關於鐵電駐極體多層複合物 1，其包含上下交疊且黏合在一起的至少二聚合物薄膜，其中在該等聚合物薄膜之間形成有孔洞，所述的孔洞即為管狀通道，尤其是相互平行的管狀通道。本發明尚提供一種製造具有平行管狀通道之鐵電駐極體多層複合物的方法以及用以實施本發明之鐵電駐極體多層複合物之製造方法的裝置。此外，本發明係關於包含本發明之鐵電駐極體多層複合物的壓電元件。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a ferroelectret multi-layer composite 1 comprising at least two polymer films arranged one on top of the other and bonded together, wherein voids are



formed between the polymer films, said voids being tubular channels, particularly running parallel to on another. The invention further provides a process for the production of a ferroelectret multi-layer composite with parallel tubular channels, and a device for carrying out the process for the production of the ferroelectret multi-layer composite according to the invention. In addition, the invention relates to a piezoelectric element containing a ferroelectret multi-layer composite according to the invention.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1：鐵電駐極體多層複合物

2a、2b：聚合物薄膜

3：管狀通道

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於鐵電駐極體多層複合物及製造具有管狀通道(尤其是相互平行之管狀通道)之鐵電駐極體多層複合物的方法。

【先前技術】

由於聚合物與聚合物複合材料可被特定調整的優異特性，如低重量、熱導性、機械形變能力、電性與阻障特性，所以被用於眾多的商業應用中。例如，其被用來作為食品或其他商品的包裝材料以及作為建築或絕緣材料，如用於建物領域或汽車的製造中。然而，在感應器或致動器應用中作為主動元件的功能性聚合物變得越來越重要。在此領域中的一個重要應用概念係關於聚合物作為機電或壓電轉換器的用途。壓電材料能夠將機械壓力以線性方式轉換為電壓訊號。相反地，施加至壓電材料上的電場能被轉換為轉換器幾何形狀的改變。在眾多的應用中，壓電聚合物已被整合為主動元件；例如，這些包含了鍵盤或觸控式面板的觸壓(textured pressure)感應器、加速感應器、麥克風、擴音器、用於醫學技術、海事技術應用中或材料測試的超音波轉換器。例如在 WO 2006/053528 A1 中，敘述了基於以聚合物薄膜所製成之壓電元件的電聲轉換器。

在過去幾年間對於一種新類型的壓電聚合物有益

增的研究興趣，即所謂的鐵電駐極體。鐵電駐極體亦被稱為壓電駐極體。鐵電駐極體係由可長期儲存電荷的聚合物材料所構成且額外呈現出孔洞結構。目前已知的鐵電駐極體具有巢狀的孔洞結構，且係以延展性聚合物薄膜或以聚合物薄膜或聚合物織物所製成的多層系統的形式所建構。若電荷係根據極性而分佈於孔洞的不同表面上，則每一帶電的孔洞皆可代表一電偶極。若孔洞現在變形，此會使得偶極值改變並引起外部電極間的電流。鐵電駐極體顯示壓電活性可媲美於其他壓電元件。

在 US 4,654,546 中，敘述了一種作為鐵電駐極體薄膜之前驅物的延展性聚丙烯薄膜的製造方法。在此方法中，填充粒子被添加至聚合物薄膜中，例如，使用二氧化鈦作為填充物。在擠出後，聚丙烯薄膜係呈雙軸定向以致於細小孔洞係形成在填充粒子周圍的薄膜中。同時，此方法亦可應用於其他聚合物。因此，例如在 M. Wegener, M. Paajanen, O. Voronina, R. Schulze, W. Wirges and R. Gerhard-Multhaupt "Voided cyclo-olefin polymer films: Ferroelectrets with high thermal stability", Proceedings, 12th international Symposium on Electrets (IEEE Service Center, Piscataway, New Jersey, USA 2005), 47-50 (2005) and Eetta Saarimäki, Mika Paajanen, Ann-Mari Savijärvi, and Hannu Minkkiene, Michael Wegener, Olena Voronina, Robert Schulze, Werner Wirges and Reimund Gerhard-Multhaupt "Novel Heat Durable

Electromechanical Film: Processing for Electromechanical and Electret Applications”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 13, 963-972 (October 2006)中敘述了自環烯烴共聚物(COC)與環烯烴聚合物(COP)製造鐵電駐極體的方法。延展性聚合物薄膜具有缺點：可能會產生尺寸範圍廣泛的泡泡。因此，在接續的充電步驟中可能並非是所有的泡泡皆能被平均地充電。此外，當在連續的捲繞製程中製造延展的聚合物薄膜時，由於捲繞製程無法自行產生具有最佳尺寸的泡泡，因此通常需要加入額外的製程步驟以使泡泡尺寸最佳化。

延展的鐵電駐極體聚合物薄膜的另一種製造方法為利用超臨界流體(如利用二氧化碳)使均質薄膜直接物理性發泡。在 Advanced Functional Materials 17, 324-329 (2007), Werner Wirges, Michael Wegener, Olena Voronina, Larissa Zirkel and Reimund Gerhard-Multhaupt “Optimized preparation of elastically soft, highly piezoelectric, cellular ferroelectrets from nonvoided poly(ethylene terephthalate) films”, and in Applied Physics Letters 90, 192908 (2007), P. Fang, M. Wegener, W. Wirges and R. Gerhard L. Zirkel “ Cellular polyethylene-naphthalate ferroelectrets: Foaming in supercritical carbon dioxide, structural and electrical preparation, and resulting piezoelectricity”中敘述了此方

法係利用聚酯材料，且在 Applied Physics A: Materials Science & Processing 90, 615-618 (2008), O. Voronina, M. Wegner, W. Wirges, R. Gerhard, L. Zirkel and H. Münstedt “Physical foaming of fluorinated ethylene-propylene (FEP) copolymers in supercritical carbon dioxide: single film fluoropolymer piezoelectrets” 中針對氟化聚合物 FEP(氟化的乙烯-丙烯共聚物)進行敘述。到目前為止，亦無法在捲繞製程中進行利用超臨界二氧化碳的發泡方法，這代表此方法極不利於工業應用。

在鐵電駐極體多層系統中，尤其在剛性與撓性膜層間導入了電荷的配置是已知的。在“Double-layer electret transducer”, Journal of Electrostatics, vol. 39, pp. 33-40, 1997, R. Kacprzyk, A. Dobrucki and J. B. Gajewski 中敘述了具有極不同之彈性模數的多層固態材料。其具有缺點：此疊合系統僅表現出極小的壓電效應。

