



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2012-0101047  
 (43) 공개일자 2012년09월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01L 41/193 (2006.01) H01L 41/26 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-7014232  
 (22) 출원일자(국제) 2010년11월29일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2012년06월01일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/068369  
 (87) 국제공개번호 WO 2011/067194  
 국제공개일자 2011년06월09일  
 (30) 우선권주장  
 09015050.9 2009년12월04일  
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
**바이엘 인텔렉처 프로퍼티 게엠베하**  
 독일, 40789 몬헤임 엠 레인, 알프레드-노엘-스트라쎬 10  
 (72) 발명자  
**예닝거, 베르너**  
 독일 50677 쾰른 아이펠플라츠 9  
**바그너, 요아힘**  
 독일 51061 쾰른 켐멜바이즈스트라쎬 135  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**위혜숙, 양영준, 양영환**

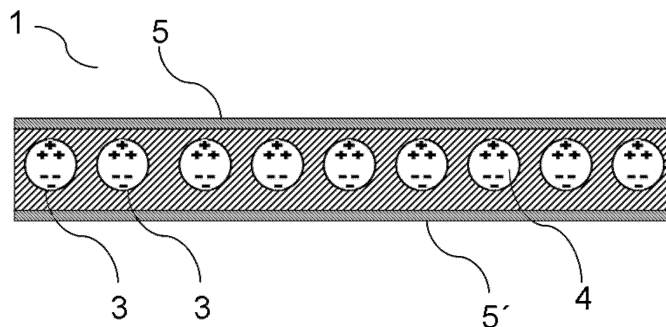
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **압전 중합체 필름 부재, 특히 중합체 필름, 및 그의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 중합체 매트릭스 (2)를 포함하며, 중공 입자 (4)가 중합체 매트릭스 (2)에 배열된 압전 중합체 필름 부재 (1), 특히 중합체 호일, 및 A) 중공 입자 (3)를 제공하는 단계, B) 중합체 매트릭스 (2)에 중공 입자 (3)를 도입하는 단계 및 C) 중합체 매트릭스 (2)를 중합체 필름으로서 형성화하는 단계를 포함하는 상기 압전 중합체 필름 부재의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 충전체로서 중공 입자 (3)를 포함하는 하나 이상의 제1 중합체 필름 (1)을 포함하는 전기기계적 변환기에 관한 것이다.

**대표도** - 도2



(72) 발명자

게르하르트, 라이문트

독일 10623 베를린 블라이브트로이스트라쎄 7

비르게스, 베르너

독일 14532 클라인마흐노브 링 압 펠트 40

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

중합체 매트릭스 (2)를 포함하며, 중공 입자 (3)가 중합체 매트릭스 (2)에 배열된 것을 특징으로 하는 압전 중합체 필름 부재 (1), 특히 중합체 호일.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 중공 입자 (3)가 구체 및/또는 가닥 형태로 구성되는 것을 특징으로 하는 압전 중합체 필름 부재 (1).

**청구항 3**

제1항에 있어서, 중공 입자 (3)가 유리, 중합체 또는 세라믹 재료로 구성되는 것인 압전 중합체 필름 부재 (1).

**청구항 4**

제1항에 있어서, 중공 입자 (3)가  $\geq 1 \mu\text{m}$  내지  $\leq 800 \mu\text{m}$ 의 높이 및/또는  $\geq 1 \mu\text{m}$  내지  $\leq 800 \mu\text{m}$ 의 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 압전 중합체 필름 부재 (1).

**청구항 5**

제1항에 있어서, 중합체 매트릭스 (2)가 전기적으로 비-전도성인 중합체 또는 전기적으로 비-전도성인 중합체 혼합물로 제조되는 것을 특징으로 하는 압전 중합체 필름 부재 (1).

**청구항 6**

제1항에 있어서, 중합체 매트릭스 (2)가 엘라스토머로 제조되는 것을 특징으로 하는 압전 중합체 필름 부재 (1).

**청구항 7**

제1항에 있어서, 중합체 매트릭스 (2)가 폴리우레탄 엘라스토머, 실리콘 엘라스토머, 아크릴레이트 엘라스토머 및/또는 고무 또는 그의 혼합물로 제조되는 것을 특징으로 하는 압전 중합체 필름 부재 (1).

**청구항 8**

제1항에 있어서, 중합체 매트릭스가  $\geq 10 \mu\text{m}$  내지  $\leq 1,000 \mu\text{m}$ 의 두께 (D)를 갖는 것을 특징으로 하는 압전 중합체 필름 부재 (1).

**청구항 9**

- A) 중공 입자 (3)를 제공하는 단계
  - B) 중공 입자 (3)를 중합체 물질의 중합체 매트릭스 (2)에 도입하는 단계
  - C) 중합체 매트릭스 (2)를 중합체 필름으로서 형상화하는 단계
- 를 포함하는, 압전 중합체 필름 부재 (1), 특히 중합체 호일의 제조 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 단계 C)에서 중합체 필름의 형상화를, 압출, 수지 사출 성형, 사출 성형에 의해 또는 기관 상에의 나이프 코팅, 래커 스핀 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 커튼 코팅 또는 슬롯 다이 코팅, 및 적절한 경우 기관으로부터의 중합체 필름의 후속적 박리에 의해 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11**

제9항에 있어서, 중합체 물질이 고무, 고무 유도체, 불포화 폴리에스테르, 알키드 수지, 페놀계 수지, 아미노

수지, 아미도 수지, 케톤 수지, 크실렌-포름알데히드 수지, 에폭시 수지, 페녹시 수지, 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 에스테르, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 아세탈, 폴리비닐 에테르, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 코폴리에스테르, 폴리아미드, 실리콘 수지, 폴리우레탄 및 이들 중합체의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 것인 방법.

