

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-543273

(P2013-543273A)

(43) 公表日 平成25年11月28日 (2013.11.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H 0 1 G 7/02 (2006.01)</b>	H 0 1 G 7/02 D	
	H 0 1 G 7/02 B	
	H 0 1 G 7/02 A	
	H 0 1 G 7/02 F	
	H 0 1 G 7/02 E	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)		

(21) 出願番号 特願2013-537088 (P2013-537088)  
 (86) (22) 出願日 平成23年10月28日 (2011.10.28)  
 (85) 翻訳文提出日 平成25年7月5日 (2013.7.5)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/069043  
 (87) 国際公開番号 W02012/059437  
 (87) 国際公開日 平成24年5月10日 (2012.5.10)  
 (31) 優先権主張番号 10189897.1  
 (32) 優先日 平成22年11月3日 (2010.11.3)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 512137348  
 バイエル・インテレクチュアル・プロパティ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング  
 Bayer Intellectual Property GmbH  
 ドイツ40789モンハイム、アルフレート・ノーペルシュトラッセ10番  
 (74) 代理人 100081422  
 弁理士 田中 光雄  
 (74) 代理人 100101454  
 弁理士 山田 卓二  
 (74) 代理人 100104592  
 弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェロエレクトレット特性を有するポリマー層複合体およびその製造方法

## (57) 【要約】

本発明は、連続第一ポリマー層 (1) および連続第二ポリマー層 (2) を含んでなり、フェロエレクトレット特性を有するポリマー層構造体であって、連続ポリマー層 (1、2) の間に配置された接続部 (3) によって空隙 (4) が形成されるように、第一および第二ポリマー層 (1、2) が互いに接続している、ポリマー層構造体に関する。本発明によれば、ポリマー層構造体は、一体化された押出構造要素の形態である。

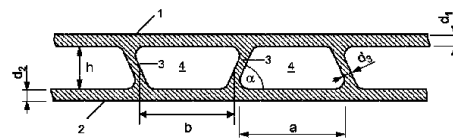


FIG. 1

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

連続第一ポリマー層 ( 1 ) および

連続第二ポリマー層 ( 2 )

を含んでなり、フェロエレクトレット特性を有するポリマー層構造体であって、連続ポリマー層 ( 1、2 ) の間に配置された接続部 ( 3 ) によって空隙 ( 4 ) が形成されるように、第一および第二ポリマー層 ( 1、2 ) が互いに接続しており、ポリマー層構造体が一体化された押出構造要素の形態であることを特徴とする、ポリマー層構造体。

**【請求項 2】**

第一および第二ポリマー層 ( 1、2 ) の厚さ  $d_1$  および  $d_2$  が一定であることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリマー層構造体。

**【請求項 3】**

空隙 ( 4 ) の少なくとも一部が台形断面を有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のポリマー層構造体。

**【請求項 4】**

空隙 ( 4 ) の少なくとも一部が対称等脚台形断面を有することを特徴とする、請求項 3 に記載のポリマー層構造体。

**【請求項 5】**

空隙 ( 4 ) の全てが台形断面を有し、ポリマー層構造体が水平に配置されている場合の台形断面の長底辺が、対応する短底辺の上方および下方に交互に配置されていることを特徴とする、請求項 3 または 4 に記載のポリマー層構造体。

**【請求項 6】**

台形断面において、それぞれの鈍角が 2 つの隣接した鋭角を有し、それぞれの鋭角が 2 つの隣接した鈍角を有することを特徴とする、請求項 3 に記載のポリマー層構造体。

**【請求項 7】**

台形断面が平行四辺形状であることを特徴とする、請求項 6 に記載のポリマー層構造体。

**【請求項 8】**

厚さ  $d_1$  が  $10\ \mu\text{m} \sim 250\ \mu\text{m}$  であり、  
厚さ  $d_2$  が  $10\ \mu\text{m} \sim 250\ \mu\text{m}$  であり、  
幅  $a$  が  $10\ \mu\text{m} \sim 5\ \text{mm}$  であり、  
幅  $b$  が  $10\ \mu\text{m} \sim 5\ \text{mm}$  であり、  
最大高さ  $h$  が  $10\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$  であり、および / または  
角度  $\theta$  が  $5^\circ \sim 80^\circ$  であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のポリマー層構造体。

**【請求項 9】**

ポリマー層構造体が、ポリカーボネート、パーフッ素化または部分フッ素化されたポリマーおよびコポリマー、ポリテトラフルオロエチレン、フルオロエチレンプロピレン、パーフルオロアルコキシエチレン、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテル、特に、ポリフェニレンエーテル ( P P E )、ポリメチル ( メタ ) アクリレート、シクロオレフィンポリマー、シクロオレフィンコポリマー、ポリオレフィン、特にポリプロピレン、ポリスチレンおよびそれらの混合物からなる群から選択される物質を含んでなることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のポリマー層構造体。

