

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5650660号  
(P5650660)

(45) 発行日 平成27年1月7日(2015.1.7)

(24) 登録日 平成26年11月21日(2014.11.21)

(51) Int. Cl. F I  
**HO 1 L 41/18 (2006.01)** HO 1 L 41/18  
**HO 1 L 41/37 (2013.01)** HO 1 L 41/37  
**HO 1 L 41/09 (2006.01)** HO 1 L 41/09  
**CO 8 L 23/28 (2006.01)** CO 8 L 23/28  
**CO 8 L 101/00 (2006.01)** CO 8 L 101/00

請求項の数 2 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-544434 (P2011-544434)  
(86) (22) 出願日 平成21年11月10日(2009.11.10)  
(65) 公表番号 特表2012-514344 (P2012-514344A)  
(43) 公表日 平成24年6月21日(2012.6.21)  
(86) 国際出願番号 PCT/US2009/063781  
(87) 国際公開番号 W02010/077438  
(87) 国際公開日 平成22年7月8日(2010.7.8)  
審査請求日 平成24年11月9日(2012.11.9)  
(31) 優先権主張番号 61/141,497  
(32) 優先日 平成20年12月30日(2008.12.30)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049  
スリーエム イノベイティブ プロパティ  
ズ カンパニー  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  
-3427, セント ポール, ポスト オ  
フィス ボックス 33427, スリーエ  
ム センター  
(74) 代理人 100099759  
弁理士 青木 篤  
(74) 代理人 100077517  
弁理士 石田 敬  
(74) 代理人 100087413  
弁理士 古賀 哲次  
(74) 代理人 100111903  
弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気機械材料及びそれを含むデバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ビニルポリマーと、

少なくとも1つの膨張した微小球であって、殻材料を含む外殻、及び前記微小球の前記外殻内に含有されるガス又は液体を有する、少なくとも1つの膨張した微小球と、

を含む複合材料を含む電気機械層を含む電気機械物品であって、前記複合材料が、最大50重量%の微小球を含み、

前記ビニルポリマーが、前記微小球を少なくとも部分的に封入し、前記ビニルポリマー、前記微小球の殻材料、及び前記微小球内のガス又は液体がすべて、異なる誘電率を有し、

圧電特性又は焦電特性を有する、電気機械物品。

【請求項 2】

ビニルポリマーと、

殻材料を含む外殻、及び前記外殻内に含有されるガス又は液体を有する、少なくとも1つの膨張した微小球と、

を含む複合材料を含む電気機械層であって、前記複合材料が、最大50重量%の微小球を含み、前記ビニルポリマーが、前記膨張した微小球を少なくとも部分的に封入し、前記ビニルポリマー、前記微小球の前記殻材料、及び前記微小球内の前記ガス又は液体がすべて、異なる誘電率を有する、電気機械層、

第1の導電層、並びに

第2の導電層、  
を備えた電気機械デバイスであって、  
前記電気機械層が、前記第1の導電層と前記第2の導電層との間に位置付けられ、それらの両方と電氣的接続状態にある、電気機械デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、電気機械材料及びそのような材料を含むデバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

機械的励起（圧電）又は熱的励起（焦電）に応じた電圧の生成は、一般に、材料がその構造内に好ましい双極子配向を有することを必要とする。好ましい双極子配向は、いくつかの結晶、例えば、石英において自然に発生し、強力な電場又機械場の印加によって、いくつかのセラミック及びポリマー材料において誘発することができる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

（1）ポリマーと、（2）殻材料の外殻、及び外殻内に含有されるガス又は液体を有する、少なくとも1つの微小球と、を含む複合材料を含む機械物品であって、ポリマーが、微小球を少なくとも部分的に封入し、ポリマー、殻材料、及びガス又は液体がすべて、異なる誘電率を有する、電気機械物品を本明細書に開示する。電気機械物品は、電圧特性又は焦電特性を有する。

【0004】

（1）ポリマーと、（2）殻材料の外殻及び外殻内に含有されるガス又は液体を有する少なくとも1つの微小球と、を含む複合材料を含む電気機械物品であって、ポリマーが、微小球を少なくとも部分的に封入し、ポリマー、微小球の殻材料、及び微小球の外殻内のガス又は液体がすべて、異なる誘電率を有する、電気機械層、第1の導電層、並びに第2の導電層、を備えた電気機械デバイスであって、電気機械層が、第1の導電層と第2の導電層との間に位置付けられ、それらの両方と電氣的接続状態にある、電気機械デバイスも、本明細書に開示する。

【0005】

ポリマー及び複数の微小球を組み合わせることによって、複合組成物を形成する工程であって、複数の微小球のそれぞれは、殻材料の外殻と外殻内に含有されるガス又は液体とを有する、工程と、複合組成物のフィルムを形成する工程と、微小球が膨張するように、複合組成物のフィルムを加熱して、微小球の外殻内に含有されるガス又は液体を膨張させる工程とを含む、電気機械物品を作製する方法も、本明細書に開示する。

【図面の簡単な説明】

【0006】

本開示の様々な実施形態についての以下の詳細説明を添付の図面とともに検討することで、本開示はより完全に理解され得る：

【図1】本明細書に開示する例示的電気機械物品。

【図2】本明細書に開示する例示的電気機械物品。

【0007】

図面は、必ずしも一定の比率の縮尺ではない。図中で用いられる類似の数字は、類似の構成要素を示す。しかし、所与の図中の構成要素を意味する数字の使用は、同一数字でラベルした別の図中の構成要素を制約するものではないことは理解されよう。

【0008】

以下の記述において、本明細書の一部を構成する添付の図面を参照し、いくつかの特定の実施形態を例として示す。本発明の範囲又は趣旨を逸脱せずに、その他の実施形態が考えられ、実施され得ることを理解すべきである。したがって、以下の「発明を実施するた

10

20

30

40

50

めの形態」は、限定する意味で理解すべきではない。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明で使用する全ての科学用語及び専門用語は、特に指示がない限り、当該技術分野において一般的に使用される意味を有する。本明細書にて提供される定義は、本明細書でしばしば使用されるある種の用語の理解を促進しようとするものであり、本開示の範囲を限定するものではない。

【0010】

他に指示がない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用される特徴の大きさ、量、物理特性を表わす数字はすべて、どの場合においても用語「約」によって修飾されるものとして理解されるべきである。それ故に、そうでないことが示されない限り、前述の明細書及び添付の特許請求の範囲で示される数値パラメータは、当業者が本明細書で開示される教示内容を用いて、目標対象とする所望の特性に応じて、変化し得る近似値である。

【0011】

終点による数の範囲の詳細説明は、その範囲内（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5を含む）及びその範囲内の任意の範囲に包含される全ての数を含む。

【0012】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用されるとき、単数形「a」、「an」、及び「the」は、その内容が特に明確に指示しない限り、複数の指示対象を有する実施形態を包含する。本明細書及び添付の「特許請求の範囲」で使用するとき、用語「又は」は、その内容が特に明確に指示しない限り、一般的に「及び/又は」を包含する意味で用いられる。