在鐵電駐極體領域中的最新發展提供了結構化的聚合物膜層。在過去數年間的一些文獻公開了包含密閉外層與多孔性或穿孔性中間層之多層系統。此些文獻包含下列者：Z. Hu and H. von Seggern, “Air-breakdown charging mechanism of fibrous polytetrafluoroethylene films”, Journal of Applied Physics, vol. 98, paper 014108, 2005 and “Breakdown-induced polarization buildup in porous fluoropolymer sandwiches: A thermally stable

piezoelectret”, Journal of Applied Physics, Vol. 99, paper 024102, 2006 及 H.C. Basso, R.A.P. Altafilm, R.A.C. Altafilm, A. Mellinger, Peng Fang, W. Wirges and R. Gernard “Three-layer ferroelectrets from perforated Teflon-PTFE films fused between two homogeneous Teflon-FEP films” IEEE, 2007 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1-4244-1482-2/07, 453-456(2007) 及 Jinfeng Huang, Xiaoqing Zhang, Zhongfu Xia and Xuewen Wang “Piezoelectrets from laminated sandwiches of porous polytetrafluoroethylene films and nonporous fluoroethylenepropylene films” Journal of Applied Physics, Vol. 103, paper 084111, 2008。相較於上述的系統，具有多孔性或穿孔性中間層之疊層系統具有比上述系統更佳的壓電常數。然而，有時無法可靠地將中間層與實心外層疊合，而且中間層的穿孔通常極耗時。

在下列文獻中敘述了將金屬晶格疊壓至聚合物膜層的疊層結構上以使聚合物層纖構化，其中該聚合物膜層的疊層結構係由至少三 FEP 與 PTFE 層以交錯順序彼此交疊所構成：X. Zhang, J. Hillenbrand and G. M. Sessler, “Thermally stable fluorocarbon ferroelectrets with high piezoelectric coefficient”, Applied Physics A, vol. 84, pp. 139-142, 2006 及 “Ferroelectrets with improved thermal stability made from fused fluorocarbon layers”, Journal of

Applied Physics, vol. 101, paper 054114, 2007 及 Xiaoqing Zhang, Jinfeng Huang and Zhongfu Xia “Piezoelectric activity and thermal stability of cellular fluorocarbon films” PHYSICA SCRIPTA vol. T129 pp. 274-277, 2007。藉著在高於 FEP 熔點並低於 PTFE 熔點的溫度下經由晶格將各層疊壓在一起，該等聚合物層被黏合在一起且對應特定的晶格結構，使得圓頂形或泡泡形孔洞與矩形基座一起形成於晶格的格條(bar)之間。然而，由於難以控制均勻孔洞的形成，尤其是當層數增加時更是困難，故此方法會導致品質變異的鐵電駐極體。

利用晶格來製造泡泡形孔洞的另一種方法係敘述於：R.A.C. Altafilm, H. C. Basso, R. A. P. Altafilm, L. Lima, C. V. De Aquino, L. Goncalves Neto and R. Gernard-Multhaupt in “Piezoelectrets from thermo-formed bubble structures of fluoropolymer-electret films”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 13, No. 5, pp. 979-985, 2006。在此方法中，上下配置的二 Teflon-FEP 薄膜被放置於金屬晶格與上圓柱金屬部件之間，此結構係連同金屬晶格一起壓迫至具有開口以用於真空應用的下圓柱金屬部件上，該 FEP 薄膜經過上金屬部件而被加熱，藉由施加至下金屬部件的真空，能將下薄膜吸引至晶格開口中並形成相應的孔洞。在所描述之利用晶格在多層聚合物複合物中形成孔洞的方法極為昂貴且難

以大量生產。

鐵電駐極體持續地為商業應用如感應器與致動器系統的注意焦點。為了符合經濟效益，最重要的是其能夠以工業級的方法來加以製造。

【發明內容】

因此，本發明的目的為提供一種替代性的鐵電駐極體多層複合物及一種鐵電駐極體多層複合物的替代性製造方法，利用此方法能製造出被界定之的鐵電駐極體孔洞，且此方法能夠簡單與便宜地被實施，即便是大量工業規模方式施行。

本發明的目的係以下列方式達成：根據申請專利範圍第 1 項之鐵電駐極體多層複合物，以及根據申請專利範圍第 7 項之製造具有平行管狀通道之鐵電駐極體的方法。

根據本發明，係提供一種鐵電駐極體的多層複合物，其包含上下交疊且黏合在一起的至少二聚合物薄膜，其中於聚合物薄膜之間形成孔洞且該等孔洞係呈管狀通道的形式。較佳的是該管狀通道係相互平行。

換言之，根據本發明之多層複合物具有聚合物薄膜的疊層，且在介於每兩層聚合物薄膜之間作為孔洞的延伸管道(尤其較佳的是呈平行線)。該等聚合物薄膜在通道間被黏合在一起，且在每一非黏合區域中皆形成了管狀通道壁。在製造容許的範圍內，尤其在平行定向方面

上至 10% 的偏差亦是可能的。根據本發明形成於兩相同聚合物薄膜層間的該等平行通道，在本發明中亦被稱為一層通道。

在本發明的較佳實施例中，通道在其端部可為開放式或在一端或兩端為封閉式。通道亦可被計設為(如以週期性或甚至是非規則性間隔方式配置)使得相鄰的通道為開放式與封閉式。

該等封閉通道具有與環境密封隔絕的優點。因此，即便是在嚴苛的環境下如具有高濕度環境或水中環境之應用中，其可被用來密封(seal)通道，即密閉(closed)通道。

在本發明的另一較佳實施例中，封密的通道可填充氣體，例如，此氣體可為純氮氣(N_2)、氧化氮(N_2O)或六氟化硫(SF_6)。由於填充了氣體，因此可再次有利地在本發明的鐵電駐極體多層複合物中得到大幅較高的壓電常數。

理論上，在此情況下的聚合物薄膜能夠由任何允許聚合物薄膜間黏合且在該等薄膜間形成通道的任何塑膠材料所構成。在根據本發明的一較佳實施例中，聚合物薄膜能由選擇自下列族群的相同或相異聚合物材料所構成：聚碳酸酯、過氟化或部分氟化的聚合物與共聚物、聚酯、環烯烴聚合物、環烯烴共聚物、聚亞醯胺、聚甲基丙烯酸甲酯與聚丙烯或聚合物的混合物。故使用這些材料可達到良好或非常好的壓電活性。有利的是，

根據本發明的廣泛材料選擇亦可使其可以適用於特定的應用。

聚合物薄膜可較佳地具有 $\geq 10\text{ }\mu\text{m}$ 至 $\leq 200\text{ }\mu\text{m}$ 的厚度。在本發明之鐵電駐極體多層複合物中各種聚合物薄膜的厚度可選擇為相同或不同。能有利地選擇聚合物薄膜特別適合的厚度作為聚合物材料的函數且考慮期望的應用。重要的是，管狀通道不會倒塌成孔洞。因此，相較於較彈性的聚合物材料而言，愈剛性的材料能具有愈薄的結構。

能將聚合物薄膜設計為薄膜薄片，或尤其考慮到大規模製造，有利的是，也可將聚合物薄膜設計為彼此上下交疊並黏合在一起形成管狀通道的薄膜網。例如，在此情況下的薄膜薄片具有矩形或規則或不規則多角形形狀或圓形，例如環形、橢圓形或卵形基座，彼此上下交疊設置的薄膜有用地具有相同的基座，至少在其彼此上下交疊的區域中。理論上，該基座也可針對特定的應用而改變。