**【請求項 10】**

空隙 ( 4 ) が、窒素、一酸化二窒素および六フッ化硫黄からなる群から選択される気体で充填されていることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のポリマー層構造体。

**【請求項 11】**

１つ以上の電極を有することを特徴とする、請求項１～１０のいずれかに記載のポリマー層構造体。

【請求項１２】

（Ａ）ポリマー物質を供給する工程、

（Ｂ）ポリマー物質を押し出すことによって、連続第一ポリマー層（１）および連続第二ポリマー層（２）を含んでなり、連続ポリマー層（１、２）の間に配置された接続部によって空隙（４）が形成されるように第一および第二ポリマー層（１、２）が互いに接続しているポリマー層構造体を形成する工程、および

（Ｃ）空隙に面している第一および第二ポリマー層（１、２）の表面を帯電させる工程を含むことを特徴とする、ポリマー層構造体の製造方法。

10

【請求項１３】

工程（Ｃ）における帯電を直接帯電またはコロナ放電によって実施することを特徴とする、請求項１２に記載の方法。

【請求項１４】

工程（Ｃ）における帯電の前に、空隙を、窒素、一酸化二窒素および六フッ化硫黄からなる群から選択される気体で充填することを特徴とする、請求項１２または１３に記載の方法。

【請求項１５】

請求項１～１１のいずれかに記載のポリマー層複合体を含んでなる圧電素子。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【０００１】

本発明は、連続第一ポリマー層および連続第二ポリマー層を含んでなり、フェロエレクトレット特性を有するポリマー層構造体であって、連続ポリマー層に対してある角度で配置された接続部によって空隙が形成されるように、第一および第二ポリマー層が互いに接続している、ポリマー層構造体に関する。本発明はまた、本発明のポリマー層複合体の製造方法、および本発明のポリマー層複合体を含んでなる圧電素子に関する。

【背景技術】

【０００２】

ポリマーおよびポリマー複合体は、それらの利点や、目的に合わせて調節可能な特性（例えば、低重量、熱伝導性、物理的変形性、電気的性質および遮断機能）の故に、多くの産業用途において使用されている。それらは、例えば、食料品または他の製品のための包装材料として、例えば建築産業または自動車製造における構成材料または絶縁・断熱材料として、使用されている。しかしながら、機能性ポリマーは、センサーまたはアクチュエーター用途における動作要素としても次第に重要になってきている。

30

【０００３】

重要な用途は、電気機械変換器または圧電変換器としてのポリマーの使用に関する。圧電材料は、機械的圧力を電圧信号に変換することができる。逆に、圧電材料に加えられた電場は、変換器外形の変化に変換される。圧電材料は、多くの用途において動作要素として既に組み込まれている。これらは例えば、キーボードまたはタッチパッド用構造圧力センサー、加速度センサー、マイクロホン、スピーカー、医用工学や海洋工学における用途のためまたは材料試験のための超音波変換器を包含する。例えば、WO 2006/053528 A1には、ポリマーフィルムの圧電素子に基づく電気音響変換器が記載されている。

40

【０００４】

近年、新しい種類の圧電ポリマー、いわゆるフェロエレクトレットが、次第に研究対象となってきた。フェロエレクトレットは、ピエゾエレクトレットとも称される。フェロエレクトレットは、電荷を長時間保持できる空隙構造を有するポリマー材料である。これまで知られているフェロエレクトレットは、セル状空隙構造を有しており、発泡ポリマーフィルム状であるか、或いはポリマーフィルムまたはポリマー繊維製品の多層系である

50

。電荷が空隙の様々な表面にそれらの極性に依じて分布されるなら、それぞれの帯電空隙は電気双極子に相当する。そして、空隙が変形されると、双極子の大きさに変化が生じ、外部電極間に電流が流れる。フェロエレクトレットは、他の圧電材料に匹敵する圧電活性を示すことができる。

#### 【 0 0 0 5 】

フェロエレクトレットに対する関心は、産業用途のため、例えばセンサー、アクチュエーターおよび発電機システムのために高まり続けている。経済的観点から、製造方法は工業規模で使用できなければならない。