**청구항 12**

제9항에 있어서,

D) 중합체 필름 부재, 특히 중공 입자 (3) 내의 공동 (4)을 반대 전하로 하전시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

제9항에 있어서,

E) 중합체 필름의 표면에 전극 (5, 5')을 적용하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 14**

- 충전제로서 중공 입자 (3)를 포함하는 하나 이상의 제1 중합체 필름 (1)을 포함하는 전기기계적 변환기.

**청구항 15**

센서, 발전기 및/또는 작동기로서의, 제1항에 따른 중합체 필름 부재 (1) 또는 제14항에 따른 전기기계적 변환기의 용도.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 중합체 매트릭스를 포함하며, 여기서 중공 입자가 중합체 매트릭스에 배열된 압전 중합체 필름 부재, 특히 중합체 호일에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 중합체 필름 부재의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 중합체 및 중합체 복합 재료는 이미 수많은 상업적 용도에 사용되고 있다. 이와 관련하여, 기능성 중합체는 센서 또는 작동기 용도에서 활성 성분으로서 중요성이 증가하고 있다. 최근 몇 년 동안, 압전 중합체, 소위 페로일렉트릿의 신규 부류의 연구가 점점 흥미를 끌고 있다. 페로일렉트릿은 또한 피에조일렉트릿으로 불린다. 페로일렉트릿은 장시간에 걸쳐 전하를 저장할 수 있는 공동 구조를 갖는 중합체 물질을 포함한다. 몇몇 공지된 페로일렉트릿은 셀 공동 구조를 가지고 있고, 발포 중합체 필름으로서 또는 중합체 필름 또는 중합체 직물의 다층 시스템으로서 형성된다. 공동의 다양한 표면 상에 전하가 그의 극성에 따라 분포되는 경우, 각각의 하전된 공동은 전기 쌍극자를 나타낸다. 이제 공동이 변형되면, 이것은 쌍극자 크기의 변화를 야기하고, 외부 전극 사이에 전류 흐름을 발생시킨다. 페로일렉트릿은 다른 압전체의 압전 활성과 필적할 만한 압전 활성을 나타낼 수 있다.

[0003] US 4,654,546에는 페로일렉트릿 필름의 전구체로서의 폴리프로필렌 발포 필름의 제조 방법이 기재되어 있다. 여기서, 충전제 입자가 중합체 필름에 첨가된다. 예를 들어 이산화티타늄이 충전제로서 사용된다. 압출 후, 폴리프로필렌 필름을 이축 연신하여, 충전제 입자 주위에 필름 형태의 작은 공동을 형성한다. 이 방법은 이후 다른 중합체에 또한 사용된다. 따라서, 예를 들어 문헌 [M. Wegener, M. Paajanen, O. Voronina, R. Schulze, W. Wirges and R. Gerhard-Multhaupt "Cavities in 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)] 및 [Eetta Saarimaeki, Mika Paajanen, Ann-Mari Savijaervi, and Hannu Minkinen, 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)]에는, 시클로올레핀 공중합체(COC) 및 시클로올레핀 중합체(COP)의 페로일렉트릿 필름의 제조가 기재되어 있다. 발포 중합체 필름은 넓은 분포의 기포 크기가 발생할 수 있다는 단점을 갖는다. 따라서, 후속적 하전 단계에서 기포가 동등하게 충분히 하전되지 않을 수 있다.

[0004] 발포 페로일렉트릿 중합체 필름의 또 다른 제조 방법은 초임계 액체, 예를 들어 이산화탄소를 이용한 균질 필름의 직접적인 물리적 발포이다. 폴리에스테르 물질을 이용한 이 방법은 문헌 [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 noncavitated poly(ethylene terephthalate) films"] 및 [Applied Physics Letters 90, 192908 (2007), P. Fang, M. Wegener, W. Wirges and R. Gerhard L. Zirkel "Cellular polyethylenephthalate ferroelectrets: Foaming in supercritical carbon dioxide, structural and electrical preparation, and resulting piezoelectricity"]에, 플루오린 중합체 FEP (플루오린화 에틸렌/프로필렌 공중합체)에 대하여 문헌 [Applied Physics A: Materials Science & Processing 90, 615-618 (2008), O. Voronina, M. Wegener, W. Wirges, R. Gerhard, L. Zirkel, and H. Muenstedt "Physical foaming of fluorinated ethylene-propylene (FEP) copolymers in supercritical carbon dioxide: single film fluoropolymer piezoelectrets"]에 기재되어 있다.

[0005] 문헌 [X. Zhang, J. Hillenbrand und G. M. Sessler, "Thermally stable fluorocarbon ferroelectrets with high piezoelectric coefficient", Applied Physics A, vol. 84, pp. 139-142, 2006] 및 ["Ferroelectrets with improved thermal stability made from fused fluorocarbon layers", Journal of Applied Physics, vol. 101, paper 054114, 2007], 및 [Xiaoqing Zhang, Jinfeng Huang and Zhongfu Xia "Piezoelectric activity and thermal stability of cellular fluorocarbon films" PHYSICA SCRIPTA vol. T129 pp 274-277, 2007]의 공개물에는, 하나가 다른 하나의 위에 교대 순서로 위치한 3층 이상의 FEP 및 PTFE 층의 중합체 층 스택(stack) 상에 금속 그리드를 프린팅하는 것에 의한 중합체 층의 구조화가 기재되어 있다. FEP의 용점 초과 및 PTFE의 용점 미만의 온도에서 층들을 함께 그리드에 의해 프레스함으로써, 중합체 층들이 그리드 구조에 따라 서로 결합하여 그리드의 바(bar) 사이에 직사각형 기부(base)를 갖는 돔형 또는 기포-유사 공극을 형성한다. 그러나, 이 방법은, 특히 층의 수가 증가함에 따라 균일한 공극의 형성을 조절하기 어렵기 때문에, 변동하는 품질의 페로일렉트릿을 초래한다.