在根據本發明之鐵電駐極體多層複合物的一較佳實施例中，能使三或更多層聚合物薄膜彼此上下交疊設置並黏合在一起，在此情形中，在聚合物薄膜之間較佳的是相互平行的通道能在彼此上下設置的複數層通道中能相互平行或垂直。換言之，在此類多層複合物的想像俯視圖中亦可了解呈連續性層狀排列之平行通道的類晶格(lattice-like)排列。根據本發明，以晶格方式排列

的通道不僅能夠彼此呈直角，還能彼此呈其他角度，此亦包含於本發明中。若通道在連續性的層狀結構中定向為相互平行，則其能直接彼此上下交疊或彼此交錯。在連續的複數層狀結構中通道相互平行時，由於交錯配置能使壓電效應更均勻且使鐵電駐極體多層複合物的表面加工(surface texturing)最少化，因此採用交錯配置是較佳的。有利地，三或更多層聚合物薄膜與對應的複數層管狀通道的本發明實施型態(variant)能提供於鐵電駐極體多層複合物中，能設計為比僅具有兩層聚合物薄膜時更有彈性，且由於額外存在的孔洞能增加複合物的敏感度，因此增加 d33 壓電常數。

在根據本發明之鐵電駐極體多層複合物的一較佳實施例中，通道可具有 $\geq 10\text{ }\mu\text{m}$ 至 $\leq 500\text{ }\mu\text{m}$ 的高度。此高度尤其代表剖面中管狀通道的最大高度。

例如在通道具有實質上矩形配置的情況下，沿著通道寬度的高度維持固定，或者高度可自側壁向中央增加。尤其較佳的，通道可具有 $\geq 25\text{ }\mu\text{m}$ 至 $\leq 250\text{ }\mu\text{m}$ 的高度，尤其最佳的是具有 $\geq 50\text{ }\mu\text{m}$ 至 $\leq 150\text{ }\mu\text{m}$ 的高度。

該等管狀通道具有相同或相異的尺寸。例如，根據本發明可提供寬窄交替的通道。這種通道配置能有利地被運用在如複合物被彎折的應用中，例如被引導或準備形成圓柱形以及使用時。亦可在根據本發明所備製的鐵電駐極體多層複合物中提供複數部分區域而每一部分區域皆具有窄及/或寬的通道。此使得特定區域中的靈

敏度能相應調整。可有利地使用此配置的應用的一範例為，在觸控面板上的特定區域中調整壓力靈敏度。

在不同的實施例中，該等通道具有實質上矩形或實質上圓形的剖面。實質上圓形的剖面意指圓形、橢圓形或卵形。然而可使用類透鏡或類杏仁狀。上述的剖面形狀有利於輕易製造。然而理論上，根據本發明亦可使用其他規則與不規則的通道剖面形狀。

在一較佳實施例中，根據本發明之鐵電駐極體多層複合物在聚合物薄膜的外表面上具有至少部分導電的塗層，該些導電區域能被用來作為電極。該導電塗層(即電極)可施加為平坦狀或纖構狀(textured)。纖構狀的導電塗層例如可具有如條狀或晶格狀施加的形式。因此，可能額外影響鐵電駐極體多層複合物的靈敏度，並可能使其適應特定的應用，例如，若藉由增加具有管狀通道之聚合物薄膜的層數亦無法再增加壓電效應時，則可有利地使用此實施型態。

本發明亦包含具有相同極性之導電層(即電極)黏合在一起的二或更多鐵電駐極體多層複合物。換言之，中間電極形成於本發明之兩鐵電駐極體複合物間，其可被連接(connect)而與外表面上的兩電極相對。因此，該等鐵電駐極體多層複合物可以串連方式連接，且能提高壓電效應至兩倍或複數倍。

本發明亦關於製造具有平行管狀通道之鐵電駐極體多層複合物的方法。在根據本發明的製造方法中，係

提供下列步驟以實現上述方法：

- a) 提供包含第一聚合物薄膜、第二聚合物薄膜與夾置其中之遮罩層的堆疊膜層，該遮罩具有一或多個脊部，其係形成在該堆疊膜層內，藉由溝槽彼此分隔，尤其是平行脊部，該等脊部並未接合(bond)或在至少一端處以可分離的方式接合，且該遮罩自該堆疊膜層的一或兩端處突伸，
- b) 疊合在步驟 a)中所製造之堆疊膜層並接合該等聚合物薄膜以形成聚合物薄膜複合物，
- c) 選擇性地在一端處分離該遮罩的該脊部，
- d) 藉著將該遮罩拉出該聚合物薄膜複合物而自該聚合物薄膜複合物移除該遮罩，
- e) 利用相反的電荷對步驟 d)中所開啟的管狀通道的內表面進行充電。

利用根據本發明的方法可以簡易的方式製造出具有有所界定之平行管狀通道的鐵電駐極體多層系統。藉著使用遮罩，可極容易且精準地控制管狀通道的結構與形狀。因此根據本發明可製造出均勻的通道，故可避免如在延展鐵電駐極體薄膜中因非均勻泡泡所產生的不同頻率共振。利用根據本發明的程序，可額外地能夠使頻率共振及壓電活性，且特別是壓電 d_{33} 常數適應特別的應用。有利的是可利用根據本發明所製造的鐵電駐極體多層複合物系統(甚至是在較大的面積上)可達到高且均

勻的壓電係數，此開啟了此些鐵電駐極體多層複合物產品的許多其他用途。額外的優點為，根據本發明提供之方法極不依賴材料，理論上，聚合物薄膜可由能夠被疊合的任何聚合物材料所製成。此些材料的範例為聚碳酸酯、過氟化或部分氟化的聚合物[如聚四氟乙烯薄膜(PTFE)、全氟乙丙烯(FEP)、全氟氧烷基乙烯(PFA)]、聚丙烯、聚酯[如聚對苯二甲酸二乙酯(PET)或聚鄰苯二甲酸酯(PEN)]、環烯烴聚合物、環烯烴共聚物、聚亞醯胺、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或聚合物混合物。

在針對每一情況所選擇的操作條件下，選擇不與聚合物薄膜材料接合的材料並自其有用地製成該遮罩。

在本發明之方法的最簡易實施例中，該遮罩為聚合物薄膜薄片，例如由聚四氟乙烯(PTFE)所製成者，在其中切割出或壓印(stamp)出平行、延伸、矩形的溝槽以形成平行薄膜條型的脊部，此些脊部在該遮罩之聚合物薄膜的兩端處連結(join)在一起。這具有下列優點：該等脊部在兩端處固定，因此在手動處理與方法進行期間不會滑動或形變；接著將該遮罩插入至上下交疊放置之兩聚合物薄膜薄片之間，例如全氟乙丙烯(PET)，該遮罩的端部自形成的堆疊膜層突伸而出，之後在適當的升高溫度下疊合該堆疊膜層。在此操作期間，在遮罩之溝槽中的 FEP 聚合物薄膜會接合在一起並描繪出脊部的形狀。在一端處能使脊部彼此分離，俾使遮罩具有像梳子的形狀，並可藉著拉扯遮罩的另一端而自聚合物薄膜複