#### 【 0 0 0 6 】

発泡フェロエレクトレットポリマーフィルムの製造方法は、超臨界液体、例えば二酸化炭素を用いた均質フィルムの直接物理的発泡である。この方法は、Advanced Functional Materials 17, 324-329 (2007), Werner Wirges, Michael Wegener, Olena Voronina, Larissa ZirkelおよびReimund Gerhard-Multhaupt “Optimized preparation of elastically soft, highly piezoelectric, cellular ferroelectrets from nonvoided poly(ethylene terephthalate) films” に、ポリエステル材料についてはApplied Physics Letters 90, 192908 (2007), P. Fang, M. Wegener, W. WirgesおよびR. Gerhard L. Zirkel “Cellular polyethylene-naphthalate ferroelectrets: Foaming in supercritical carbon dioxide, structural and electrical preparation, and resulting piezoelectricity” に、フルオロポリマー FEP (フッ素化エチレンプロピレンコポリマー) についてはApplied Physics A: Materials Science & Processing 90, 615-618 (2008), O. Voronina, M. Wegener, W. Wirges, R. Gerhard, L. ZirkelおよびH. Muenstedt “Physical foaming of fluorinated ethylene-propylene (FEP) copolymers in supercritical carbon dioxide: single film fluoropolymer piezoelectrets” に記載されている。

#### 【 0 0 0 7 】

しかしながら、発泡ポリマーフィルムは、広い気泡寸法分布が生じ得るという欠点を有する。その結果、全ての気泡が、後の帯電工程において均一には帯電されないことがある。

#### 【 0 0 0 8 】

フェロエレクトレット多層系の場合、とりわけ、層の間に注入された電荷を伴った硬質層および軟質層からなる配置が知られている。“Double-layer electret transducer”, Journal of Electrostatics, 第 39 巻、第 33 ~ 40 頁、1997, R. Kacprzyk, A. DobruckiおよびJ.B. Gajewskiには、異なった弾性率を有する固体材料の多層系が記載されている。しかしながら、それらは、そのような層系が比較的小さい圧電効果しか示さないという欠点を有する。

#### 【 0 0 0 9 】

フェロエレクトレットの分野における最新の開発は、構造化ポリマー層を提供している。閉塞外層と多孔質または有孔中間層とを含んでなる多層系は、近年、複数の出版物に記載されている。それらは、Z. HuおよびH. von Seggern, “Air-breakdown charging mechanism of fibrous polytetrafluoroethylene films”, Journal of Applied Physics, 第 98 巻、論文014108, 2005、Z. HuおよびH. von Seggern, “Breakdown-induced polarization buildup in porous fluoropolymer sandwiches: A thermally stable piezoelectret”, Journal of Applied Physics, 第 99 巻、論文024102, 2006、H.C. Basso, R.A.P. Altafilm, R.A.C. Altafilm, A. Mellinger, Peng Fang, W. WirgesおよびR. Gerhard “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)、Jinfeng Huang, Xiaoqing Zhang, Zhongfu XiaおよびXuewen Wang “Piezoelectrets from laminated sandwiches of porous polytetrafluoroethylene films and nonporous fluoroethylene propylene films”, Journal of Applied Physics, 第 103 巻、論文084111, 2008を包含する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 0 】

多孔質または有孔中間層を有する層系はしばしば、先に記載した系より高い圧電定数を有する。しかしながら、中間層と固体外層とを常に確実に貼り合わせることはできない。更に、中間層の穿孔は一般に、時間的に極めて不経済である。

## 【 0 0 1 1 】

均一な寸法および構造の管状空隙を有するフェロエレクトレットの製造方法は、R.A.P. Altafim, X. Qiu, W. Wirges, R. Gerhard, R. A. C. Altafim, H.C. Basso, W. JenningerおよびJ. Wagner, "Template-based fluoroethylenepropylene piezoelectrets with tubular channels for transducer applications", Journal of Applied Physics 106, 014106 (2009)に記載されている。同文献に記載されている方法では、まず、2枚のF E Pフィルムと中間P T F Eマスキングフィルムとのサンドイッチ配置を調製する。重ねたフィルムを貼り合わせ、F E Pフィルム同士を結合し、その後、マスキングフィルムを取り除いて空隙を形成する。

10

## 【 0 0 1 2 】

W O 2 0 1 0 / 0 6 6 3 4 8 A 2は、鉛直面を形成するために第一ポリマーフィルムの少なくとも第一表面を構造化し、第一工程において形成した第一ポリマーフィルムの構造化表面に少なくとも第二ポリマーフィルムを適用し、空隙の形成を伴ってポリマーフィルム複合体形成のためにポリマーフィルムを結合し、得られた空隙の内面を反対電荷で帯電させることによる、所定の空隙を有する二層または多層フェロエレクトレットの製造方法を記載している。同文献は更に、順に重ねられ一緒に結合された少なくとも2つのポリマーフィルムを含んでなり、ポリマーフィルムの上に空隙が形成されており、場合により同文献の発明に従った方法によって製造してよい、フェロエレクトレット多層複合体を提供している。また、同文献は、同文献の発明に従ったフェロエレクトレット多層複合体を含んでなる圧電素子に関する。

