

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0086355
H01L 41/08 (2006.01) (43) 공개일자 2006년07월31일

(21) 출원번호 10-2006-7003964
 (22) 출원일자 2006년02월27일
 번역문 제출일자 2006년02월27일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2005/014184 (87) 국제공개번호 WO 2006/046341
 국제출원일자 2005년08월03일 국제공개일자 2006년05월04일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00313572 2004년10월28일 일본(JP)
 JP-P-2004-00313573 2004년10월28일 일본(JP)
 JP-P-2004-00313575 2004년10월28일 일본(JP)
 JP-P-2005-00169139 2005년06월09일 일본(JP)
 JP-P-2005-00169140 2005년06월09일 일본(JP)
 JP-P-2005-00169141 2005년06월09일 일본(JP)

(71) 출원인 마쓰시다덴기산교 가부시키키가이샤
 일본국 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1006반지

(72) 발명자 푸쿠다, 히로시
 일본국 630-8401 나라, 나라-시, 나카하타-초, 463
 하시다, 타카시
 일본국 536-0017 오사카, 오사카-시, 조토-쿠, 시기타히가시, 2-2-23-1502
 푸지, 유코
 일본국 639-1056 나라, 야마토코리야마-시, 루미하라-초, 71-2
 노무라, 타카이키
 일본국 546-0003 오사카, 오사카-시, 히가시수미요시-쿠, 이마가와, 4-19-16
 이토우, 수지
 일본국 636-0247 나라, 시키-군, 타와라모토-초, 사카테, 719-28
 사사키, 타카히로
 일본국 631-0076 나라, 나라-시, 토미오키타, 1-6-12-305

(74) 대리인 특허법인세신

심사청구 : 있음

(54) 압전 소자와 그 제조 방법

요약

압전 소자는 압전 조성물 감압체와 제1 전극과 제2 전극과 피복 층을 가진다. 압전 조성물 감압체는 압전 세라믹 분말과 가요성을 가지는 유기 고분자를 포함한다. 제1 전극과 제2 전극은 압전 조성물 감압체에 접속되고 서로 절연되어 있다. 피복 층은 압전 세라믹 분말의 외 측에 설치되어 압전 세라믹 분말로의 수분의 흡수를 억제한다.

대표도

도 12

색인어

압전 소자, 압전 조성물 감압체, 가요성

명세서

기술분야

본 발명은 유기 고분자 중에서 압전 세라믹 분말을 배합하여 구성되는 압전 조성물 감압체를 이용한 압전 소자에 관한 것으로, 특히 가요성이 있는 감압 센서로서 이용되는 압전 소자와 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

특개평 11-201835호 공보에는 압전성과 가요성이 우수한 압전 조성물 감압체가 개시되어 있다. 이 압전 조성물 감압체는 티탄 커플링 제와, 압전 세라믹 분말과, 염소화 폴리에틸렌 또는 클로로술폰화 폴리에틸렌의 적어도 하나를 포함한 재료를 혼합, 혼련하여 구성된다. 이 혼련 재료는 염소화 폴리에틸렌 등의 열가소성엘라스토머를 포함하고 있으므로 가요성을 가지고, 시트 형상이나 케이블 형상으로 가공된다. 이와 같이 가공된 성형체는 압전 조성물 감압체로서, 한 쌍의 전극이 접속되어 압전 소자로서 이용된다.

그러나 이와 같은 압전 소자를 고온 고습 환경하에서 사용한 경우, 수증기가 전극을 통과하여 압전 조성물 감압체에 도달한다. 압전 조성물 감압체의 내부의 온도가 외 측보다도 낮은 경우나, 압전 조성물 감압체의 표면에서 수증기가 과포화 상태가 된 경우, 확산한 수증기는 응축하여 물을 생성한다. 그리고 압전 조성물 감압체를 구성하는 압전 세라믹 분말의 성분이나 불순물이 물에 의해 녹아나온다. 그 결과, 압전 소자의 정전 용량이 증가하거나 전기 저항이 감소하거나 하는 등, 전기적 특성이 변화한다. 이와 같은 변화는 압전 소자의 내구성을 저하시킨다. 또한, 압전 소자를 센서로서 이용하는 경우, 검지나 제어를 위한 회로가 복잡해진다.

또한, 압전 소자가 물을 흡수하면 압전 조성물 감압체 자체가 연화(軟化)하여 압력과 압전 소자의 힘과의 관계가 변화한다. 그 때문에 압전 소자의 유연함의 변화에 따른 신호 처리가 필요해지고, 검지가 잘못될 가능성이 있기 때문에 복잡한 검지 회로가 필요해진다.

또한, 압전 소자가 연화함으로써 압전 소자의 인장(引張) 강도가 저하하기 때문에 내구성이 저하된다. 특히 주기율표의 I 족, II족의 알칼리 금속, 알칼리토류의 금속을 포함하는 압전 세라믹 분말은 고유 저항이 낮고, 또한 물에 녹아나오기 쉬우므로 전기 저항이 현저하게 저하된다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 압전 소자는 압전 조성물 감압체와 제1 전극과 제2 전극과 피복 층을 가진다. 압전 조성물 감압체는 압전 세라믹 분말과 가요성을 가지는 유기 고분자를 포함한다. 제1 전극과 제2 전극은 압전 조성물 감압체에 접속되어 서로 절연되어 있다. 피복 층은 압전 세라믹 분말의 외 측에 설치되고 압전 세라믹 분말로의 수분의 흡수를 억제한다. 이 구성에서는 압전 소자가 고온 고습 환경하에서 이용되고 압전 소자의 내부에서 수증기가 응축하여 물을 생성해도 압전 소자의 내부에는 물을 튀겨 내는 발수(撥水) 재료로 피복 층이 형성되어 있다. 그 때문에 압전 세라믹 분말로의 물의 흡수가 억제되어 압전 소자의 전기적 특성, 압전 특성, 기계적 인장 강도 등의 특성이 유지된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 시트 형상 압전 소자의 단면도.

도 2는 본 발명의 제1 실시예에 따른 압전 조성물 감압체의 일부 단면을 나타내는 모식도.

도 3은 본 발명의 제1 실시예에 따른 발수 처리된 압전 세라믹 분말의 단면을 나타내는 모식도.

도 4는 본 발명의 제1 실시예에 따른 압전 조성물 감압체를 이용한 압전 소자의 제조 공정을 설명하는 도.

도 5는 본 발명의 제1 실시예에 있어서, 고온 고습 시험을 실시한 시트 형상 압전 소자의 전기 저항의 시간 경과 변화를 나타낸 그래프.

도 6은 본 발명의 제1 실시예에 있어서, 고온 고습 시험을 실시한 시트 형상 압전 소자의 정전 용량의 시간 경과 변화를 나타낸 그래프.

도 7은 본 발명의 제2 실시예에 따른 시트 형상 압전 소자의 단면도.

도 8은 본 발명의 제2 실시예에 따른 압전 조성물 감압체를 이용한 압전 소자의 제조 공정을 설명하는 도.

도 9는 본 발명의 제3 실시예에 따른 시트 형상 압전 소자의 단면도.

도 10은 본 발명의 제3 실시예에 따른 압전 조성물 감압체를 이용한 압전 소자의 제조 공정을 설명하는 도.

도 11은 본 발명의 제4 실시예에 따른 케이블 형상 압전 소자의 일부 단면도.

도 12는 본 발명의 제4 실시예에 따른 압전 조성물 감압체를 이용한 압전 소자의 제조 공정을 설명하는 도.

도 13은 본 발명의 제5 실시예에 따른 케이블 형상 압전 소자의 일부 단면도.

도 14는 본 발명의 제5 실시예에 따른 압전 조성물 감압체를 이용한 압전 소자의 제조 공정을 설명하는 도.

도 15는 본 발명의 제6 실시예에 따른 케이블 형상 압전 소자의 일부 단면도.

도 16은 본 발명의 제6 실시예에 따른 압전 조성물 감압체를 이용한 압전 소자의 제조 공정을 설명한 도.

도 17은 본 발명의 제5 실시예에 따른 타 케이블 형상 압전 소자의 일부 단면도.

(도면의 주요 부분에 대한 참조 부호의 설명)

1, 7, 12, 22 압전 조성물 감압체

2A, 2B 전극

3 발수 처리된 압전 세라믹 분말

4 유기 고분자

5 압전 세라믹 분말

6, 8, 9, 15, 16, 23, 24 피복층

10, 14 보호층

11 심전극

13 외전극

실시예

이하, 본 발명의 실시예에 대하여 도면을 참조하여 설명한다. 또한, 각 실시예에 있어서, 선행하는 실시예와 동일한 구성, 동일한 동작을 하는 부분에 대해서는 동일 부호를 부여하고 상세한 설명을 생략한다.

(제1 실시예)

도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 시트 형상의 압전 소자의 단면도이다. 압전 소자에서는, 시트 형상의 압전 조성물 감압체(1; 이하, 감압체)의 양면에 제1 전극인 전극(2A)과 제2 전극인 전극(2B)이 형성되어 있다. 전극(2A)과 전극(2B)은 서로 절연되어 있다.

도 2는 감압체(1)의 단면 구조를 나타낸 모식도이다. 감압체(1)는 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)과 가요성을 가지는 유기 고분자(4)를 포함한다. 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)과 유기 고분자(4)는 균일하게 분산한 상태에 있다.

도 3은 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)의 1개의 입자의 단면을 나타내는 모식도이다. 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)은 압전 세라믹 분말(5)의 표면에 발수 처리를 하여 설치된 피복 층(6)을 가진다.

다음으로, 본 실시예에 따른 압전 소자의 제조 방법에 대하여 도 4를 참조하여 설명한다. 먼저, 압전 세라믹 분말(5)에 발수 처리를 하여 형성된 피복 층(6)을 형성한다(S 1). 여기서는 압전 세라믹 분말(5)을 적절한 용매로 희석하여 소정의 농도로 조정된 발수 재료를 포함하는 용액에 침지(浸漬)한다.

다음으로, 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)과 유기 고분자(4)를 혼련한다(S 2). 이때 니더(kneader)나 롤 등의 가공기를 이용하여, 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)이 유기 고분자(4)에 균일하게 혼합·분산된 상태가 되도록 혼련한다. 또한, 이때 혼련을 향상시키기 위하여 티탄 커플링 제를 첨가해도 무방하다.

다음으로, 이 혼련물을 롤 또는 핫 프레스 등의 가공기를 이용하여 가공하고 시트 형상의 감압체(1)를 제작한다(S 3). 이어서 감압체(1)의 양면에 도전성 분말과 유기 고분자가 혼합된 도전성 페이스트 또는 도전 도료를 도포하고, 서로 절연된 전극(2A, 2B)을 형성한다(S 4). 전극(2A, 2B)은 도전성 분말을 고무나 열가소성 엘라스토머 등의 가요성을 가지는 유기 고분자에 혼합·분산시켜서 형성한 도전 시트를 용착하여 제작해도 무방하다. 혹은 도전성 재료를 증착하여 전극(2A, 2B)을 형성해도 무방하다.

그 후, 압전성을 발현시키기 위하여 공기 중 또는 실리콘 오일 욕(浴) 중에서 전극(2A, 2B) 간에 직류 전압을 인가하여 폴링 처리를 행하고(S 5), 시트 형상의 압전 소자를 제작한다. 또한, 폴링 처리(S 5)는 전극(2A), 전극(2B)을 형성(S 4)한 후 행하고 있으나, 시트 형상의 감압체(1)를 제작(S 3) 한 후 2개의 의사(擬似)전극을 이용해서 행해도 무방하다.

이상과 같이 구성된 시트 형상의 압전 소자에 대하여, 이하 그 동작, 작용을 설명한다. 압전 소자의 압전성은 상술한 바와 같이 전극(2A, 2B) 간에 고압의 직류 전압을 인가하고 감압체(1)를 폴링 처리함으로써 발현한다. 압전성을 발현시킨 시트 형상의 압전 소자의 일부 혹은 전면이 시간적으로 변화하는 압력이 인가될 때, 전극(2A, 2B) 간에는 그 부분에 발생하는 가속도에 따른 진동 전압이 유기된다. 이 유기 전압을 이용하여 압력을 검출할 수 있다.

따라서 본 실시예에 따른 압전 소자는 감압(感壓)센서나 진동 센서로서, 또한 자동차 문에 설치하여 끼임을 검지하는 센서나, 간호 침대 등에 설치하여 체동을 검지하는 센서 등에 이용할 수 있다. 이러한 감압 센서는 감압 센서나 진동 센서로서 옥외에서 사용되는 경우가 있다. 또한, 자동차에 탑재된 상태라면, 여름의 우천에 따른 고온 고습 환경에서 사용될 가능성이 크다. 또한, 간호 침대 등에 놓여진 경우라면 실금(失禁)이나 땀에 따른 다습 환경, 위생 유지를 위한 세탁, 크리닝 등 고온 고습의 환경하에서 사용될 가능성이 크다.

본 실시예에 따른 압전 소자에서는 감압체(1)를 구성하는 압전 세라믹 분말(5)에 발수 처리를 하여 형성된 피복 층(6)이 설치되어 있다. 그 때문에 감압체(1) 내에서 수증기가 응축하여 물이 생성해도 이 물의 침투에 따른 압전 세라믹 분말(5)의 성분이나 불순물의 녹아나오미 억제된다. 즉 피복 층(6)은 압전 세라믹 분말(5)로의 수분의 흡수를 억제한다.

따라서 압전 소자로서의 정전 용량의 증가, 전기 저항의 감소가 방지된다. 그 결과 압전 소자의 초기의 전기적 특성을 유지할 수 있어, 우수한 내구성과 신뢰성이 실현된다. 또한, 전기 특성의 변화가 방지됨으로써 전기 특성의 변화를 보정하는 회로 구성을 필요로 하지 않아, 신뢰성이 높은 감압 센서가 얻어진다.

특히 발수 처리를 하여 형성된 피복 층(6)은 압전 세라믹 분말(5)의 입자 하나하나에 형성되어 있으므로 물과 압전 세라믹 분말(5)과의 접촉이 극히 적다. 그 때문에 압전 세라믹 분말(5)의 성분이 물에 녹아나옴으로써 일어나는 전기 저항 감소의 방지 효과는 크다.

