



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0047018
(43) 공개일자 2022년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/20 (2006.01) H01L 41/06 (2006.01)
H01L 41/12 (2006.01) H01L 41/193 (2006.01)
H01L 41/47 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01L 41/20 (2013.01)
H01L 41/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0130423
(22) 출원일자 2020년10월08일
심사청구일자 2020년10월08일

(71) 출원인
동아대학교 산학협력단
부산광역시 사하구 낙동대로550번길 37, 동아대학교 내 (하단동)
(72) 발명자
양수철
부산광역시 강서구 명지오션시티11로 22, 108동 904호
백근렬
부산광역시 사하구 낙동대로516번길 9, 금호빌 702호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
전용철

전체 청구항 수 : 총 11 항

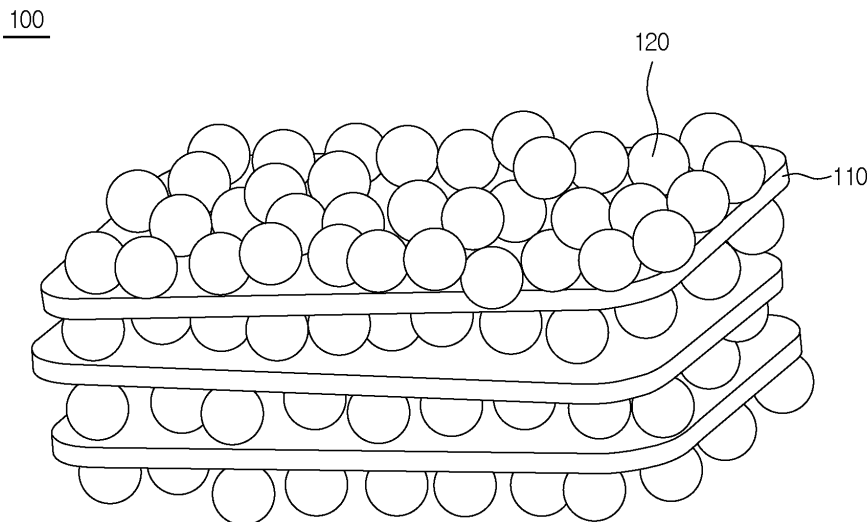
(54) 발명의 명칭 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름에 관한 것으로, 압전고분자 매트릭스 및 자왜물질과 산화그래핀을 포함하는 자왜충진재를 포함하고, 자왜충진재가 압전고분자 매트릭스 내부에 분산되어 3-2 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

본 발명은 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름의 제조방법에 관한 것으로, 산화그래핀과 자왜물질을 포함하는 자왜충진재를 준비하는 단계, 자왜충진재와 압전고분자를 혼합용매에 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계, 혼합용액을 캐스팅하여 후막을 제조하는 단계, 후막에 열과 압력을 인가하는 단계 및 후막을 분극하여 자기전기 필름을 완성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01L 41/12 (2013.01)

H01L 41/193 (2013.01)

H01L 41/47 (2013.01)

(72) 발명자

강인정

부산광역시 사상구 엄궁북로 62, 202동 2303호

강선아

부산광역시 영도구 와치로 294, 102동 905호

김민진

경상북도 포항시 북구 흥해읍 해안로1774번길 37,
해궁펜션

안유주

부산광역시 동래구 사직로 80, 110동 903호

윤영은

부산광역시 사하구 사하로141번나길 35-4, 2동 303호

최정은

부산광역시 사하구 낙동대로563번안길 60-2, 작품1801호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711104270

과제번호 2019R1F1A1056786

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 기본연구

연구과제명 비접촉 헬스모니터링 목적의 자기전기 필름센서 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 동아대학교

연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

압전고분자 매트릭스; 및

자왜물질과 산화그래핀을 포함하는 자왜충진재;를 포함하고,

상기 자왜충진재가 상기 압전고분자 매트릭스 내부에 분산되어 3-2 구조를 갖는 것

인 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 자왜충진재는

상기 산화그래핀 층간에 상기 자왜물질이 삽입된 구조를 갖는 것

인 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 압전고분자 매트릭스는 95 내지 99wt%이고 상기 자왜충진재 1 내지 5wt%인 것

인 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 자왜물질은

강자성 금속, 페라이트계 세라믹스, 자왜합금 및 자성 형상기억 합금 중에 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것

인 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 산화그래핀은

평균측면크기가 5 내지 30 μ m인 것

인 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 산화그래핀에 대한 상기 자왜물질의 중량비율은 2:1 내지 4:1인 것

인 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름.

청구항 7

제 1항에 있어서,

교류 자기장 1 Oe, 직류자기장 -1000 내지 1000 Oe, 주파수 1kHz 조건에서 측정되는 자기전기 출력전압의 최대

값이 $3\text{mV}/\text{cm} \cdot 0\text{e}$ 인 것

인 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름.

청구항 8

산화그래핀과 자왜물질을 포함하는 자왜충진재를 준비하는 단계;

상기 자왜충진재와 압전고분자를 혼합용매에 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계;

상기 혼합용액을 캐스팅하여 후막을 제조하는 단계;

상기 후막에 열과 압력을 인가하는 단계; 및

상기 후막을 분극하여 자기전기 필름을 완성하는 단계;를 포함하는 것

인 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 자왜충진재를 준비하는 단계는

상기 산화그래핀과 상기 자왜물질의 전구체를 용매에 혼합하여 자왜용액을 제조하는 단계;

상기 자왜용액을 가열하여 상기 산화그래핀 층간에 상기 자왜물질이 삽입된 구조를 갖는 상기 자왜충진재를 준비하는 단계;를 포함하는 것

인 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 혼합용액을 제조하는 단계는

상기 압전고분자 95 내지 99wt%와 상기 자왜충진재 1 내지 5wt%로 이루어진 혼합물질을 제조하는 단계;

상기 혼합물질 10 내지 30wt%와 상기 용매 70 내지 90 wt%를 혼합하여 상기 혼합용액을 제조하는 단계;로 구성되는 것

인 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름의 제조방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 자기전기 필름을 완성하는 단계는

상기 열과 압력을 인가하는 단계에서 얻어지는 상기 후막에 10 내지 40kV/mm의 전기장을 2 내지 4시간동안 인가하여 상기 후막을 분극함에 따라 자기전기 필름을 완성하는 단계인 것

인 2차원 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화그래핀 층간에 자왜물질이 삽입된 구조를 갖는 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름의 제조 방법 및 이로부터 제조되는 자기전기 필름에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 자기전기 복합체는 자왜상과 압전상을 포함하여 외부자기장의 변화에 따라 자왜상에 자기 변형(magnetostriction)이 유도되고, 유도된 자기 변형에 의한 스트레인이 압전상에 전달되어 압전상에 기계적 응력이 가해짐으로써 출력전압을 얻을 수 있는 자기전기 특성을 갖는다.
- [0003] 자기전기 복합체는 전술한 자기전기 특성으로 인해 에너지 하베스팅 디바이스, 고감도 자기장 센서, 액츄에이터, 메모리 디바이스 및 약물전달 시스템 등 다양한 분야에 적용되고 있다.
- [0004] 하지만, 종래 기술에 따른 자기전기 복합체는 0차원 또는 1차원 구조를 갖는 자왜충진재를 사용함에 따라 자왜충진재의 변형에 따른 스트레인이 압전상에 전달될 때 손실이 많아 자기전기 특성이 떨어지는 단점이 있었다.
- [0005] 이를 극복하기 위해 2차원 구조의 자왜충진재를 이용한 자기전기 복합체가 개발되었으나, 종래 기술에 따른 2차원 구조의 자왜충진재는 낮은 자화강도값을 가짐에 따라 결과적으로 이를 포함하는 자기전기 복합체는 자기전기 성능이 떨어지는 문제가 있었다.
- [0006] 이에 본 발명의 발명자들은 전술한 문제를 해결하기 위하여 연구하던 중 산화그래핀의 층간에 자왜물질이 삽입된 구조를 갖는 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름을 개발하여 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1368330호, 2014.02.21.자 등록