【0013】

電気機械材料、層、物品、及びデバイスを本明細書に開示する。電気機械材料は、圧電（若しくは圧電特性）又は焦電（若しくは焦電特性）を呈する材料である。材料への外部圧力の印加に応じた表面電荷の生成は、圧電と称される。温度の変化に応じた材料の自発分極の変化は、焦電と称される。本明細書に説明するいくつかの電気機械材料は、圧電特性を有し、いくつかの電気機械材料は、焦電特性を有する。新規圧電及び焦電材料に対する必要性が存在する。非極性ポリマー材料は圧電性とされているが、それらはまだ、制御可能な多孔性には作製されておらず、いくつかの用途において十分な強度を提供しない可能性がある。

【0014】

例示的方法は、複合組成物を調製する工程と、複合組成物のフィルムを形成する工程と、複合組成物のフィルムを加熱して、複合材料を形成する工程と、を含む。本明細書に開示する複合組成物は、少なくとも1つのポリマーと、複数の微小球と、を含む。複合組成物はまた、溶液キャスト方法を使用して、フィルムが形成される場合、コーティング組成物として称することもできる。複合組成物から形成された複合材料は、(1)ポリマーと、(2)少なくとも1つの微小球と、を含み、微小球が、殻材料の外殻を有し、微小球が、微小球の外殻内（即ち、微小球の内部内）にガス又は液体を含有する。ポリマー、微小球の外殻、及び微小球の外殻内のガス又は液体はすべて、異なる誘電率を有する。

【0015】

1種類以上のポリマーが、複合組成物及び得られた複合材料内に含まれてもよい。ポリマーは、極性又は非極性であってもよい。これらのポリマーは、圧電特性を有することができるが、それらを有する必要はない。使用することができる例示的なポリマー、コポリマー及びそれらのブレンドとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン及びそれらのコポリマー等のポリオレフィン、ポリ（フッ化ピニリデン）、ポリ（フッ化ビニル）、ポリ（塩化ビニル）、及びそれらのコポリマー等のビニルポリマー、ポリ尿素、ポリチオ尿素及びそれらのコポリマー、ポリ（アクリロニトリル）、ポリ（アクリロニトリル/酢酸ビニル）、ポリ（アクリロニトリル/アクリル酸メチル）及びポリ（アクリロニトリル/アリル

10

20

30

40

50

シアニド)等のシアノ含有ポリマー、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリエステル(ポリ(エチレンテレフタレート)が挙げられるが、これに限定されない)、及びポリアミド(ナイロンが挙げられるが、これに限定されない)が挙げられるが、これらに限定されない。

【0016】

いくつかの実施形態では、ポリ(フッ化ビニリデン)ポリマー又はポリ(フッ化ビニリデン)コポリマーを使用することができる。使用することができる例示的ポリ(フッ化ビニリデン)コポリマーは、ポリ(フッ化ビニリデン/三フッ化エチレン)コポリマー(本明細書において、「P(VDF-TrFE)」と称される)である。他の実施形態では、ポリプロピレンは、ポリマーとして使用することができる。

10

【0017】

本明細書に開示する複合組成物はまた、上述のポリマーに加えて、複数の微小球を含む。ある実施形態では、1種類以上の微小球を使用してもよい。微小球は一般に、外殻と、外殻内に含有されるガス又は液体を含む物品である。外殻は、殻材料から作製される。ある実施形態では、使用することができる微小球はしばしば、約0.005 µm(マイクロメートル)~約500 µm又はそれより大きい範囲の膨張していない平均直径を有する。例えば、膨張していない平均直径は、少なくとも0.005 µm、少なくとも0.01 µm、少なくとも0.05 µm、少なくとも0.1 µm、少なくとも0.2 µm、少なくとも0.5 µm、少なくとも1 µm、少なくとも2 µm、又は少なくとも5 µmである可能性がある。膨張していない平均直径は、最大500 µm、最大200 µm、最大100 µm、最大50 µm、最大20 µm、又は最大10 µmである可能性がある。膨張していない平均直径は、0.1~100 µmの範囲、1~100 µmの範囲、若しくは5~100 µmの範囲、又はそれより大きい可能性がある。ある実施形態では、使用することができる微小球は、膨張していない直径を有することができる。微小球の例示の種類としては、ポリマー微小球、ガラス微小球、及びセラミック微小球が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0018】

ポリマー微小球は一般に、ガス又は液体推進剤を封入する熱膨張型ポリマー殻を含む。膨張は典型的には、不可逆的であり、膨張した微小球は、膨張していない微小球よりも大きい平均直径を有する。ポリマー殻は、85重量%以上、90重量%以上、又は95重量%以上のニトリル含有モノマーを含む、エチレン性不飽和モノマーのホモポリマー若しくはコポリマーから作製することができる。ニトリル含有モノマーは、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリル、又はクロトニトリルのうちの1つ以上から選択することができる。ある実施形態では、ニトリル含有モノマーは、アクリロニトリル、メタクリロニトリル又はこれらの混合物のうちの1つ以上から選択することができる。他のエチレン性不飽和モノマーが存在する場合は、それらは一般に、モノマーの総重量に基づき、最大5重量%、最大10重量%、又は最大15重量%の量で存在する。例えば、他のエチレン性不飽和モノマーの量が、0.1~5重量%、0.1~3重量%、0.1~2重量%、又は、0.1~1重量%である可能性がある。そのような任意のエチレン性不飽和モノマーは、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、及びイソボルニルメタクリレート等の1つ以上のメタクリレート樹脂エステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、及びn-ブチルアクリレート等のアクリレートエステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、及びフッ化ビニリデン等のビニルハロゲン化物、ビニルピリジン等のビニルアミド、酢酸ビニル等のビニルエステル、スチレン、ハロゲン化スチレン及び $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン、並びにブタジエン、イソプレン及びクロロプレン等のアルケンが挙げられるが、これらに限定されない。殻材料はまた、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、グリセロ

30

40

50

ールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、トリアリルホルマルトリ(メタ)アクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(約100~1000グラム/モルの範囲の重量平均分子量を有するポリエチレングリコールユニットを有するもの等)、3-アクリロイルオキシグリコールモノアクリレート、トリアクリルホルマル、又はトリアリルイソシアネートのうちの1つ以上が挙げられるが、これらに限定されない、架橋多官能性モノマーを含むことができる。

10

## 【0019】

ポリマー微小球は、Duluth, GAにあるExpancelからEXPANCELの商品名で市販されている。EXPANCEL微小球に関する情報は、米国特許第6,509,384号で確認することができ、その開示は、参照することによって本明細書に組み込まれる。EXPANCELの商品名のポリマー微小球は、膨張しておらず、溶媒中の形態(EXPANCEL WU)、膨張しておらず、乾燥した形態(即ち、溶媒が存在しない)(EXPANCEL DU)、膨張しておらず、水性分散中の形態(EXPANCEL SL)、マトリクス中の膨張していない微小球(EXPANCEL MB)、膨張してあり、溶媒中の形態(EXPANCEL WE)、又は膨張してあり、乾燥した形態(EXPANCEL DE)等の様々な形態で入手可能である。