또한, 본 실시예에 따른 압전 소자를 감압 센서로서 사용한 경우에는, 피복 층(6)이 감압체(1)로의 물의 흡수를 방지하므로 감압체(1)의 연화가 억제되어 항상 초기의 압전 특성을 유지할 수 있다. 그 결과, 같은 인가 압력에서도 압전 특성의 변화에 따른 신호 처리를 필요로 하지 않으므로 오 검지를 방지할 수 있는 등, 신뢰성이 높은 검지 회로, 제어 회로를 설계할 수 있다.

또한, 압전 소자를 구성하는 감압체(1)의 연화를 억제할 수 있으므로 감압체(1)의 인장 강도의 저하가 방지되고 초기의 강도를 유지할 수 있어, 우수한 내구성을 실현할 수 있다.

또한, 피복 층(6)에 의해 압전 세라믹 분말(5)의 표면에 소수성(疎水性)이 발현하므로, 발수성을 가지는 유기 고분자(4)와의 조화가 양호해진다. 그 결과 양자의 혼련성이 향상하여 혼련 가공 시간이 단축되는 등 생산성이 향상된다. 또한, 혼련 시간을 종래와 동일하게 한 경우에는 혼련을 향상시키기 위하여 이용하는 티탄 커플링 제의 양을 줄일 수 있어 재료의 비용을 낮출 수 있다.

또한, 미리 압전 세라믹 분말(5)에 발수 처리를 함으로써 압전 소자의 형상, 크기가 달라져도 그에 대응한 발수 처리 공정이 필요 없어, 압전 소자의 생산성이 높아진다. 또한, 압전 소자의 형상, 크기와 상관없이 항상 안정된 발수 효과를 지니게 할 수 있다.

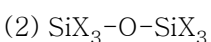
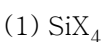
피복 층(6)의 발수 재료로서는, 주성분이 유기 지방산 염, 유기 지방산 아미드, 불소계 수지, 실리콘계 수지, 아크릴계 수지, 실란 화합물인 재료를 들 수 있다.

유기 지방산 염으로서, 카프릴산, 팔라르곤산, 카프르산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아린산, 노나데칸산, 아라킨산, 베헤닉산, 리그노세린산, 세로틴산, 헵타코산산, 몬탄산, 아크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 운데실렌산, 올레산, 엘라이딘산, 세토레인산, 에루식산, 브라시진산, 소브르산, 리놀산, 리놀레인산의 각 지방산과, 칼슘, 아연, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 구리, 납의 각 금속 원소와의 화합물을 들 수 있고, 이들의 적어도 1종(하나)의 지방산 염을 들 수 있다.

유기 지방산 아미드로서는, 카프릴산, 팔라르곤산, 카프르산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아린산, 노나데칸산, 아라킨산, 베헤닉산, 리그노세린산, 세로틴산, 헵타코산산, 몬탄산, 아크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 운데실렌산, 올레산, 엘라이딘산, 세토레인산, 에루식산, 브라시진산, 소브르산, 리놀산, 리놀레인산의 각 지방산의 수소기를 아미노기로 치환한 것이 이용된다.

불소계 수지로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 퍼플루오로알킬에틸아크릴레이트, 실리콘계 수지로서는 디메틸 폴리실록산, 디에틸폴리실록산, 실리콘-아크릴블록 공중합체, 아크릴계 수지로서는, 메타크릴산 에스테르, 아크릴산 에스테르의 중합체를 들 수 있다.

실란 화합물로서는, 압전 세라믹 분말(5)의 표면에 적어도 실록산 결합을 가지고, 또한 적어도 알킬기 또는 플루오로알킬기를 가지는 알킬실란 화합물, 플루오로 실란 화합물을 들 수 있다. 실란 화합물로서는 다음의 것이 유효하다.



더욱 구체적인 화합물로서는

- (3) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
- (4) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{-O-Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (5) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{-O-Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (6) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{-O-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (7) $\text{Si}(\text{NCO})_4$
- (8) $\text{Si}(\text{NCO})_3\text{-O-Si}(\text{NCO})_3$
- (9) SiCl_4
- (10) $\text{SiCl}_3\text{-O-SiCl}_3$

을 들 수 있다.

또한, 실란 화합물로서는, 하기와 같은 것을 예시할 수 있다.

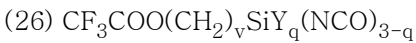
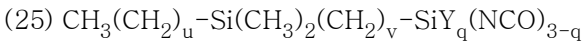
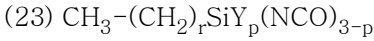
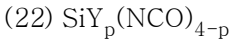
- (11) $\text{SiY}_p\text{Cl}_{4-p}$
- (12) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_s\text{O}(\text{CH}_2)_t\text{SiY}_q\text{Cl}_{3-q}$
- (13) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_u\text{-Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_v\text{-SiY}_q\text{Cl}_{3-q}$
- (14) $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_w\text{SiY}_q\text{Cl}_{3-q}$

단, p는 1~3의 정수, q는 0~2의 정수, r은 1~25의 정수, s는 0~12의 정수, t는 1~20의 정수, u는 0~12의 정수, v는 1~20의 정수, w는 1~25의 정수를 나타낸다. 또한, X는 할로젠, Y는 수소, 알킬기, 알콕실기, 플루오로알킬기 또는 플루오로알콕실기이다.

또한, 구체적인 실란계 화합물로서 하기에 나타낸 (15)-(21)을 들 수 있다.

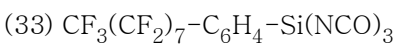
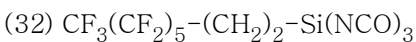
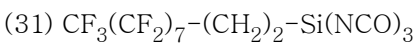
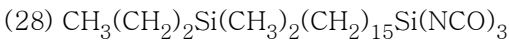
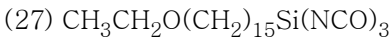
- (15) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$
- (16) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$
- (17) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$
- (18) $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$
- (19) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{-(CH}_2)_2\text{-SiCl}_3$
- (20) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{-(CH}_2)_2\text{-SiCl}_3$
- (21) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SiCl}_3$

또한, 상기 클로로실란계 화합물 대신에, 모든 클로로실란기를 이소시아네이트기로 치환한 이소시아네이트계 화합물, 예를 들면 하기에 나타낸 (22)-(26)을 이용해도 무방하다.



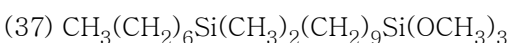
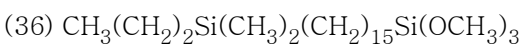
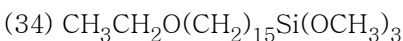
단, p, q, r, s, t, u, v 및 Y 는 상술한 것과 동일하다.

상술한 실란계 화합물 대신에, 하기 (27)-(33)에 구체적으로 예시하는 실란계 화합물을 이용해도 무방하다.



또한, 실란계 화합물로서, 일반적으로 $\text{SiY}_k(\text{OA})_{4-k}$ (Y는 상기와 마찬가지로 A는 알킬기, k는 0, 1, 2 또는 3)로 표시되는 물질을 이용할 수 있다. 그 중에서도 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-(\text{R})_1-\text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$ (n은 1 이상의 정수, 바람직하게는 1~22의 정수, R은 알킬기, 비닐기, 에틸렌기, 아릴기, 실리콘 혹은 산소 원자를 포함하는 치환기, 1은 0 또는 1, Y, A 및 q는 상기와 동일)로 표시되는 물질을 이용하면, 보다 우수한 방오성의 피막을 형성할 수 있으나, 이것에 한정되는 것은 아니다. 이 이외에도, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_r-\text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$ 및 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-(\text{CH}_2)_t-\text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_u-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_v-\text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$, $\text{CF}_3\text{COO}-(\text{CH}_2)_v-\text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$ 등이 사용 가능하다. 단 q, r, s, t, u, v, Y 및 A는 상술한 바와 마찬가지로 동일하다.

또한 보다 구체적인 실란계 화합물로서는, 하기에 나타내는 (34)-(57)을 들 수 있다.



- (38) $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (39) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (40) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (41) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (42) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (43) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (44) $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (45) $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (46) $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (47) $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (48) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (49) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (50) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (51) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (52) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (53) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (54) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
- (55) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$
- (56) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$
- (57) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$

(22)-(57)의 화합물을 이용한 경우에는 염산이 발생하지 않기 때문에, 장치 보전 및 작업상의 이점도 있다.

또한 이와 같은 재료를 이용하여 피복 층(6)을 단분자의 층으로 형성할 수 있다. 단분자의 층은 그 두께가 수 nm 레벨의 초박막이다. 그 때문에 감압체(1)를 제작후, 압전 특성을 발현시키기 위하여 행하는 폴링 처리에 있어서 고압의 직류 전압을 인가할 시, 전압 하강이 적어진다. 즉 폴링의 효율을 향상시킬 수 있어 처리 시간의 단축화가 가능함과 동시에, 우수한 압

전 특성을 실현할 수 있다. 또한 피복 층(6)을 단분자의 층으로 함으로써, 발수 재료의 사용량을 현저하게 적게 할 수 있으므로 압전 소자를 저 비용화 할 수 있다. 이와 같이 피복 층을 단분자층으로 형성하는 것은 후술하는 타 실시예에서의 피복 층에 대해서도 마찬가지로 바람직하다.

또한 피복 층(6)에 증류수에 대한 접촉각이 125°이상의 발수 재료를 이용하는 것이 바람직하다. 이에 따라 고온 고습 환경하에서의 압전 소자의 전기적 특성, 압전 특성, 기계적 강도의 변화가 현저하게 적어진다. 이것은 이와 같은 발수 재료는 온도가 높은 환경하에서도 응축한 물에 대하여 높은 발수성을 얻을 수 있기 때문이라고 생각된다. 또한 접촉각은 그 정의상 180°미만이므로, 증류수에 대한 접촉각이 125°이상 180°미만의 발수 재료가 바람직하다. 바람직하게는 증류수에 대한 접촉각이 150°이상인 초발수 재료가 좋다. 이와 같은 바람직한 접촉각의 범위는 후술하는 타 실시예에서의 피복 층에 대해서도 동일하다.

피복 층(6)의 증류수에 대한 접촉각이 150°이상의 발수 재료로서는, 상술한 지방산염, 지방산 아미드, 불소계 수지, 실리콘계 수지, 실란 화합물을 들 수 있다. 또한 지방산염에 관해서는 특히 칼슘을 포함하는 것이 발수성이 우수하다. 이 이유는 명확하지는 않으나 이하와 같이 고찰된다.

지방산 칼슘의 발수 재료를 이용하여 제작한 감압체(1)는 칼슘 이외의 지방산염으로 이루어지는 발수 재료를 이용한 것보다도 부드러운데, 같은 혼련 조건에서도 혼련성이 우수하다. 혼련성이 우수하므로, 유기 고분자(4) 중에 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)이 균일하게 분산하고 있다. 즉 압전 세라믹 분말(5)은 발수 재료의 피복 층(6) 뿐만 아니라, 유기 고분자(4)에도 균일하게 피복된 상태에 있어, 이것이 보다 우수한 발수성을 실현하고 있다고 생각된다.

또한 (S 1)에 있어서는, 상술한 바와 같이 압전 세라믹 분말(5)을 적절한 용매로 희석하여 소정의 농도로 조정된 발수 재료를 포함하는 용액에 침지한다. 그리고 침지후의 압전 세라믹 분말(5)을 건조함으로써 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)을 제작한다. 이 이외에, 용해하는 온도로 가열된 발수 재료의 용액에 압전 세라믹 분말(5)을 침지해도 무방하다. 발수 재료가 고체인 경우에는 압전 세라믹 분말(5)을 소정량의 발수 재료의 분말과 혼합함으로써 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)을 제작해도 무방하다. 발수 재료는 1종(하나)을 단독으로 이용해도 무방하고 2종 이상을 조합하여 이용해도 무방하다.

실란 화합물에 적합한 용매로서는, 활성 수소를 포함하지 않는 비수계 용매를 이용하는 것이 바람직하고, 물을 포함하지 않는 탄화 수소계 용매, 불화 탄소계 용매, 실리콘계 용매 등을 이용할 수 있다. 또한 석유계의 용제 외에 구체적으로 사용 가능한 것은, 석유 나프타, 솔벤트나프타, 석유 에테르, 석유 벤진, 이소파라핀, 노멀파라핀, 데칼린, 공업 가솔린, 등유, 리그로인, 디메틸실리콘, 페닐실리콘, 아르킬 변성 실리콘, 폴리에스테르 실리콘 등을 들 수 있다. 또한 불화 탄소계 용매에는 프레온계 용매나, 퍼플루오로옥탄, 트리스퍼플루오로 n -부틸아민계 용매 등이 있다. 또한 이들은 1종(하나) 단독으로 이용해도 무방하고, 잘 혼합한다면 2종 이상을 조합하여 이용해도 무방하다.

또한 압전 세라믹 분말(5)과 유기 고분자(4)에 발수 재료를 첨가하고 니더나 롤 등의 가공기를 이용하여 혼합·분산해도 압전 세라믹 분말(5)의 입자 하나 하나를 완전히 발수 재료로 피복할 수 없다. 그 때문에 우수한 발수성을 얻을 수 없다. 따라서 우수한 발수성을 실현하기 위해서는 압전 세라믹 분말(5)의 입자 하나하나의 표면에 피복 층(6)을 설치할 필요가 있다.

압전 세라믹 분말(5)에는 티탄산납, 지르콘산납, 티탄산 지르콘산납, 티탄산 비스무트·나트륨, 티탄산 바륨, 니오브산 알칼리 등의 페로브스카이트 구조를 가지는 화합물, 비스무트층 형상 구조를 가지는 화합물, 텅스텐브론즈 구조를 가지는 화합물 등을 이용할 수 있다. 이들 재료는 폴링 처리에 의해 압전성을 발현하는 세라믹 재료이다.