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 자왜상으로부터 압전상으로 스트레인 전달 손실이 적고 자기전기 성능을 향상시킬 수 있도록 높은 자화강도값을 갖는 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0009] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 전술한 목적을 달성하기 위한, 본 발명의 일면에 따른 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름은 압전고분자 매트릭스 및 자왜물질과 산화그래핀을 포함하는 자왜충진재를 포함하고, 자왜충진재가 압전고분자 매트릭스 내부에 분산되어 3-2 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 전술한 목적을 달성하기 위한, 본 발명의 일면에 따른 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름의 제조방법은 산화그래핀과 자왜물질을 포함하는 자왜충진재를 준비하는 단계, 자왜충진재와 압전고분자를 혼합용매에 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계, 혼합용액을 캐스팅하여 후막을 제조하는 단계, 후막에 열과 압력을 인가하는 단계 및 후막을 분극하여 자기전기 필름을 완성하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

- [0012] 상기한 구성에 의한 본 발명의 실시예에 따른 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름 및 이의 제조방법은 하기와 같은 효과를 기대할 수 있다.
- [0013] 자기전기 필름에 포함되는 자왜충진재가 0차원 또는 1차원이 아닌 2차원 구조를 가져 자왜충진재의 자기 변형시 자왜충진재로부터 압전고분자 매트릭스로의 스트레인 전달이 효과적으로 이루어짐에 따라 자기전기 필름이 자왜충진재를 상대적으로 적은 함량을 포함하여도 뛰어난 자기전기 특성을 가질 수 있다.
- [0014] 또한, 자기전기 필름에 포함되는 자왜충진재가 산화그래핀과 자왜물질을 포함하는 2차원 복합상을 가져 높은 자화강도값을 가짐에 따라 이를 포함하는 자기전기 필름이 뛰어난 자기전기 특성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름의 구성을 도시한 구성도이다.
- 도 2는 실시예 1에 따른 자기전기 필름의 자왜충진재를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 3은 실시예 1에 따른 자기전기 필름의 자왜충진재의 주사전자현미경 분석 결과를 나타낸 이미지이다.
- 도 4는 실시예 1에 따른 자기전기 필름의 자왜충진재의 EDX 분석 결과를 나타낸 이미지이다.
- 도 5는 실시예 1에 따른 자기전기 필름의 자왜충진재의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 실시예 1에 따른 자기전기 필름의 자왜충진재의 자화 강도 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름의 적외선 분광 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 실시예 1에 따른 자기전기 필름의 자기전기 특성 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름의 제조방법의 순서를 나타낸 순서도이다.
- 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름의 제조방법에 포함된 자왜충진재 준비단계의 순서를 나타낸 순서도이다.
- 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름의 제조방법에 포함된 후막 제조단계의 순서를 나타낸 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 한편, 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며, 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0017] 본 발명의 다른 실시예에 따른 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름의 제조방법은 본 발명의 일 실시예에 따른 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름을 제조하기 위한 시계열적인 수행단계들을 포함한다.
- [0018] 설명의 편의를 위하여 본 발명의 실시예들에 따른 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름 및 이의 제조방법을 설명하는 데 있어서 실질적으로 동일한 구성요소는 도면부호를 일치시켜서 기재하고 반복 설명은 생략하도록 한다.
- [0019] 이하, 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예들에 따른 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름 및 이의 제조방법을 설명하도록 한다.
- [0020] 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름(10)은 산화그래핀(110)과 자왜물질(120)을 포함하는 자왜충진재(100)와 압전고분자 매트릭스(200)를 포함한다.
- [0021] 도 2를 참고하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름의 제조방법은 자왜충진재 준비단계(S100), 혼합용액 제조단계(S200), 후막 제조단계(S300), 압착단계(S400) 및 분극단계(S500)를 포함한다.
- [0022] 먼저, 산화그래핀(110)과 자왜물질(120)을 포함하는 자왜충진재(100)를 준비한다(S100).
- [0023] 자왜충진재 준비단계(S100)는 산화그래핀(110)의 층간에 자왜물질(120)이 삽입된 구조를 갖는 자왜충진재(100)를 준비하는 것일 수 있다.
- [0024] 더욱 자세하게는, 자왜충진재 준비단계(S100)는 산화그래핀(110)과 자왜물질(120)의 전구체를 용매로 혼합하여

자왜용액을 제조하고 용액을 수열합성하는 것을 통해 산화그래핀(110)의 층간에 자왜물질(120)이 삽입된 구조를 갖는 자왜충진재(100)를 준비하는 것일 수 있다.