[0006] 그리드를 이용하여 기포-유사 공극을 제조하는 또 다른 방법이 문헌 [R. A. C. Altafim, H. C. Basso, R. A. P. Altafim, L. Lima, C. V. De Aquino, L. Goncalves Neto and R. Gerhard-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]에 기재되어 있다. 여기서, 하나가 다른 하나의 위에 배열된 2개의 테플론(Teflon)-FEP 필름은 금속 그리드와 상부 원통형 금속 부분 사이에 배열된다. 이 구성은 진공 적용을 위한 개구를 갖는 하부 원통형 금속 부분 상에서 금속 그리드를 이용하여 프레스된다. FEP 필름이 상부 금속 부분을 통해 가열되고, 하부 필름이 하부 금속 부분에 적용된 진공에 의해 그리드의 개구로 끌어당겨져, 상응하는 공극이 형성된다. 기재된 방법은 중합체 다층 복합체에서 공동의 형성을 위해 그리드를 이용하는 것이 수반되며 대규모의 산업적 규모로 이행하기엔 어려움이 있다.

[0007] 압전 재료는 또한 상업적 용도, 예를 들어 센서, 작동기 및 발전기 시스템을 위한 용도로 관심이 증대되고 있다. 이와 관련하여, 수익성을 위해 제조 방법이 산업적 규모로 사용될 수 있는 것이 필수적이다.

**발명의 내용**

[0008] 따라서 본 발명은 신규한 대안적인 피에조일렉트릿 물질, 및 규정된 피에조일렉트릿 공동 구조를 생성할 수 있고 또한 대규모의 산업 규모로 용이하고 저비용으로 실시할 수 있는 이러한 피에조일렉트릿 물질의 대안적인 제조 방법을 제공하는 목적을 기초로 한다.

[0009] 본 발명에 따라, 중합체 매트릭스를 포함하며, 여기서 중공 입자가 중합체 매트릭스에 배열된 압전 중합체 필름 부재, 특히 중합체 호일이 제안된다. 즉, 본 발명에 따라, 충전제로서 중공 입자를 함유하는 중합체 물질의 필름이 제공된다.

[0010] "중공 입자"는 특히, 중합체 매트릭스로의 도입 전에 입자 안에 에워싸인 규정된 형상 및 규정된 공동 부피를 갖는 입자를 의미하는 것으로서 이해할 수 있다. 바람직하게는, 이 형상은 본질적으로 본 발명에 따른 압전 중

합체 필름 부재의 제조의 마지막까지 유지된다. 유리하게는, 공동 구조, 특히 공동 자체의 형상 및 크기는 이러한 방법으로 정확하게 미리측정할 수 있다. 중공 입자는 예를 들어 구형 또는 세장형 형상을 가지고 있을 수 있다. 본 발명에 따른 중합체 필름 부재, 특히 중합체 호일의 공동 부피는 유리하게는 중공 입자의 크기 및 밀도, 예를 들어 중합체 필름의 단위 영역당 중공 입자의 수에 의해 정확하게 측정할 수 있다. 중공 입자의 분포, 다시 말해 중공 입자의 서로로부터의 평균 (최대) 거리는 적합하게는 중합체 필름 부재의 바람직한 특성에 따라 선택될 수 있다.

[0011] 본 발명의 한 실시양태에서, 중공 입자는 중공 구체 및/또는 중공 가다 (튜브) 형태로 구성될 수 있다. 바람직하게는, 중공 입자는 가능한 가장 낮은 크기 분포를 갖는다. 특히, 중공 입자는 본질적으로 동일한 높이를 가질 수 없을 뿐만 아니라, 본질적으로 동일한 크기의 공동 직경을 가질 수 없다. 이와 관련하여, 중공 입자의 높이는 중합체 필름의 두께의 방향에서의 (외부) 높이를 의미하는 것으로서 이해된다. 이와 관련하여, "본질적으로 동일한 높이" 및 "본질적으로 동일한 크기의 직경"은 중공 입자가 예를 들어 5% 미만, 특히 1% 미만의 제조 공차를 고려하여 동일한 높이 및/또는 동일한 직경을 갖는다는 것을 의미하는 것으로서 이해될 수 있다. 중합체 필름 부재의 중공 입자가 그의 크기 및 기하학적 구조에 있어서 가능한 한 균일하게 형성되는 경우, 압전 중합체 필름 부재를 위한 추가적 조건 및 특성, 예컨대, 예를 들어 분극화 과정 또는 공진 주파수의 조정이 유리하게는 특히 만족스럽게 최적화될 수 있다. 중공 입자의 크기, 특히 높이 및/또는 직경은 바람직하게는 중합체 매트릭스의 두께와 관련하여 중합체 매트릭스가 중공 입자를 완전히 둘러싸도록 조절된다. 특히, 중합체 필름으로서 구성되는 중합체 매트릭스는 연속적인 평평한 표면을 가지고 있을 수 있다.