압전 세라믹 분말(5)은 물 등의 전해질과 접촉하면, 압전 세라믹 분말(5)의 성분이나 압전 세라믹 분말(5)에 함유하는 불순물이 녹아나온다. 특히 알칼리 성분을 포함하는 주기율표 제1 족의 원소, 주기율표 제2A 족의 원소의 적어도 1종(하나)을 포함하는 페로브스카이트 구조를 가지는 화합물, 그 중에서도 티탄산 비스무트·나트륨, 티탄산 바륨, 니오브산 나트륨, 니오브산 칼륨의 화합물은 물에 녹아 나오기 쉬운 알칼리 성분을 포함한다. 그 때문에 고온 고습하의 환경에서는 알칼리 성분의 녹아 나옴이 크고 전기적 특성의 변화가 커진다. 또한 알칼리 성분을 포함하는 압전 세라믹의 고유 저항은, 예를 들면 티탄산 지르콘산납의 고유 저항에 비하여 낮다. 그 때문에 알칼리 성분이 녹아나오면 전기 저항의 절대치가 더욱 낮아져서, 압전 소자에 항상 일정 전압을 인가하여 압력을 검지하는 회로 구성에서는 감압 센서로서 사용할 수 없게 될 가능성이 있다. 본 실시예에서는 압전 세라믹 분말(5)에 발수 처리를 실시하여 피복 층(6)을 형성하고 있으므로, 알칼리 성분의 녹아 나옴이 억제되어 전기 저항의 큰 폭의 저하가 방지된다. 그 때문에 압전 소자에 항상 일정 전압을 인가하여 압력을 검지하는 회로 구성에서도 감압 센서로서 사용할 수 있어 높은 실용성을 가진다. 이와 같이 본 실시예에 따른 구성은 압전 세라믹 분말(5)에 알칼리 성분을 포함하는 재료를 이용하는 경우에 특히 유효하다.

또한 압전 세라믹 분말(5)로서 주성분이 티탄산 비스무트·나트륨, 티탄산 바륨, 니오브산 나트륨, 니오브산 칼륨의 적어도 1종(하나)을 포함하는 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 이 구성에서는, 압전 소자가 폐기 처리되어 산성비 등의 환경에 처해도 납의 녹아나옴이 없어 환경 오염의 가능성이 없다. 또한 압전 세라믹 분말(5)에 피복 층(6)을 설치하여 압전 세라믹 분말(5)의 성분의 녹아나옴을 방지하고 있으므로, 납 이외의 금속의 녹아나옴도 억제되어 안전성이 한층 더 향상된다.

또한 압전 특성은 양전극간에 고압의 직류 전압을 인가하고 폴링 처리함으로써 발현한다. 본 실시예에 따른 압전 소자를 감압 센서로서 이용하는 경우에 중요한 압전 특성은, 발생 전압의 지표가 되는 전압 출력 정수이다.

감압체(1)는 압전 세라믹 분말(5)과 유기 고분자(4)와의 복합체로 이루어진다. 압전 세라믹 분말(5)의 비(比)유전율(재료의 유전율/진공의 유전율)은 수백으로부터 수천인 것이 대하여, 유기 고분자(4)의 비 유전율은 수십 정도이다. 폴링 처리시에 인가된 직류 전압은 압전 세라믹 분말(5)의 유전율과 유기 고분자(4)의 유전율과의 비에 반비례하여 분배된다. 그 때문에 유기 고분자(4)에 높은 직류 전압이 인가된다. 바꿔 말하면, 유기 고분자(4)로서 동일한 것을 이용하는 경우, 압전 세라믹 분말(5)의 유전율이 높을수록 유기 고분자(4)에 높은 전압이 인가된다.

여기서 압전 세라믹 분말(5)로서 비 유전율이 약 2000인 티탄산 지르콘산납을 이용한 경우와, 비 유전율이 약 600인 티탄산 비스무트·나트륨을 이용한 경우를 비교한다. 양자의 감압체(1)에 일정한 직류 전압을 인가하면, 비 유전율이 낮은 티탄산 비스무트·나트륨의 쪽이 티탄산 지르콘산납보다도 높은 전압이 인가되어 폴링의 효율이 높아진다. 그 때문에 전압 출력 정수가 커진다. 즉, 압전 소자를 감압 센서로서 이용한 경우에는, 인가되는 압력에 대한 센서의 출력 전압이 높아지고 감도가 향상된다. 또한 고감도화에 의해 검지 회로의 증폭율을 낮게 할 수 있으므로, 전기적 노이즈에 대하여 강한 감압 센서가 얻어진다.

압전 세라믹 분말(5)의 비 유전율은 낮으면 낮을수록 좋은데, 1000이하이면 티탄산 지르콘산납의 압전 세라믹 분말(5)을 이용하는 경우보다도 3배 이상의 우수한 전압 출력 정수가 얻어진다. 그 점으로부터 유용한 전압 세라믹 분말(5)은 티탄산 비스무트·나트륨, 티탄산 바륨, 니오브산 나트륨, 니오브산 칼륨을 주성분으로 하는 것을 들 수 있다.

즉 압전 세라믹 분말(5)의 비 유전율은 0부터 크게 1000 이하인 것이 바람직하다. 단 실용적으로 가장 비 유전율이 낮은 것은 니오브산 나트륨(비 유전율이 120)이므로 압전 세라믹 분말(5)의 비 유전율은 120이상 1000이하인 것이 바람직하다. 이와 같은 비 유전율이 바람직한 범위는 후술하는 타 실시예에서도 동일하다.

또한 티탄산 비스무트·나트륨이나 티탄산 바륨으로 이루어지는 압전 세라믹 분말(5)은 니오브산 나트륨, 니오브산 칼륨으로 이루어지는 압전 세라믹 분말(5)보다도 잔류하는 프리(free)의 알칼리 성분이 적다. 그 때문에 피복 층(6)을 통해 녹아나오는 알칼리 성분의 양이 보다 적어져서 전기적 특성의 변화가 보다 적어진다.

한편 니오브산 나트륨, 니오브산 칼륨으로 이루어지는 압전 세라믹 분말(5)은 티탄산납, 지르콘산납, 티탄산 지르콘산납, 티탄산 비스무트·나트륨, 티탄산 바륨으로 이루어지는 압전 세라믹 분말(5)보다도 비 유전율이 낮다. 그 때문에 감압체(1)를 제작하고 압전성을 발현시키기 위하여 행하는 폴링 처리시, 압전 세라믹 분말(5)에 인가되는 직류 전압이 높아지고 전압 출력 정수가 높아진다.

이와 같이 압전 세라믹 분말(5)에 이용하는 재료는 압전 소자가 사용되는 환경이나, 필요로 하는 감도에 따라 적절히 선택하면 된다.

전극(2A, 2B)에는 상술한 바와 같이 도전성 분말과 고무나 열 가소성 엘라스토머(elastomer) 등의 가요성을 가지는 유기 고분자를 혼련하여 제작한 가요성 도전 조성물을 압출 성형에 의해 형성한 도전층을 이용한다. 도전성 분말의 재료로서는 탄소(C), 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 니켈(Ni)의 적어도 1종(하나)을 포함하는 분말을 들 수 있다. 혹은 이들의 도전성 분말을 유기 고분자에 분산시킨 도전성 도료(페이스트)를 도포한 도전막을 이용해도 무방하다. 상기 열거한 재료의 적어도 1종(하나)을 감압체(1)에 진공 증착, 스퍼터링, CVD 등의 방법으로 형성한 박막의 증착막을 이용해도 무방하다. 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 고분자 필름의 화면에 C, Pt, Au, Pd, Ag, Cu, Al, Ni의 적어도 1종(하나)의 박(箔)을 접착하고 양면을 도통시킨 도전성 필름으로 이루어지는 도전층을 이용해도 무방하다.

가요성을 가지는 유기 고분자(4)로서는, 열 가소성 엘라스토머, 고무의 적어도 1종(하나)을 포함하는 재료를 들 수 있다. 이들 가요성을 가지는 유기 고분자(4)는 압전 소자에 우수한 탄성과 가요성을 부여한다. 그 때문에 압전 소자는 인가된 압

력에 대하여 큰 반발력과 변위량을 얻을 수 있어 압전 특성이 향상된다. 특히 열가소성 엘라스토머로서, 염소화 폴리에틸렌, 클로로술폰화 폴리에틸렌을 이용하면 감압체(1) 중의 압전 세라믹 분말(5)의 함유량을 많게 할 수 있으므로 압전 소자의 압전 특성이 향상된다.

또한 유기 고분자(4)에 부가하여 티탄 커플링 제를 이용해도 무방하다. 티탄 커플링 제는 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)을 덮고 외 측에 소수성의 측쇄 유기 관능기를 가지게 한다. 이에 따라 유기 고분자(4)와의 조화(젓는 성질)가 개선되어 전체의 점도가 내려가서, 가공성, 가용성, 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)의 분산성이 더욱 향상된다. 그 때문에 압전성의 발현이 현저하게 개선된다.

특히 티탄 커플링 제로서 이소프로폭시트리이소스테아로일티타네이트, 이소프로폭시트리스·디옥틸파이로포스페이트·티타네이트를 이용하는 것이 바람직하다. 유기 고분자(4)로서 염소화 폴리에틸렌, 클로로술폰화 폴리에틸렌을 이용하고 상기 티탄 커플링 제를 이용한 경우, 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)과의 조화가 한층 개선된다. 그 때문에 혼련 가공 시간의 단축, 압전 특성의 향상, 압전 특성의 안정화, 가요성의 향상이 실현된다. 또한 감압체(1)를 시트 형상, 케이블 형상 등 임의의 형상으로 용이하게 성형할 수 있다.

또한 이소프로폭시트리이소스테아로일티타네이트, 이소프로폭시트리스·디옥틸파이로포스페이트·티타네이트의 SP값(용해성 파라미터)은 8~9의 값이다. 한편 염소화 폴리에틸렌, 클로로술폰화 폴리에틸렌의 SP값은 9~9.5의 값이다. 이와 같이 양자의 SP값이 유사한 것이 혼련 재료끼리의 조화가 양호한 이유라고 생각된다.

이하, 구체적인 예를 이용하여 상술한 구성과 그 효과를 설명한다. 압전 세라믹 분말(5)로서 평균 입경이 약 1 μ m인 티탄산 비스무트·나트륨과 티탄산 바륨과의 고용체인 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{TiO}_3$ 를 이용한다. 그리고 하기에 서술하는 발수 재료를 이용하여, 압전 세라믹 분말(5)의 표면에 발수 처리를 실시하여 피복 층(6)을 형성하고, 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)을 제작한다.

발수 재료에는 올레산 칼슘(지방산염), 폴리테트라플루오로에틸렌(불소계 수지), 헵타데카플루오로데실트리클로로실란(실란 화합물), 메타크릴산 에스테르(아크릴계 수지)의 4종을 이용한다. 올레산 칼슘은 가열 용해시킨 액체를 이용한다. 폴리테트라플루오로에틸렌은 용제 메틸에틸케톤으로 희석한 용액을 이용한다. 헵타데카플루오로데실트리클로로실란은 용매 헥사메틸실록산을 포함하는 용액을 이용한다. 메타크릴산 에스테르는 용제 자일렌으로 희석한 용액을 이용한다. 이들 용액이나 액체에 각각 압전 세라믹 분말(5)을 침지 처리하고, 그 후 건조함으로써 발수 처리를 실시하여 피복 층(6)을 형성한다.

다음으로 4 종의 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)이 약 60체적%, 유기 고분자(4)로서 염소화 폴리에틸렌이 약 35 체적%가 되도록 혼합한다. 또한 티탄 커플링 제로서 이소프로폭시트리이소스테아로일티타네이트를 첨가하고, 롤 기로 혼련한다. 이와 같이 하여 압전 조성물 감압체를 제작하고, 핫 프레스기를 이용하여 두께 약 0.5mm의 시트 형상의 감압체(1)를 제작한다.

한편, 염소화 폴리에틸렌에 카본을 충전하고 도전성을 부여한 두께 0.2mm의 도전 시트를 제작한다. 이 도전 시트를 시트 형상의 감압체(1)의 양면에 용착하고 전극(2A, 2B)을 형성한다. 그 후, 압전성을 발현시키기 위하여 100 $^{\circ}$ C의 공기중에서 전극(2A, 2B) 간에 5kV/mm의 직류 전압을 인가하여 폴링 처리를 행하고, 폭 20mm, 길이 120mm의 시트 형상 압전 소자를 제작한다.

이상과 같이 4종의 발수 재료를 이용하여 제작한 시트 형상 압전 소자에 대하여 항온항습조를 이용하여 85 $^{\circ}$ C, 상대 습도 85%의 조건에서 고온 고습 시험을 실시한다. 또한 비교를 위하여, 전술한 압전 세라믹 분말에 발수 처리를 실시하지 않은 시트 형상 압전 소자도 제작하고, 동일하게 시험을 실시한다.

도 5는 고온 고습 시험을 실시한 각 시트 형상 압전 소자의 전기 저항의 시간 경과 변화를 나타낸 그래프, 도 6은 고온 고습 시험을 실시한 각 시트 형상 압전 소자의 정전 용량의 시간 경과 변화를 나타내는 그래프이다. 또한 전기 저항, 정전 용량의 변화는 초기의 전기 저항치, 정전 용량에 대한 변화율로 나타내고 있다. 또한 이들 결과는 각 시험 시간 경과 후의 각 시트 형상 압전 소자를 취출하여 상온에서 전기 저항, 정전 용량을 측정된 값을 나타내고 있다. 또한 이들 측정에는 1kHz의 주파수를 적용하고 있다.

도 5, 도 6으로부터 명확한 바와 같이, 발수 처리된 시트 형상 압전 소자는 발수 처리를 하지 않은 시트 형상 압전 소자와 비교하여 전기 저항의 변화, 정전 용량의 변화가 작다. 또한 200 시간 경과 후에도 발수 효과를 유지하고 있는 것이 확인되

고 있다. 시험 시간에 대하여 각각의 변화율이 포화 경향이 있으므로 장시간, 고온 고습 환경 하에서 이용되어도 발수 효과가 유지됨을 알 수 있다. 이것은 감압체(1)로의 물의 침수가 억제되어 압전 세라믹 분말(5)의 성분의 녹아나움이 저감되어 있음에 기인하고 있다고 생각된다.