- [0025] 자왜충진재 준비단계(S100)에서 준비되는 자왜충진재(100)는 압전고분자 매트릭스(200) 내부에 균일하게 분산되는 것일 수 있다.
- [0026] 자왜충진재(100)는 압전고분자 매트릭스(200) 내부에 분산되어 본 발명의 일 실시예에 따른 자기전기 필름(10)에 자기장이 인가되면 자기 변형(magnetostriction)하여 압전고분자 매트릭스(200)에 스트레인을 전달하는 것일 수 있다.
- [0027] 한편, 압전고분자 매트릭스(200)는 압전고분자를 포함하는 것일 수 있고, 압전고분자 매트릭스(200)에 포함되는 압전고분자는 서로 다른 쌍극자 모멘트를 갖는 복수 개의 결정상을 가질 수 있으며, 후술할 핫프레스 단계(S400)에서 후막에 열과 압력을 인가하면 압전고분자 매트릭스(200)에 포함된 압전고분자는 쌍극자 모멘트가 다른 결정상에 비해 상대적으로 높은 결정상으로 상변화를 할 수 있다.
- [0028] 예를 들어, 압전고분자 매트릭스(200)에 포함되는 압전고분자가 폴리비닐리덴플로라이드(Poly(vinylidene fluoride), PVDF)일 경우 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF)는 α 및 β 상(phase)을 포함하는 복수 개의 결정상을 가질 수 있고, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF)에 열과 압력을 인가하면 쌍극자 모멘트가 다른 결정상에 비해 상대적으로 높은 β 상으로 상변화가 일어날 수 있다.
- [0029] 다만, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF)의 β 상과 같은 압전고분자 매트릭스(200)의 쌍극자 모멘트가 높은 결정상은 α 상과 같이 쌍극자 모멘트가 상대적으로 낮은 결정상에 비해 물리화학적으로 불안정한 상태일 수 있다.
- [0030] 이에 따라, 후술할 핫프레스 단계(S400) 이후의 공정에서 후막에 가해진 열과 압력 중 적어도 하나를 해제하면 압전고분자 매트릭스(200)는 쌍극자 모멘트가 높은 결정상을 유지하지 못하고 쌍극자 모멘트가 상대적으로 낮은 결정상으로 상변화를 일으킬 수 있다.
- [0031] 자왜충진재(100)는 산화그래핀(110)을 포함하는 2차원 구조를 가짐에 따라 전술한 압전고분자 매트릭스(200)가 전술한 쌍극자 모멘트가 높은 결정상에서 쌍극자 모멘트가 상대적으로 낮은 결정상으로 상변화하는 것을 효과적으로 방해하여 자기전기 필름(10)이 분극된 상태를 효과적으로 유지하도록 할 수 있다.
- [0032] 자왜충진재(100)는 산화그래핀(110) 층간에 자왜물질(120)이 삽입된 구조의 복합상(multi phase)으로 이루어짐에 따라 종래의 단일상으로 이루어진 2차원 자왜충진재에 비해 상대적으로 높은 자화 값을 가질 수 있다.
- [0033] 자왜충진재 준비단계(S100)는 산화그래핀 준비단계(S110), 제1용액 제조단계(S120), 제2용액 제조단계(S130), 자왜용액 제조단계(S140), 합성단계(S150) 및 수득단계(S160)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0034] 산화그래핀 준비단계(S100)는 그래파이트를 준비하고 준비된 그래파이트를 이용해 산화그래핀(110)을 준비하는 것일 수 있다.
- [0035] 산화그래핀 준비단계(S100)에서 그래파이트를 이용해 산화그래핀(110)을 준비하는 것은 통상적으로 이용되는 그래파이트를 이용해 산화그래핀(110)을 합성하는 방법을 이용할 수 있고, 예를 들어, Hummer의 방법(Hummer's method)를 이용할 수 있다.
- [0036] 산화그래핀 준비단계(S110)에서 합성되는 산화그래핀(110)은 측면크기가 5 내지 $30\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.
- [0037] 산화그래핀 준비단계(S110)에서 준비되는 산화그래핀(110)의 측면크기가 $5\mu\text{m}$ 미만이면 자왜충진재 준비단계(S100)에서 준비되는 자왜충진재(100)의 크기가 작아 자왜충진재(100)가 압전고분자 매트릭스(200)가 쌍극자 모멘트가 높은 결정상에서 쌍극자 모멘트가 상대적으로 낮은 결정상으로 상변화하는 것을 방해하지 못할 수 있고, 산화그래핀(110)의 크기가 작아 결과적으로 자왜충진재(100)가 압전고분자 매트릭스(200)와 접촉하는 총 면적이 너무 넓어져 분극단계(S500)에서 후막에 전기장을 인가하면 누설전류가 과도하게 발생하여 압전고분자 매트릭스(200) 내부의 쌍극자의 정렬이 효과적으로 이루어지지 않을 수 있다.
- [0038] 또한, 산화그래핀(110)의 측면크기가 $5\mu\text{m}$ 미만이면 산화그래핀(110)이 2차원 구조를 갖는다고 하더라도 크기가 작아 2차원 구조를 가짐에 따라 자기변형시 0차원과 1차원 구조를 가지는 자왜상에 비해 압전상에 스트레인을 효과적으로 전달한다는 효과를 발생시키기 어려울 수 있다.
- [0039] 산화그래핀 준비단계(S110)에서 준비되는 산화그래핀(110)의 측면크기가 $30\mu\text{m}$ 를 초과하면 산화그래핀(110)의 크기가 커짐에 따라 자왜충진재(100)의 크기가 커져 자기전기 필름(10)이 산화그래핀(110)의 측면크기가 5 내지

30 μ m인 자왜충진재(100)와 동일한 함량으로 자왜충진재(100)를 포함되어도 포함되는 자왜충진재(100)의 수가 작아 압전고분자 매트릭스(200) 내에 자왜충진재(100)가 전체적으로 균일하게 분산되지 않을 수 있다.

- [0040] 제1용액 제조단계(S120)는 산화그래핀 준비단계(S110)에서 준비된 산화그래핀(110)을 제1용매에 분산시켜 제1용액을 제조하는 것일 수 있다.
- [0041] 제1용액 준비단계(S120)에서 제1용매는 물과 에탄올 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는 물일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 탈이온수(deionized water)일 수 있다.
- [0042] 제1용액 제조단계(S120)는 산화그래핀 준비단계(S110)에서 준비된 산화그래핀(110)이 제1용매에 균일하게 분산되도록 제1용매 100 중량부에 산화그래핀(110) 0.1 내지 0.3 중량부를 분산시켜 제1용액을 제조하는 것일 수 있다.
- [0043] 제1용액 제조단계(S120)에서 제1용매에 분산되는 산화그래핀(110)이 0.1 중량부 미만이면 산화그래핀(110)의 양이 적음에 따라 자왜충진재 준비단계(S100)에서 준비되는 자왜충진재(100)에 포함되는 자왜물질(120)에 비해 산화그래핀(110)의 양이 적어 산화그래핀(110) 층간에 자왜물질(120)이 과도하게 삽입되어 자왜충진재(100)가 2차원 구조를 갖지 못할 수 있다.
- [0044] 제1용액 제조단계(S120)에서 제1용매에 분산되는 산화그래핀(110)이 0.3 중량부를 초과하면 산화그래핀(110)의 양이 많아 자왜충진재 준비단계(S100)에서 준비되는 자왜충진재(100)에 포함되는 산화그래핀(110)에 비해 자왜물질(120)의 양이 적어 산화그래핀(110) 층간에 자왜물질(120)이 균일하게 삽입되지 않을 수 있고, 이에 따라 본 발명의 실시예에 따라 제조되는 자기전기 필름(10)의 자기전기 특성이 떨어질 수 있다.
- [0045] 제2용액 제조단계(S130)는 자왜물질(120)의 전구체를 제2용매에 투입한 후 교반하여 제2용액을 제조하는 것일 수 있다.
- [0046] 제1용액 준비단계(S120)에서 제1용매는 물과 에탄올 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는 물일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 탈이온수(deionized water)일 수 있다.
- [0047] 한편, 자왜물질(120)은 강자성금속, 페라이트계 세라믹스, 자왜 합금 및 자성 형상 기억 합금 중에 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0048] 여기서, 강자성 금속은 니켈, 코발트 및 페라이트 중에 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있고, 페라이트계 세라믹스는 Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 바륨페라이트 중에 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있으며, 자왜합금은 Terfenol-D, Galfenol, Samfenol-D, Metglas 및 FeCoB 중에 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있고, NiMnGa 합금, NiMnIn 합금, NiCoMnIn 합금, FePd 합금 및 CoNiGa 합금 중에 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0049] 더욱 바람직하게, 자왜물질(120)은 코발트 페라이트(CoFe_2O_4)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0050] 제2용액 제조단계(S130)에서 사용되는 자왜물질(120)의 전구체는 합성단계(S150)에서 소정의 반응을 통해 자왜물질(120)로 합성되는 것일 수 있다.
- [0051] 제2용액 제조단계(S130)에서 사용되는 자왜물질(120)의 전구체는 이온 화합물일 수 있고, 제2용매에 투입한 후 교반하면 해리되는 것일 수 있다.
- [0052] 제2용액 제조단계(S130)에서 사용되는 자왜물질(120)의 전구체는 질산코발트 육수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)와 질산철 구수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 중에 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게, 질산코발트 육수화물 30 내지 40 중량부와 질산철 구수화물 100 중량부를 포함하는 것일 수 있다.
- [0053] 제2용액 제조단계(S130)는 자왜물질(120)의 전구체가 제2용매에서 원활하게 해리될 수 있도록 제1용매 100 중량부에 자왜물질(120)의 전구체 1 내지 3 중량부를 투입한 후 교반하는 것일 수 있다.
- [0054] 제1용액 제조단계(S120)와 제2용액 제조단계(S130)는 동일한 중량의 제1용매와 제2용매를 사용하여 제1용액과 제2용액을 제조하는 것일 수 있다.
- [0055] 자왜용액 제조단계(S140)는 제1용액 제조단계(S120)에서 제조된 제1용액과 제2용액 제조단계(S130)에서 제조된 제2용액을 혼합하여 자왜용액을 제조하고, 제조된 자왜용액에 염기성 수용액을 가한 후 교반하는 것일 수 있다.
- [0056] 자왜용액 제조단계(S140)는 제1용액과 제2용액을 혼합하여 자왜용액을 제조하고, 제조된 자왜용액의 PH를 염기

조건으로 조절하는 것일 수 있다.