[0012] 본 발명에 따르면, 중합체 매트릭스에 대한 중공 입자의 부피 함량은  $\geq 10$  부피%, 바람직하게는  $\geq 15$  부피%, 보다 바람직하게는  $\geq 20$  부피%일 수 있다. 그러나, 본 발명에 따르면, 중합체 매트릭스에 대한 중공 입자의 보다 큰 부피 함량, 예를 들어  $\geq 50$  부피%, 또는 심지어  $\geq 60$  부피%가 가능하다. 본 발명에 따르면, 중공 입자의 부피 함량 및 중합체 매트릭스의 부피 함량은 각 경우에 합하여 100 부피%이다.

[0013] 중공 입자의 크기, 특히 높이 및/또는 직경은 바람직하게는 본 발명에 따른 압전 중합체 필름 부재의 제조 후 얻어진 총 공동 부피가 가능한 한 크도록 선택된다. 예를 들어, 중공 입자는  $\geq 1 \mu\text{m}$  내지  $\leq 800 \mu\text{m}$ , 특히  $\geq 2 \mu\text{m}$  내지  $\leq 300 \mu\text{m}$ , 특히  $\geq 5 \mu\text{m}$  내지  $\leq 100 \mu\text{m}$ 의 높이, 및/또는  $\geq 1 \mu\text{m}$  내지  $\leq 500 \mu\text{m}$ , 특히  $\geq 2 \mu\text{m}$  내지  $\leq 300 \mu\text{m}$ , 특히  $\geq 5 \mu\text{m}$  내지  $\leq 100 \mu\text{m}$ 의 직경을 가질 수 있다. 바람직하게는, 중공 입자는 본질적으로 전기적으로 비-전도성 및/또는 전기적으로 비-극성인 물질로 구성된다.

[0014] 중공 입자는 균질 분포 및 불균질 분포 둘 다로 중합체 매트릭스에 배열될 수 있다. 특히, 중공 입자는 균질 분포로 배열될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 압전 중합체 필름 부재, 적절한 경우 이것으로 제조되는 전기 기계적 변환기를 위한 특정 사용 분야에 따라서, 중공 입자가 국소적으로 퍼져있는 불균질 분포로, 특히 표적화된 방식으로 배열되는 것이 유리할 수 있다.

[0015] 덜 바람직한 실시양태에서, 중합체 매트릭스에 배열된 중공 입자는 또한 동일하거나 상이한 형상으로 구성될 수 있다. 특히, 제1 형상으로 구성된 다수의 중공 입자 및 제2 형상으로 구성된 다수의 중공 입자, 적절한 경우 제3 형상으로 구성된 다수의 스페이서 성분 등이 중합체 매트릭스에 배열될 수 있다. 이와 관련하여, 결과적으로 다양한 형상으로 구성된 중공 입자가 균질 또는 불균질 분포로 배열될 수 있다. 특히, 본 발명에 따라 제공된 압전 중합체 필름 부재의 전기기계적 특성, 특히 압전 특성은 중공 입자 형상, 중공 입자 배열 및/또는 중공 입자 분포의 선택에 의해 조절될 수 있다.

[0016] 중공 입자는 원칙적으로, 적절한 경우 서로 독립적으로, 공동에서 분극화 과정을 가능하게 하고 하전 과정 후 형성된 전하를 분리하고 저장할 수 있는 임의의 물질로 구성된다.

[0017] 본 발명에 따른 압전 중합체 필름 부재의 추가 실시양태에서, 중공 입자는 유리 또는 중합체 또는 또한 본질적으로 전기적으로 비-전도성, 전기적으로 비-극성인 세라믹 재료로 구성될 수 있다. 예를 들어, 중공 입자는 미네랄 유리, 특히 실리카 유리 또는 석영 유리로 구성될 수 있다. 본 발명에 따른 중공 입자의 구성을 위한 중합체는 거의 바람직하게 선택될 수 있다. 바람직하게는, 전하의 우수한 저장소이고, 우수한 전기적 특성을 갖는 중합체 물질이 중공 입자를 위해 선택된다. 이러한 중합체 물질로서, 예로서 폴리카르보네이트, 과플루오린화 또는 부분 플루오린화 중합체 및 공중합체, 예컨대 PTFE, 플루오로에틸렌-프로필렌 (FEP), 퍼플루오로알콕시 에틸렌 (PFA), 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN), 시클로올레핀 중합체, 시클로올레핀 공중합체, 폴리이미드, 특히 폴리에테르-이미드, 폴리에테르, 폴리메틸 메타크릴레이트 및 폴리프로필렌 또는 그의 중합체 블렌드를 언급할 수 있다. 우수한 내지 매우 우수한 피에조 활성이 이들 물질로 달성될 수 있다. 본 발명에 따라 제공된 물질의 광범위한 선택은 유리하게는 특정 용도로

의 적용을 또한 가능하게 할 수 있다.