이상과 같이 압전 세라믹 분말(5)에 발수 처리를 실시하고 피복 층(6)을 형성함으로써, 압전 소자의 전기적 특성(전기 저항, 정전 용량)의 변화가 억제된다. 게다가 장기에 걸쳐 그 효과가 지속된다. 그 때문에 전기적 특성이 안정되어 내구성이 우수한 압전 소자가 얻어진다.

다음으로 상기의 재료를 포함하는 발수 재료로 피복된 압전 세라믹 분말(3)의 발수 효과를 조사한 결과를 나타낸다. 먼저 유리판 상에 피복 층(6)이 형성된 압전 세라믹 분말(3)의 막을 형성한다. 이 막 상에 증류수를 떨어뜨림으로써 할 수 있는 물방울의 접촉각을 측정한다.

또한 비교를 위해 티탄 커플링 제로 압전 세라믹 분말(5)의 표면을 처리한 것에 대해서도 접촉각을 측정하고 있다.

측정에 이용한 발수 재료명과 접촉각의 측정 결과를 (표 1)에 나타낸다.

[표 1]

발수처리제		접촉각(°)
없음		110
지방산염	올레산 칼슘	155
	스테아르산 구리	155
	팔미트산 아연	150
	이소크로톤산 칼슘	150
	라우르산 아연	150
불소계 수지	폴리테트라플루오로에틸렌	153
	퍼플루오로알킬에틸아크릴레이트	150
실란 화합물	헥타데카플루오로데실트리클로로실란	155
	헥타데카플루오로데실트리에톡시실란	155
	데실트리클로로실란	155
아크릴계 수지	메타크릴산 에스테르	125
실리콘계 수지	디메틸폴리실록산	140
지방산 아미드	올레산 아미드	150
	스테아르산 아미드	150

이 결과로부터 명확한 바와 같이, 발수 재료로 처리된 압전 세라믹 분말은 큰 접촉 각을 나타냄을 알 수 있다. 이와 같이 큰 접촉 각을 가지는 것이 감압체(1)로의 물의 침투를 억제하는 효과를 발현시킨다.

도 5, 도 6의 결과와 (표 1)의 결과로부터, 압전 소자의 전기적 특성의 변화를 억제하는 발수 재료는, 특히 증류수의 접촉 각이 125°이상인 것이 양호함을 알 수 있다. 또한, 150°이상인 것이 보다 바람직하다.

다음으로, 도 5, 도 6의 실험에서 이용한 재료로 피복 한 압전 세라믹 분말(3)을 이용한 압전 소자를, 고온 고습 하에 20시간 방치한 후의 압전 소자의 인장 강도를 측정된 결과를 나타낸다. 인장 강도는 압전 소자가 2mm 늘어나는 힘의 값으로 평가하고, 고온 고습 조건은 상술한 바와 마찬가지로 85℃, 상대 습도 85%이다.

측정 결과를 (표 2)에 나타낸다.

[표 2]

발수처리제	인장 강도(kg)
-------	-----------

없음	1.15
올레산 칼슘	1.35
폴리테트라플루오로에틸렌	1.40
헵타데카플루오로데실트리클로로실란	1.37
메타크릴산 에스테르	1.28

이 결과로부터 명확한 바와 같이, 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)을 이용한 압전 소자의 인장 강도는 높다. 그리고 감압체(1)로의 물의 침투는 방지되어 있다. 그 때문에 인장 강도의 저하가 방지되어 기계적 강도가 우수한 압전 소자가 실현된다.

(제2 실시예)

도 7은 본 발명의 제2 실시예에서의 시트 형상의 압전 소자의 단면도이다. 도 7에 도시한 압전 소자가 제1 실시예의 압전 소자와 다른 점은, 압전 조성물 감압체(7;이하, 감압체)의 표면에 발수 재료로 이루어지는 피복 층(8)이 설치되어 있는 점이다.

시트 형상의 감압체(7)는 제1 실시예에서 설명한 압전 세라믹 분말(5)과 가요성을 가지는 유기 고분자(4)를 가진다. 여기서 압전 세라믹 분말(5)은 발수 처리가 되어 있지 않다. 피복 층(8)은 감압체(7)의 표면에 발수 처리를 함으로써 형성되어 있다. 전극(2A, 2B)은 피복 층(8)의 표면에 제1 실시예와 동일하게 하여 형성되어 있다. 도 7에서는 피복 층(8)은 전극(2A, 2B)을 형성하는 면에 설치되어 있다. 즉, 피복 층(8)은 감압체(7)의 적어도 표면의 일부를 덮고 있다.

본 실시예에서의 시트 형상 압전 소자의 제조 공정을 도 8을 참조하여 설명한다. 먼저, 도 3에서의 압전 세라믹 분말(5)과 유기 고분자(4)를 혼련한다(S 6). 이때 니더나 롤 등의 가공기를 이용하여 압전 세라믹 분말(5)이 유기 고분자(4)에 균일하게 혼합·분산된 상태가 되도록 혼련한다. 혼련을 향상시키기 위하여 티탄 커플링 제를 첨가해도 무방하다.

다음으로, 이 혼련물을 롤 또는 핫 프레스 등의 가공기를 이용하여 가공하고 시트 형상의 감압체(7)를 제작한다(S 7). 다음으로, 감압체(7)를 적절한 용매로 희석하여 소정의 농도로 조정한 발수 재료를 포함하는 용액에 침지하고 건조함으로써 발수 처리를 하고 피복 층(8)을 형성한다(S 8). 여기서 상기의 방법 이외에, 용해하는 온도로 가열한 발수 재료의 액체에 감압체(7)를 침지·건조하여 피복 층(8)을 형성해도 무방하다. 혹은 감압체(7)에 소정량의 발수 재료의 분말을 부착시킴으로써 피복 층(8)을 형성해도 무방하다.

다음으로, 발수 처리된 감압체(7)의 양면에 전극(2A, 2B)을 형성한다(S 9). 전극 제작 방법은 제1 실시예의 단계(S 4)와 동일하다. 그 후 압전성을 발현시키기 위하여 공기 중 또는 실리콘 오일 욕 중에서 전극(2A, 2B) 간에 직류 전압을 인가하여 폴링 처리를 행하고(S 10), 시트 형상 압전 소자를 제작한다. 또한, 폴링 처리(S 10)는 전극(2A), 전극(2B)을 형성(S 9)한 후 행하고 있으나, 시트 형상의 감압체(7)를 제작(S 7)한 후, 또는 시트 형상 감압체(7)에 발수 처리의 피복 층(8)을 형성(S 8)한 후, 2개의 의사(擬似) 전극을 이용하여 행해도 무방하다.

이 구성의 압전 소자가 제1 실시예에서 설명한 바와 같은 고온 고습 환경하에서 사용되는 경우, 전극(2A, 2B)을 통과한 수 증기는 전극(2A)과 감압체(7)와의 사이나, 전극(2B)과 감압체(7)와의 사이에서 응축하여 물이 된다. 그러나 감압체(7)의 표면에는 발수성을 가지는 피복 층(8)이 설치되어 있으므로 감압체(7)로의 물의 침투가 방지된다. 즉 피복 층(8)은 압전 세라믹 분말(5)로의 수분의 흡수를 억제한다. 그 때문에 압전 소자의 전기적 특성, 압전 특성, 기계적 강도의 변화가 저감되어, 내구성과 신뢰성이 우수한 압전 소자가 얻어진다. 또한, 특히 감압체(7)의 내부로의 물의 침투를 방지함으로써 피복 층(8)이 압전 소자의 정전 용량의 변화, 감압체(7)의 연화를 방지하는 효과는 크다.

또한, 압전 세라믹 분말(5)과 유기 고분자(4)에 발수 재료를 첨가하고 니더나 롤 등의 가공기를 이용하여 혼합·분산한 경우, 발수 재료는 감압체(7)의 내부에 분산한 상태로 존재한다. 그 때문에 롤 또는 핫 프레스 등의 가공기를 이용하여 가공해도 발수 재료는 감압체(7)의 표면을 완전히 피복 할 수 없어, 우수한 발수성을 얻을 수 없다. 따라서 우수한 발수성을 실현시키기 위해서는 감압체(7)의 표면에 발수 재료의 피복 층(8)을 설치할 필요가 있다.

피복 층(8)을 구성하는 재료는 제1 실시예의 피복 층(6)과 동일하므로 상세한 설명을 생략한다.

(제3 실시예)

도 9는 본 발명의 제3 실시예에서의 시트 형상 압전 소자의 단면도이다. 도 9에 도시한 압전 소자가 제1 실시예의 압전 소자와 다른 점은, 압전 조성물 감압체(7;이하, 감압체)와 전극(2A, 2B)의 표면에 발수 재료로 이루어지는 피복 층(9)이 설치되고, 이들을 덮어 보호하는 보호층(10)이 설치되어 있는 점이다.

시트 형상의 감압체(7)는 제1 실시예에서 설명한 압전 세라믹 분말(5)과 가요성을 가지는 유기 고분자(4)를 가진다. 피복 층(9)은 전극(2A, 2B)의 표면과 감압체(7)의 표면의 일부에 발수 처리를 함으로써 형성되어 있다. 또한, 감압체(7), 전극(2A, 2B), 피복 층(9)을 덮는 보호층(10)이 설치되어 있다.

본 실시예에서의 시트 형상 압전 소자의 제조 공정을 도 10을 참조하여 설명한다. 먼저, 압전 세라믹 분말(5)과 유기 고분자(4)를 혼련한다(S 11). 그리고 이 혼련물을 롤 또는 핫 프레스 등의 가공기를 이용하여 가공하여 시트 형상의 감압체(7)를 제작한다(S 12). 단계(S 11, S 12)는 제2 실시예에서의 단계(S 6, S 7)와 각각 동일하므로 설명을 생략한다.

다음으로 감압체(7)의 양면에 전극(2A, 2B)을 형성한다(S 13). 전극 제작 방법은 제1 실시예의 단계(S 4)와 동일하다. 다음으로 전극(2A, 2B)을 형성한 감압체(7)를 적절한 용매로 희석하여 소정의 농도로 조정된 발수 재료를 포함하는 용액에 침지하고 건조함으로써 발수 처리를 하고 피복 층(9)을 형성한다(S 14). 여기서 상기한 방법 이외에, 용해하는 온도로 가열한 발수 재료의 액체에 전극(2A, 2B)을 형성한 감압체(7)를 침지·건조하여 피복 층(9)을 형성해도 무방하다. 혹은 전극(2A, 2B)을 형성한 감압체(7)에 소정량의 발수 재료의 분말을 부착시킴으로써 피복 층(9)을 형성해도 무방하다. 이와 같이 하여 적어도 전극(2A, 2B)의 표면에 피복 층(9)을 형성한다. 전극(2A, 2B)이 감압체(7)의 표면을 완전히 덮고 있지 않은 경우에는, 감압체(7)가 노출하고 있는 표면에도 피복 층(9)이 형성된다.

한편, 보호층(10)의 재료를 롤이나 핫 프레스 등의 가공기를 이용하여 시트형상으로 가공한다. 이 시트를 접거나 끼움으로써 발수 처리된 감압체(7)와 전극(2A, 2B)을 피복 한다(S 15). 그 후 압전성을 발현시키기 위하여 공기 중 또는 실리콘 오일 욕 중에서 전극(2A, 2B) 간에 직류 전압을 인가하여 폴링 처리를 행하고(S 16), 시트 형상 압전 소자를 제작한다. 또한, 보호층(10)은 폴링 처리를 행한 후에 형성해도 무방하다. 또한, 폴링 처리(S 16)는 보호층(10)을 형성(S 15)한 후 행하고 있으나, 시트 형상의 감압체(7)를 제작(S 12)한 후, 2개의 의사 전극을 이용하여 행해도 무방하고, 전극(2A), 전극(2B)을 형성(S 13)한 후, 또는 발수 처리의 피복 층(9)을 형성(S 14)한 후 행해도 무방하다.

보호층(10)에는 감압체(7)나 전극(2A, 2B)이 가지는 가요성을 손상시키지 않도록 탄성을 가지는 유기 고분자가 이용되고, 특히 열 가소성 엘라스토머, 고무 재료가 적합하다. 보호층(10)의 두께는 한정되지 않으나, 감압체(7)의 압전 특성을 손상시키지 않기 위해서는 0.2~2mm의 두께로 하는 것이 바람직하다.

이 구성의 압전 소자가 제1 실시예에서 설명한 바와 같은 고온 고습 환경하에서 사용되는 경우, 보호층(10)이 존재하기 때문에 수증기의 감압체(7)로의 확산량은 저감된다. 그러나 보호층(10)의 유기 고분자의 3차원 그물코 분자 구조의 틈새는 수증기 분자의 크기와 비교하여 크기 때문에, 보호층(10)의 두께가 2mm 이하 레벨에서는 수증기의 확산을 완전히 방지할 수는 없다. 그 때문에 보호층(10)과 전극(2A, 2B)과의 사이, 보호층(10)과 감압체(7)와의 사이에서 물이 생성한다. 그러나 보호층(10)과 접하고 있는 감압체(7)의 표면이나 전극(2A, 2B)의 표면에는 피복 층(9)이 형성되어 있다. 그 때문에 감압체(7)로의 물의 침투가 억제된다. 즉 피복 층(9)은 압전 세라믹 분말(5)로의 수분의 흡수를 억제한다. 이와 같이 제1 실시예와 마찬가지로 압전 소자의 전기적 특성, 압전 특성, 기계적 강도의 변화가 저감되어 내구성과 신뢰성이 우수한 압전 소자가 얻어진다. 또한, 전극(2A, 2B)에 대한 물의 침투도 억제되므로, 전극(2A, 2B)의 전기 저항의 변화가 방지된다. 그 때문에 전극(2A, 2B)은 감압체(7)의 압전 특성을 항상 안정적으로 검지 회로에 전달한다.