- [0057] 자왜용액 제조단계(S140)에서 자왜용액의 PH를 염기조건으로 조절하는 것은 후술할 합성단계(S150)에서 자왜물질(120)의 합성이 원활하게 이루어지도록 하기 위한 것일 수 있다.
- [0058] 자왜용액 제조단계(S140)에서 자왜용액의 PH조절 방법은 자왜용액을 교반하면서 염기성 수용액을 가하는 것일 수 있다.
- [0059] 자왜용액 제조단계(S140)에서 자왜용액의 PH를 염기조건으로 조절하기 위해 사용되는 염기성 수용액은 일반적으로 PH 조절에 사용되는 염기성 수용액이면 제한되지 않으나, 바람직하게 수산화나트륨 수용액을 포함하는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게 9 내지 11M 수산화나트륨 수용액일 수 있다.
- [0060] 자왜용액 제조단계(S140)에서 자왜용액에 염기성 수용액을 가하여 조절되는 자왜용액의 PH는 11 내지 14일 수 있고, 바람직하게는 13일 수 있다.
- [0061] 합성단계(S150)는 자왜용액 제조단계(S140)에서 얻어진 자왜용액을 이용해 자왜충진재(100)를 제조하는 것일 수 있다.
- [0062] 합성단계(S150)는 자왜용액 제조단계(S140)에서 얻어진 자왜용액을 밀폐 상태에서 160 내지 200℃까지 가열하고, 가열된 온도와 밀폐 상태를 12 내지 28시간동안 유지하는 것일 수 있다.
- [0063] 합성단계(S150)에서 자왜용액의 밀폐와 가열은 오토클레이브(autoclave) 장비를 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 합성단계(S150)는 산화그래핀(110)의 층간에 자왜물질(120)의 전구체가 삽입되고, 삽입된 자왜물질(120)의 전구체가 소정 화학 반응에 의해 자왜물질(120)로 합성됨에 따라 산화그래핀(110)의 층간에 자왜물질(120)이 삽입된 자왜충진재(100)가 제조되는 단계일 수 있다.
- [0065] 합성단계(S150)에서 가열온도가 160℃ 미만이거나 200℃를 초과하면 자왜물질(120)의 합성이 원활하게 이루어지지 않음에 따라 자왜충진재(100)의 제조에 어려움이 있을 수 있다.
- [0066] 합성단계(S150)에서 유지시간이 12시간 미만이면 자왜물질(120)의 합성을 위한 시간이 충분하지 않아 자왜충진재(100)의 제조에 어려움이 있을 수 있고, 28시간을 초과하면 자왜물질(120)이 충분히 합성되어 더 이상의 가열 온도 유지가 의미가 없을 수가 있다.
- [0067] 수득단계(S160)는 합성단계(S150)에서 얻어지는 자왜용액을 상온까지 자연냉각하고, 자왜용액으로부터 자왜충진재(100)를 수득하여 세척하는 단계일 수 있다.
- [0068] 수득단계(S160)에서 자왜충진재(100)의 수득은 일반적으로 용액으로부터 반응생성물을 수득하는 방법을 이용할 수 있다.
- [0069] 수득단계(S160)에서 자왜충진재(100)의 수득은 자성을 이용하여 자왜용액을 자왜충진재(100)가 포함된 층과 자왜충진재(100) 외의 부산물이 포함된 층으로 분리시키는 방법을 이용할 수 있다.
- [0070] 수득단계(S160)는 자왜용액으로부터 자왜충진재(100)를 수득한 다음, 수득된 자왜충진재(100)를 에탄올과 탈이온수 중 적어도 하나를 포함하는 세척용매로 수 차례 세척하고, 세척용매를 제거하기 위해 자왜충진재(100)를 건조하는 것일 수 있다.
- [0071] 수득단계(S160)에서 얻어지는 자왜충진재(100)는 산화그래핀(110)과 자왜물질(120)을 포함하는 것일 수 있다.
- [0072] 수득단계(S160)에서 얻어지는 자왜충진재(100)는 산화그래핀(110) 층간에 자왜물질(120)이 삽입된 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0073] 수득단계(S160)에서 얻어지는 자왜충진재(100)에 포함되는 산화그래핀(110)에 대한 자왜물질(120)의 질량비율은 2:1 내지 4:1일 수 있다.
- [0074] 자왜충진재(100)에 포함되는 산화그래핀(110)에 대한 자왜물질(120)의 질량비율이 2:1 미만이면 산화그래핀(110) 층간에 삽입되는 자왜물질(120)의 양이 부족하여 본 발명의 실시예에 따른 자기전기 필름(10)의 자기전기 특성이 떨어질 수 있다.
- [0075] 자왜충진재(100)에 포함되는 산화그래핀(110)에 대한 자왜물질(120)의 질량비율이 4:1을 초과하면 산화그래핀(110)에 비해 자왜물질(120)의 양이 과도하여 산화그래핀(110) 층간에 자왜물질(120)이 과도하게 삽입되어 자왜

충진재(100)가 2차원 구조를 유지하지 못할 수 있다.