合物輕易地移除遮罩，但脊部仍處於接合狀態。獲得由具有平行管狀通道之二聚合物薄膜所構成的聚合物薄膜複合物，該等通道係自聚合物薄膜複合物的一側延伸至相反側。

根據本發明，能藉著拉扯(pull)與移動遮罩本身或拉扯聚合物複合物來進行步驟 d)中的遮罩移除動作。在步驟 d)中亦可藉著同時移動聚合物複合物及拉扯遮罩來開啟通道。

根據本發明的通道寬度與高度係藉由遮罩的脊部寬度與高度來界定。此亦可應用至通道的剖面幾何圖案，其係由脊部的剖面形狀所決定。在遮罩中的溝槽寬度對應於所產生之聚合物薄膜複合物中的通道間距。

在根據本發明之方法的較佳實施型態中，在步驟 e)中對通道的表面充電之前及/或之後，將電極施加至聚合物複合物的外表面，將電極施加至外表面上係指在聚合物複合物的外表面的至少部分區域中備製導電表面塗層。所選的該等電極材料為所屬技術領域中具有通常知識者所熟知的導電材料。根據本發明，例如金屬、金屬合金、導電寡聚合物或聚合物，如聚噻吩(polythiophenes)、聚苯胺、聚吡咯(polypyrroles)、導電氧化物(如 ITO 之混合氧化物或填充有導電填充物的聚合物皆適用於此目的。填充有導電填充物的聚合物的適合填充物例如為金屬、導電之碳基材料如碳黑、奈米碳管(CNT)或導電寡聚合物或聚合物。在此情況下之聚合

物中的填充物含量係高於展透閾值(percolation threshold)，故導電填充物形成連續性的導電路徑。

該等電極能藉由已知的方法所形成，就其本身而論，例如金屬化表面、濺鍍、真空沈積、化學氣相沈積(CVD)、印刷、刮塗(knife application)、旋塗(spin coating)、黏著接合或壓製於已成形的導電層上或藉著噴塗由導電塑膠所製成的電極。在此情況下能纖構化該等電極，例如設計為條型或晶格形狀。

根據本發明之鐵電駐極體多層複合物，較佳的是包含兩電極。根據本發明之具有多於兩個電極的壓電轉換器例如可為複數鐵電駐極體多層複合物的堆疊結構。

就通道之內表面的充電與極化而言，最好有已知且已建立的方法做為手段。因此，在施加電極至鐵電駐極體多層複合物的外表面後，能藉著施加電壓而直接充電。在施加電極前，可藉由電暈放電的方式極化孔洞(即通道)的對向側。電暈處理亦有利於在大規模(large-scale)製程時使用。根據本發明，亦可先在一表面上提供一導電表面塗層，接著對聚合物複合物進行充電，最後在對向的外表面上施加第二電極。

本發明的一優異實施例在步驟 a)時提供一堆疊膜層，其包含一或多額外的聚合物薄膜及一或多遮罩層，堆疊膜層的外表面層總是由聚合物薄膜所形成。有利地，根據本發明，甚至在有相當多的聚合物薄膜與遮罩層的情形下，皆能形成均勻通道。

另一較佳實施例在此情況下於堆疊膜層中提供以交替順序設置的額外聚合物薄膜層與遮罩層。在此方式下，由於更多具有複數層平行管狀通道的層狀結構，可有利地提供可展現出更大壓電效應(d33)的鐵電駐極體多層複合物。

在此情況下在不同連續性層狀結構(plies)中的通道係相互平行或垂直配置。因此在此方法的優異發展中，該等遮罩中的脊部能夠在連續層中定向為相互平行或垂直。根據本發明，該等通道不僅能以相互呈直角的晶格配置來設置，亦可以相互呈其他角度的方式配置。因此本發明亦包含脊部不僅以相互呈直角的方式配置，亦可以相互呈其他角度的方式配置。在俯視圖中，在此實施型態中的連續性遮罩層呈現圍籬或晶格的形狀。若該等遮罩的脊部在連續性層狀結構或遮罩層中以相互平行的方式配置，則其亦可以彼此位置交錯的方式或直接彼此上下排列的方式配置。對於特別的應用而言，晶格式的配置可能是較優異的。在平行通道的同步交錯配置的情況下，在交錯配置中的額外層可能不利於表面的均勻度。

根據本發明之方法的另一較佳實施例，在步驟 b) 中的疊合能以熱或超音波的方式達成。此有利於更增加聚合物薄膜的材料選擇。

在另一較佳實施例中，藉由黏著接合與疊壓而將聚合物薄膜連結在一起。此黏著接合劑能利用如丙烯酸酯

黏著劑而加以製造。此能夠支持並改善聚合物薄膜的機械接合性質。

在一較佳實施例中，在該遮罩中的脊部並未於一端處接合，且步驟 a)、b)與 d)能夠在連續捲繞製程中所施行。此特別有利於大規模且工業級的製造應用。製造方法的至少部分自動化會再次簡化方法並使具有平行管狀通道的鐵電駐極體的製造平價化。理論上，根據本發明能有利地以連續性及/或自動化的方式(如捲繞製程)來進行所有步驟 a)至 e)。

本發明亦關於一種包含根據本發明之鐵電駐極體多層複合物的壓電元件，特別較佳的是為感應器或致動器元件。本發明可有利地應用至廣泛範圍的各種應用中，此些應用的典型實例為壓力感應器、電聲轉換器、麥克風、擴音器及“智慧型”樓板。

此外，本發明提出一種根據本發明之鐵電駐極體多層複合物之製造用的設備，包含用以形成管狀通道(尤其是相互平行之管狀通道)的裝置(means)。

在此情況下較佳形成平行管狀通道的裝置包含一遮罩，該遮罩具有藉由溝槽而彼此分隔的二或更多脊部，尤其是平行脊部，該等脊部在至少一端處並未連結或以可分離的方式連結。

根據本發明，該遮罩有用地自特定材料所製成，此特定材料在每一情形中所選定的操作條件下皆不會與聚合物薄膜材料接合。根據本發明，該遮罩較佳的是由

聚合物材料、金屬材料及/或複合材料所製成。根據本發明之複合材料亦包含下列可能：具有能夠協助遮罩自聚合物薄膜複合物移除之非黏性塗料的聚合物材料或金屬材料遮罩。若該遮罩係至少部分由金屬與磁性材料所製成，則在另一有利的實施例中，該等脊部能夠藉由根據本發明之裝置中適當的磁鐵或磁性元件配置而加以定位與定形。此能夠延長裝置的使用壽命、改善、長期確保與維持所製造出之鐵電駐極體的品質。

本發明亦關於一種實施方法的裝置，其至少包含下列元件：

- a) 一疊合單元，
- b) 一遮罩，其具有藉由溝槽而彼此分離的兩或更多平行脊部，其中該等脊部至少部分被配置於該疊合單元內，
- c) 在每一情形中，一或更多饋送(feed)裝置，用以連續饋送至少一聚合物薄膜至該遮罩上方，並連續饋送至少一聚合物薄膜至該遮罩下方，以形成堆疊膜層，又
- d) 該遮罩的該等脊部在面向該饋送裝置的一端處係連結在一起，而在對向端處係彼此分離。