또한, 전극(2A, 2B)과 감압체(7)와의 사이에 발수 처리를 하여 설치된 피복 층이 없음으로써, 폴링 처리 시에 인가되는 직류 전압의 전압 강하에 따른 손실이 없어진다. 그 때문에 폴링 처리의 효율이 향상되어, 높은 압전 특성을 가지는 압전 소자가 얻어진다.

피복 층(9)을 구성하는 재료는 제1 실시예의 피복 층(6)과 동일하므로 상세한 설명을 생략한다. 또한, 본 실시예에서 이용한 보호층(10)은 제1 실시예, 제2 실시예에서 설명한 압전 소자에도 적용할 수 있고 동일한 효과를 가진다.

(제4 실시예)

도 11은 본 발명의 제4 실시예에서의 케이블 형상의 압전 소자의 일부 단면도이다. 이 압전 소자는 제1 전극인 심전극(11)과 가요성의 압전 조성물 감압체(12;이하, 감압체)와 제2 전극인 가요성의 외전극(13)과 전기 절연성의 탄성체로 이루어지는 보호층(14)을 가진다. 감압체(12)는 심전극(11)의 표면에 형성되고, 외전극(13)은 감압체(12)의 표면에 형성되며, 보호층(14)은 외전극(13)의 표면에 형성되어 있다. 심전극(11)과 외전극(13)은 감압체(12)로 절연되어 있다.

심전극(11)에는 단수 또는 복수의 금속선, 혹은 다수의 폴리에스테르 섬유 등의 수축 선에 구리 등의 금속을 감은 구성인 것이 이용된다. 감압체(12)는 제1 실시예에서의 감압체(1)와 동일한 조성의 재료로 구성되어 있다.

외전극(13)은 제1 실시예에서의 전극(2A, 2B)과 마찬가지로, 금속 박을 양면에 접착한 도전성 필름을 케이블 형상의 감압체(12)에 감아서 형성한다. 혹은 가요성 도전 조성물을 압출 성형에 의해 형성한 도전 층으로 형성해도, 도전성 도료(페이스트)를 도포한 도전 막으로 형성해도 무방하다. 도전성 재료를 감압체(12)에 진공 증착, 스퍼터링, CVD 등의 방법으로 형성한 박막의 증착 막으로 형성해도 무방하다. 이용하는 도전 재료는 제1 실시예와 마찬가지로이다. 보호층(14)은 제3 실시예에서의 보호층(10)과 동일한 재료를 압출 성형함으로써 형성된다.

본 실시예에서의 시트 형상 압전 소자의 제조 공정을 도 12를 참조하여 설명한다. 먼저, 제1 실시예에서 설명한 압전 세라믹 분말(5)을 발수 처리하여 보호층(6)을 형성한다(S 17). 다음으로, 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)이 유기 고분자(4)에 균일하게 혼합·분산된 상태가 되도록 혼련한다(S 18). 이때 혼련을 향상시키기 위하여 티탄 커플링 제를 첨가해도 무방하다.

다음으로, 이 혼련물을 롤의 가공기로 가공하여 시트 형상의 압전 조성물 감압체를 제작하고(S 19), 이 시트 형상의 압전 조성물 감압체를 펠리타이저 등의 가공기를 이용하여 펠릿(pellet) 형상으로 가공한다(S 20). 다음으로, 심전극(11)을 심재로 하여 펠릿 형상의 압전 조성물 감압체를 압출 성형의 가공기를 이용하여 압출하고, 심전극(11)의 주위에 감압체(12)의 층을 형성한다. 즉 심전극(11)에 대하여 감압체(12)의 층을 주설(周設)한다(S 21).

다음으로, 상술한 어느 하나의 재료를 이용하고, 상술한 어느 하나의 가공 방법에 의해 외전극(13)을 형성한다(S 22). 다음으로, 탄성을 가지는 열 가소성 엘라스토머나 고무 등의 유기 고분자를 이용하고, 압출 성형에 의해 보호층(14)을 형성한다(S 23). 그 후 압전성을 발현시키기 위하여 공기 중 또는 실리콘 오일 욕 중에서 심전극(11)과 외전극(13)과의 사이에 직류 전압을 인가하고 폴링 처리를 행하여(S 24) 케이블 형상 압전 소자가 제작된다. 또한, 보호층(14)은 폴링 처리를 행한 후에 설치해도 무방하다. 또한, 폴링 처리(S 24)는 보호층(14)을 형성(S 23)한 후 행하고 있으나, 심전극(11)의 주위에 감압체(12)의 층을 형성(S 21)한 후, 심전극 외 측 전극에 대응하는 의사 전극을 이용하여 행해도 무방하고, 외전극(13)을 형성(S 22)한 후 행해도 무방하다.

이와 같이 하여 제작된 케이블 형상의 압전 소자는, 그 일단의 보호층(14)과 감압체(12)가 제거되고 심전극(11)과 외전극(13)이 노출함으로써 제어 회로에 접속되고 감압 센서로서 사용된다.

이상과 같이 구성된 케이블 형상 압전 소자에 대하여 이하 그 동작, 작용을 설명한다. 케이블 형상 압전 소자의 일부 또는 전면에 시간적으로 변화하는 압력이 인가된 때, 심전극(11)과 외전극(13)의 사이에는, 그 부분의 케이블 형상 압전 소자에 발생하는 가속도에 따른 진동 전압이 유기된다. 이 유기 전압을 이용하여 압력을 검출할 수 있다.

상기 구성의 압전 소자가 제1 실시예에서 설명한 바와 같은 고온 고습 환경하에서 사용되는 경우, 보호층(14)이 존재하기 때문에 수증기의 감압체(12)로의 확산량은 적어진다. 그러나 보호층(14)의 유기 고분자의 3차원 그물코 분자 구조의 틈새는 수증기 분자의 크기와 비교하여 크기 때문에, 보호층(14)에서 수증기의 확산을 완전하게 방지할 수는 없다. 그 때문에 수증기는 외전극(13)을 통과하고 감압체(12)의 표면에서 응축하여 물이 생성된다. 그러나 감압체(12)를 구성하는 압전 세라믹 분말(5)의 표면에는 발수성의 피복 층(6)이 형성되어 있으므로 물의 침투가 억제된다. 그 때문에 압전 세라믹 분말(5)의 성분의 녹아나움이 저감된다. 즉 피복 층(6)은 압전 세라믹 분말(5)로의 수분의 흡수를 억제한다. 따라서 제1 실시예와 마찬가지로 케이블 형상 압전 소자의 전기적 특성, 압전 특성, 기계적 강도의 변화가 저감되어 내구성과 신뢰성이 우수한 케이블 형상 압전 소자가 얻어진다.

이와 같이 미리 압전 세라믹 분말(5)에 발수 처리를 함으로써 하나하나의 입자에 발수 작용을 부여할 수 있다. 그 때문에 수 km 이상의 긴 길이의 케이블 형상의 압전 소자를 가공하는 경우에도, 케이블 형상의 어떠한 부위도 발수 작용이 발휘되어 항상 안정된 발수 효과가 얻어진다.

이하, 구체적인 예를 이용하여 상술한 구성과 그 효과를 설명한다. 압전 세라믹 분말로서 평균 입경이 약 1 μ m의 티탄산 비스무트·나트륨과 티탄산 바륨과의 고용체인 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{TiO}_3$ 와 평균 입경이 약 1 μ m의 티탄산 납과 지르콘산납과의 고용체인 $\text{Pb}(\text{Zr}\cdot\text{Ti})\text{O}_3$ 를 이용한다. 발수 재료에는 올레산 칼슘(지방산염)과 헵타플루오로데실트리클로로실란(실란 화합물)을 각각 이용하고, 제1 실시예와 동일한 방법으로 각 압전 세라믹 분말의 표면에 발수 처리를 하고 피복 층(6)을 형성한다.

다음으로, 이들 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)이 약 60 체적%, 염소화 폴리에틸렌이 약 35 체적%이 되도록 혼합한다. 또한, 티탄 커플링 제로서 이소프로폭시트리이소스테아로일티타네이트를 첨가하고 롤 기에 의해 혼련한다. 이와 같이 하여 압전 조성물 감압체의 시트를 제작한 후, 펠리타이저로 펠릿을 제작한다.

한편, 직경 0.45mm의 다수의 폴리에스테르 섬유는 수축 선에 구리 박을 감아 심전극(11)을 제작한다. 그리고 압전 조성물 감압체의 펠릿을 이용하고 압출 성형기를 이용하여 심전극(11)의 주위에 감압체(12)를 두께 약 0.6mm이 되도록 피복 형성한다.

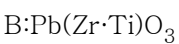
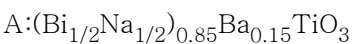
다음으로, 폭 3mm 두께 12 μ m의 폴리에틸렌테레프탈레이트의 고분자 필름의 양면에 폭 3mm 두께 10 μ m의 알루미늄 박을 접착한 도전성 필름을 제작한다. 이 도전성 필름을 감압체(12)의 표면에 도전성 필름의 일부가 겹치도록 감아서 외전극(13)을 형성한다. 또한, 외전극(13)의 주위에 압출 성형기를 이용하여 올레핀계 열가소성 엘라스토머를 두께 약 0.5mm가 되도록 피복 처리하여 보호층(14)을 형성한다. 이와 같이 하여 케이블 형상 압전 소자를 제작하고, 압전성을 발현시키기 위하여 100 $^{\circ}$ C의 공기 중에서 심전극(11)과 외전극(13)과의 사이에 5kV/mm의 직류 전압을 인가하고 폴링 처리를 행한다.

이와 같이 하여 제작한 각종 케이블 형상 압전 소자를 유효 길이가 150mm가 되도록 조정하고, 항온 항습조를 이용하여 85 $^{\circ}$ C, 상대 습도 85%의 조건에서 고온 고습 시험 20시간을 실시한다. 시험 후, 상온에서 1kMz의 주파수로 전기 저항, 정전 용량을 측정한다. 또한, 비교를 위하여 피복 층(6)을 형성하지 않은 케이블 형상 압전 소자도 제작하고, 마찬가지로 시험을 실시한다.

(표 3)(표 4)는 각각 고온 고습 시험 후의 전기 저항, 정전 용량의 변화율을 나타내고 있다.

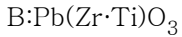
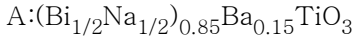
[표 3]

피복 층	전기 저항의 변화율(%)	
	A	B
없음	-85	-60
올레산 칼슘	-35	-25
헵타데카플루오로데실트리클로로실란	-31	-22



[표 4]

피복 층	정전용량의 변화율(%)	
	A	B
없음	20	12
올레산칼슘	6	3
헵타데카플루오로데실트리클로로실란	5	2



이 결과에 의해 명확한 바와 같이, 발수 처리된 전압 세라믹 분말(3)을 이용한 압전 소자는 전기 저항의 변화, 정전 용량의 변화가 작다. 제1 실시예의 결과와 더하면, 형상이 다른 케이블 형상 압전 소자라도 시트 형상 정전 소자와 동일한 효과가 얻어지는 것을 알 수 있다.

압전 소자의 전기 저항은 고온 고습 환경 하에서 감소한다. 이것은 압전 세라믹 분말(5)의 성분이 물에 용해하는 것이 원인이라고 생각된다. 또한, 전기 저항의 변화는 (Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.85}Ba_{0.15}TiO₃를 압전 세라믹 분말(5)에 이용한 압전 소자의 쪽인 Pb(Zr·Ti)O₃를 압전 세라믹 분말(5)에 이용한 압전 소자보다도 크다. 이것은 압전 세라믹 분말(5)에 함유되는 알칼리 성분이 물에 용해하기 쉬움을 나타내고 있다.

한편, Pb(Zr·Ti)O₃의 압전 세라믹 분말(5)을 이용한 압전 소자의 초기의 고유 저항은 (Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.85}Ba_{0.15}TiO₃의 압전 세라믹 분말(5)을 이용한 압전 소자의 약 2배이다. 따라서 (Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.85}Ba_{0.15}TiO₃의 압전 세라믹 분말(5)을 이용한 압전 소자는 고유 저항이 낮고, 또한 고온 고습 환경하에서 더욱 저하함을 알 수 있다. 케이블 형상 압전 소자가 길어 지면 전기 저항이 더욱 저하한다. 이와 같이 전기 저항이 낮으면 압전 소자에 항상 일정 전압을 인가하여 압력을 검지하는 회로 구성에서는 감압 센서로서 사용할 수 없어질 가능성이 있다. 따라서 알칼리 성분을 포함하는 압전 세라믹 분말(5)을 이용한 길이가 긴 케이블 형상 압전 소자를 고온 고습 환경하에서 사용하는 경우는 알칼리 성분의 녹아나움을 방지하는 발수 처리가 불가결하다.

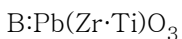
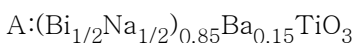
또한, 정전 용량의 변화도 (Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.85}Ba_{0.15}TiO₃를 압전 세라믹 분말(5)에 이용하는 쪽이 Pb(Zr·Ti)O₃를 압전 세라믹 분말(5)에 이용한 경우보다도 크다. 이것은 압전 세라믹 분말(5)에 포함되는 성분의 흡습성에 차가 있는 것이라고 생각된다.

또한, 고온 고습 시험을 1000 시간 실시한 경우라도 20시간 방치의 레벨의 전기 저항, 정전 용량이 유지되어, 우수한 발수 효과가 발휘되는 것을 확인했다.

다음으로, 이들의 케이블 형상 압전 소자에 대하여 압전 특성을 평가한 결과를 나타낸다. 압전 특성은 케이블 형상 압전 소자의 중앙부에 일정한 하중을 인가한 상태에서 일정한 주파수로 하중을 변화시키면서 가진(加振) 시키고, 그때에 발생하는 전압과 하중의 관계로부터 산출한 전하 발생량으로 평가한다. (표 5)는 고온 고습 시험 20시간 후의 전하 발생량의 변화율을 나타내고 있다.

[표 5]

피복 층	전하발생량의 변화율(%)	
	A	B
없음	96	65
올레산 칼슘	14	10
헵타데카플루오로데실트리클로로실란	15	8



이 결과로부터 명확한 바와 같이, 발수 처리된 압전 소자의 전하 발생량의 변화는 작아서 고온 고습 환경하에서도 안정된 압전 특성이 얻어진다.