20

## 【0020】

いくつかの実施形態では、EXPANCEL 551 DU 20、EXPANCEL 551 DU 40、EXPANCEL 461 DU 20、EXPANCEL 461 DU 40、EXPANCEL 051 DU 40、EXPANCEL 053 DU 40、EXPANCEL 009 DU 80、EXPANCEL 091 DU 80、EXPANCEL 091 DU 140、EXPANCEL 092 DU 80、EXPANCEL 092 DU 120、EXPANCEL 093 DU 120、EXPANCEL 920 DU 40、EXPANCEL 930 DU 120、EXPANCEL 950 DU 80、及びEXPANCEL 950 DU 120等のEXPANCEL DU微小球を使用する。これらの微小球は、6~9µmの範囲、10~14µmの範囲、10~16µmの範囲、9~15µmの範囲、18~24µmの範囲、35~45µmの範囲、及び28~38µmの範囲の様々な膨張していない平均粒径で入手可能である。この膨張していない粒径の範囲のうちのいくつかはまた、1種類以上の材料で入手可能である。

30

## 【0021】

ポリマー微小球は、噴射剤として機能するガス又は液体を封入することができる。一般に、噴射剤は、室温で液体であり、殻材料の軟化点未満の大気圧で沸点を有する。噴射剤は、加熱されたときに膨張し、ポリマー微小球の外殻の膨張をもたらす。例えば、ポリマー微小球は、イソオクタン(2,2,4-トリメチルペンタン)、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油留出物、又は安定した沸点若しくは沸点範囲を有する他の液体、又はこれらの組み合わせから選択される液体又はガスを含むことができる。ある実施形態では、イソブタン、イソペンタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、石油エーテル、又はn-ヘプタン等の炭化水素を単独で、又はイソオクタンと組み合わせて使用することができる。

40

## 【0022】

他の実施形態では、ガラス微小球を使用することもできる。ガラス微小球は、米国特許第3,365,315号、同第4,391,646号、及び同第4,618,525号に説明するように加工することができ、それらの開示は、参照することによって本明細書に

50

組み込まれる。そのような例示的ガラス微小球は、ガラスを含む殻材料を有する。ある実施形態では、殻材料は、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、又はこれらの組み合わせを含んでもよい。ある実施形態では、殻材料は、(重量で)過半数の $\text{SiO}_2$ 及び任意に他の構成要素を含む。

#### 【0023】

ガラス微小球は、ガラス殻材料内に様々な異なるガスを含有することができる。例示的ガスとしては、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、又はこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。ある実施形態では、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、又はこれらの混合物は、ガラス微小球の内部(即ち、外殻内)に含有され得る。

10

#### 【0024】

ある実施形態では、セラミック材料からなる微小球を使用することもできる。例示的セラミック材料としては、アルミナ、ジルコニア、チタン酸バリウム、ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)等の酸化物、炭化物、ホウ化物、窒化物、及びケイ化物等の非酸化物、並びに粒子強化材料、及び酸化物と非酸化物との組み合わせ等の複合物が挙げられるが、これらに限定されない。そのようなセラミック材料は、無機ガス( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、又はこれらの混合物等)、又は有機ガス(イソオクタン、(2,2,4-トリメチルペンタン)、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油留出物、好適な沸点若しくは沸点範囲を有する他の液体、又はこれらの組み合わせ等)、又はこれらの組み合わせを含む、ガスを封入することができる。

20

#### 【0025】

微小球及びポリマーの混合物を含む、複合組成物を提供する。これらの組成物はまた、1つ以上の溶媒を含むことができる。複合組成物は、例えば、押出成形、ホットプレス及び溶液キャストが挙げられるが、これらに限定されない様々なプロセスによって物品に形成することができる。例えば、押出成形又はホットプレスを使用して物品に形成される複合組成物は、必ずしも1つ以上の溶媒を含まないだろう。一方で、溶液キャストを使用して物品に形成される複合組成物(より具体的には、コーティング組成物)は、おそらく1つ以上の溶媒を含むだろう。

30

#### 【0026】

1つ以上の溶媒を使用して、ポリマー及び微小球の実質的に均一の混合物を形成することができる。ある実施形態では、使用することができる1つ以上の溶媒は、1)使用されるポリマーを溶解又は少なくとも部分的に溶解することができる、2)コーティングし易い複合組成物の形成を可能にすることができるものである。ある実施形態では、選択される溶媒(又は複数の溶媒)は、使用されている特定のポリマー、使用されている微小球、複合組成物が上にコーティングされる材料、又はこれらの組み合わせに少なくとも部分的に基づくことができる。

#### 【0027】

非極性ポリマーを使用するある実施形態では、一般に、非極性溶媒を使用することができる。極性ポリマーを使用するある実施形態では、一般に、極性溶媒を使用することができる。P(VDF-TrFE)を使用するある実施形態では、溶媒として、メチルエチルケトン(MEK)を使用することができる。

40

#### 【0028】

複合組成物はまた、任意に他の構成要素を含むことができる。例示的な任意の構成要素は、複合組成物の加工に影響を及ぼすための添加剤を含む。例示的添加剤としては、例えば、可塑剤、酸化防止剤、粘土及びUV安定剤が挙げられるが、これらに限定されない。可塑剤はまた、微小球(特に、EXPANCELの商品名で入手可能なもの等のポリマー微小球)のポリマー内で膨張する能力に有利に影響を及ぼすように機能することができる。そのような加工添加剤(例えば、可塑剤)の適量は、当業者に既知であろう。例示

50

的な任意の構成要素はまた、コーティング組成物（又は、そこから形成されるフィルム）の電気機械特性に影響を及ぼすための添加剤を含むことができる。そのような添加剤の例としては、例えば、チタン酸バリウム（ $BaTiO_3$ ）及びジルコン酸チタン酸鉛（PZT）等の既知の圧電材料を挙げることができるが、これらに限定されない、圧電添加剤が挙げられる。そのような添加剤の例としてはまた、例えば、チタン酸鉛（ $PbTiO_3$ ）、チタン酸リチウム（ $LiTaO_3$ ）、窒化ガリウム（ $GaN$ ）、窒化ナトリウム（ $NaN_2$ ）、及びポリフッ化ビニリデン（PVDF）を挙げることができるが、これらに限定されない、焦電添加剤が挙げられる。そのような圧電及び焦電添加剤の適量は、当業者に既知であろう。

#### 【0029】

複合組成物がフィルムへの溶液鋳型になる、ある実施形態では、複合組成物中のポリマーの量は、基材の上に容易且つ再生可能にコーティングすることができる複合組成物を有することへの要望、使用されているポリマーの溶解度、使用された微小球の量、又はこれらの組み合わせによって、少なくとも部分的に決定することができる。ポリマー及び溶媒の量は、フィルムを形成する方法によって、少なくとも部分的に決定することができる。