- [0076] 다음으로, 자왜충진재 제조단계(S100)에서 얻어진 자왜충진재(100)와 압전고분자로 이루어진 혼합분말을 혼합용매에 첨가하고 교반하여 혼합용액을 제조한다(S200).
- [0077] 혼합용액 제조단계(S200)에서 사용되는 혼합용매는 압전고분자를 용해할 수 있는 것이면 제한되지 않으나, 바람직하게, 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF), 아세톤(acetone), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO), 메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP), 메틸에틸케톤(Methyl Ethyl Ketone, MEK), 디메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide, DMAc), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 헥사메틸포스포아미드(Hexamethylphosphoramide, HMPA) 및 트리에틸포스페이트(Triethyl phosphate)일 수 있고, 더욱 바람직하게, 디메틸포름아미드(DMF)일 수 있다.
- [0078] 본 발명의 실시예에 따라 제조되는 자기전기 필름(10)에 포함된 압전고분자 매트릭스(200)는 혼합용액 제조단계(S200)에서 사용되는 압전고분자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0079] 혼합용액 제조단계(S200)에서 사용되는 압전고분자는 압전성을 갖는 고분자이면 제한되지 않으나, 바람직하게는 폴리비닐리덴플로라이드(Poly(vinylidene fluoride), PVDF), 폴리테트라플로오로에틸렌(Poly(tetrafluoroethylene), PTFE), 폴리비닐리덴플로라이드-코-트리플루오로에틸렌(Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene), P(VDF-TrFE)) 및 폴리비닐리덴플로라이드-코-헥사플루오로프로필렌(Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), P(VDF-HFP)) 중에 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리비닐리덴플로라이드일 수 있다.
- [0080] 혼합용액 제조단계(S200)에서 자왜용매에 첨가되는 혼합분말은 자왜충진재(100) 1 내지 5wt%와 압전고분자 95 내지 99 wt%로 이루어지는 것일 수 있다.
- [0081] 혼합용액 제조단계(S200)에서 혼합분말을 이루는 자왜충진재(100)의 함량이 1 wt% 미만이면 자왜충진재(100)의 양이 적어 본 발명의 실시예에 따른 자기전기 필름(10)의 압전고분자 매트릭스(200) 내에 자왜충진재(100)가 전체적으로 균일하게 분산되지 못할 수 있다.
- [0082] 혼합용액 제조단계(S200)에서 혼합분말을 이루는 자왜충진재(100)의 함량이 5 wt%를 초과하면 본 발명의 실시예에 따른 자기전기 필름(10)에 포함되는 자왜충진재(100)의 양이 많아 압전고분자 매트릭스(200) 내부에서 자왜충진재(100)가 전기적으로 연결되어 후술할 분극단계(S500)에서 후막에 전기장을 인가하면 과도한 누설 전류가 발생하여 압전고분자 매트릭스(200)에 포함되는 압전고분자의 쌍극자가 효과적으로 정렬되지 못할 수 있다.
- [0083] 또한, 후술할 분극단계(S500)에서 후막에 전기장을 인가하여 자기전기 필름(10)으로 제조시 전기장을 인가하면 전기적 단락(short)이 발생하여 압전고분자 매트릭스(200)를 이루는 압전고분자 내에 쌍극자의 정렬이 이루어지지 않을 수 있다.
- [0084] 혼합용액 제조단계(S200)에서 제조된 혼합용액은 혼합분말 10 내지 30wt%와 혼합용매 70 내지 90wt%를 포함하는 것일 수 있다.
- [0085] 혼합용액 제조단계(S200)에서 제조된 혼합용액에 포함되는 혼합분말이 10wt% 미만이면 혼합분말의 양이 적음에 따라 한 번에 제조되는 자기전기 필름(10)의 양이 적어 생산성이 떨어질 수 있다.
- [0086] 혼합용액 제조단계(S200)에서 제조된 혼합용액에 포함되는 혼합분말이 30wt%를 초과하면 혼합용매 내에 혼합분말을 이루는 압전고분자와 자왜충진재(100)가 균일하게 분산되지 않을 수 있다.
- [0087] 혼합용액 제조단계(S200)에서 제조된 혼합용액을 캐스팅하여 후막을 제조하고, 제조된 후막을 열처리한다(S300).
- [0088] 후막 제조단계(S300)는 혼합용액 제조단계(S200)에서 제조된 혼합용액을 캐스팅하여 압전고분자로 이루어진 압전고분자 매트릭스(200)와 자왜충진재(100)를 포함하는 후막을 제조하고, 제조된 후막을 열처리하는 것일 수 있다.
- [0089] 후막 제조단계(S300)에서 제조되는 후막은 압전고분자 매트릭스(200)와 압전고분자 매트릭스(200) 내에 균일하게 분산된 자왜충진재(100)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0090] 후막 제조단계(S300)는 캐스팅 단계(S310), 건조 단계(S320) 및 열처리 단계(S330)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0091] 캐스팅 단계(S310)는 혼합용액 제조단계(S200)에서 제조된 혼합용액을 용액캐스팅 방법으로 캐스팅하여 후막을

제조하는 것일 수 있다.

- [0092] 캐스팅 단계(S310)에서 혼합용액을 이용해 후막을 제조하는 방법으로 용액캐스팅 방법을 이용하였으나, 이는 하나의 실시예로서 제시된 것일 뿐, 이에 제한되는 것은 아니며 통상적으로 용액을 이용해 필름, 박막 및 후막을 제조하는 방법을 이용할 수 있다.
- [0093] 건조 단계(S320)는 캐스팅 단계(S310)에서 제조된 후막에 존재하는 용매를 제거하기 위해 캐스팅 단계(S310)에서 제조된 후막을 건조하는 단계일 수 있다.
- [0094] 건조 단계(S320)에서 후막의 건조는 10 내지 30℃에서 6 내지 18시간동안 이루어지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 후막의 물성을 저하시키지 않고 용매를 충분히 제거할 수 있는 건조 시간과 건조 온도 조건이면 제한하지 않는다.
- [0095] 열처리 단계(S330)는 건조 단계(S320)에서 얻어진 후막의 내부에 잔여 용매와 기공을 제거하기 위해 열처리하는 단계일 수 있다.
- [0096] 열처리 단계(S330)는 건조 단계(S320)에서 얻어진 후막을 180 내지 220℃에서 5 내지 15분동안 열처리한 다음 상온까지 냉각하는 것일 수 있다.
- [0097] 열처리 단계(S330)에서 열처리 온도가 180℃ 미만이면 열처리 온도가 낮아 건조 단계(S320)에서 얻어진 후막 내부에 잔여 용매와 기공의 제거가 원활하게 이루어지지 않을 수 있고, 220℃를 초과하면 온도가 높아 건조 단계(S320)에서 얻어진 후막이 열에 의해 손상을 입을 수 있다.
- [0098] 열처리 단계(S330)에서 건조 시간이 5분 미만이면 열처리 시간이 짧아 건조 단계(S320)에서 얻어진 후막 내부에 잔여 용매와 기공의 제거가 완전히 이루어지지 않을 수 있고, 15분을 초과하면 후막 내부에 잔여 용매와 기공의 제거가 충분히 이루어져 더 이상의 열처리가 의미가 없을 수 있다.
- [0099] 후막 제조단계(S300)에서 얻어지는 후막에 열과 압력을 인가한다(S400).
- [0100] 핫프레스 단계(S400)는 본 발명의 실시예에 따른 자기전기 필름(10)의 압전성을 향상시키기 위해 후막 제조단계(S300)에서 얻어지는 후막에 열과 압력을 인가하는 것일 수 있다.
- [0101] 핫프레스 단계(S400)는 후막 제조단계(S300)에서 얻어지는 후막에 열과 압력을 인가하여 압전고분자의 결정상을 압전 특성이 뛰어난 결정상으로 상변화시키는 단계일 수 있다.
- [0102] 예를 들어, 후막 제조단계(S300)에서 얻어지는 후막에 포함된 압전고분자 매트릭스(200)에 포함되는 압전고분자가 폴리비닐리덴플로라이드(Poly(vinylidene fluoride), PVDF)를 포함하는 경우 폴리비닐리덴플로라이드는 α 및 β 상을 포함하는 복수 개의 결정상을 가질 수 있다.
- [0103] 여기서, β 상은 α 상에 비해 쌍극자 모멘트가 높아 β 상의 분율이 높을 수록 뛰어난 압전 특성을 나타내는 것으로 알려져 있으며, 핫프레스 단계(S400)는 후막 제조단계(S300)에서 얻어진 후막에 열과 압력을 인가하여 폴리비닐리덴플로라이드의 β 상의 분율을 높이는 것일 수 있다.
- [0104] 핫프레스 단계(S400)는 압전고분자 매트릭스(200)에 포함되는 압전고분자의 압전 특성을 효과적으로 향상시키기 위해 130 내지 180℃에서 후막 제조단계(S300)에서 열처리된 후막에 25 내지 35MPa 세기의 압력을 30 내지 90분동안 가하는 것일 수 있다.
- [0105] 핫프레스 단계(S400)에서 얻어지는 후막을 분극하여 자기전기 필름(10)을 완성한다(S500).
- [0106] 분극단계(S500)는 핫프레스 단계(S400)에서 얻어지는 후막에 전기장을 인가하여 자기전기 필름(10)을 완성하는 것일 수 있다.
- [0107] 분극단계(S500)는 핫프레스 단계(S400)에서 얻어지는 후막에 전기장을 인가하여 압전고분자 매트릭스(200) 내부의 쌍극자를 정렬시켜 자기전기 필름(10)을 완성하는 것일 수 있다.
- [0108] 분극단계(S500)에서 핫프레스 단계(S400)에서 얻어진 후막에 인가하는 전기장의 최대 세기는 10 내지 40kV/mm일 수 있다.
- [0109] 분극단계(S500)에서 인가되는 전기장의 최대 세기가 10kV/mm 미만이면 전기장의 세기가 약해 압전고분자 내부의 쌍극자의 정렬이 원활하게 일어나지 않을 수 있고, 40kV/mm를 초과하면 전기장의 세기가 강해 핫프레스 단계(S400)에서 얻어진 후막에 전기적 단락이 일어날 수 있다.