20

## 【 0 0 1 3 】

先に記載したフェロエレクトレットの製造方法全ての一般的な特徴は、製造されるフェロエレクトレットが複数の要素から形成されるので、製造方法の実施が比較的複雑なことである。このことにより、製造コストが高くなる。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

30

## 【 0 0 1 4 】

【 特許文献 1 】 W O 2 0 0 6 / 0 5 3 5 2 8 A 1

【 特許文献 2 】 W O 2 0 1 0 / 0 6 6 3 4 8 A 2

## 【 非特許文献 】

## 【 0 0 1 5 】

【 非特許文献 1 】 Advanced Functional Materials 17, 324-329 (2007), Werner Wirges, Michael Wegener, Olena Voronina, Larissa ZirkelおよびReimund Gerhard-Multhaupt "Optimized preparation of elastically soft, highly piezoelectric, cellular ferroelectrets from nonvoided poly(ethylene terephthalate) films "

【 非特許文献 2 】 Applied Physics Letters 90, 192908 (2007), P. Fang, M. Wegener, W. WirgesおよびR. Gerhard L. Zirkel "Cellular polyethylene-naphthalate ferroelectrets: Foaming in supercritical carbon dioxide, structural and electrical preparation, and resulting piezoelectricity "

40

【 非特許文献 3 】 Applied Physics A: Materials Science & Processing 90, 615-618 (2008), O. Voronina, M. Wegener, W. Wirges, R. Gerhard, L. ZirkelおよびH. Muenstedt "Physical foaming of fluorinated ethylene-propylene (FEP) copolymers in supercritical carbon dioxide: single film fluoropolymer piezoelectrets "

【 非特許文献 4 】 "Double-layer electret transducer", Journal of Electrostatics, 第 3 9 巻、第 3 3 ~ 4 0 頁、1997, R. Kacprzyk, A. DobruckiおよびJ.B. Gajewski

【 非特許文献 5 】 Z. HuおよびH. von Seggern, "Air-breakdown charging mechanism of

50

fibrous polytetrafluoroethylene films”, Journal of Applied Physics, 第 9 8 巻、論文014108, 2005

【非特許文献 6】Z. HuおよびH. von Seggern, “Breakdown-induced polarization build up in porous fluoropolymer sandwiches: A thermally stable piezoelectret”, Journal of Applied Physics, 第 9 9 巻、論文024102, 2006

【非特許文献 7】H.C. Basso, R.A.P. Altafim, R.A.C. Altafim, A. Mellinger, Peng Fang, W. WirgesおよびR. Gerhard “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)

【非特許文献 8】Jinfeng Huang, Xiaoqing Zhang, Zhongfu XiaおよびXuewen Wang “Piezoelectrets from laminated sandwiches of porous polytetrafluoroethylene films and nonporous fluoroethylenepropylene films”, Journal of Applied Physics, 第 1 0 3 巻、論文084111, 2008

【非特許文献 9】R.A.P. Altafim, X. Qiu, W. Wirges, R. Gerhard, R. A. C. Altafim, H.C. Basso, W. JenningerおよびJ. Wagner, “Template-based fluoroethylenepropylene piezoelectrets with tubular channels for transducer applications”, Journal of Applied Physics 106, 014106 (2009)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

従って、本発明の目的は、フェロエレクトレットポリマー層構造体を提供すること、および所定のフェロエレクトレット空隙構造体を製造でき、工業規模であっても特に簡単かつ安価に実施できる、フェロエレクトレットの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

この目的は、本発明の請求項 1 に記載のポリマー層複合体、および本発明の請求項 1 2 に記載の方法によって達成される。有利な他の発展形は従属クレームに記載する。

【0018】

本発明は、フェロエレクトレット特性を有するポリマー層構造体に関する。本発明によれば、ポリマー層構造体は、連続第一ポリマー層および連続第二ポリマー層を含んでなり、連続ポリマー層の間に配置された接続部によって空隙が形成されるように、第一および第二ポリマー層は互いに接続している。本発明によれば、ポリマー層構造体は、一体化された押出構造要素の形態であることを特徴とする。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図 1】図 1 は、台形空隙断面を有する押出ポリマー層構造体の断面図を示す。

【図 2】図 2 は、平行四辺形空隙断面を有する別の押出ポリマー層構造体の断面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の範囲において、「一体化された押出構造要素」とは、一貫して高い製品品質を確保するための仕上げの必要性を除けば、更なる成形工程または接合工程の必要性を伴わずに、特定の意図した用途に必要とされる構造形状が押出工程によって直接付与されている構造要素を意味すると理解される。特に、一体化された押出構造要素は、押出後に、接続される構造要素の個々の要素を必要としない。