利用該裝置可有利地以至少部分連續的方式實施該方法，甚至在大規模製程中，較佳的是以捲繞(roll-to-roll)的方式進行，此尤其有利於工業級應用該方法。至少部分的製造方法自動化再次地簡化了方法並以

不昂貴的方式製造具有平行管狀通道的鐵電駐極體多層複合物。

在一有利的發展中，疊合單元具有一或多個纖構的疊合滾輪。纖構化有利於適合將較高的壓力施加至欲接合的聚合物薄膜區域上，因此改善聚合物薄膜間的接合。可替代或除此之外，設計疊合滾輪的纖構化俾使如滾輪表面上的突出物嵌合(engage)至脊部間的溝槽中並包圍脊部而將定位，有利地延長裝置的使用壽命。總言之，藉著疊合滾輪的纖構化化能更進一步地改善經製造出之鐵電駐極體多層複合物的品質。

若至少該遮罩的脊部係由金屬與磁性材料所形成，也能根據本發明提供該疊合裝置在脊部的上與下方具有磁性元件。有利地，藉此方式能將脊部固定所期望的位置，此有利於遮罩的尺寸穩定性與耐受性。因此，能增加、長期維持與確保經製造出之鐵電駐極體多層複合物產品的品質。

【實施方式】

圖 1 顯示了根據本發明由兩聚合物薄膜 2a、2b 所構成之鐵電駐極體多層複合物 1 的剖面圖。在聚合物薄膜 2a、2b 之間形成有相互平行設置的一層管狀通道 3。該等管狀通道 3 具有矩形的剖面。有利的是此剖面形狀特別易於製造。聚合物薄膜 2a、2b 在通道間係接合在一起且僅為了說明用途而被分開顯示。

圖 2 顯示由二聚合物薄膜 2a、2b 與一遮罩層 5 所構成之堆疊膜層 4 的俯視圖，其亦顯示製造圖 1 中所示之鐵電駐極體多層複合物 1 的簡易方法。該遮罩層 5 係為聚合物薄膜層，例如聚四氟乙烯(PTFE)，以切割或壓印方式在遮罩層 5 中產生平行、延伸的矩形溝槽 6，俾以形成平行薄膜條狀的脊部 7，而聚合物遮罩薄膜 5 的兩端 5a、5b 處連結在一起，此具有下列優點：該等脊部 7 固定在遮罩 5 的兩端 5a、5b，因此不會滑動或形變，尤其在手動處理與進行製造方法時。該遮罩薄膜 5 的兩端 5a、5b 自形成的堆疊膜層 4 處突伸，接著在適當提升的高溫下疊合該等堆疊膜層 4，在此操作期間，該遮罩 5 之溝槽 6 中的聚合物薄膜 2a、2b 接合在一起並形成脊部 7 的外形。而後在一端 5a 處，該等脊部能沿著虛線 X(如利用簡易的切割)彼此分離，讓該遮罩 5 獲得梳子狀的外形，使其能夠沿著箭頭 A 的方向輕易地被拉扯而脫離聚合物薄膜複合物，再加以移除。一聚合物薄膜複合物 1 係由二聚合物薄膜 2a、2b 與平行的管狀通道 3 所構成，該等管狀通道 3 自聚合物薄膜複合物的一側延伸至聚合物薄膜複合物的對向側。

圖 3a 顯示以類似於針對圖 2 所述之方法所製造出之鐵電駐極體 1 的顯微立體成像圖，具有二聚碳酸酯薄膜與五平行管狀通道 3。

圖 3b 顯示以根據針對圖 2 之敘述所製造出之鐵電駐極體 1 的顯微立體成像圖，具有二聚碳酸酯薄膜與四

平行管狀通道 3。

圖 4 顯示自三聚碳酸酯薄膜根據本發明所製造出之鐵電駐極體多層複合物 1 的顯微立體成像剖面圖。剖面顯示在連續通道層中相互平行設置的二通道 3。在該連續通道層中所示的通道 3 係定向為相互平行且以彼此相對關係具有些微交錯的方式設置。

圖 5 顯示根據本發明之方法以捲繞方式實施的步驟 a)、b)與 d)的裝置 8 之示意圖。第一與第二饋送滾輪 9a、9b(作為饋送裝置)係用於連續饋送至少一聚合物薄膜 2a 至該遮罩 5 上方以及至少一聚合物薄膜 2b 至該遮罩 5 下方，以形成堆疊膜層 4。用語「上」與「下」及「上方」與「下方」分別表示層狀結構彼此間的關係且可選擇性地交換使用。該遮罩 5 的脊部在面向饋送滾輪 9a、9b 的一端係連結在一起，而在對向的一端係彼此分離。理論上，還能理解該遮罩有其他位向(orientation)，例如與製造方向呈直角的配置。此外，所示的裝置 8 包含疊合單元，其係由第一疊合滾輪 10、一加熱裝置 11 與在每一情況下依照製造方向位於遮罩 5 之上方與下方的第二疊合滾輪 12。在疊合單元中，聚合物薄膜 2a、2b 被一起壓合在該遮罩 5 之溝槽 6 中的並接合在一起而形成通道 3；接著具有管狀通道 3 之聚合物複合物 1 係沿著箭頭 A 的方向連續地拉動而將其輸送離開。在此方式下，可獲得具有無限長度之通道 3 的多層複合物。通道的尺寸與間距可藉著遮罩 5 的適當設計所決定。其

具有極大的優點：目前所用的此方法並不依賴材料(具有廣大範圍)，因此能用於廣大範圍的應用上。有利地，使用根據本發明的裝置，至少部分以連續的方式(如捲繞方式)甚至大規模地實施該方法，理論上有利地能夠進行所有方法步驟，即連續地及/或自動地極化通道內表面。此尤其有利於以工業規模施行該方法。製造方法的至少部分自動化簡化了處理且使得具有平行管狀通道 3 的鐵電駐極體多層複合物的製造能以不昂貴的方式進行。

總言之，根據本發明係提供一種製造具有管狀通道之鐵電駐極體多層複合物的方法，其能以簡單且以低成本的方式實施，甚至能應用於大規模製程。以根據本發明之方法所製造出之鐵電駐極體多層結構亦可利用更多具有被精確界定之孔洞結構的膜層所製成。剖面之幾何圖案與尺寸的變化調整能力、根據本發明所製造出之管狀通道的數目、管狀通道層的膜層順序與數目及所用之聚合物薄膜的廣泛材料選擇使得根據本發明所製造出的鐵電駐極體能夠特別適應適當的應用區域。