- [0110] 분극단계(S500)는 핫프레스 단계(S400)에서 얻어진 후막에 전기장을 2 내지 4시간동안 인가하여 후막을 분극함에 따라 자기전기 필름(10)을 완성하는 단계인 것일 수 있다.
- [0111] 분극단계(S500)에서 전기장의 인가 시간이 2시간 미만이면 압전고분자 내부의 쌍극자의 정렬이 충분히 이루어지지 못할 수 있고, 4시간을 초과하면 압전고분자 내부의 쌍극자의 정렬이 충분히 이루어져 더 이상의 전기장 인가가 의미가 없을 수 있다.
- [0112] 핫프레스 단계(S400)이후 분극단계(S500) 이전에 본 발명의 다른 실시예에 따른 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름의 제조방법은 냉각단계를 더 포함할 수 있다.
- [0113] 냉각단계는 핫프레스 단계(S400)에서 얻어지는 후막을 냉각하는 단계로, 핫프레스 단계(S400)에서 후막에 가해지는 압력을 유지하면서 핫프레스 단계(S400)에서 얻어진 후막을 상온까지 냉각하는 것일 수 있다.
- [0114] 냉각단계는 핫프레스 단계(S400)에서 가해진 압력을 유지하면서 후막을 상온까지 냉각시킴에 따라, 핫프레스 단계(S400)에서 변환된 압전고분자의 결정상을 효과적으로 유지할 수 있다.
- [0115] 분극단계(S500)는 본 발명의 다른 실시예에 따른 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름의 제조방법이 냉각 단계를 더 포함하는 경우 냉각 단계에서 얻어지는 후막에 전기장을 인가하여 자기전기 필름(10)을 완성하는 것일 수 있다.
- [0116] 본 발명의 다른 실시예에 따른 2차원 복합상 자왜충진재를 포함하는 자기전기 필름의 제조방법은 핫프레스 단계(S400) 이후에 전극형성단계를 더 포함할 수 있다.
- [0117] 전극형성단계는 핫프레스 단계(S400)에서 얻어지는 후막 또는 분극단계(S500)에서 얻어지는 자기전기 필름(S500)의 양면에 전극을 형성하는 것일 수 있다.
- [0118] 전극형성단계에서 핫프레스 단계(S400)에서 얻어지는 후막 또는 분극단계(S500)에서 얻어지는 자기전기 필름(S500)의 양면에 전극을 형성하는 방법은 일반적으로 사용되는 소자에 전극을 형성하는 방법을 사용할 수 있고, 예를 들어, 전도성의 갖는 금속 페이스트의 소성, 스퍼터링, 또는 증착 방법을 사용할 수 있다.
- [0120] <실시예 1>
- [0121] 1. 자왜충진재의 준비
- [0122] (1)산화그래핀의 준비
- [0123] 그래파이트를 준비하고, 그래파이트를 Hummer의 방법으로 처리하여 평균측면크기가 15 μ m인 산화그래핀(110)을 준비하였다.
- [0124] (2)자왜용액의 제조
- [0125] (1)산화그래핀의 준비에서 준비된 산화그래핀(110) 0.02g을 탈이온수 10ml에 분산시켜 제1용액을 제조하였다.
- [0126] 자왜물질(120)의 전구체로 질산코발트 육수화물 0.07425g과 질산철 구수화물 0.2063g을 탈이온수 10ml에 투입하고 1시간동안 교반하여 제2용액을 제조하였다.
- [0127] 제1용액과 제2용액을 혼합하여 30분간 교반하여 자왜용액을 제조하고, 제조된 자왜용액을 교반하면서 10M 수산화나트륨 용액을 가해 PH를 13으로 조절하였다.
- [0128] (3)자왜충진재의 합성 및 수득
- [0129] (2)자왜용액의 제조에서 얻어진 자왜용액을 오토클레이브의 밀폐용기에 투입하고 밀폐한 다음 180℃까지 가열하고, 가열된 온도와 밀폐 상태를 20시간 동안 유지하여 산화그래핀(110) 층간에 자왜물질(120)이 삽입된 구조를 갖는 자왜충진재(100)를 합성하였다.
- [0130] 이후 자왜용액을 상온까지 자연 냉각하였다. 냉각된 자왜용액을 자성을 이용해 자왜충진재(100)가 포함된 층과 자왜충진재(100) 외의 부산물이 포함된 층으로 분리시켜 자왜충진재(100)를 수득하였다. 수득한 자왜충진재(100)를 고순도 에탄올과 탈이온수로 수차례 세척한 후 건조하였다.

- [0132] 2. 자기전기 필름의 제조
- [0133] (4) 혼합용액의 제조
- [0134] 압전고분자와 1.자왜충진재의 준비에서 얻어진 자왜충진재(100)로 이루어진 혼합분말을 혼합용매에 첨가하고 4 시간 동안 교반하여 혼합분말 20wt%와 혼합용매 80wt%로 이루어진 혼합용액을 제조하였다.
- [0135] 압전고분자는 폴리비닐리덴플로라이드를 사용하였고, 혼합용매로는 디메틸포름아미드를 사용하였다.
- [0136] 혼합분말은 자왜충진재 3wt%와 압전고분자 97wt%로 이루어진 것을 사용하였다.
- [0137] (5) 후막의 제조 및 핫프레스
- [0138] (4) 혼합용액의 제조에서 제조된 혼합용액을 유리기관에 용액캐스팅 방법으로 캐스팅하여 후막을 제조하였다.
- [0139] 제조된 후막을 25℃에서 12시간동안 건조하였다. 건조된 후막을 200℃에서 10분동안 열처리하고, 상온까지 냉각하였다.
- [0140] 열처리 후 상온까지 냉각된 후막을 150℃에서 30MPa의 압력을 60분동안 인가하였다. 이후 후막에 인가된 압력을 유지하면서 상온까지 냉각하였다.
- [0141] (6) 전극형성 및 분극단계
- [0142] (5)후막의 제조 및 핫프레스에서 얻어지는 후막의 양면에 실버페이스트를 도포하고 소성하여 전극을 형성하였다. 양면에 전극이 형성된 후막에 전기장을 3시간동안 인가하여 자기전기 필름(10)을 완성하였다. 이때, 최대 전기장의 세기를 40kV/mm로 하였다.
- [0144] <실시예 2>
- [0145] 실시예 1과 동일한 방법으로 자기전기 필름(10)을 완성하였다. 단, (4)혼합용액의 제조에서 자왜충진재 3wt%와 압전고분자 97wt%로 이루어진 혼합분말 대신 자왜충진재 1wt%와 압전고분자 99wt%로 이루어진 혼합분말을 사용하였다.
- [0147] <실시예 3>
- [0148] 실시예 1과 동일한 방법으로 자기전기 필름(10)을 완성하였다. 단, (4)혼합용액의 제조에서 자왜충진재 3wt%와 압전고분자 97wt%로 이루어진 혼합분말 대신 자왜충진재 5wt%와 압전고분자 95wt%로 이루어진 혼합분말을 사용하였다. 또한, (6)분극단계에서 최대 전기장의 세기를 40kV/mm 대신 10kV/mm로 하였다.
- [0150] <비교예 1>
- [0151] 실시예 1과 동일한 방법으로 자기전기 필름(10)을 완성하였다. 단, (4)혼합용액의 제조에서 자왜충진재 3wt%와 압전고분자 97wt%로 이루어진 혼합분말 대신 자왜충진재 10wt%와 압전고분자 90wt%로 이루어진 혼합분말을 사용하였다. 또한, (6)분극단계에서 최대 전기장의 세기를 40kV/mm 대신 5kV/mm로 하였다.
- [0153] <비교예 2>
- [0154] 실시예 1과 동일한 방법으로 자기전기 필름(10)을 완성하였다. 단, (4)혼합용액의 제조에서 자왜충진재 3wt%와 압전고분자 97wt%로 이루어진 혼합분말 대신 자왜충진재 15wt%와 압전고분자 85wt%로 이루어진 혼합분말을 사용하였다. 또한, (6) 분극단계에서 최대 전기장의 세기를 40kV/mm 대신 5kV/mm로 하였다.
- [0156] <비교예 4>
- [0157] 실시예 1과 동일한 방법으로 자기전기 필름(10)을 완성하였다. 단, (1)산화그래핀의 준비에서 평균측면크기가 15 μ m인 산화그래핀(110) 대신 평균측면크기가 4 μ m인 산화그래핀(110)을 준비하였다.