【0021】

本発明では、「フェロエレクトレット特性」とは、空隙において、反対電荷が、空隙の相対する面に位置していることを意味する。既に記載したように、それぞれの空隙は、電気双極子に相当する。空隙が変形されると、双極子の大きさに変化が生じ、適当に接続し

10

20

30

40

50

た外部電極間に電流が流れる。

【0022】

本発明のポリマー層構造体の特有の利点は、定評のある製造方法、即ち押出法を用いて高度の自動化を伴って高効率かつ安価に製造できることである。ポリマー層構造体の付形において、特に所望の空隙断面の付形において、押出は、設計面で高度の自由度を可能にする。適当なダイ形状を用いることによって、様々な断面形状を製造できる。この工程によって、空隙が押出ポリマー層構造体全体にわたって一定断面を有するトンネル状に形成される、即ち空隙が平行線形連続チャンネル状になることが理解される。

【0023】

ポリマー層構造体の第一および第二ポリマー層は、可変である厚さ、特に周期的に変化する厚さで形成されてよい。本発明の好ましい態様によれば、第一および第二ポリマー層の厚さ  $d_1$  および  $d_2$  は一定である。本発明において、用語「一定」とは、厚さが、不可避な変動の結果として  $\pm 10\%$  以下で変化することを意味すると理解される。厚さの変動が  $\pm 5\%$  以下であることが好ましい。

【0024】

空隙の断面は、様々な形状をとることができる。円形断面および多角形断面、特に四角形断面、とりわけ正方形断面が考えられる。

【0025】

本発明の態様によれば、空隙の少なくとも一部は、台形断面、特に対称等脚台形断面を有する。空隙の全てが、台形断面、特に対称台形断面を有し、ポリマー層構造体が水平に配置されている場合の台形断面の長底辺が、対応する短底辺の上方および下方に交互に配置されていることが好ましい。換言すれば、隣接した空隙の台形断面は、点対称によって互いに変換することができる。結果的に、隣接する台形断面の脚は、互いに平行に配列できるので、2つの連続ポリマー層を接続する接続部は、薄い壁厚で形成される。これは、ポリマー層構造体の望ましい構造軟度に寄与する。また、上記タイプの空隙断面の台形配置では、隣接した接続部は、互いにおよび2つのポリマー層に対して鋭角で配置されている。これは更に、望ましい構造軟度に寄与し、その結果、ポリマー層構造体はとりわけ、方形空隙断面を有する同等のフェロエレクトレット系と比べて、高い圧電定数  $d_{33}$  を示す。

【0026】

本発明の別の態様によれば、それぞれの台形断面において、それぞれの鈍角は2つの隣接した鋭角を有し、それぞれの鋭角は2つの隣接した鈍角を有する。これは、特別な台形断面において、2つの連続ポリマー層を接続する接続部が、2つの連続ポリマー層の間の最短接続に対して同じ回転方向に傾いていることを意味する。従って、接続部は「同じ方向を向いて」配置されている。それに関して、台形断面が、接続部が均一な長さを有し、連続ポリマー層が互いに平行に配置されている平行四辺形状を有することが特に好ましい。平行四辺形断面の場合は特に、良好な構造軟度が達成される。

【0027】

本発明の別の態様では、第一ポリマー層の厚さ  $d_1$  は  $10\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$  であり、第二ポリマー層の厚さ  $d_2$  は  $10\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$  である。台形断面の長底辺長さとして定義される幅  $a$  が、 $10\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ 、好ましくは  $100\mu\text{m} \sim 3\text{mm}$  であることが更に好ましい。台形断面の半分の高さでの幅として定義される幅  $b$  は、好ましくは  $10\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ 、より好ましくは  $100\mu\text{m} \sim 3\text{mm}$  である。台形断面の高さ  $h$  は、好ましくは  $10\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$  である。台形断面の長底辺と脚の間の角度  $\theta$  は、好ましくは  $5^\circ \sim 80^\circ$  である。

【0028】

上記パラメーター範囲は、最適なフェロエレクトレット特性を可能にし、押出システム、特に押出ダイの形状を適当に作成することによって達成される。

【0029】

本発明の別の態様によれば、ポリマー層構造体は、ポリカーボネート、パーフッ素化マ

10

20

30

40

50

たは部分フッ素化されたポリマーおよびコポリマー、ポリテトラフルオロエチレン、フルオロエチレンプロピレン、パーフルオロアルコキシエチレン、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテル、特に、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリメチル（メタ）アクリレート、シクロオレフィンポリマー、シクロオレフィンコポリマー、ポリオレフィン、特にポリプロピレン、ポリスチレンおよびそれらの混合物からなる群から選択される物質を含んでなる。混合物は、均質であってもよいし、相分離していてもよい。本発明に従った物質の広い選択肢は、有利なことに、特定の用途への適合も可能にする。