下列所舉之實例意在更進一步地解釋本發明而非對其造成限制。

實施例

例 1

自聚碳酸酯薄膜製造鐵電駐極體多層複合物

在二聚碳酸酯之聚合物薄膜層之間插入 PTFE 的聚

合物薄膜層作為遮罩，每一聚碳酸酯薄膜具有 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的厚度；遮罩中被切割出相互平行的延長矩形溝槽，使得脊部具有寬度為 1.3 mm 之平行薄膜條的形式且在遮罩的兩端處連結在一起，該遮罩的該等端部自形成的堆疊膜層突伸而出，該遮罩薄膜具有 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的厚度；接著在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下疊合堆疊膜層。在此操作期間，聚碳酸酯薄膜在遮罩中的溝槽區域中接合在一起並描繪出 (outline) 脊部的形狀，在一端處，藉著簡單地切開該遮罩薄膜的端部而使脊部彼此分離，此使得該遮罩呈現類似梳子的形狀，藉由拉扯在脊部仍連接在一起的另一端該遮罩能自聚碳酸酯薄膜複合物輕易地被移除，而獲得由具有連續平行管狀通道之二聚碳酸酯薄膜所組成的聚合物薄膜複合物。該等通道的寬度與高度係由脊部的寬度與高度所界定，該等通道的高度為 $200\text{ }\mu\text{m}$ ；接著在聚碳酸酯薄膜面向外部的表面提供 50 nm 厚的鋁電極，並直接施加 3 kV 的電流將其極化。

在 2 週後量測壓電 d_{33} 係數。

d_{33} 聚碳酸酯樣品 1： 350 pC/N

d_{33} 聚碳酸酯樣品 2： 600 pC/N

例 2

自 FEP 薄膜製造鐵電駐極體

如例 1 製造鐵電駐極體多層複合物，其中 FEP 薄膜具有 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的厚度，且及 PTFE 遮罩具有 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的厚

度以及寬度為 1.3 mm 之脊部。藉著在 300 °C 的溫度下進行疊合而接合 FEP 薄膜。在 2 週後量測壓電 d33 係數。

以類似的方式，自厚度為 50 μm 的 FEP 薄膜及厚度為 25 μm 、50 μm 、100 μm 、200 μm 與 300 μm 的 PTFE 遮罩層來製造鐵電駐極體多層複合物。在每一情形中，針對所使用之每一遮罩層厚度備製 10 個樣品，此些聚合物薄膜片的尺寸介於 4 cm $\times$ 4 cm 至 10 cm $\times$ 13 cm 之間，在 2 週後根據例 3 中的程序量測每一樣品 5 次，接著自所有值決定平均值與標準差，其值顯示於表 1 中。

表 1

通道高度 [μm]	d33 平均值 [pC/N]	d33 標準差[pC/N($\pm$)]
25	27.4	6.4
50	79.4	9.13
70	55.8	13.14
100	107.6	33.84
200	56.2	13.96
300	43.1	15.43

例 3

d33 壓電常數之機械量測的測試設定與進行量測

對於測試裝置而言，理論上需要下列之三個主要部件：力產生器、力量測儀與電荷量測儀。選擇來自 Brüel & Kjær 之型號 4810 的電子振盪器作為力產生器。振盪

器可施加藉由輸入電壓的函數所界定的力，此振盪器係設置於可移動的平臺上，其在垂直方向上的位置可手動調整。為了夾置本樣，振盪器的高度必須能夠調整，此外，量測所需的靜態預壓(pre-pressure)能隨之調整。為了控制振盪器，使用來自 Stanford Research Systems 的 DS345 功能產生器結合來自 Brüel & Kjær 之型號 2718 的功率放大器；使用來自 Burster 之型號 8435 的力感測器作為力量測儀；力感測器之設計係針對 0 至 200 N 範圍內的壓力與張力負載量測。然而，力必須僅以垂直方式施加以致於無水平力分量或轉矩作用於感測器上。為了確保此點，力感測器具有一圓柱形的壓力引導滑道，引導滑道中有不銹鋼栓梢在其中以幾乎無摩擦的方式滑動。在栓梢的自由端處有一個兩公分寬的拋光板作為樣品的支撐表面。利用來自 Burster 之型號 9243 的放大器模組來偵測來自力感測器的訊號並將其傳輸至 GOULD 4094 示波器。

使用來自 Brüel & Kjær 之型號 2635 的電荷放大器作為電荷量測儀。電荷放大器能夠偵測到上至 0.1 pC 的電量。為了量測表面電荷，必須將樣本的兩側皆電連接至電荷放大器上，樣品的下側的電連接可由支撐表面所達成，因而連接至總設定裝置處，樣品的上側係藉由黃銅所構成的壓力施加戳印(pressure-exerting stamp)而連接電荷放大器。戳印係藉由振盪器上方的 Plexiglas 樹脂玻璃而與其他的設定裝置電絕緣，並藉由電纜而連

接至電荷放大器。

電纜應儘量地薄且具有可撓性以避免機械應力，因此避免測試結果的否証性(falsifications)。自電荷放大器所量測到的訊號最後被傳輸至示波器。

3N 的預壓(靜態)被設定為標準，並利用 1N 的強度(動態)來進行量測。

【圖式簡單說明】

以上係結合附圖以例示性方式解釋本發明，但本發明並不限於上述之實施例。

圖 1： 根據本發明由二聚合物薄膜所構成之鐵電駐極體多層複合物的剖面圖。

圖 2： 根據本發明由二聚合物薄膜與遮罩層所構成之膜層堆疊的俯視圖。

圖 3a： 根據本發明所製造出具有二聚碳酸酯薄膜的鐵電駐極體多層複合物的俯視圖。

圖 3b： 根據本發明所製造出具有二聚碳酸酯薄膜的鐵電駐極體多層複合物的剖面圖。

圖 4： 根據本發明所製造出具有三聚碳酸酯薄膜的鐵電駐極體多層複合物的剖面圖。

圖 5： 用以實施本發明之方法的裝置的示意圖。

【主要元件符號說明】

1：鐵電駐極體多層複合物

- 2a、2b：聚合物薄膜
- 3：管狀通道
- 4：膜層堆疊
- 5：遮罩層
- 5a、5b：兩端
- 6：矩形溝槽
- 7：脊部
- 8：裝置
- 9a、9b：第一、第二饋送滾輪
- 10：第一疊合滾輪
- 11：加熱裝置
- 12：第二疊合滾輪

七、申請專利範圍：

1. 一種鐵電駐極體多層複合物，其包含上下交疊且黏合在一起的至少兩聚合物薄膜，其中孔洞係形成於該等聚合物薄膜之間，其特徵在於：
該等孔洞為管狀通道。
2. 如申請專利範圍第 1 項之鐵電駐極體多層複合物，其中該等孔洞為相互平行的管狀通道。
3. 如申請專利範圍第 1 項之鐵電駐極體多層複合物，其中該等聚合物薄膜係選自於由下列者所構成之族群的相同或相異聚合物材料所構成：聚碳酸酯、氟化的聚合物與共聚物、聚酯、聚亞醯胺、聚甲基丙烯酸甲酯、環烯烴聚合物、環烯烴共聚物及聚丙烯。
4. 如申請專利範圍第 1 項之鐵電駐極體多層複合物，其中三或更多聚合物薄膜係以上下交疊的方式設置且接合在一起，且該聚合物薄膜間的該等管狀通道係在上下交疊的層狀結構中以相互平行或垂直的方式設置。
5. 如申請專利範圍第 1 項之鐵電駐極體多層複合物，其中該等通道之端點係呈開放式或於一或兩端呈封閉式。
6. 如申請專利範圍第 1 項之鐵電駐極體多層複合物，其中一導電塗膜係至少部分地被施加至該聚合物薄膜的外表面。