#### 【0030】

複合組成物に含まれる微小球の量は、多少異なってもよい。微小球の量が多いほど、最終物品に存在するインターフェース（ポリマーと殻材料との間）の数も大きくなり、インターフェースの数が増大すると、物品の全体の極性は、理論的に増大するはずであり、より大きな圧電又は焦電特性につながる可能性がある。ある実施形態では、複合組成物は、複合組成物の総重量に基づき、約0.1重量%～約70重量%の量の、ポリマー微小球等の微小球を含有することができる。いくつかの例では、複合組成物は、複合組成物の総重量に基づき、少なくとも0.1重量%、少なくとも0.2重量%、少なくとも0.5重量%、少なくとも1重量%、少なくとも2重量%、少なくとも5重量%、又は少なくとも10重量%の微小球を含有する。複合組成物は、複合組成物の総重量に基づき、最大70重量%、最大60重量%、最大50重量%、最大40重量%、最大20重量%、最大15重量%、最大10重量%を含有することができる。ある実施形態では、複合組成物は、複合組成物の総重量に基づき、約1重量%～約20重量%の、ポリマー微小球等の微小球を含有することができる。ある実施形態では、複合組成物は、複合組成物の総重量に基づき、約1重量%～約10重量%の、ポリマー微小球等の微小球を含有することができる。ある実施形態では、複合組成物は、複合組成物の総重量に基づき、約3重量%～約15重量%の微小球を含むことができる。ある実施形態では、複合組成物は、複合組成物の総重量に基づき、約5重量%～約10重量%の微小球を含むことができる。

#### 【0031】

複合組成物が調製されると、次いで、複合組成物のフィルムが形成される。例えば、押出成形、ホットプレス及び溶液キャストが挙げられるが、これらに限定されない多くの方法を使用して、複合組成物のフィルムを形成することができる。押出成形を使用してフィルムを形成するある実施形態では、複合組成物の構成要素を押出成形機に追加することができる。適切なダイを使用して、複合組成物のフィルムを形成することができる。溶液キャストを使用して複合組成物のフィルムを形成するある実施形態では、複合組成物（一般に、溶媒を含む）を、多くの方法のうちの1つを介して、基材に適用することができる。溶液から成型されたフィルムはまた、成型された後に、2つのプレート間でホットプレスすることができる。コーティングを形成する例示的方法としては、例えば、ナイフコーティング、浸漬（ディップ）コーティング、ギャップコーティング、カーテンコーティング、回転スクリーンコーティング、リバースロールコーティング、グラビアコーティング、測定ロッド（マイヤーバー）コーティング、及びスロットダイ（押出）コーティングが挙げられるが、これらに限定されない。ある実施形態では、選択する特定のコーティング方法は、複合組成物中の微小球の量、コーティングの所望の厚さ、本明細書に説明されていない他の要素、又はこれらの組み合わせに、少なくとも部分的に左右される可能性がある。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 2 】

複合組成物が溶液鋳型である、ある実施形態では、複合組成物のドライコーティング厚は、約0.1マイクロメートル( $\mu\text{m}$ )~約500 $\mu\text{m}$ の範囲であってよい。厚さは、少なくとも0.1 $\mu\text{m}$ 、少なくとも0.2 $\mu\text{m}$ 、少なくとも0.5 $\mu\text{m}$ 、少なくとも1 $\mu\text{m}$ 、少なくとも2 $\mu\text{m}$ 、少なくとも5 $\mu\text{m}$ 、少なくとも10 $\mu\text{m}$ 、又は少なくとも20 $\mu\text{m}$ であってよい。厚さは、最大500 $\mu\text{m}$ 、最大400 $\mu\text{m}$ 、最大300 $\mu\text{m}$ 、最大200 $\mu\text{m}$ 、最大100 $\mu\text{m}$ 、又は最大50 $\mu\text{m}$ であってよい。ある実施形態では、溶液鋳型コーティング組成物は、約0.1 $\mu\text{m}$ ~約100 $\mu\text{m}$ のウェットコーティング厚を有することができる。ある実施形態では、溶液鋳型複合組成物は、約10 $\mu\text{m}$ ~約50 $\mu\text{m}$ のドライコーティング厚を有することができる。複合組成物が溶液成型されると、複合組成物からの溶媒は、少なくとも部分的に蒸発することができる。これは、フィルムをオープン内、又は室温で乾燥させることによって達成することができる。溶媒の少なくとも一部分を少なくとも部分的に蒸発させるために必要な温度は、複合組成物中の溶媒、特定の溶媒(又は複数の溶媒)、特定のポリマー、又はこれらの組み合わせの量によって、少なくとも部分的に左右される可能性がある。ポリマーがP(VDF-TrFE)であり、溶媒がMEKである、ある実施形態では、溶媒は、約60に設定されたオープン内で少なくとも部分的に蒸発することができる。

10

## 【 0 0 3 3 】

複合組成物のフィルムが調製されると、フィルムはしばしば、微小球の内部に位置するガス又は液体が膨張するように加熱されて、膨張した微小球を形成する。微小球が膨張すると、複合材料が形成される。複合材料は、(1)ポリマーと、(2)少なくとも1つの膨張した微小球と、を含む。任意に、微小球を膨張させるためにフィルムを加熱する前に、その上にコーティングされたフィルムを基材から除去することができる。フィルムは、既知の方法を使用して加熱することができる。例示的方法としては、例えば、対流式オープン、赤外線加熱デバイス又はヒートガンの使用が挙げられる。フィルムが微小球を膨張させるために加熱されている間に、溶媒のうちの一部又はすべてを蒸発させることができることも留意されたい。しかしながらある実施形態では、フィルムはまず、フィルム内の溶媒のうち少なくともいくつかを少なくとも部分的に蒸発させるために、第1の温度まで加熱され、次いで、微小球内のガスを膨張させるために、第2の温度まで加熱される。そのような実施形態では、第1の温度は、第2の温度以下である可能性がある。

20

30

## 【 0 0 3 4 】

一般に、フィルムは、微小球内のガス又は液体の膨張させる温度まで加熱されるが、外殻材料又はポリマーを破壊しない。フィルムが加熱される温度は、複合組成物中のポリマーの種類、微小球の殻材料、微小球内のガス又は液体、微小球の所望の膨張の程度、又はこれらの組み合わせによって、少なくとも部分的に決定される。

## 【 0 0 3 5 】

EXPANCELの商品名で入手可能なものなどのポリマー微小球を使用するある実施形態では、フィルムは一般に、約80~約190の温度まで加熱することができる。使用される特定のポリマー微小球(又は、他の種類の微小球)に伴う技術文献はまた、微小球が膨張を開始する温度に関する更なる情報を提供することができる。EXPANCEL 461 DU 20の商品名で入手可能なものなどのポリマー微小球を使用するある実施形態では、フィルムは、約150まで加熱することができる。ポリマー微小球が加熱されたときに、微小球の内部内の少量の噴射剤(即ち、ガス又は液体)は膨張するが、殻材料は軟化する。噴射剤の膨張は、微小球内の圧力を増大させ、微小球の膨張をもたらす。微小球の膨張が開始する温度、並びに最大膨張が得られる温度は、加熱率のある度合によって左右される。フィルムが加熱される時間は、膨張の程度によって、少なくとも部分的に決定される。ポリマー微小球を使用するいくつかの実施形態では、フィルムは、約5分間、約150まで加熱することができる。ポリマー微小球を使用する他の実施形態では、フィルムは、約5~約10分間、約190まで加熱することができる。フィルムが膨張温度まで加熱されると、それは、フィルム上で更なる動作が実施される前に、より