#### 【0030】

本発明の層複合体の別の態様では、押出によって製造したポリマー層構造体内のトンネル状空隙は、窒素（ $N_2$ ）、一酸化二窒素（ $N_2O$ ）および六フッ化硫黄（ $SF_6$ ）からなる群から選択される気体で充填されている。気体で充填すると、有利なことに、分極によって、本発明のポリマー層複合体において著しく高い圧電定数が得られる。ポリマー層構造体に気体充填物を閉じ込めるために、トンネル状空隙の終端を閉じることが理解される。

#### 【0031】

本発明のポリマー層構造体の別の態様では、ポリマー層構造体は1つ以上の電極を更に有する。特に、本発明のポリマー層構造体は、ポリマーフィルムの外向き面の少なくとも一部に導電被膜を有してよい。これらの導電領域は、電極として使用できる。導電被膜、即ち電極は、広範囲におよび/または構造化して適用することもできる。構造化導電被膜は、例えば、帯状または格子状適用物として形状を作成することができる。その結果、ポリマー層複合体の感度は、付加的に影響を受け、特定の用途に適合させることができる。

#### 【0032】

選択される電極材料は、当業者に既知の導電性材料であってよい。本発明によれば、このために適しているものは、例えば、金属、合金、導電性オリゴマーまたはポリマー、例えば、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、導電性酸化物、例えば、ITOのような混合酸化物、または導電性充填材充填ポリマーである。導電性充填材充填ポリマーに適した充填材は、例えば、金属、導電性炭素系材料、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ（CNT）、或いは導電性オリゴマーまたはポリマーである。ポリマーの充填材含量は、導電性充填材が連続した導電路を形成するように、パーコレーション閾値より高くする。

#### 【0033】

電極は、自体既知の方法によって、例えば、表面の金属被覆によって、スパッター、蒸着、化学蒸着（CVD）、印刷、ドクターブレード塗布、回転塗布、既成導電層の接着結合または印刷によって、或いは導電性プラスチックのエミッション電極によって、製造することができる。電極は、構造化配置を有することができ、例えば、帯状または格子状であってよい。本発明の態様によれば、例えば、電極は、電気機械変換器としてのポリマー層構造体が動作領域および受動領域を有するように構造化されていてもよい。例えば、電極は、特にセンサーの態様では空間分解法で信号が検出されるように、および/または特にアクチュエーターの態様では動作領域が目的にかなって始動するように構造化されてよい。これは例えば、受動領域が電極を有さない一方で、動作領域に電極を付与することによって達成できる。

#### 【0034】

本発明の更に有利な態様は、同じ極性の導電層、即ち電極を有する2つ以上のポリマー層構造体を接続できることを更に提供する。換言すれば、2つの本発明のポリマー層構造体の間に中間電極を形成することができる。この中間電極は、ポリマー層構造体外面上の2つの電極と反対に接続することができる。このように、フェロエレクトレット多層複合体は直列に接続することができ、達成される圧電効果を二倍または三倍にすることができる。

#### 【0035】

本発明のポリマー層構造体は、好ましくは２つの電極を有する。３つ以上の電極を有する電気機械変換器は例えば、好ましくは本発明に従って製造された、複数のポリマー層構造体を重ねた構造体であってよい。

【００３６】

本発明はまた、

(Ａ) ポリマー物質を供給する工程、  
(Ｂ) ポリマー物質を押し出すことによって、連続第一ポリマー層および連続第二ポリマー層を含んでなり、連続ポリマー層の間に配置された接続部によって空隙が形成されるように第一および第二ポリマー層が互いに接続しているポリマー層構造体を形成する工程、および

(Ｃ) 空隙に面している第一および第二ポリマー層の表面を帯電させる工程を含む、本発明のポリマー層複合体の製造方法に関する。

【００３７】

本発明の方法の詳細および利点については、本発明のポリマー層構造体の説明を参照されたい。

【００３８】

本発明の方法の態様によれば、工程(Ｃ)における空隙内面の帯電前および／または帯電後に、ポリマー層構造体の外面に電極を適用してよい。「電極の外面への適用」とは、ポリマー層複合体の特に外向き面の少なくとも一部の領域に、導電性表面被膜を供給することを意味すると理解される。

【００３９】

本発明の方法の別の態様では、工程(Ｃ)における帯電は、直接帯電またはコロナ放電によって実施する。特に、帯電は、二電子コロナ装置によって実施してよい。針電圧は２０ｋＶ以上、２５ｋＶ以上、特に３０ｋＶ以上であってよい。帯電時間は、２０秒以上、２５秒以上、特に３０秒以上であってよい。