- [0018] 특히, 중공 입자는 유리 구체 및/또는 중합체 구체 및/또는 유리 가닥 및/또는 중합체 가닥 및/또는 세라믹 구체 및/또는 가닥 형태로 구성될 수 있다.
- [0019] 본 발명에 따른 압전 중합체 필름 부재의 한 실시양태에서, 중합체 매트릭스는 전기적으로 비-전도성인 중합체 또는 전기적으로 비-전도성인 중합체 혼합물, 특히 엘라스토머로 제조될 수 있으며, 본 발명에 따른 비-전도성은 중합체가 적합한 분극화 과정을 가능하게 하는 충분히 높은 전기적 저항을 갖는 것을 의미한다. 바람직한 실시양태에서, 중합체 매트릭스는 폴리우레탄 엘라스토머, 실리콘 엘라스토머, 아크릴레이트 엘라스토머 또는 고무 또는 그의 혼합물로 제조될 수 있다. 이러한 비교적 연질인 물질로 본 발명에 따른 중합체 필름 부재의 특히 높은 압전 상수를 달성할 수 있다. 본 발명에 따르면, 중합체 매트릭스의 강성은 유리하게는 특정 요건 및/또는 용도에 표적화된 방식으로 조절될 수 있다.
- [0020] 본 발명에 따르면 중합체 매트릭스는 분극화 과정을 가능하게 하고 하전 과정 후 형성된 전하 층을 분리하고 저장할 수 있는 임의의 물질로 구성될 수 있다. 예를 들어, 중합체 매트릭스는 바람직하게는, 특히 결합체로서, 엘라스토머 고무 유도체, 폴리에스테르 수지, 불포화 폴리에스테르, 알키드 수지, 페놀계 수지, 아미노 수지, 아미도 수지, 케톤 수지, 크실렌-포름알데히드 수지, 에폭시 수지, 페녹시 수지, 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 에스테르, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 아세탈, 폴리비닐 에테르, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 코폴리에스테르, 폴리아미드, 실리콘 수지, 폴리우레탄, 특히 1- 또는 2-성분 폴리우레탄 수지 또는 실리콘 수지, 및 언급된 중합체의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체로 구성될 수 있다.
- [0021] 또 다른 실시양태에서, 본 발명에 따른 압전 중합체 필름 부재, 특히 중합체 호일의 중합체 매트릭스는  $\geq 5 \mu\text{m}$  내지  $\leq 1,000 \mu\text{m}$ , 바람직하게는  $\geq 10 \mu\text{m}$  내지  $\leq 500 \mu\text{m}$ , 예를 들어  $\geq 20 \mu\text{m}$  내지  $\leq 250 \mu\text{m}$ 의 두께 (D)를 가질 수 있다.
- [0022] 본 발명은 또한
- [0023] A) 중공 입자를 제공하는 단계 및
- [0024] B) 중공 입자를 중합체 매트릭스에 도입하는 단계
- [0025] C) 중합체 매트릭스를 형상화하여 중합체 필름을 제공하는 단계
- [0026] 를 포함하는 압전 중합체 필름 부재의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0027] 중합체의 적합한 중공 입자는 예를 들어, 발포제, 예를 들어 이소부탄 또는 이소프로판을 선택된 중합체 물질로 둘러싸고 후속적 제어 가열을 함으로써 제조할 수 있다. 세라믹 재료에 대하여, 입자 내의 공동의 형성을 위해 예를 들어 소결 공정에서, 잔류물 없이 제거될 수 있는 소위 기공-형성제를 사용할 수 있다. 대안적으로, 적합한 중공 입자, 예를 들어 유리 중공 구체는 3M<sup>TM</sup>으로부터 상업적으로 입수가 가능하다. 예를 들어, 유리 중공 구체 3M<sup>TM</sup> 글래스 버블스(Glass Bubbles) K1, 3M<sup>TM</sup> 글래스 버블스 K15, 3M<sup>TM</sup> 글래스 버블스 S38 또는 3M<sup>TM</sup> 글래스 버블스 S60이 본 발명에 따라 적합하다.
- [0028] 중합체 매트릭스로의 중공 입자의 도입은, 예를 들어, 후속적으로 용융되는 중합체 물질, 예를 열가소성 물질의 과립 또는 이미 용융된 중합체 물질 (이로부터 중합체 매트릭스가 형성됨)로 혼합함으로써 수행할 수 있다. 이어서 중합체 매트릭스를 위한 중합체 물질은 후속적으로 중공 입자가 그 안에 분포된 채로 압밀되고, 예를 들어 건조되고/거나 가교되고/거나 고체화될 수 있다. 이것은, 예를 들어, 열에 의하여, 자외선으로의 조사에 의해, 적외선으로의 조사에 의해 및/또는 건조에 의해 수행할 수 있다.
- [0029] 예를 들어, 제공된 중공 입자를 2-성분 실리콘 수지의 제1 성분과 혼합할 수 있고, 실리콘 수지의 제2 성분을 후속적으로 첨가하고, 이후 이 혼합물과 혼합할 수 있다. 이어서 혼합된 중공 입자를 갖는 중합체 물질 혼합물을 예를 들어 중합체 필름으로의 형상화에 의해 추가로 가공할 수 있다.
- [0030] 중합체 물질은 또한, 예를 들어, 용해된 형태로 또는 첨가된 용매와 함께 제공되어, 중공 입자가 중합체 물질 용액, 또는 용매에 의해 충분히 연화된 중합체 물질로 도입되도록 할 수 있다. 도입된 중공 입자를 갖는 중합체 물질의 압밀을 후속적으로 건조, 다시 말해 용매의 제거에 의해 수행할 수 있다. 건조를 예를 들어 용매가 실온에서 증발 제거되게 함으로써 수행할 수 있다. 그러나, 이는 또한 열에 의하여 및/또는 공기의 스트림의 도움으로 보조된 가속 방식으로 수행할 수 있다.