40

50

低い温度（例えば、室温）まで冷却することができるが、冷却する必要はない。

【 0 0 3 6 】

微小球、例えば、EXPANCELの商品名で入手可能なものなどのポリマー微小球が加熱される程度を使用して、それらが膨張する程度を少なくとも部分的に制御することができる。この理由により、本明細書に開示する方法は、そのような方法を使用して形成された物品の多孔性を容易に制御することができるという利点を提供することができる。これは、フィルムの圧電特性（例えば）及び機械的強度の組み合わせをより容易に調整する能力を提供するため、有利である可能性がある。

【 0 0 3 7 】

フィルムが加熱（及び任意に冷却）された後に、次いで、フィルムは、任意に分極することができる。フィルムのポーリング（又は、極性化）は、当業者が既知のとおり達成することができる。ポーリングの例示的方法は、コロナポーリングプロセスの使用を含む。コロナポーリングは、フィルム内の微小球内及びその周辺の電荷を整合するように機能する。コロナポーリングの例示的設定は、より大きなグランドプレートの上に吊るされた鋭利な針又は薄いワイヤを含む。ワイヤとグランドプレートとの間の距離は、例えば、約1センチメートル（cm）である可能性がある。針又はワイヤに高圧（約5～約10kV）を印加することができる。ある実施形態では、少なくとも約30MV/mの外部場を使用することができる。これは、周囲空気をイオン化させる。次いで、イオン化された空気は、針とグランドプレートとの間に定置された物品（例えば、フィルム）上で収集される。電荷は、プレートの電力と環境の電力との間で均衡が満たされるまで、蓄積され続ける。ある実施形態では、ポーリングプロセスは、フィルムの加熱、ポーリング場の印加、及びフィルムの冷却に伴い、それによって、フィルム内の双極子が分極したまま、固結することを可能にする。ある実施形態では、より厚いフィルム（少なくとも約100µmの厚さを有するフィルム）は、比較的大きい圧電反応を達成するために、ポーリングプロセス中に加熱することができる。そのような厚いフィルムは、ポーリングプロセス中に約70～約130の温度まで加熱することができる。高温のポーリングでは、まず、フィルムを加熱し、フィルムが高温である間に、高圧場を印加することができる。これは、双極子の回転、又は電荷の注入に役立つことができる。次いで、フィルムは、双極子又は注入された電荷を凍結する場下で冷却することができる。ある実施形態では、フィルムは、約28の温度で、約10分間、約20MV/mの電場を使用して、コロナ荷電することができる。

【 0 0 3 8 】

ある実施形態では、電気機械層は、機械的に伸張されることなく、圧電特性又は焦電特性を有することができる。伸張を回避する能力は、加工観点から有利である可能性があり、より所望の特性を有するフィルムを提供することもできる。例えば、伸張は、横方向と比較して、伸張又は軸方向に異方性弾性率を作成することができる。本明細書に形成される電気機械層の特性は、機械的に伸張されることによって、強化される可能性がある（強化される必要はない）。

【 0 0 3 9 】

上述の方法を使用して形成された物品は、電気機械フィルム、ある実施形態では、圧電フィルム、圧電層又は圧電物品と称することができる。電気機械層は、（1）ポリマーと、（2）殻材料及び殻材料内に含有されるガス又は液体からなる外殻を有する少なくとも1つの微小球と、を含む、複合材料を含む。ポリマーは、少なくとも1つの微小球を少なくとも部分的に封入する。ポリマー及び少なくとも1つの微小球は、上述のとおりである。

【 0 0 4 0 】

ある実施形態では、複合材料は、（1）ポリマーと、（2）殻材料及び殻材料内に含有されるガス又は液体からなる外殻を有する少なくとも1つの膨張した微小球と、を含む。膨張した微小球は、微小球の殻材料を膨張させるために、十分な加熱を受けたものである。ある実施形態では、膨張した微小球は、微小球の殻材料を少なくとも約1容量%を膨張

10

20

30

40

50

させるために、十分な加熱を受けたものである。ある実施形態では、膨張した微小球は、微小球の殻材料を少なくとも約5容量%を膨張させるために、十分な加熱を受けたものである。ある実施形態では、膨張した微小球は、微小球の殻材料を少なくとも約25容量%を膨張させるために、十分な加熱を受けたものである。ある実施形態では、膨張した微小球は、微小球の殻材料を少なくとも約100容量%を膨張させるために、十分な加熱を受けたものである。ある実施形態では、膨張した微小球は、微小球の殻材料を少なくとも約500容量%を膨張させるために、十分な加熱を受けたものである。ある実施形態では、膨張した微小球は、微小球の殻材料を少なくとも約1000容量%を膨張させるために、十分な加熱を受けたものである。ある実施形態では、膨張した微小球は、微小球の殻材料を少なくとも約2000容量%を膨張させるために、十分な加熱を受けたものである。

10

**【0041】**

ポリマーの誘電率、微小球の殻材料、及び微小球内のガス又は液体の差異によって電気機械特性が電気機械層に提供されることはもっともだが、信頼するに値しない。一般に、ポリマー及び殻材料は、異なる誘電率を有し、殻材料及びガスは、異なる誘電率を有する。ある実施形態では、ポリマー及び殻材料は、少なくとも5%異なる誘電率を有する。ある実施形態では、ポリマー及び殻材料は、少なくとも約10%異なる誘電率を有する。ある実施形態では、ポリマー及び殻材料は、少なくとも約20%異なる誘電率を有する。ある実施形態では、殻材料及びガスは、少なくとも約5%異なる誘電率を有する。ある実施形態では、殻材料及びガスは、少なくとも約10%異なる誘電率を有する。ある実施形態では、殻材料及びガスは、少なくとも約20%異なる誘電率を有する。

20

**【0042】**

電気機械層内に存在する微小球の量は、電気機械層を作製するコーティング組成物内に存在する微小球の量によって、少なくとも部分的に決定することができる。ある実施形態では、電気機械層は、電気機械層の総重量に基づき、約70%以下の微小球を有することができる。例えば、電気機械層は、最大60重量%、最大50重量%、又は最大40重量%の微小球を含有することができる。電気機械層はしばしば、少なくとも10重量%、少なくとも20重量%、又は少なくとも30重量%の微小球を含有する。ある実施形態では、電気機械層は、電気機械層の総重量に基づき、約30%~約40%の微小球を有することができる。