【００４０】

「直接帯電」とは、電極をポリマー層構造体の外面に適用した後に電圧を加えることによって直接帯電を実施するときの帯電を意味すると理解される。電極の適用後、空隙の相対する側の分極がコロナ放電によって達成される。コロナ処理は、有利なことに、大規模で成功裏に使用することもできる。本発明によれば、まず、表面に導電性表面被膜を供給し、次いでポリマー層構造体を帯電させ、最後に反対の外面に第二電極を適用することも可能である。

【００４１】

本発明の方法の別の態様では、工程(Ｃ)における帯電前に、空隙を、窒素、一酸化二窒素および六フッ化硫黄からなる群から選択される気体で充填する。既に記載したように、有利なことに、気体の導入によって、分極の結果として、本発明のポリマー層複合体において著しく高い圧電定数を達成することができる。本発明では、導入された気体が空隙内に留まるように、ポリマー層構造体を通してトンネル状に延びる空隙を末端で閉じなければならないことが理解される。

【００４２】

本発明はまた、本発明のポリマー層構造体を含んでなる圧電素子を提供する。圧電素子は、特に好ましくは、センサー素子、アクチュエーター素子または発電機素子であってよい。本発明は有利なことに、電気機械および電気音響分野、特に、機械的振動(環境発電)からエネルギーを得る分野、音響学、超音波診断、医用診断、超音波顕微鏡検査、機械センサーシステム、特に、圧力、力および／または歪みセンサーシステム、ロボット工学および／または通信技術における、多くの非常に様々な用途において実施することができる。

【００４３】

その典型的な例は、圧力センサー、電子音響変換器、マイクロホン、スピーカー、振動変換器、光偏向器、膜、光ファイバー変調器、焦電検出器、コンデンサ、制御システムお

10

20

30

40

50

よび「インテリジェント」床である。

【 0 0 4 4 】

後の図を参照して本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【 実施例 】

【 0 0 4 5 】

図 1 は、台形空隙断面を有する押出ポリマー層構造体の断面図を示す。

図 2 は、平行四辺形空隙断面を有する別の押出ポリマー層構造体の断面図を示す。

【 0 0 4 6 】

特に寸法をよりはっきりと把握するために、図 1 は、フェロエレクトレット特性を有するポリマー層構造体の断面図を示す。図 1 のポリマー層構造体は、この場合は上方に配置されている連続第一ポリマー層 1 と、連続第二ポリマー層 2 とを含んでなる。2 つのポリマー層 1、2 は実質的に一定の厚さ  $d_1$ 、 $d_2$ （例えば  $50 \mu m$ ）を有する。2 つの連続ポリマー層 1、2 は、これらの連続ポリマー層に対してある角度で配置された接続部 3 によって互いに接続している。接続部 3 の厚さ  $d_3$  は、好ましくは同様に  $50 \mu m$  である。本発明の製造方法によれば、それによってトンネル状空隙 4 が形成される。2 つのポリマー層 1、2 を接続する接続部 3 は、空隙 4 のそれぞれが対称台形断面を有するように、ポリマー層 1、2 に対しておおよび互いに鋭角で配置されている。台形断面の長底辺は、対応する短底辺の上方および下方に交互に配置されているので、隣接した台形断面は互いに点対称に配列されている。それぞれの台形断面の長底辺と隣接した接続部との間の角度は、 $5 \sim 80^\circ$  であってよい。この図では、角度は約  $60^\circ$  である。それによって、良好な構造軟度、従って特に高感度センサーとしておよび発電機（環境発電）としての高い適合性が達成される。

【 0 0 4 7 】

図 2 は、台形空隙断面の特別なケースとしての、平行四辺形空隙断面 4 \* を有する別の押出ポリマー層構造体の断面図を示す。この場合、接続部 3 \* は、平行な連続ポリマー層 1、2 の想像上の垂直接続部に対して「同じ方向に」傾いている。従って、幅（図 2 では明記されていない）は、半分の高さでの幅  $b$  に相当する。厚さ  $d_1$ 、 $d_2$ 、角度  $\theta$  が、上記値を有してよいことは理解される。

【 0 0 4 8 】

図 1 で示される複数のポリマー層構造体が順に重ねられ、帯電されて同様に分極した隣接する積層ポリマー層構造体が互いに向かい合う積層連続ポリマー層を形成している態様は示していない。個々のポリマー層構造体の間には、同様に分極した連続ポリマー層と接触している配置電極層が存在する。

【 符号の説明 】

【 0 0 4 9 】

- 1 連続第一ポリマー層
- 2 連続第二ポリマー層
- 3 連続第一ポリマー層と連続第二ポリマー層の間の接続部
- 4 空隙
- 3 \* 連続第一ポリマー層と連続第二ポリマー層の間の接続部
- 4 \* 空隙
- a 空隙の台形断面の長底辺長さ
- b 空隙の台形断面の半分の高さでの幅
- $d_1$  第一ポリマー層の厚さ
- $d_2$  第二ポリマー層の厚さ
- $d_3$  接続部 3 の厚さ
- h 空隙の高さ
- 空隙の底辺と接続部との間の角度