다음으로, 케이블 형상 압전 소자에 있어서, 비 유전율이 다른 압전 세라믹 분말을 이용하여 전압 출력 정수를 평가한 결과를 나타낸다. 비 유전율이 다른 압전 세라믹 분말(5)로서, $Pb(Zr \cdot Ti)O_3$, $(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.85}Ba_{0.15}TiO_3$, $NaNbO_3$ 를 이용한다. 이것을 올레산 칼슘에 의해 발수 처리하여 피복 층(6)을 형성하고 압전 세라믹 분말(3)을 얻는다.

다음으로, 발수 처리된 압전 세라믹 분말(3)이 약 60 체적%, 염소화 폴리에틸렌이 약 35 체적%이 되도록 하고 상술한 바와 동일하게 하여 케이블 형상 압전 소자를 제작한다. 다음으로, 제작한 압전 소자에 압전성을 발현시키기 위하여 100℃의 공기 중에서 심전극(11)과 외전극(13)과의 사이에 5kV/mm의 직류 전압을 인가하고 풀링 처리를 행한다.

이상과 같이 하여 제작한 케이블 형상 압전 소자를 유효 길이가 150mm이 되도록 조정하고 전압 출력 정수를 평가한다. (표 6)은 $Pb(Zr \cdot Ti)O_3$ 를 압전 세라믹 분말(5)에 이용한 케이블 형상 압전 소자의 전압 출력 계수를 기준으로 했을 때의, 타 재료를 압전 세라믹 분말(5)에 이용한 압전 소자의 전압 출력 정수의 비율을 나타내고 있다.

[표 6]

압전 세라믹 분말 조성	비 유전율	전압 출력 정수의 비
$Pb(Zr \cdot Ti)O_3$	1950	1
$(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.85}Ba_{0.15}TiO_3$	700	3.1
$NaNbO_3$	120	5.7

이 결과로부터 명확한 바와 같이, 압전 세라믹 분말(5)의 비 유전율이 낮을수록 전압 출력 정수가 높아진다. 그 때문에 압전 세라믹 분말(5)의 비 유전율이 작을수록 큰 전압이 인가되어 풀링의 효율이 향상된다. 따라서 비 유전율이 낮은 세라믹 분말(5)을 이용함으로써 압전 소자의 전압 출력 정수, 즉 감압 센서로서의 감도가 향상된다. 바람직한 비 유전율의 범위나 전압 출력 정수가 향상되는 메커니즘은 제1 실시예와 동일하다.

(제5 실시예)

도 13은 본 발명의 제5 실시예에서의 케이블 형상 압전 소자의 일부 단면도이다. 도 13에 도시한 압전 소자가 제4 실시예의 압전 소자와 다른 점은, 발수 재료로 이루어지는 피복 층(15)이 압전 조성물 감압체(22; 이하, 감압체)의 표면에 설치되어 있는 점이다.

본 실시예에서의 케이블 형상 압전 소자는, 심전극(11)과 가요성의 감압체(22)와 피복 층(15)과 외전극(13)과 보호층(14)을 가진다. 감압체(22)는 심전극(11)의 표면에 형성되고, 피복 층(15)은 감압체(22)의 표면에 발수 처리를 하여 형성되어 있다. 감압체(22)는 압전 세라믹 분말(5)과 유기 고분자(4)를 포함하고, 압전 세라믹 분말(5)은 발수 처리되어 있지 않다. 외전극(13)은 피복 층(15)의 표면에 형성되고, 전기 절연성의 탄성체로 이루어지는 보호층(14)은 외전극(13)의 표면에 형성되어 있다. 도 13에서는 피복 층(15)은 감압체(22)의 외전극(13)이 형성되는 면에만 형성되어 있다. 즉 피복 층(15)은 감압체(22)의 적어도 표면의 일부를 덮고 있다.

이하 본 실시예에서의 케이블 형상 압전 소자의 제조 공정에 대하여 도 14를 참조하여 설명한다. 먼저, 도 3에서의 압전 세라믹 분말(5)과 유기 고분자(4)를 혼련한다(S 25). 이 단계는 제2 실시예에서의 단계(S 6)와 동일하다.

다음으로, 롤의 가공기로 시트 형상의 압전 조성물 감압체를 제작한다(S 26). 이 시트 형상의 압전 조성물 감압체를 펠리타이저 등의 가공기를 이용하여 펠릿 형상으로 가공한다(S 27). 다음으로, 심전극(11)을 심재로 하여 펠릿 형상의 압전 조성물 감압체를 압출 성형의 가공기를 이용하여 압출하고, 심전극(11)의 주위에 감압체(22)의 층을 형성한다. 즉 심전극(11)에 감압체(22)의 층을 주설한다(S 28). 다음으로 감압체(22)의 표면에 발수 처리를 하여 이루어진 피복 층(15)을 형성한다(S 29). 단계(S 29)는 제2 실시예에서의 단계(S 8)와 유사하다.

다음으로, 케이블 형상의 감압체(22)에 외전극(13)을 형성한다(S 30). 추가로 보호층(14)을 형성한다(S 31). 그 후 풀링 처리를 행하여(S 32) 케이블 형상 압전 소자가 제작된다. 단계(S 30, S 31, S 32)는 각각 제4 실시예의 S 22, S 23, S 24와

동일하다. 또한, 보호층(14)은 풀링 처리를 행한 후에 설치해도 무방하다. 또한, 풀링 처리(S 32)는 보호층(14)을 형성(S 31)한 후 행하고 있으나, 심전극(11)의 주위에 감압체(22)의 층을 형성(S 28)한 후, 또는 발수 처리의 피복 층(15)을 형성(S 29)한 후, 심전극과 외 측 전극에 대응하는 의사 전극을 이용하여 행해도 무방하고, 외전극(13)을 형성(S 30)한 후 행해도 무방하다.

이와 같이 하여 제작된 케이블 형상 압전 소자는, 그 일단의 보호층(14)과 감압체(22)를 제거하고 심전극(11)과 외전극(13)을 노출함으로써, 제어 회로에 접속되어 감압 센서로서 사용된다.

상기 구성의 케이블 형상 압전 소자가 제1 실시예와 동일한 고온 고습 환경하에서 사용되는 경우, 보호층(14)이 존재하기 때문에 수증기의 감압체(22)로 확산하는 양은 저감된다. 그러나 보호층(14)의 유기 고분자의 3차원 그물코 분자 구조의 틈새는 수증기 분자의 크기와 비교하여 크다. 그 때문에 보호층(14)의 두께가 2mm 이하 레벨에서는 수증기의 확산을 완전히 방지할 수는 없어, 감압체(22)와 외전극(13)과의 사이에서 물이 생성된다. 그러나 감압체(22)의 표면에는 발수성의 피복 층(15)이 형성되어 있으므로 감압체(22)로의 물의 침투가 억제된다. 그리고 감압체(22)에 포함되는 압전 세라믹 분말(5)의 성분의 녹아나움이 저감된다. 즉 피복 층(15)은 압전 세라믹 분말(5)로의 수분의 흡수를 억제한다. 따라서 제4 실시예와 마찬가지로 케이블 형상 압전 소자의 전기적 특성, 압전 특성, 기계적 강도의 변화가 저감되어 내구성과 신뢰성이 우수한 케이블 형상 압전 소자가 얻어진다.

또한, 케이블 형상의 압전 소자를 제조할 경우, 심전극(11)에 감압체(22)를 압출 성형에 의해 피복 한 후 롤에 감을 필요가 있다. 이들은 연속하여 행하는 작업이다. 그 때문에 감압체(22)의 압출과 롤의 감기 작업과의 사이에 발수 처리 공정을 설정하여, 발수 처리를 하면서 롤 감기 작업을 실시할 수 있다. 즉 제조 공정을 대폭 바꾸지 않고 감압체(22)의 표면에 발수 처리를 연속하여 행할 수 있어, 생산성이 손상되지 않는다.

또한, 압출 성형은 감압체(22)를 가열하여 행하기 때문에, 압출 성형과 롤에서의 감기 작업과의 사이에 케이블 형상의 감압체(22)를 냉각할 필요가 있다. 여기서 발수 재료가 액체이고 처리 온도가 저온인 경우에는 발수 처리 공정이 냉각 공정을 겸용하는 것이 가능하다. 이 제조 방법에 의해 생산성이 확보된다.

또한, 압전 세라믹 분말(5)과 유기 고분자(4)에 발수 재료를 첨가하고 니더나 롤 등의 가공기를 이용하여 혼합·분산해도 발수 재료는 감압체(22)의 내부에 분산한 상태로 존재한다. 그 때문에 압출 성형의 가공기를 이용하여 압출하고 심전극(11)의 주위에 감압체(22)의 피복 층을 형성해도, 발수 재료는 감압체(22)의 표면을 완전히 피복 할 수 없어 우수한 발수성을 얻을 수 없다. 따라서 우수한 발수성을 실현하기 위해서는 감압체(22) 표면에 발수 재료의 피복 층(15)을 설치할 필요가 있다. 이 효과에 대하여 구체적으로 설명한다.

발수 재료로서 올레산 칼슘을, 압전 세라믹 분말(5)로서(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.85}Ba_{0.15}TiO₃을, 보호층(14)에 올레핀계 열가소성 엘라스토머를 이용하여 케이블 형상의 압전 소자를 제작한다. 제작한 압전 소자를 제1 실시예와 같은 조건에서 고온 고습 시험을 20시간 실시하고, 그때의 전기 저항의 변화에 의해 발수성의 효과를 평가한다. 또한, 비교를 위해 피복 층(15)을 형성하지 않은 압전 소자와 압전 세라믹 분말(5)과 유기 고분자(4)에 발수 재료를 첨가하여 제작한 압전 조성물 감압체를 이용하여 피복 층(15)을 형성하지 않은 압전 소자를 제작하고, 마찬가지로 평가한다. 또한, 전기 저항은 1kHz의 주파수로 측정한다. (표 7)은 고온 고습 시험 후의 전기 저항의 변화율을 나타내고 있다.

[표 7]

피복 처리 위치	전기 저항의 변화율(%)
없음	-85
감압체에 혼합	-83
감압체의 표면	-42

이 결과로부터 명확한 바와 같이, 감압체(22)의 표면에 피복 층(15)을 설치한 압전 소자만 전기 저항의 현저한 저하가 억제된다. 이와 같이 발수 재료는 감압체(22)를 구성하는 재료에 혼합하는 것이 아니라 감압체(22)의 표면에 형성할 필요가 있다.

(제6 실시예)

도 15는 본 발명의 제6 실시예에서의 케이블 형상 압전 소자의 일부 단면도이다. 도 15에 나타난 케이블 형상 압전 소자가 제5 실시예에서의 압전 소자와 다른 점은, 발수 재료로 이루어지는 피복 층(16)이 압전 조성물 감압체(22; 이하, 감압체)의 표면이 아니라 외전극(13)의 표면에 설치되어 있는 점이다. 그 외의 구성은 제5 실시예와 동일하다. 도 15에서는, 피복 층(16)은 외전극(13)의 표면 전체에 설치되어 있으나, 부분적으로 설치하고 피복 층(16)을 설치하지 않는 부분을 수증기 비투과성의 막으로 덮어도 무방하다. 즉 피복 층(16)은 적어도 외전극의 일부를 덮고 있다.

도 16은 본 실시예에서의 케이블 형상 압전 소자의 제조 공정을 나타내고 있다. 감압체(22)를 구성하는 재료를 혼합하는 단계(S 33), 그것을 시트 가공하는 단계(S 34), 또한 펠릿 가공하는 단계(S 35), 이 펠릿을 심전극(11)에 피복 하여 층 형성하는 단계(S 36)는 각각 제5 실시예에서의 단계(S 25, S 26, S 27, S 28)와 동일하다.

다음으로, 제5 실시예에서의 단계(S 30)와 동일하게 하여 케이블 형상의 감압체(22)에 외전극(13)을 형성한다(S 37). 다음으로 외전극(13)의 표면에 발수 처리를 하여 피복 층(16)을 형성한다(S 38). 이 단계는 제5 실시예에서의 단계(S 29)와 유사하다.

또한, 보호층(14)을 형성하고(S 39) 폴링 처리를 행한다(S 40). 이들 단계는 각각 제5 실시예에서의 단계(S 31, S 32)와 동일하다. 즉 본 실시예에서의 케이블 형상 압전 소자의 제조 공정에서는, 제5 실시예에서의 케이블 형상 압전 소자의 제조 공정에 있어서 S 29와 S 30을 역으로 실시하는 것에 상당한다. 즉 보호층(14)은 폴링 처리를 행한 후에 설치해도 무방하다. 또한, 폴링 처리(S 40)는 보호층(14)을 형성(S 39)한 후 행하고 있는데, 심전극(11)의 주위에 감압체(22)의 층을 형성(S 36)한 후, 심전극과 외 전극에 대응하는 의사 전극을 이용하여 형성해도 무방하고, 외전극(13)을 형성(S 37)한 후, 또는 발수 처리의 피복 층(16)을 형성(S 38)한 후 행해도 무방하다.

이와 같이 하여 제작된 케이블 형상 압전 소자는, 그 일단의 보호층(14)과 감압체(22)를 제거하고 심전극(11)과 외전극(13)을 노출함으로써 제어 회로에 접속되어 감압 센서로서 사용된다.

상기 구성의 케이블 형상 압전 소자가 제4 실시예와 동일하게 고온 고습 환경하에서 사용되는 경우, 보호층(14)이 존재하기 때문에 수증기의 감압체(22)로 확산하는 양은 저감된다. 그러나 보호층(14)의 유기 고분자의 3차원 그물코 분자 구조의 틈새는 수증기 분자의 크기와 비교하여 크기 때문에, 보호층(14)의 두께가 2mm 이하 레벨에서는 수증기의 확산을 완전히 방지할 수는 없어, 보호층(14)과 외전극(13)과의 사이에서 물이 생성된다. 그러나 외전극(13)의 표면에는 발수성의 피복 층(16)이 형성되어 있으므로 감압체(22)로의 물의 침투가 억제된다. 그 때문에 감압체(22)에 포함되는 압전 세라믹 분말(5)의 성분의 녹아나움이 저감된다. 즉 피복 층(16)은 압전 세라믹 분말(5)로의 수분의 흡수를 억제한다. 따라서 제4 실시예와 마찬가지로 케이블 형상 압전 소자의 전기적 특성, 압전 특성, 기계적 강도의 변화가 저감되어, 내구성과 신뢰성이 우수한 케이블 형상 압전 소자가 얻어진다.