- [0031] 본 발명에 따른 중합체 필름 부재의 제조 방법의 단계 C)에서, 중합체 매트릭스는 중합체 물질로부터 중합체 필름으로서 형성되고/거나 형상화될 수 있다. 방법으로부터 얻어진 생성물, 즉 중합체 필름 부재는 충전제로서 중공 입자를 함유한 중합체 호일일 수 있다.
- [0032] 한 실시양태에서, 도입된 중공 입자를 갖는 중합체 물질로부터의 중합체 필름 부재의 형성 및/또는 형상화를 위한 방법의 단계 C)는 압출에 의해 또는 수지 사출 성형에 의해 수행될 수 있다.
- [0033] 그러나, 열가소성 중합체 물질의 경우에, 중합체 물질을 형상화하여 중합체 필름을 제공하기 위한 다른 공지된 열가소성 처리 방법, 예컨대 사출 성형이 가능하다.
- [0034] 본 발명에 따른 중합체 부재, 특히 중합체 필름의 형성은 예를 들어 기관 상에의 래커 적용, 및 적절한 경우 기관으로부터의 중합체 필름의 후속적 박리로부터 또한 공지된 필름-형성 과정에 의해 동일하게 수행될 수 있다. 이러한 방법의 예는 예를 들어 나이프 코팅, 래커 스핀 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 커튼 코팅, 슬롯 다이 코팅 및/또는 또한 예를 들어 하르도 마쉬넨바우 게엠베하(Hardo Maschinenbau GmbH, 독일 바트 잘츨플렌)으로부터의 핫-멜트용 롤러 어플리케이션을 사용한 롤러 적용 방법이다.
- [0035] 본 발명에 따르면, 마찬가지로, 중합체 매트릭스는 상기 언급된 필름-형성 방법, 예를 들어 래커 스핀 코팅에 의해 직접적으로 전극에 적용되어, 형성된 중합체 필름의 후속적 박리가 유리하게는 생략될 수 있다. 전극은 예를 들어 금속 소판일 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따르면, 방법의 한 실시양태에서 중합체 매트릭스의 형성을 위한 중합체 물질은 고무, 고무 유도체, 불포화 폴리에스테르, 알키드 수지, 페놀계 수지, 아미노 수지, 아미도 수지, 케톤 수지, 크실렌-포름알데히드 수지, 에폭시 수지, 페녹시 수지, 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 에스테르, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 아세탈, 폴리비닐 에테르, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 코폴리에스테르, 폴리아미드, 실리콘 수지, 폴리우레탄 및 이들 중합체의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체, 바람직하게는 엘라스토머 중합체 물질을 포함할 수 있다. 특히, 1- 또는 2-성분 실리콘 수지 또는 1- 또는 2-성분 폴리우레탄이 중합체 매트릭스를 위한 중합체 물질로서 사용될 수 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 한 방법 실시양태에서, 반대 전하로의 중합체 필름 부재의 하전이 단계 D)에서 수행될 수 있다. 특히, 쌍극자는 입자의 공동에서 높은 전기 장의 적용에 의해 발생한다.
- [0038] 본 발명에 따른 방법의 추가 실시양태에서, 이는 중합체 필름 부재, 특히 중합체 호일의 표면에의 전극의 적용을 단계 E)로서 포함할 수 있다.
- [0039] 본 발명과 관련하여, 먼저 공정 단계 D) 및 이어서 공정 단계 E), 또는 먼저 공정 단계 E) 및 이어서 공정 단계 D)를 수행할 수 있다.
- [0040] 단계 D)에서 하전은 예를 들어 직접 하전, 다시 말해 높은 전기 장의 적용, 전극에의 전압의 적용 또는 코로나 방전에 의해 수행할 수 있다. 특히, 하전은 2-전극 코로나 배열에 의해 수행할 수 있다. 이와 관련하여, 니들 전압은 적어도  $\geq 10$  kV, 예를 들어 적어도  $\geq 25$  kV, 특히 적어도  $\geq 30$  kV일 수 있다. 이와 관련하여 하전 시간은 적어도  $\geq 20$ 초, 예를 들어 적어도  $\geq 30$ 초, 특히 적어도  $\geq 1$ 분일 수 있다.
- [0041] 전극은 당업자에게 공지된 방법에 의하여 단계 E)에서 중합체 필름 부재에 적용될 수 있다. 예를 들어 이를 위한 가능한 방법은 예를 들어 물리적 증착 (PVD), 스퍼터링 및/또는 증착, 화학적 증착 (CVD), 프린팅, 나이프 코팅, 스핀 코팅과 같은 방법이다. 전극은 또한 미리제작된 형태로 접착될 수 있다.
- [0042] 전극 물질은 당업자에게 공지된 전도성 물질일 수 있다. 이를 위한 가능한 물질은 예를 들어 금속, 금속 합금, 반도체, 전도성 올리고머 또는 중합체, 예컨대 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 전도성 산화물 또는 혼합 산화물, 예컨대 인듐 주석 산화물 (ITO), 또는 충전제 함량의 전도성 충전제를 갖는 중합체이다. 충전제 함량의 전도성 충전제를 갖는 중합체를 위한 가능한 충전제는 예를 들어 금속, 예컨대 은, 알루미늄 및/또는 구리, 전도성 탄소-기재 물질, 예를 들어 카본 블랙, 탄소 나노튜브 (CNT), 그래핀 또는 전도성 올리고머 또는 중합체이다. 이와 관련하여, 중합체의 충전제 함량은 바람직하게는 퍼콜레이션 역치 초과이고, 이는 전도성 충전제가 연속적인 전기 전도성 경로를 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0043] 유리하게는, 본 발명에 따른 제조 방법의 모든 공정 단계는 적어도 부분적으로 자동화될 수 있다.
- [0044] 본 발명과 관련하여, 전극이 또한 구조화될 수 있다. 예를 들어, 전극은 압전 중합체 부재가 활성 영역 및 수동 영역을 갖도록 구조화될 수 있다. 특히, 전극은, 센서 모드에서 특히 신호가 국소적으로 분해된 방식으로

검출될 수 있고/있거나 작동기 모드에서 특히 활성 영역이 표적화된 방식으로 활성화될 수 있도록 구조화될 수 있다. 이는 예를 들어 활성 영역에는 전극을 제공하는 반면, 수동 영역은 전극을 갖지 않도록 하는 경우에 달성될 수 있다.