- [0159] <비교예 5>
- [0160] 실시예 1과 동일한 방법으로 자기전기 필름(10)을 완성하였다. 단, (1) 산화그래핀의 준비에서 평균측면크기가 15 μ m인 산화그래핀(110) 대신 평균측면크기가 1 μ m인 산화그래핀(110)을 준비하였다.
- [0163] <시험예>
- [0164] (1) 2차원 복합상 자왜충진재의 주사전자현미경 및 EDX 맵핑 분석
- [0165] 1.자왜충진재의 준비에서 준비된 자왜충진재(100)의 주사전자현미경(SEM)과 EDX 맵핑 분석을 수행하고, 그 결과를 각각 도 3과 도 4에 나타내었다.
- [0166] 도 3과 도 4를 참조하면, 주사전자현미경으로 확인되는 자왜충진재(100)에서 코발트(Co), 철(Fe), 산소(O) 및 탄소(C) 원자가 함께 맵핑되는 것을 확인할 수 있다. 이는 자왜충진재(100)가 산화그래핀(110)과 자왜물질(120)을 포함하고 있다는 것을 확인할 수 있는 결과이다.
- [0167] (2) 2차원 복합상 자왜충진재의 X선 회절 분석
- [0168] 1.자왜충진재의 준비에서 준비된 자왜충진재(100)의 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석을 수행하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0169] 한편, 산화그래핀(110)은 X선 회절 분석시 산화그래핀(110)이 갖는 (001) 결정면에 의해 2θ 가 11.6° 인 위치에서 피크가 검출되는 것으로 알려져 있다.
- [0170] 도 5를 참조하면, 산화그래핀(110)의 (001) 결정면에 대응되는 2θ 가 11.6° 인 위치에서 피크가 검출되지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 산화그래핀(110)의 층간에 자왜물질(120)이 삽입되어 산화그래핀(110)의 층간 구조가 멀어짐에 따른 것으로, 자왜충진재(100)가 산화그래핀(110)의 층간에 자왜물질(120)이 삽입된 구조를 갖는다는 것을 확인할 수 있는 결과이다.
- [0171] (3) 2차원 복합상 자왜충진재의 자화(magnetization) 강도 측정
- [0172] 1.자왜충진재의 준비에서 준비된 자왜충진재(100)의 자화 강도를 진동시료형자력계(VSM)을 이용하여 측정하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0173] 도 6을 참조하면, 자왜충진재(100)의 자화강도값이 60emu/g인 것을 확인할 수 있다. 이는 자왜충진재(100)가 높은 자화강도값을 갖는 것을 확인할 수 있는 결과이고, 자왜충진재(100)가 높은 자화강도값을 가짐에 따라 자왜충진재(100)를 포함하는 자기전기 필름(10)이 뛰어난 자기전기 특성을 가질 것이라고 기대할 수 있다.
- [0175] (4) 적외선 분광 분석
- [0176] 실시예 1에 따른 자기전기 필름(10)의 적외선 분광 분석을 수행하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0177] 도 7을 참조하면, 압전고분자인 폴리비닐리덴플로라이드의 α 상과 β 상의 피크를 확인할 수 있다. 또한, β 상의 피크의 세기가 α 상의 피크의 세기보다 상대적으로 큰 것을 확인할 수 있다.
- [0178] 도 7을 참조하여, 수학적 1을 이용해 압전고분자인 폴리비닐리덴플로라이드의 β 상의 분율인 $F(\beta)$ 를 계산하였다.

수학식 1

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{\left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}}\right) \times A_{\alpha} + A_{\beta}} \times 100\%$$

[0179]

[0180] 여기서, κ_{α} 는 α 상의 흡수 계수(absorption coefficient)이고, κ_{β} 은 β 상의 흡수 계수(absorption coefficient)이며, A_{α} 는 α 상의 흡광도(absorbance)이고, A_{β} 는 β 상의 흡광도(absorbance)이다.

[0181] 도 7을 참조하여 수학식 1을 이용하여 β 상의 분율을 계산한 결과 75.63%로 계산되었다. 실시예 1에 따른 자기전기 필름(10)이 높은 β 상의 분율을 갖는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[0183] (5) 자왜충진재의 함량에 따른 압전 특성 및 자기전기 특성 비교

[0184] 자왜충진재의 함량에 따른 자기전기 필름(10)의 압전 특성 및 자기전기 특성을 비교하기 위해 실시예 1 내지 3과 비교예 1 내지 2에 따른 자기전기 필름(10)의 압전 특성 및 자기전기 특성을 측정하였다.

[0185] 압전 특성의 측정은 실시예 1 내지 3과 비교예 1 내지 2에 따른 자기전기 필름(10)에 각각 동일한 압력을 인가할 때 출력되는 압전 출력전압을 소스미터를 이용해 측정하였다. 또한, 압전전하 계수측정기(d_{33} meter)를 이용해 실시예 1 내지 3과 비교예 1 내지 2에 따른 자기전기 필름 각각의 압전상수를 측정하였다.

[0186] 자기전기 특성의 측정은 실시예 1 내지 3과 비교예 1 내지 2에 따른 자기전기 필름(10)을 헬름홀츠 코일(Helmholtz coil)의 내부 중앙에 위치시키고, 1 Oe(0ersted, 에르스텟) 세기의 AC 자기장과 주파수를 비공명 조건인 1kHz로 고정된 상태에서 직류자기장의 세기를 -1000 내지 1000 Oe으로 변화시킬 때 출력되는 자기전기 출력전압을 측정하였다.

[0187] 압전 특성과 자기전기 특성의 측정에 따른 측정결과를 아래 표 1에 정리하였다.