7. 一種製造具有平行管狀通道之鐵電駐極體多層複合物的方法，其包含下列步驟：
 - a) 提供包含第一聚合物薄膜、第二聚合物薄膜與夾置其中之遮罩層的堆疊膜層，該遮罩具有一或多個脊部，其係形成在該堆疊膜層內，藉由溝槽彼此分隔，該等脊部並未接合或在至少一端處以可分離的方式接合，且該遮罩自該堆疊膜層的一或兩端處突伸，
 - b) 疊合在步驟 a)中所製造之該堆疊膜層並接合該等聚合物薄膜以形成聚合物薄膜複合物，
 - c) 選擇性地在一端處分離該遮罩的該脊部，
 - d) 藉著將該遮罩拉出該聚合物薄膜複合物而自該聚合物薄膜複合物移除該遮罩，
 - e) 利用相反的電荷對步驟 d)中所開啟的該管狀通道的內表面進行充電。
8. 如申請專利範圍第 7 項之製造具有平行管狀通道之鐵電駐極體多層複合物的方法，其中在步驟 e)中對該通道之內表面進行充電之前及/或之後，將電極施加至該聚合物複合物的外表面。
9. 如申請專利範圍第 7 項之製造具有平行管狀通道之鐵電駐極體多層複合物的方法，其中在步驟 a)中的該堆疊膜層包含一或多層額外的聚合物薄膜

及一或多層遮罩層，該薄膜堆疊的外部膜層係由聚合物薄膜所形成。

10. 如申請專利範圍第 9 項之製造具有平行管狀通道之鐵電駐極體多層複合物的方法，其中該等額外的聚合物薄膜及遮罩層係以交替順序的方式設置在該堆疊膜層中。
11. 如申請專利範圍第 7 項之製造具有平行管狀通道之鐵電駐極體多層複合物的方法，其中該遮罩的該等脊部在一端處並未連結，且步驟 a)、b) 與 d) 係以連續捲撓方式實施。
12. 一種壓電元件，包含如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之鐵電駐極體多層複合物。
13. 如申請專利範圍第 12 項之壓電元件，其為感測器或致動器元件。
14. 一種用以製造如申請專利範圍第 1 項之鐵電駐極體多層複合物的設備，其特徵在於包含形成管狀通道的裝置。
15. 一種用以實施如申請專利範圍第 7 或 11 項之方法的設備，其至少包含下列元件：
 - a. 一疊合單元，
 - b. 一遮罩，具有藉由溝槽所分離之兩或更多平行脊部，其中該等脊部係至少部分置放於該疊合單元內，
 - c. 一或多個饋送裝置，用以連續饋送至少一