- [0045] 본 발명은 또한 충전제로서 중공 입자를 포함한 하나 이상의 제1 중합체 필름을 포함하는 전기기계적 변환기에 관한 것이다.
- [0046] 바람직하게는, 본 발명에 따른 전기기계적 변환기는 본 발명에 따른 하나 이상의 압전 중합체 필름을 포함한다. 이것은 또한 2개 이상의 전극, 특히 전극 층, 중합체 필름의 제1 표면과 접촉하는 하나의 전극 및 중합체 필름의 제2 표면과 접촉하는 다른 하나의 전극을 포함할 수 있다.
- [0047] 본 발명에 따른 전기기계적 변환기의 추가적 특징과 관련하여서는, 본원에 본 발명에 따른 방법 및 본 발명에 따른 용도와 관련된 설명을 명시적으로 참조한다.
- [0048] 본 발명은 또한, 센서, 발전기 및/또는 작동기로서, 예를 들어 전기기계 및/또는 전기음향 분야에서, 특히 기계적 진동으로부터의 에너지 생산 (에너지 획득), 음향학, 초음파, 의료 진단학, 음향 현미경검사, 기계적 센서 기술, 특히 압력, 힘 및/또는 팽창 센서 기술, 로봇공학 및/또는 통신 기술 분야에서, 특히 확성기, 진동 변환기, 광편향기, 멤브레인, 유리 섬유 광학용 변조기, 초전기 검출기, 커패시터 및 제어 시스템에서의 본 발명에 따른 압전 중합체 필름 부재 또는 전기기계적 변환기의 용도를 제공한다
- [0049] 본 발명에 따른 용도의 추가적 특징과 관련하여서는, 본원에 본 발명에 따른 방법 및 발명에 따른 중합체 부재 뿐만 아니라 본 발명에 따른 전기기계적 변환기와 관련된 설명을 명시적으로 참조한다.
- [0050] 본 발명은 이들 실시양태로 제한됨 없이, 도면과 함께 하기 실시예에 의해 설명된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0051] 도면은 다음을 나타낸다:
  - 도 1은 본 발명에 따른 중합체 필름 부재의 제1 실시양태를 관통하는 단면의 다이어그램을 나타내고;
  - 도 2는 분극화 후 본 발명에 따른 중합체 필름 부재의 또 다른 실시양태를 관통하는 단면의 다이어그램을 나타낸다.

도 1은 중합체 매트릭스 2를 포함하며, 매트릭스 안에 중공 입자 3이 배열되고, 입자 안에 둘러싸여진 공동 4를 갖는, 본 발명에 따른 압전 중합체 필름 부재 1의 제1 실시양태를 관통하는 단면의 다이어그램을 나타낸다. 명료성을 위해, 단지 1개의 층에 9개의 중공 입자 3을 나타내었다. 본 발명은 이에 제한되지 않는다. 본 발명에 따르면, 중공 입자 3은 또한 여러 층에 무작위 분포로 중합체 매트릭스 2에 배열될 수 있고, 서로 이웃하여 및/또는 하나가 다른 하나의 위에 배치된다. 중공 입자 3은 중공 구체로서 형성되고, 본질적으로 동일한 높이 및 본질적으로 동일한 직경을 갖는다. 이와 관련하여, "본질적으로"는 특히 제조와 관련된 크기 및/또는 높이 오차가 포함됨을 의미한다. 본 발명에 따른 압전 중합체 필름 부재 1에 대해 나타낸 제1 실시양태와 관련하여, 중합체 매트릭스 2는 엘라스토머 중합체 물질로 구성될 수 있다. 이와 관련하여 중공 입자 3은 바람직하게는 전기적으로 비-전도성이고 비-극성인 물질, 예를 들어 유리, 중합체 물질 또는 세라믹 재료로 구성되고, 예를 들어 선택된 중합체 물질의 압출에 의한 중합체 필름으로의 중합체 매트릭스의 최종 형상화 전에 중합체 물질에 혼합될 수 있다.

도 2는 도 1로부터의 본 발명에 따른 중합체 필름 부재 1의 추가 실시양태를 관통하는 단면의 다이어그램을 나타낸다. 전극 5, 5'는 중합체 매트릭스 2의 표면에 평면 형태로 적용된다. 전극 5, 5'는 예를 들어 물리적 증착, 스퍼터링, 및/또는 증착, 화학적 증착, 프린팅, 나이프 코팅, 스펀 코팅에 의해 또는 미리제작된 전극의 접착에 의해 적용될 수 있다. 이러한 실시양태에서, 중합체 필름 부재 1는 이미 분극화되어 있으며, 다시 말해 중공 입자 3의 공동 4는 반대 전하로 하전된다. 분극화는 예를 들어 코로나 방전에 의해 수행할 수 있다. 유리하게는, 본 발명에 따른 제조 방법의 모든 공정 단계는 적어도 부분적으로 자동화될 수 있다.