**【0043】**

電気機械層はまた、例えば、上述の加工添加剤（例えば、可塑剤）、圧電添加剤（チタン酸バリウム（BaTiO<sub>3</sub>）、及びジルコン酸チタン酸鉛（PZT））又は焦電添加剤が挙げられるが、これらに限定されない、付加的な材料を含むことができる。電気機械層はまた、そこから形成されたコーティング組成物から完全に蒸発しなかった溶媒を含むことができる。

30

**【0044】**

電気機械層の所望の厚さは、電気機械層が使用される特定の配置、電気機械層内の微小球のサイズ、並びに他の要因に少なくとも部分的に左右される可能性がある。ある実施形態では、電気機械層は、マイクロメートルの範囲の厚さを有することができる。ある実施形態では、電気機械層は、約10µm~約50µmの厚さを有することができる。ある実施形態では、電気機械層は、約15µm~約30µmの厚さを有することができる。ある実施形態では、電気機械層は、約20µm~約25µmの厚さを有することができる。

40

**【0045】**

電気機械層は、圧電特性を有することができる。ある実施形態では、圧電層は、少なくとも約100pC/Nである圧電係数（ $d_{33}$ ）を有することができる。ある実施形態では、圧電層は、少なくとも約150pC/Nである圧電係数（ $d_{33}$ ）を有することができる。圧電係数は、例えば、Piezo Test 圧度計モデル番号PM300（Piezotest, London, UK）を含む、市販のデバイスを使用して測定することができる。電気機械層はまた、焦電特性を有することができる。

**【0046】**

50

電気機械層は、電気機械デバイス内に含まれる可能性がある。例示的電気機械デバイスを図1に図示する。電気機械デバイス100は、第1の導電層120と第2の導電層130との間に配置される、電気機械層110を含むことができる。言い換えると、第1の導電層120は、電気機械層110に隣接して、そこに直接隣接して、その上に又は直接その上に配置することができる、電気機械層110は、第2の導電層130に隣接して、そこに直接隣接して、その上に又は直接その上に配置することができる。

#### 【0047】

第1の導電層120及び第2の導電層130は、一般に、導電性材料から作製される。例示的導電性材料としては、導電性金属及び導電性ポリマーを挙げることができるが、これらに限定されない。例示的導電性金属は、銅、銀、金、プラチナ、アルミニウム又はこれらの混合物から選択することができる。例示的導電性ポリマーは、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフルオレン、ポリ(アルキルチオフェン)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、ポリ(テトラチアフルバレン)、ポリ(p-硫化フェニレン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)又はこれらの混合物から選択することができる。導電性になるように作製することができるポリマーを使用することもできる。非導電性ポリマーを導電性にする例示的方法としては、導電性粒子又はドーピングの含有が挙げられるが、これらに限定されない。具体的な例示的材料としては、H.C. Starch GmbH (Goslar, Germany) から CLEVIOS の商品名で市販される導電性ポリマー等の、3,4-エチレンジオキシチオフェンモノマーから調製された導電性ポリマーが挙げられるが、これに限定されない。他の例示的材料としては、グラファイト及び炭素グリース(MG Chemicals, Surrey, British Columbia)が挙げられる。ある実施形態では、第1及び第2の電極は、例えば、金等の導電性金属を沈殿するスパッタを含むことができる。

#### 【0048】

図2は、別の例示的電気機械デバイスを例証する。図2に図示する例示的電気機械デバイス200は、第1の導電層220と第2の導電層230との間に位置付けられる、電気機械層210を含む。この電気機械デバイス200はまた、第1の導電層220に電氣的に接続される(及び、任意に物理的に接続される)第1の電気接点240と、第2の導電層230に電氣的に接続される(及び、任意に物理的に接続される)第2の電気接点250と、を含む。第1の電気接点240及び第2の電気接点250は、例えば、導電テープが挙げられるが、これに限定されない、任意の電気導電性材料から作製することができる。好適な導電テープとしては、3M Company (St. Paul, MN) から、3M XYZ - Axis Electrically Conductive Tape 9712又は3M XYZ - Axis Electrically Conductive Tape 9713の商品名で市販されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0049】

第1の電気接点240は、第1のワイヤ245に電氣的に接続(及び、任意に物理的に接続)され、第2の電気接点250は、第2のワイヤ255に電氣的に接続(及び、任意に物理的に接続)される。第1のワイヤ245及び第2のワイヤ255は、制御デバイス260に、電氣的に接続(及び、任意に物理的に接続)される。第1のワイヤ245及び第1の電気接点240は、第1の導電層220を制御デバイス260に電氣的に接続するように機能し、第2のワイヤ255及び第2の電気接点250は、第2の導電層230を制御デバイス260に電氣的に接続するように機能する。導電性ワイヤは、第1のワイヤ245及び第2のワイヤ255として使用されてもよい。当業者は、使用することができる具体的な種類のワイヤについて認識し、電気接点がどのように作製されるべきであることを認識しているであろう。

#### 【0050】

制御デバイス260は、電気機械層に圧力が印加される又は歪曲される(焦電層の場合では、熱に暴露される)ときに、電気機械層210から電気信号(即ち、電圧)を受信す

10

20

30

40

50

るように機能してもよい。したがって、制御デバイス260は、メータ265を含んでもよい。一般に、圧電電気機械層210上の圧力又は歪曲が多いほど、電気信号の規模は大きくなる。メータ265は、電気信号を受信して測定する、電気信号を受信して送信する、又は電気信号を受信し、測定して、送信するように構成されてもよい。

#### 【0051】

制御デバイス260はまた、電気源として機能してもよい。そのような実施形態では、制御デバイス260は、電力供給装置268を含むことができる。電力供給装置268は、電気機械層210を作動（即ち、偏向、撓曲、屈曲）するように、電気信号を第1の導電層220及び第2の導電層230に適用するように構成される。ある実施形態では、増幅器を使用して、変換器によって生成された信号を増幅することができる。

10

#### 【0052】

制御デバイス260は、メータ265、電力供給装置268、又はメータ265と電力供給装置268との両方を含むことができる。制御デバイス260はまた、1つ以上のメータ265、1つ以上の電力供給装置268、又は1つ以上のメータ265及び1つ以上の電力供給装置268を含むことができる。

#### 【0053】

図面に図示していないが、電気機械物品はまた、1つ以上の電気機械層を含んでもよい。ある実施形態では、複数の電気機械層は、スタックに形成される。ある実施形態では、電気機械物品はまた、他のポリマー層を含んでもよい。他のポリマー層は、例えば、電気機械物品の温度安定性を増大するために、含まれてもよい。電気機械層の温度安定性を増大するために使用することができるポリマーとしては、例えば、ポリ（硫化フェニレン）（「PPS」）及びナイロンが挙げられるが、これらに限定されない。