【 図 1 】

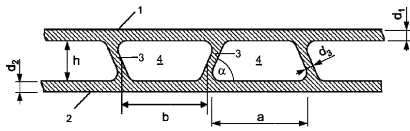


FIG. 1

【 図 2 】

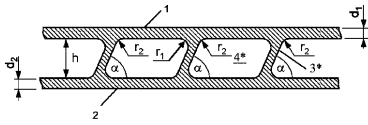


FIG. 2

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/069043

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L41/193 H01L41/26  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 2010/066348 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; JENNINGER WERNER [DE]; WAGNER JOACHIM []) 17 June 2010 (2010-06-17) cited in the application  page 9, line 29 - page 10, line 15;  claims; figures; examples  page 6, line 1 - line 8  page 8, line 7 - line 12  page 13, line 24 - line 28  page 14, line 7 - line 23  -----  -/-</p>	1-11,15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 2011

Date of mailing of the international search report

02/12/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kanetakis, Ioannis

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/069043

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DANIEL RODRIGO FALCONI ET AL:            "Piezoelectric sensor based on electret            thermoforming technology",            SOLID DIELECTRICS (ICSD), 2010 10TH IEEE            INTERNATIONAL CONFERENCE ON, IEEE,            PISCATAWAY, NJ, USA,            4 July 2010 (2010-07-04), pages 1-3,            XP031750632,            ISBN: 978-1-4244-7945-0            the whole document</p> <p>-----</p>	1,12,15
A	<p>ALTA FIM R A P ET AL: "Dielectric            resonance spectroscopy of piezoelectrets            with tubular channels: Channel dimensions            control resonances",            SOLID DIELECTRICS (ICSD), 2010 10TH IEEE            INTERNATIONAL CONFERENCE ON, IEEE,            PISCATAWAY, NJ, USA,            4 July 2010 (2010-07-04), pages 1-4,            XP031750637,            ISBN: 978-1-4244-7945-0            the whole document</p> <p>-----</p>	1,12,15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/069043

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010066348 A2	17-06-2010	CA 2746482 A1	17-06-2010
		EP 2286988 A1	23-02-2011
		EP 2376279 A2	19-10-2011
		KR 20110095943 A	25-08-2011
		TW 201033008 A	16-09-2010
		WO 2010066348 A2	17-06-2010
-----			

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/069043

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01L41/193 H01L41/26  
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/066348 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; JENNINGER WERNER [DE]; WAGNER JOACHIM []) 17. Juni 2010 (2010-06-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 9, Zeile 29 - Seite 10, Zeile 15; Ansprüche; Abbildungen; Beispiele Seite 6, Zeile 1 - Zeile 8 Seite 8, Zeile 7 - Zeile 12 Seite 13, Zeile 24 - Zeile 28 Seite 14, Zeile 7 - Zeile 23 ----- -/-	1-11,15

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. November 2011

Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts

02/12/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kanetakis, Ioannis

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/069043

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DANIEL RODRIGO FALCONI ET AL:            "Piezoelectric sensor based on electret            thermoforming technology",            SOLID DIELECTRICS (ICSD), 2010 10TH IEEE            INTERNATIONAL CONFERENCE ON, IEEE,            PISCATAWAY, NJ, USA,            4. Juli 2010 (2010-07-04), Seiten 1-3,            XP031750632,            ISBN: 978-1-4244-7945-0            das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1,12,15
A	<p>ALTAFIM R A P ET AL: "Dielectric            resonance spectroscopy of piezoelectrets            with tubular channels: Channel dimensions            control resonances",            SOLID DIELECTRICS (ICSD), 2010 10TH IEEE            INTERNATIONAL CONFERENCE ON, IEEE,            PISCATAWAY, NJ, USA,            4. Juli 2010 (2010-07-04), Seiten 1-4,            XP031750637,            ISBN: 978-1-4244-7945-0            das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1,12,15

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/069043

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010066348 A2	17-06-2010	CA 2746482 A1	17-06-2010
		EP 2286988 A1	23-02-2011
		EP 2376279 A2	19-10-2011
		KR 20110095943 A	25-08-2011
		TW 201033008 A	16-09-2010
		WO 2010066348 A2	17-06-2010
-----			

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 ヴェルナー・イエニンガー

ドイツ5 0 6 7 7 ケルン、アイフェルプラッツ9番

(72)発明者 デリアニ・ロベラ - プリート

オランダ6 2 4 1 セーゼット・ブンデ、カルフェンホーフェン5 6番