또한, 외전극(13)으로의 물의 침투도 억제되므로, 외전극(13)의 전기 저항 변화가 방지되어 항상 안정된 압전 특성이 검지 회로에 전달된다.

또한, 케이블 형상 압전 소자를 제조하는 경우, 감압체(22)에 외전극(13)을 주설한 후 롤에 감을 필요가 있다. 이들은 연속하여 행하는 작업이다. 여기서 외전극(13)의 주설과 롤에서의 감기 작업과의 사이에 발수 처리 공정을 설정할 수 있다. 이와 같이 발수 처리를 하면서 롤로 감는 작업을 실시할 수 있으므로 제조 공정을 대폭 바꿀 필요가 없다. 즉 감압체(22)의 표면에 발수 처리를 연속하여 행할 수 있으므로 생산성이 손상되지 않는다.

다음으로 케이블 형상 압전 소자의 각 부위에 발수성의 피복 층을 형성했을 때의 발수 효과에 대하여 평가한 결과를 나타낸다. 발수 재료로서 올레산 칼슘, 압전 세라믹 분말로서 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{TiO}_3$ 를 이용하여 압전 소자를 제작한다. 제작한 압전 소자를 제1 실시예와 같은 조건에서 고온 고습 시험을 20시간 실시하고, 그때의 전기 저항의 변화에 의해 발수성의 효과를 평가한다. 또한, 비교를 위해 피복 층(15)을 형성하고 있지 않은 압전 소자와, 외전극(13)의 주위에 설치된 보호층(14)의 표면에 발수성의 피복 층을 형성한 압전 소자를 제작하고, 동일하게 평가한다. 또한, 전기 저항은 1kHz의 주파수로 측정한다. (표 8)은 고온 고습 시험 후의 전기 저항의 변화율을 나타내고 있다.

[표 8]

피복 처리 부위	전기 저항의 변화율(%)
없음	-85
외전극의 표면	-54
보호층의 표면	-84

이 결과에 의해 명확한 바와 같이, 외전극(13)의 표면에 피복 층(15)이 형성된 압전 소자에서는 전기 저항의 저하가 억제되어 있다. 한편, 보호층(14)의 표면에 발수성의 피복 층을 형성한 압전 소자에는, 발수 처리되어 있지 않은 압전 소자와 동일한 전기 저항의 변화율을 나타내고 있어, 발수 처리의 효과가 없음을 알 수 있다.

이것은 발수 처리를 하여 형성된 피복 층과 보호층(14)을 수증기가 통과하는 것을 나타내고 있다. 즉 압전 소자의 내부에서 확산한 수증기가 온도 경사나 과포화 상태에서 응축하여 물이 생성되는 상황이 피복 층의 외 측에서 발생하는 경우에만, 피복 층에 의한 발수 효과가 발휘된다고 생각된다. 따라서 발수성의 피복 층은 전극의 표면을 포함하는 압전 소자의 내부에 설치할 필요가 있다.

또한, 도 15에 도시한 구조에 있어서 보호층(14)을 설치하지 않은 경우, 고온 고습 시험에서의 결과는 상기한 보호층 상에 피복 층을 설치한 경우와 큰 차가 없다. 이 경우도 수증기는 피복 층(16)을 통과하여 압전 소자의 내부에 확산하고, 물이 생성됨으로써 특성이 저하한다. 따라서 외전극(13)을 덮도록 피복 층(16)을 설치하는 경우, 압전 소자 내에 침입한 수증기가 응축하는 곳으로서의 보호층(14)이 필요하다. 제5 실시예와 본 실시예와의 결과로부터, 발수성을 가지는 피복 층은 압전 소자의 최외층으로부터 내측에 설치할 필요가 있다. 이것은 제3 실시예의 구성에 대해서도 동일하여, 전극(2A, 2B)을 덮도록 피복 층(9)을 설치하는 경우, 보호층(10)이 필요하다.

또한, 제4~6 실시예에 있어서, 외전극(13)을 도전성 분말과 유기 고분자를 혼련하여 제작한 가요성 도전 조성물을 압출 성형하여 형성하는 경우, 도전성 분말을 유기 고분자에 분산시킨 도전성 도료를 도포하여 형성하는 경우, 혹은 도전성 재료를 진공 증착, 스퍼터링, CVD 등의 증착으로 형성하는 경우에는 감압체(22)와의 밀착성이 우수하다. 그 때문에 케이블 형상 압전 소자를 별도의 재료로 보호하는 경우에는 보호층(14)을 형성하지 않아도 무방하다.

제4~6 실시예의 케이블 형상 압전 소자는 가요성을 가지고, 또한 형상이 케이블 형상이다. 그 때문에 굴곡 한 부위를 포함하는 곳으로의 배설이나, 부착 폭이 제한된 곳으로의 배설에 대응 가능하다. 또한, 고온 고습 환경하에서 사용되어도 전기적 특성, 압전 특성, 기계적 강도가 유지되는 우수한 특성이 있다. 따라서 옥외 사용되는 센서나, 자동차의 문 등의 끼임 검지 센서 등, 이와 같은 배설 조건이나 특성이 요구되는 센서로서 가장 적합하다.

제5, 6 실시예의 케이블 형상 압전 소자에 있어서, 이들 압전 소자의 단면이 노출하는 구성으로 사용되는 경우가 상정된다. 그 경우, 단면에 노출하는 심전극(11)과 감압체(22)와의 경계부로부터 수증기가 침입하고 심전극(11) 측에 접하는 감압체(22) 표면에서 수증기가 응축하는 것을 생각할 수 있다. 이와 같은 경우, 도 17의 일부 단면도에 도시한 바와 같이 심전극(11)과 감압체(22)와의 사이에 발수 재료에 의한 제2 피복 층(23)을 설치함으로써, 압전 세라믹 분말(5)이나 불순물의 물에 의한 녹어나움을 억제하는 것이 가능하다. 또한, 감압체(22)의 절단 단면에도 발수 재료에 의한 제3 피복 층(24)을 형성하는 것이 효과적이다. 또한, 도 17에서는 제5 실시예의 구성을 기초로 하고 있으나, 제6 실시예의 구성을 기초로 하는 경우도 동일하다. 또한 제2, 3 실시예의 시트형 압전 소자의 경우에도 감압체(7)의 단면을 피복 층으로 덮는 것이 더욱 바람직하다.

또한, 이상의 실시예에서는 발수 재료의 피복 층을 설치함에 따라 압전 세라믹 분말(5)이나 불순물의 물에 의한 녹음(용출:溶出)을 억제하는 효과에 대하여 상세하게 설명하고 있다. 이 이외에 압전 세라믹 분말(5)이나 불순물의 물에 의한 녹음의 억제는 타 구성으로도 실현할 수 있다.

즉 발수 처리 재료에 의한 피복 층 이외에, 보호층(10, 14)을 두껍게 형성하여 수증기의 투과에 대한 저항을 크게 하는 것으로도 압전 세라믹 분말(5)로의 수분의 흡수는 억제된다. 혹은 물리 증착(스퍼터링, 증착)이나 화학 증착, 화학 합성 처리에 의해 수증기의 분자가 통과하기 어려운 치밀한 막을 피복 층으로서 형성해도 무방하다. 물리 증착이나 화학 증착, 화학 합성 처리에 의한 치밀한 막은, 수증기 자체의 침입을 억제할 수 있으므로 발수 재료의 피복 층과는 달라, 압전 소자의 최외층에도 설치해도 압전 세라믹 분말(5)이나 불순물의 물에 의한 녹음의 억제의 효과를 실현할 수 있다. 제2, 3 실시예에 있어서 전극(2A, 2B)의 어느 일방 측만 상기와 같은 구성을 적용해도 무방하다.

단, 너무 보호층(10, 14)이 두꺼우면, 압전 소자의 감도가 저하되므로 치밀하게 설계할 필요가 있다. 또한, 치밀한 막은 편홀이 있으면 효과가 손상되므로 높은 정밀도로 형성할 필요가 있다.

간호용 침대 등에 사용되는 체동 센서는 대면적의 검지를 확보할 필요가 있다. 이에 대하여 제4~6 실시예의 케이블 형상 압전 소자는 침대 위에 사행(蛇行)시켜 배설함으로써 대면적의 검지가 가능하다. 또한, 세탁이나 수납 등의 관리도 고려하면, 간호 침대의 체동 센서로서도 최적의 구성이다.

또한, 이들 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 따른 압전 소자는, 고온 고습 환경하에서 사용되어도 압전 조성물 감압체의 물의 흡수를 억제할 수 있으므로, 전기적 특성, 압전 특성, 기계적 인장 강도의 변화가 적다. 즉 우수한 내구성, 신뢰성을 가진다. 따라서 고온 고습 환경이 일어날 수 있는, 예를 들면 옥외에서의 사용에도 적합하다. 또한, 자동차의 문이나 창문의 끼임을 방지하는 감압 센서나, 간호 침대에서 사람의 체동을 검지하여 침대에 있음을 판단하는 압력 검출 장치의 센서 등 폭 넓은 용도에 적용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

압전 세라믹 분말과 가요성을 가지는 유기 고분자를 포함하는 압전 조성물 감압체와,

상기 압전 조성물 감압체에 접속된 제1 전극과,

상기 압전 조성물 감압체에 접속되고 상기 제1 전극과 절연된 제2 전극과,

상기 압전 세라믹 분말의 외 측에 설치되고, 상기 압전 세라믹 분말로의 수분의 흡수를 억제하는 피복 층을 구비한 것을 특징으로 하는 압전 소자.

청구항 2.

제1 항에 있어서, 상기 피복 층은 상기 압전 세라믹 분말의 표면에 설치된 것을 특징으로 하는 압전 소자.

청구항 3.

제1 항에 있어서, 상기 피복 층은 상기 압전 조성물 감압체의 적어도 표면의 일부를 덮고 있는 것을 특징으로 하는 압전 소자.

청구항 4.

제1 항에 있어서, 상기 제1 전극과 상기 제2 전극은 상기 압전 조성물 감압체를 덮고, 상기 피복 층은 적어도 상기 제1 전극의 표면과 상기 제2 전극의 표면을 덮고,

적어도 상기 피복 층을 덮는 보호층을 추가로 구비한 것을 특징으로 하는 압전 소자.

청구항 5.

제1 항에 있어서, 상기 압전 조성물 감압체는 상기 제1 전극을 덮고, 상기 제2 전극은 상기 압전 조성물 감압체를 덮고, 상기 피복 층은 적어도 상기 제2 전극의 일부를 덮고,

적어도 상기 피복 층을 덮는 보호층을 추가로 구비한 것을 특징으로 하는 압전 소자.

청구항 6.

제1 항에 있어서, 상기 피복 층은 증류수에 대한 접촉 각이 125° 이상 180° 미만인 것을 특징으로 하는 압전 소자.

청구항 7.

제1 항에 있어서, 상기 피복 층은 단 분자 층으로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 압전 소자.

청구항 8.

제1 항에 있어서, 상기 압전 세라믹 분말은 주기율표 제1 족의 원소, 주기율표 제2A 족의 원소의 적어도 하나를 포함하는 페로브스카이트 구조를 가지는 화합물인 것을 특징으로 하는 압전 소자.

청구항 9.

제1 항에 있어서, 상기 압전 세라믹 분말은, 주성분이 티탄산 비스무트·나트륨, 티탄산 바륨, 니오브산 나트륨, 니오브산 칼륨의 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 압전 소자.

청구항 10.

제1 항에 있어서, 상기 유기 고분자는 열가소성 엘라스토머, 고무의 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 압전 소자.

청구항 11.

제10 항에 있어서, 상기 열가소성 엘라스토머는 염소화 폴리에틸렌, 클로로술폰화 폴리에틸렌의 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 압전 소자.

청구항 12.

제1 항에 있어서, 상기 압전 조성물 감압체는 티탄 커플링 제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 압전 소자.

청구항 13.

제12 항에 있어서, 상기 티탄 커플링 제는 이소프로폭시트리이소스테아로일티타네이트, 이소프로폭시트리스·디옥틸파이로포스페이트·티타네이트의 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 압전 소자.

청구항 14.

제1 항에 있어서, 상기 압전 세라믹 분말의 비 유전율이 0보다 크고 1000 이하인 것을 특징으로 하는 압전 소자.

청구항 15.

(A) 압전 세라믹 분말과 가요성을 가지는 유기 고분자를 혼합하여 압전 조성물 감압체를 형성하는 단계와,

(B) 상기 압전 조성물 감압체에 접속되는 제1 전극을 설치하는 단계와,

(C) 상기 압전 조성물 감압체에 접속되는 제2 전극을 상기 제1 전극과 절연하도록 설치하는 단계와,

(D) 상기 압전 세라믹 분말로 수분의 흡수를 억제하는 피복 층을, 적어도 상기 압전 세라믹 분말의 외 측에 설치하는 단계를 구비한 것을 특징으로 하는 압전 소자의 제조 방법.

청구항 16.

제15 항에 있어서, 상기 단계(D)에 있어서, 상기 압전 세라믹 분말의 표면에 상기 피복 층을 설치하고, 상기 단계(D)의 후에 상기 단계(A)를 행하는 것을 특징으로 하는 압전 소자의 제조 방법.

청구항 17.

제15 항에 있어서, 상기 단계(A)의 후, 상기 단계(D)에 있어서 상기 압전 조성물 감압체의 적어도 표면의 일부에 상기 피복 층을 설치하는 것을 특징으로 하는 압전 소자의 제조 방법.

청구항 18.