聚合物薄膜至該遮罩上方，並連續饋送至
少一聚合物薄膜至該遮罩下方，以形成堆
疊膜層，及

- d. 該遮罩的該等脊部在面向該饋送裝置之端
處係連接在一起，而在對向端係彼此分離。

八、圖式：

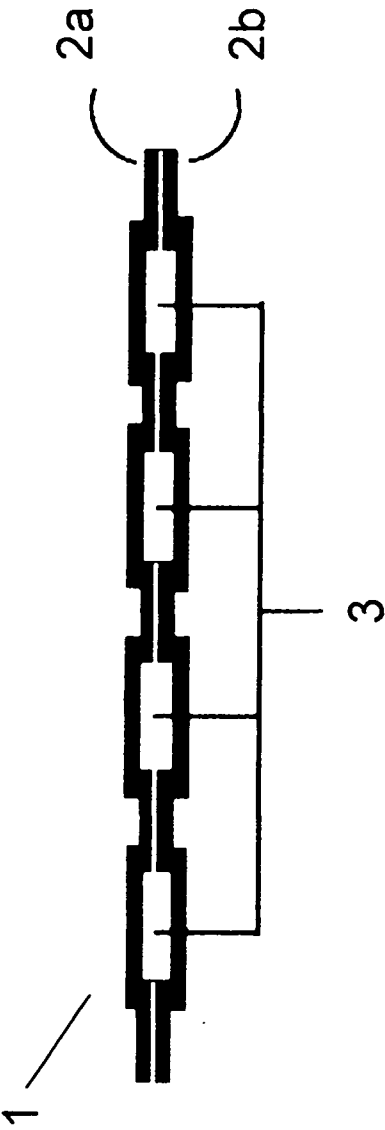


圖 1

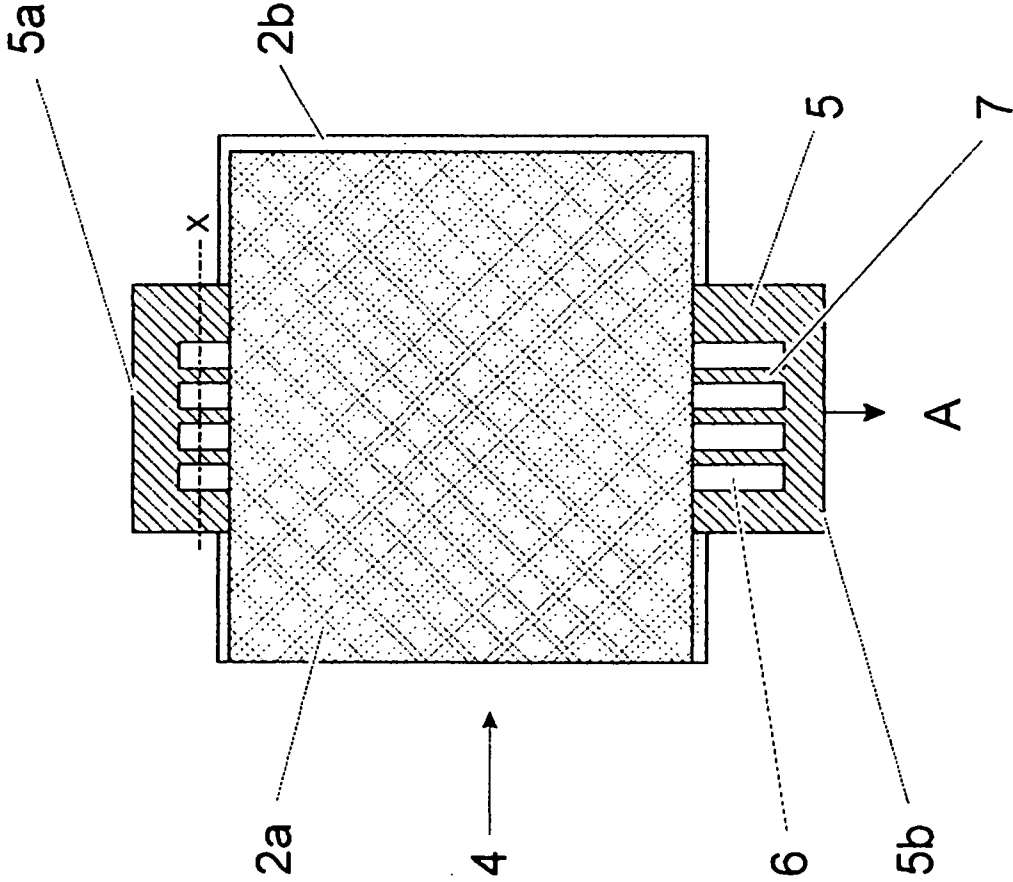


圖 2

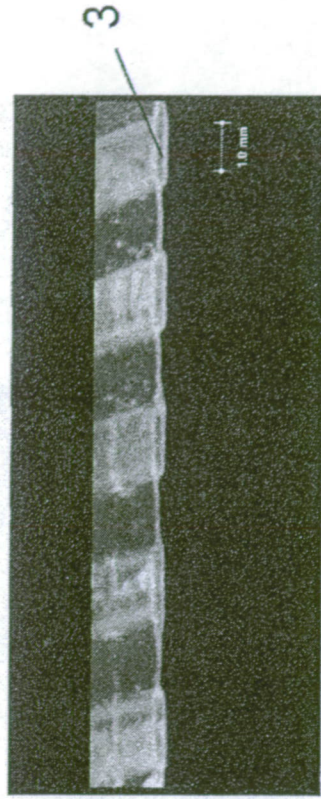


圖 3a

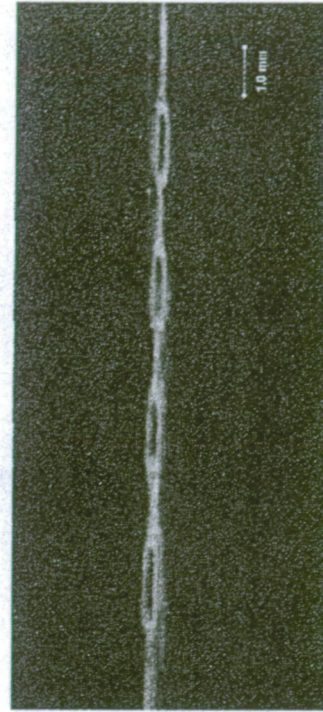


圖 3b

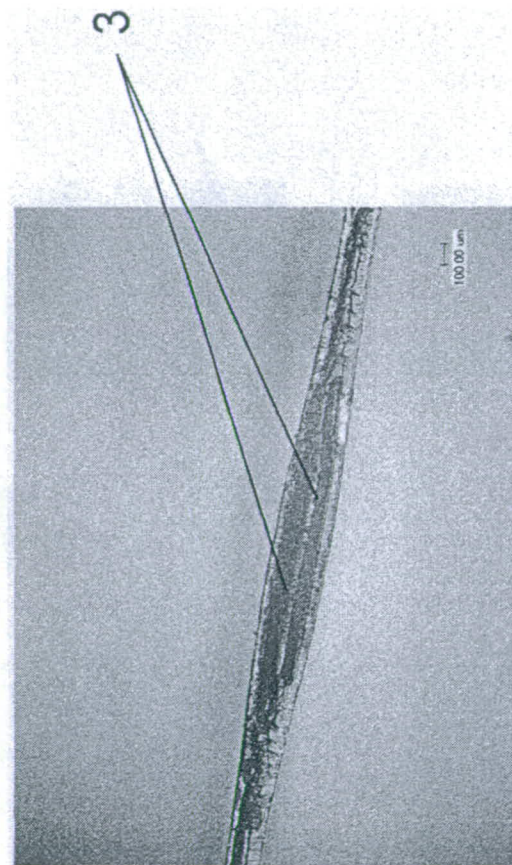


圖 4

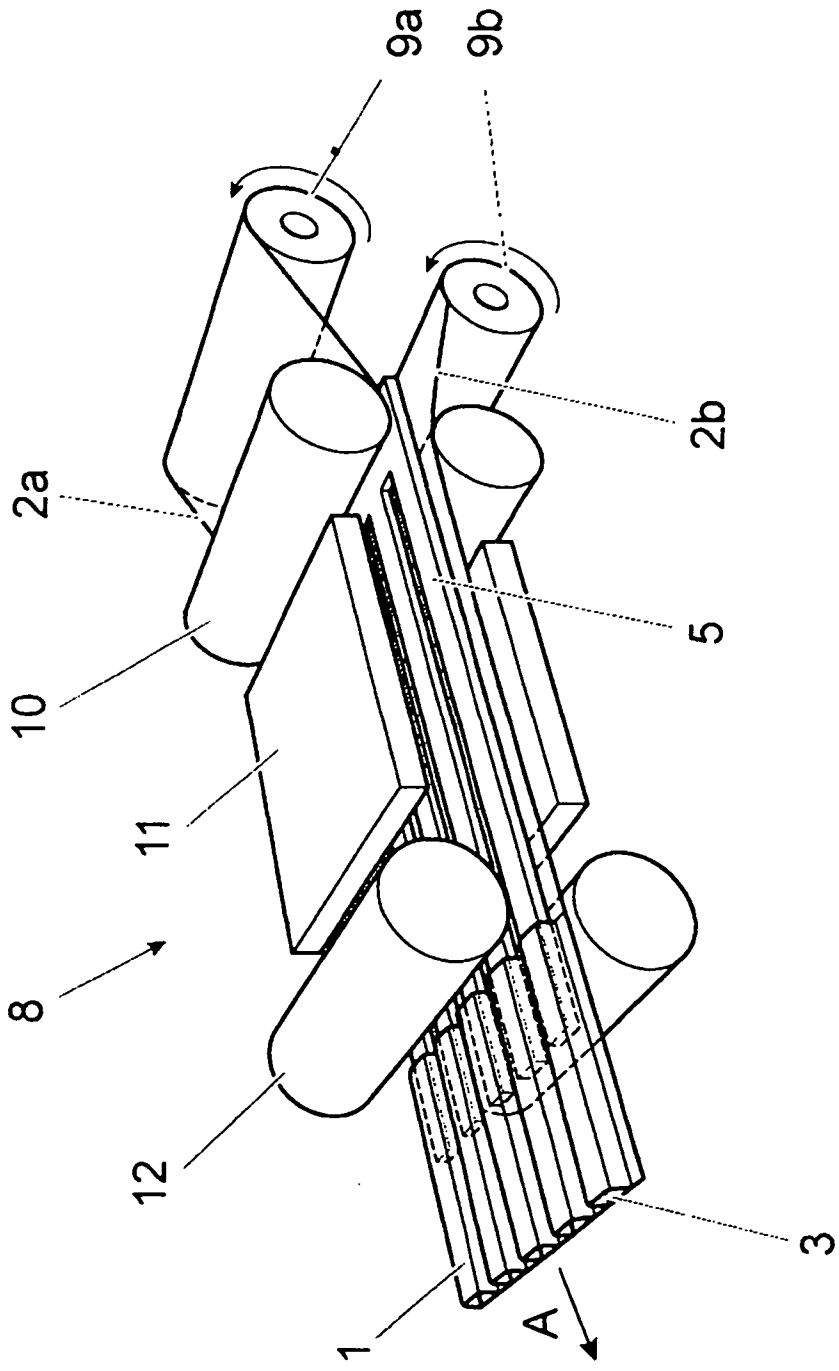


圖 5