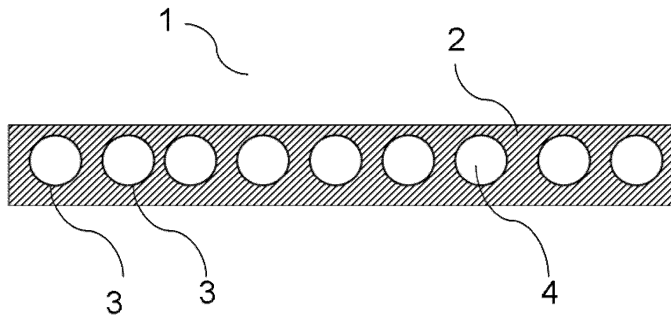
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0052] 본 발명은 하기 실시예로 제한됨 없이, 하기에 주어지는 실시예에 의해 추가로 설명된다.
- [0053] 실시예 1

- [0054] 연질 탄성 중합체 매트릭스 및 매트릭스 안에 충전체로서 도입된 유리 중공 구체로부터의 압전 중합체 필름 부재의 제조.
- [0055] 바커 엘라스토실(Wacker Elastosil) RV 625를 중합체 매트릭스 물질로서 사용하였다. 바커 엘라스토실 물질은 2-성분 실리콘 수지 시스템이다. 사용된 바커 엘라스토실 중 성분 A 대 성분 B의 혼합 비는 부피를 기준으로 하여 A : B = 9 : 1이었다.
- [0056] 유리 중공 구체, 즉 3M으로부터의 3M<sup>TM</sup> 글래스 버블스 K1을 중공 입자로 사용하였다. 바커 엘라스토실 중합체 매트릭스 내 유리 중공 구체의 비는 83 부피% 대 17 부피%였고, 중합체 매트릭스 물질 및 유리 중공 구체의 부피 함량은 각 경우에 항상 합하여 100 부피%였다.
- [0057] 유리 중공 구체를 먼저 엘라스토실의 성분 A와 스피드믹서(SpeedMixer)에서 2,700 회전/분의 속도로 혼합하였다. 이어서 여기에 엘라스토실의 성분 B를 첨가하고, 성분들을 다시 스피드믹서에서 2,700 회전/분의 속도로 1분 동안 혼합하였다. 중합체 매트릭스 물질 및 유리 중공 구체의 물질 혼합물을 청동 기관 상에 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅 동안 속도를 30 내지 120초 동안 600 내지 1,000 회전/분으로 조절하였다. 이어서 샘플을 오븐에서 24시간 동안 80°C에서 컨디셔닝하였다. 샘플을 그리드 없이 -15 kV의 코로나 니들 전압으로 분극화하였다. 이어서 중합체 필름을 기관으로부터 벗겨내었으며, 압전 계수를 동적 방법을 이용하여 2 Hz의 주파수에서 측정하였다. 피에조 계수는 분극화 직후에 45 pC/N이었다.
- [0058] 제조된 압전 중합체 필름 부재의 d33 피에조 상수의 기계적 동적 측정을 위한 실험 설정 및 측정 절차.
- [0059] 원칙적으로 하기 3가지 주요 성분이 측정 장치에 필요하였다: 에너지 발생기, 힘 센서 및 전하 계측기기. 브뤼엘 운트 키에르(Bruel & Kjaer)로부터의 전기적 진동 가진기 유형 4810을 에너지 발생기로 선택하였다. 진동 가진기는 규정된 힘을 입력 전압의 함수로서 가하는 것을 가능하게 하였다. 위치를 수직 방향으로 수동으로 조정할 수 있는 이동가능한 플랫폼에 이 진동 가진기를 탑재하였다. 진동 가진기의 높이를 조절할 수 있는 것이 샘플을 클램핑하는데 필요하였다. 측정에 요구되는 정적 예비 압력이 또한 이 수단에 의해 설정될 수 있었다. 진동 가진기를 조절하기 위해, 스탠포드 리서치 시스템즈(Stanford Research Systems)로부터의 함수 발생기 DS 345를, 브뤼엘 운트 키에르로부터의 전력 증폭기 유형 2718과 함께 사용하였다. 버스터(Burster)로부터의 힘 센서 유형 8435를 힘 측정 센서로서 사용하였다. 힘 센서는 0 내지 200 N의 범위에서 압력 및 인장력 모두를 측정하도록 고안되었다. 그러나, 힘은 오직 수직으로만 작용하도록 하였으며, 따라서 횡방향 힘 성분 또는 토크(torque)는 센서에 작용하지 않았다. 이를 보장하기 위해, 트랙 안에서 거의 마찰 없이 미끄러지는 높은 등급의 강철 볼트를 갖는 원통형 부상 트랙(bushing track)을 힘 센서에 제공하였다. 볼트의 자유 말단에는 샘플을 위한 지지 표면으로서 작용하는 2 센티미터 폭의 폴리싱된 플레이트가 있었다. 버스터로부터의 증폭기 모듈 유형 9243을 이용하여 힘 센서로부터의 신호를 기록하고, 가울드(GOULD) 4094 오실로스코프로 전송하였다.
- [0060] 브뤼엘 운트 키에르로부터의 전하 증폭기 유형 2635를 전하 계측기기로 선택하였다. 전하 증폭기는 0.1 pC에 이르기까지 전하를 기록하는 것을 가능하게 하였다. 표면 전하를 측정하기 위해, 샘플의 양면을 전하 증폭기에 전기적으로 연결하여야 하였다. 지지 표면에 의해 샘플의 하부 면과의 전기적 접촉이 가능하였으며, 이후 이것을 전체 구조에 연결하였다. 샘플의 상부 면을 가압 황동 스탬프에 의해 전하 증폭기에 연결하였다. 진동 가진기 상에 플렉시글라스(Plexiglas)를 부착하여 스탬프를 구조의 나머지로 부터 전기적으로 절연하고, 케이블에 의해 전하 증폭기에 연결하였다.
- [0061] 기계적 응력 및 그에 따른 측정 결과의 반증을 피하기 위해서 케이블은 가능한 한 얇고 가요성이어야 한다. 최종적으로, 측정된 신호를 전하 증폭기로부터 오실로스코프로 전송하였다. 3 N의 사전 압력 (정적)을 표준으로 설정하고, 1 N의 진폭 (동적)으로 측정을 수행하였다.

도면

도면1



도면2