제15 항에 있어서, 상기 단계(B, C)에 있어서 상기 제1 전극과 상기 제2 전극은 상기 압전 조성물 감압체를 덮도록 설치되고,

상기 단계(B, C) 후, 상기 단계(D)에서 적어도 상기 제1 전극의 표면과, 상기 제2 전극의 표면에 상기 피복 층을 설치하고,

적어도 상기 피복 층을 덮는 보호층을 설치하는 단계를 추가로 구비한 것을 특징으로 하는 압전 소자의 제조 방법.

청구항 19.

제15 항에 있어서, 상기 단계(B)에 있어서, 상기 제1 전극은 상기 압전 조성물 감압체에 덮이도록 설치되고,

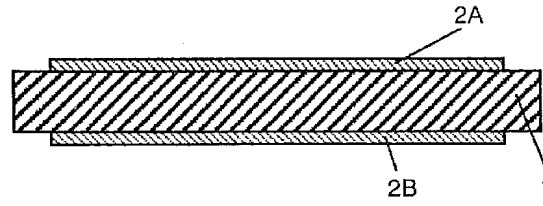
상기 단계(C)에 있어서, 상기 제2 전극은 상기 압전 조성물 감압체를 덮도록 설치되고,

상기 단계(D)에 있어서, 적어도 상기 제2 전극의 표면의 일부에 상기 피복 층을 설치하고,

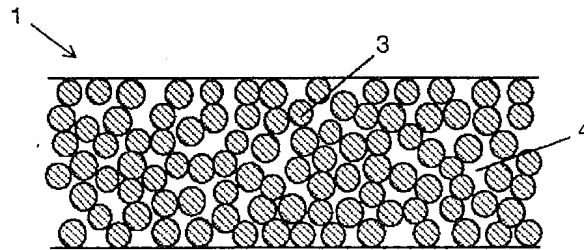
적어도 상기 피복 층을 덮는 보호층을 설치하는 단계를 추가로 구비한 것을 특징으로 하는 압전 소자의 제조 방법.

도면

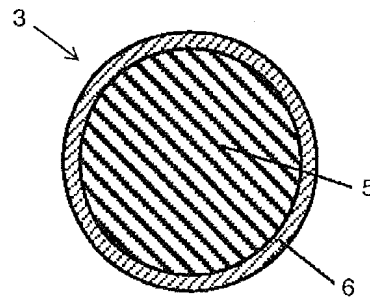
도면1



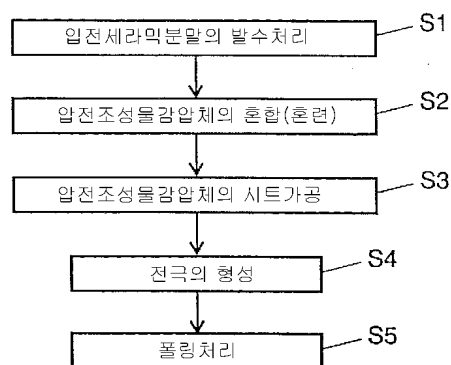
도면2



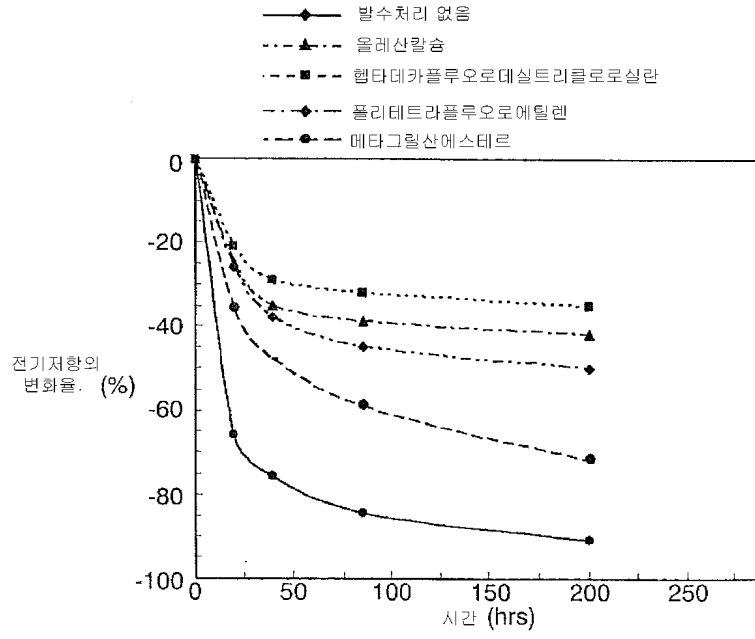
도면3



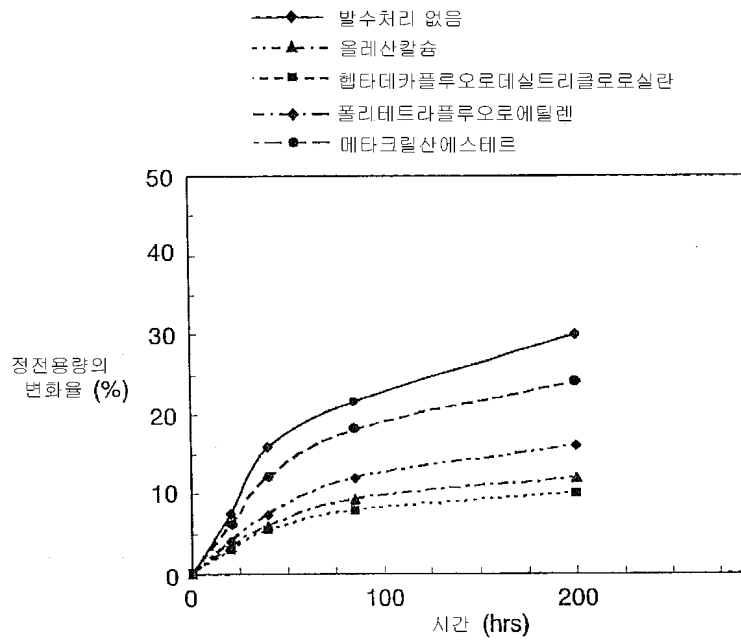
도면4



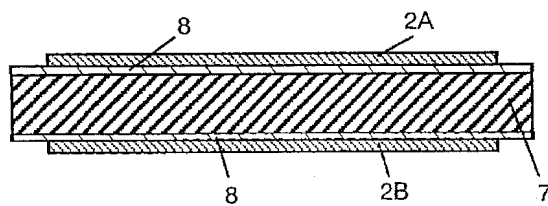
도면5



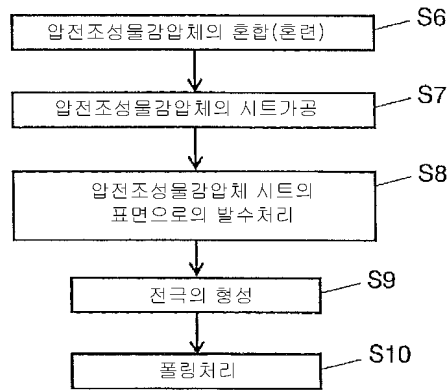
도면6



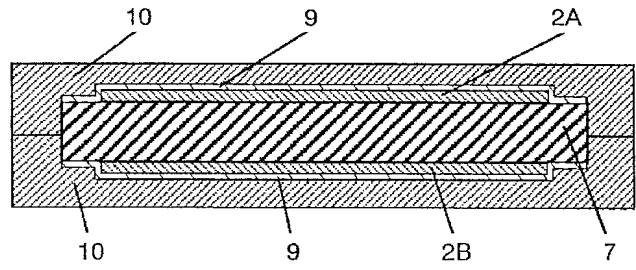
도면7



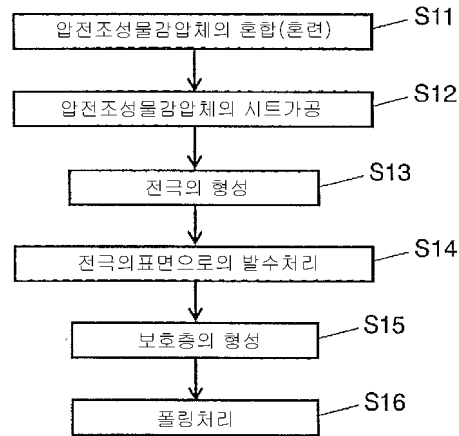
도면8



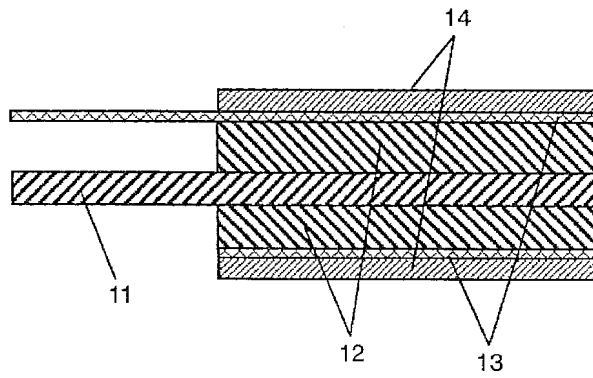
도면9



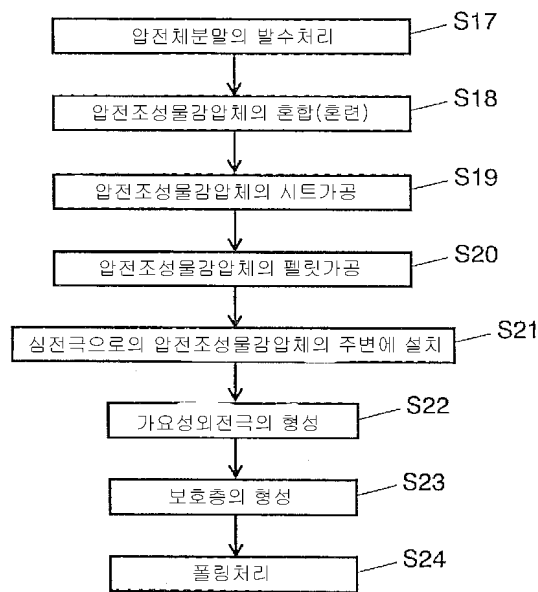
도면10



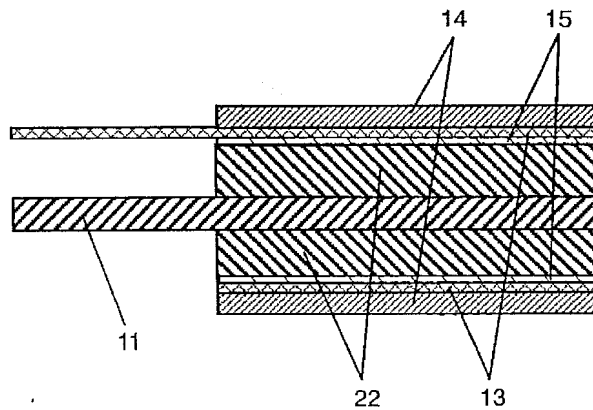
도면11



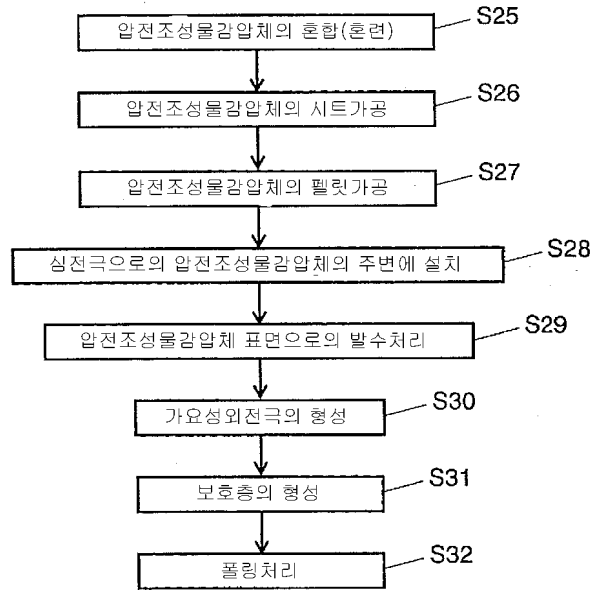
도면12



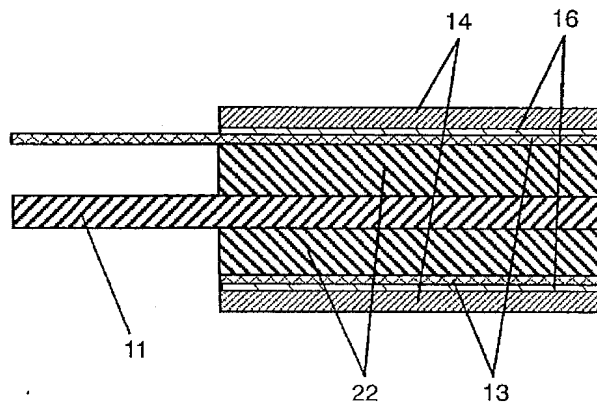
도면13



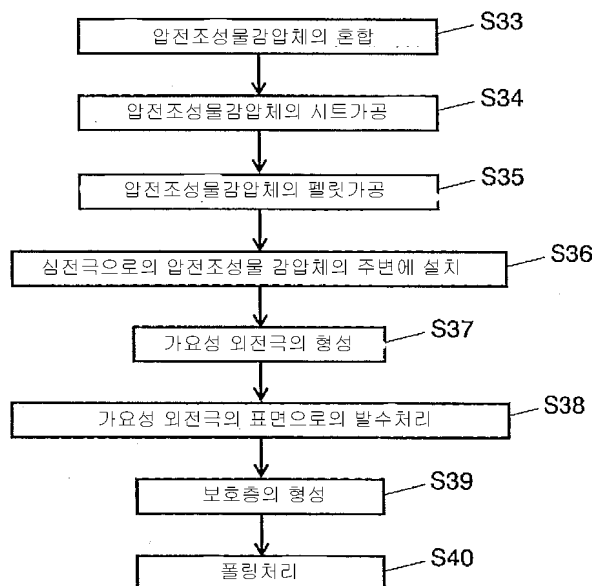
도면14



도면15



도면16



도면17