20

#### 【実施例】

#### 【0054】

##### 材料及び方法

特に言及されない限り、全ての化学物質は、Aldrichから入手され、更に精製することなく使用された。

#### 【0055】

##### （実施例1～33）

ポリ（フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン）コポリマー（P(VDF-TrFE)）（Solvay and Cie, Belgiumから入手）（10～20重量%）を50のメチルエチルケトン（MEK）溶媒中で溶解した。Expancel Incorporated（Duluth, GA, USA）から461-DU-20 EXPANCELの商品名で市販される、膨張していないポリマー微小球を、約10pph（100毎部）の濃度の溶液に添加した。次いで、約50mLのこの組成物を、20µmのシリコンライナー（CP Film Inc. Fieldale, VA）に注入し、溶媒を蒸発させるために60のオープンで乾燥させた。次いで、乾燥した、膨張していない複合フィルムをライナーから除去した。

30

#### 【0056】

次いで、膨張していない複合フィルムの圧電特性（ $d_{33}$ ）を、Piezo Test 圧度計システム（Piezotest, London, United Kingdom）を使用して測定した。複合フィルムの $d_{33}$ 値は、ポリマー微小球が膨張する前では、0.1pC/Nであった。

40

#### 【0057】

次いで、ポリマー微小球を膨張させるために、フィルムを、約5分間、150まで加熱した。加熱後、フィルムを室温まで冷却した。次いで、アルミニウムグランドプレーンと接触状態にある間に、20MV/mよりも高い電圧で、一連のステンレス鋼ワイヤを具備する直流（即ち、DC）コロナ荷電器を通して、フィルムを通過させることによって、フィルムをコロナ荷電した。グランドプレーンから1インチ（2.5cm）の距離でワイヤを位置付け、コロナ放電が連続的であるように離間した。次いで、Piezo Tes

50

t 圧度計、モデル番号 PM300 (Piezotest, London, United Kingdom) を使用して、圧電特性 ( $d_{33}$ ) を測定した。

【0058】

10 ~ 20 重量% のポリ(フッ化ビニリデン - トリフルオロエチレン) コポリマー (P(VDF-TrFE) と称される) を、50 のメチルエチルケトン (MEK) 溶媒中で溶解することによって、実施例 2 ~ 33 を実施例 1 と同一の方法で調製した。表 1 に従う膨張していない微小球を、表 1 に記載した濃度の溶液に添加した。微小球のすべては、EXPANCEL の商品名で市販されているポリマー微小球であった。次いで、様々な量の組成物を、20  $\mu$ m のシリコンライナー (CP Film Inc. Fieldale, VA) に注入し、溶媒を蒸発させるために 60 のオープンで乾燥させ、表 1 に示される乾燥した厚さを得た。次いで、乾燥した P(VDF-TrFE) - ポリマー微小球複合フィルムをライナーから除去した。次いで、ポリマー微小球を膨張させるために、フィルムを、表 1 に示される回数分、表 1 に示される温度まで加熱した。加熱後、フィルムを室温まで冷却した。次いで、フィルムを上記に説明するように、分極し、試験した。

【0059】

【表 1 - 1】

表 1

実施例番号	ポリマー-微小球の種類	膨張条件 (°C及び時間)	重量%の微小球	ドライ厚 ( $\mu\text{m}$ )	$d_{33}$ (pC/N)
1	461-DU-20	150°C 5分	10	20	139 $\pm$ 14
2	461-DU-20	150°C 5分	10	23	178 $\pm$ 20
3	095-DU-120	150°C 5分	1	23	62 $\pm$ 15
4	095-DU-120	150°C 5分	1	17	158 $\pm$ 40
5	461-DU-20	150°C 5分	3	31	58 $\pm$ 4
6	461-DU-20	150°C 5分	1	21	71 $\pm$ 17
7	095-DU-120	170°C 5分	1	9	189 $\pm$ 16
8	095-DU-120	170°C 5分	1	10	192 $\pm$ 13
9	095-DU-120	170°C 5分	3	15	115 $\pm$ 20
10	461-DU-20	170°C 5分	1	11	121 $\pm$ 9
11	461-DU-20	170°C 5分	3	10	184 $\pm$ 16
12	461-DU-20	170°C 5分	5	17	165 $\pm$ 24
13	461-DU-20	170°C 5分	7	14	70 $\pm$ 13
14	095-DU-120	180°C 5分	1	10	126 $\pm$ 29
15	095-DU-120	180°C 5分	1	10	127 $\pm$ 3
16	095-DU-120	180°C 5分	3	15	84 $\pm$ 37

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

【表 1 - 2】

(表 1 の続き)

実施例番号	ポリマー-微小球の種類	膨張条件 (°C及び時間)	重量%の微小球	ドライ厚 ( $\mu\text{m}$ )	$d_{33}$ (pC/N)
17	461-DU-20	180°C 5分	1	12	103±64
18	461-DU-20	180°C 5分	3	12	96±36
19	095-DU-120	190°C-5分	1	7	135±2
20	095-DU-120	190°C-5分	1	8	284±17
21	095-DU-120	190°C-5分	3	11	172±15
22	095-DU-120	190°C-5分	3	16	166±32
23	461-DU-20	190°C-5分	1	16	157±32
24	461-DU-20	190°C-5分	1	14	158±46
25	461-DU-20	190°C-5分	3	13	197±43
26	461-DU-20	190°C 5分	3	14	127±9
27	461-DU-20	190°C 5分	5	20	156±6
28	461-DU-20	190°C 5分	5	18	197±18
29	461-DU-20	190°C 5分	5	8	105±16
30	095-DU-120	190°C 7分	1	11	100±6
31	461-DU-20	190°C 7分	1	11	335±41
32	461-DU-20	190°C 7分	3	9	584±122
33	461-DU-20	190°C 7分	5	12	188±21

【0061】

(実施例 34)

上記の実施例 1 に説明するように室温で、PVDF-TrFE ポリマーを MEK 中に溶解した。膨張していないポリマー微小球 (461-DU-20 EXPANCEL 微小球) を約 5 pph の濃度で、P(VDF-TrFE) 溶液に添加した。次いで、この組成物をガラスプレート上にコーティングし、次いで、溶媒を蒸発させるために、それを 60

10

20

30

40

50

のオープンに定置した。次いで、乾燥した、膨張していない複合フィルムをガラスプレートから除去した。次いで、ポリマー微小球を膨張させるために、フィルムを、約5分間、170℃まで加熱した。

【0062】

次いで、 $> 20 \text{ MV/m}$ の正電場を印加するコロナ荷電プロセスを使用して、フィルムを分極した。Piezo Test圧度計を使用して、圧電特性 $d_{33}$ を測定した。165 $\pm$ 23.6の初期の圧電係数( $d_{33}$ )を測定した。サンプルを室温で熟成させ、フィルムの形成から様々な日数で圧電係数を測定した。表2は、形成から51日目、94日目、及び191日目に測定された圧電係数を示す。

【0063】

【表2】

10

表2

熟成日数	$d_{33}$ (pC/N)
0	165 $\pm$ 23
51	155 $\pm$ 35
94	129 $\pm$ 28
191	123 $\pm$ 30

20

【0064】

(実施例35)

実施例1と同一の方法を使用して、別のサンプルを調製した。複合フィルムの最終厚さは、約20マイクロメートルであった。分極した時点で、熟成研究のために、このサンプルを比較的高温(約65℃)のオープン内に維持した。表3は、形成から0日目、1日目、3日目、7日目、105日目、138日目、及び202日目に測定された圧電係数を示す。

【0065】

【表3】

30

表3

熟成日数	$d_{33}$ (pC/N)
0	139 $\pm$ 14
1	98 $\pm$ 17
3	95 $\pm$ 13
7	84 $\pm$ 16
105	89 $\pm$ 10
138	97 $\pm$ 9
202	90 $\pm$ 10

40

【0066】

したがって、電気機械材料及びそれを含むデバイスの実施形態を開示する。本開示が、

50

開示されたもの以外の実施形態で実施され得ることは当業者には理解されよう。開示された実施形態は、図示の目的のために示され、制限のために示されてはならず、本開示は以下の「特許請求の範囲」によってのみ制限される。

本発明はまた、以下の内容を包含する。

(1) ポリマーと、

殻材料を含む外殻、及び微小球の前記外殻内に含有されるガス又は液体を有する、少なくとも1つの膨張した微小球と、

を含む複合材料を含む電気機械物品であって、

前記ポリマーが、前記微小球を少なくとも部分的に封入し、前記ポリマー、前記微小球の殻材料、及び前記微小球内のガス又は液体がすべて、異なる誘電率を有し、

圧電特性又は焦電特性を有する、電気機械物品。

(2) 前記ポリマーがビニルポリマーである、項目1に記載の電気機械物品。

(3) 前記ポリマーがポリ(フッ化ビニリデン)を含む、項目1に記載の電気機械物品。

(4) 前記少なくとも1つの微小球が、約5マイクロメートル( $\mu\text{m}$ )~約50マイクロメートル( $\mu\text{m}$ )の膨張していない直径を有する、項目1に記載の電気機械物品。

(5) 前記少なくとも1つの微小球がガラスを含む、項目1に記載の電気機械物品。

(6) 前記少なくとも1つの微小球がセラミック材料を含む、項目1に記載の電気機械物品。

(7) 前記殻材料がポリマーを含む、項目1に記載の電気機械物品。

(8) 前記少なくとも1つの微小球が、EXPANCELの商品名で市販されているポリマー微小球である、項目7に記載の電気機械物品。

(9) 前記複合材料が、前記複合材料の総重量に基づき、約70重量%以下の微小球を含む、項目1に記載の電気機械物品。

(10) 前記複合材料が、前記複合材料の総重量に基づき、約30重量%~約40重量%の微小球を含む、項目9に記載の電気機械物品。

(11) 前記複合材料が可塑剤を更に含む、項目1に記載の電気機械物品。

(12) 前記複合材料が圧電特性を有する、項目1に記載の電気機械物品。

(13) 前記複合材料が、チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )、チタン酸ジルコン酸鉛( $\text{PZT}$ )、又はこれらの組み合わせを更に含む、項目12に記載の電気機械物品。

(14) ポリマーと、

殻材料を含む外殻、及び前記外殻内に含有されるガス又は液体を有する、少なくとも1つの膨張した微小球と、

を含む電気機械層であって、前記ポリマーが、前記膨張した微小球を少なくとも部分的に封入し、前記ポリマー、前記微小球の前記殻材料、及び前記微小球内の前記ガス又は液体がすべて、異なる誘電率を有する、電気機械層、

第1の導電層、並びに

第2の導電層、

を備えた電気機械デバイスであって、

前記電気機械層が、前記第1の導電層と前記第2の導電層との間に位置付けられ、それらの両方と電氣的接続状態にある、電気機械デバイス。

(15) 前記第1の導電層に電氣的に接続される、第1の電気接点と、

前記第2の導電層に電氣的に接続される、第2の電気接点と、

前記第1の電気接点及び前記第2の電気接点に電氣的に接続される、制御デバイスと、を更に備える、項目14に記載の電気機械デバイス。

(16) 前記制御デバイスが、メータ、電力供給装置、又は両方を備える、項目15に記載の電気機械デバイス。

(17) 電気機械物品を作製する方法であって、

ポリマー及び複数の微小球を組み合わせることによって、複合組成物を形成する工程であって、前記複数の微小球のそれぞれが、殻材料を含む外殻と前記外殻内に含有されるガス又は液体とを有する、工程と、

10

20

30

40

50

前記複合組成物のフィルムを形成する工程と、  
前記複合組成物の前記フィルムを加熱して、前記微小球の前記外殻内に含有される前記  
ガス又は液体を膨張させ、膨張した微小球を形成する工程と、  
を含む方法。

( 1 8 ) 前記複合組成物が、少なくとも1つの溶媒を更に含み、前記方法が、前記フィルム  
を加熱する前に、前記フィルムから前記溶媒の少なくとも一部を除去する工程を更に含  
む、項目17に記載の方法。

( 1 9 ) 前記フィルムから前記溶媒の少なくとも一部を除去する工程が、前記微小球の前  
記外殻内に含有される前記ガス又は液体が膨張する温度未満の温度まで、オープン内で前  
記フィルムを加熱する工程によって達成される、項目18に記載の方法。

( 2 0 ) 前記フィルムを加熱する前に、基材から前記フィルムを除去する工程を更に含む  
、項目17に記載の方法。

( 2 1 ) 加熱後に、前記フィルムをポーリングする工程を更に含む、項目17に記載の方  
法。

10

【 図 1 】

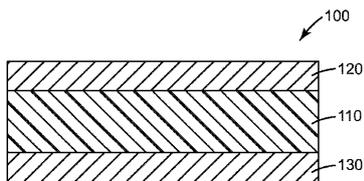


Fig. 1

【 図 2 】

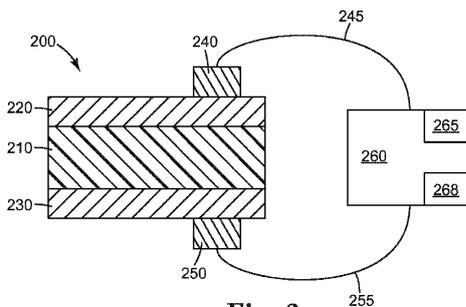


Fig. 2

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 K	3/40	(2006.01)	C 0 8 K 3/40
C 0 8 K	3/34	(2006.01)	C 0 8 K 3/34
H 0 2 N	11/00	(2006.01)	H 0 2 N 11/00 Z

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100160543

弁理士 河野上 正晴

(72)発明者 ビベク バールティ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 テュ - バン ティー . トラン

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

審査官 境 周一

(56)参考文献 特開2001-026110(JP, A)

特開2003-319494(JP, A)

特開平07-235707(JP, A)

特開昭61-295678(JP, A)

特開平09-044291(JP, A)

Leslie J.Bowen(他4名), Injection molded fine-scale piezoelectric composite transducers, Ultrasonics Symposium, 1993. Proceedings., IEEE 1993, 米国, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., 1993年11月, vol.1, p.499-503

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 4 1 / 0 0 - 4 1 / 4 7