표 1

[0188]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
분극시 전기장의 전압 세기 (kV/mm)	40	40	10	5	5
압전 출력전압 (V)	8	8	1.5	0	0
압전 상수 (pC/N)	14	14	2	0	0
자기전기 출력전압 (mV/cm · Oe)	0.2	3	0	0	0

[0189] 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 3에 따른 자기전기 필름(10)의 압전 출력전압, 압전상수 및 자기전기 출력전압이 비교예 1 내지 2에 따른 자기전기 필름(10)보다 높은 것을 확인할 수 있고, 이는 실시예 1 내지 3의 자기전기 필름(10)의 압전 특성 및 자기전기 특성이 비교예 1 내지 2의 자기전기 필름(10)보다 뛰어난 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[0190] 실시예 1 내지 3에 따른 자기전기 필름(10)의 압전 특성과 자기전기 특성이 비교예 1 내지 2에 따른 자기전기 필름(10)보다 뛰어난 것은 비교예 1 내지 2에 따른 자기전기 필름(10)에 자왜충진재(100)가 과도하게 포함되어 분극단계(S500)에서 전기장의 인가시 자기전기 필름(10)에 전기적 단락이 발생하여 압전고분자 매트릭스(200) 내부의 쌍극자가 정렬하지 못하는 것으로 인한 것으로 판단된다.

[0191] 또한, 표 1을 참조하면 실시예 1 내지 3에 따른 자기전기 필름(10)은 압전 출력전압이 발생하는 것으로 볼 때,

압전성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0192] 즉, 실시예 1 내지 3에 따른 자기전기 필름(10)은 제조시 분극단계(S500)에서 인가되는 전기장에 의해 압전고분자 매트릭스(200) 내부에 쌍극자가 정렬되었다는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[0193] 또한, 실시예 1 내지 2에 따른 자기전기 필름(10)은 비공명 주파수 조건에서 자기전기 출력전압값이 발생하는 것을 확인할 수 있다. 이는 실시예 1 내지 2에 따른 자기전기 필름(10)이 뛰어난 자기전기 특성을 갖는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[0194] 한편, 자왜충진재(100)의 함량이 높아질수록 자기전기 필름(10)의 제조시 분극단계(S500)에서 후막에 높은 세기를 갖는 전기장을 인가하면 전기적 단락이 발생할 수 있다.

[0195] 이를 고려하여 비교예 1 내지 2에 따른 자기전기 필름(10)의 제조시 분극단계(S500)에서 후막에 인가되는 전기장의 최대 세기를 5kV/mm로 하였으나, 전기장의 최대 세기를 5kV/mm로 하여도 전기적 단락이 발생하였고, 표 1을 참고하면 압전 출력전압과 자기전기 출력전압이 발생하지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0196] 이는 자왜충진재(100)의 함량이 과도하면 자기전기 필름(10)의 제조시 분극단계(S500)에서 후막에 인가되는 최대 전기장의 세기를 낮추더라도 전기적 단락이 발생하여 압전고분자 매트릭스(200) 내부의 쌍극자가 정렬되지 않아 제조되는 자기전기 필름(10)의 압전 특성 및 자기전기 특성이 떨어지는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[0198] (6) 산화그래핀의 측면크기에 따른 압전 특성 및 자기전기 특성 비교

[0199] 산화그래핀(110)의 측면크기에 따른 자기전기 필름(10)의 압전 특성 및 자기전기 특성을 비교하기 위해 실시예 1과 비교예 3 내지 4에 따른 자기전기 필름(10)의 압전 특성 및 자기전기 특성을 측정하였다.

[0200] 압전 특성의 측정은 실시예 1과 비교예 3 내지 4에 따른 자기전기 필름(10)에 각각 동일한 압력을 인가할 때 출력되는 압전 출력전압을 소스미터를 이용해 측정하였다. 또한, 압전전하 계수측정기(d_{33} meter)를 이용해 실시예 1과 비교예 3 내지 4에 따른 자기전기 필름(10) 각각의 압전상수를 측정하였다.

[0201] 자기전기 특성의 측정은 실시예 1과 비교예 3 내지 4에 따른 자기전기 필름(10)을 헬름홀츠 코일(Helmholtz coil)의 내부 중앙에 위치시키고, 1 Oe(Oersted, 에르스텟) 세기의 AC 자기장과 주파수를 비공명 조건인 1kHz로 고정한 상태에서 직류자기장의 세기를 -1000 내지 1000 Oe으로 변화시킬 때 출력되는 자기전기 출력전압을 측정하였다.

[0202] 압전 특성과 자기전기 특성의 측정에 따른 측정결과를 아래 표 2에 정리하였다.

표 2

	실시예 1	비교예 3	비교예 4
분극시 전기장의 전압 세기 (kV/mm)	40	28	25
압전 출력전압 (V)	8	8	6
압전상수 (pC/N)	14	7.5	6
자기전기출력전압 (mV/cm · Oe)	3	1.4	2.13

[0204] 표 2를 참조하면, 실시예 1에 따른 자기전기 필름(10)의 압전상수 및 자기전기 출력전압이 비교예 3 내지 4에 따른 자기전기 필름(10)보다 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 실시예 1의 자기전기 필름(10)의 압전 특성 및 자기전기 특성이 비교예 3 내지 4의 자기전기 필름(10)보다 뛰어난 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[0205] 이는 산화그래핀(100)의 측면크기가 작으면 자왜충진재(100)의 크기가 작아져 압전고분자 매트릭스(200)에 포함된 압전고분자가 쌍극자 모멘트가 높은 결정상(β 상)에서 쌍극자 모멘트가 상대적으로 낮은 결정상(α 상)으로 상변화하는 것을 효과적으로 방지하지 못하는 것과 분극단계(S500)에서 전기장을 인가하면 누설전류가 과도하게 발생하여 압전고분자 매트릭스(200) 내부의 쌍극자가 효과적으로 정렬되지 않는 것을 알 수 있는 결과이다.

[0206] 또한, 산화그래핀(100)의 측면크기가 작으면 자왜충진재(100)가 2차원 구조를 가짐에 따라 자왜충진재(100)의 자기변형시 압전고분자 매트릭스(200)에 스트레인을 0차원, 1차원 구조를 갖는 자왜상보다 더욱 효과적으로 전달할 수 있다는 효과를 발생하기 어려운 것을 확인할 수 있다.

[0208] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

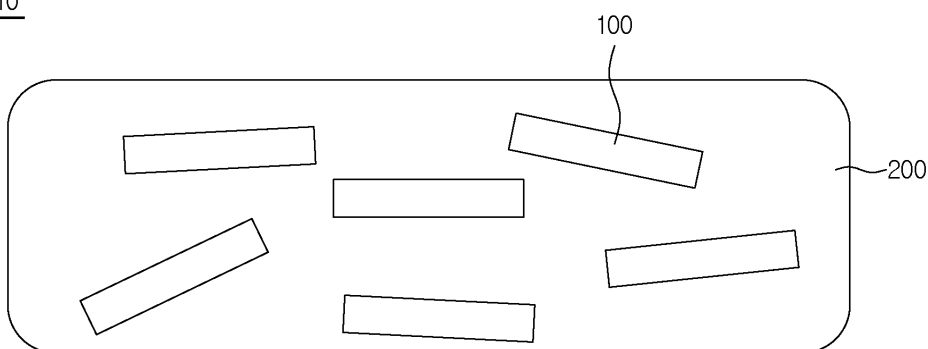
부호의 설명

[0209] 10: 자기전기 필름,
110: 산화그래핀, 120: 자왜물질,
S100: 자왜충진재 준비단계,
S110: 산화그래핀 준비단계, S120: 제1용액 제조단계,
S130: 제2용액 제조단계, S140: 자왜용액 제조단계,
S150: 합성단계, S160: 수득단계,
S200: 혼합용액 제조단계,
S300: 후막 제조단계,
S310: 캐스팅 단계, S320: 건조 단계, S330: 열처리 단계,
S400: 핫프레스 단계,
S500: 분극단계.

도면

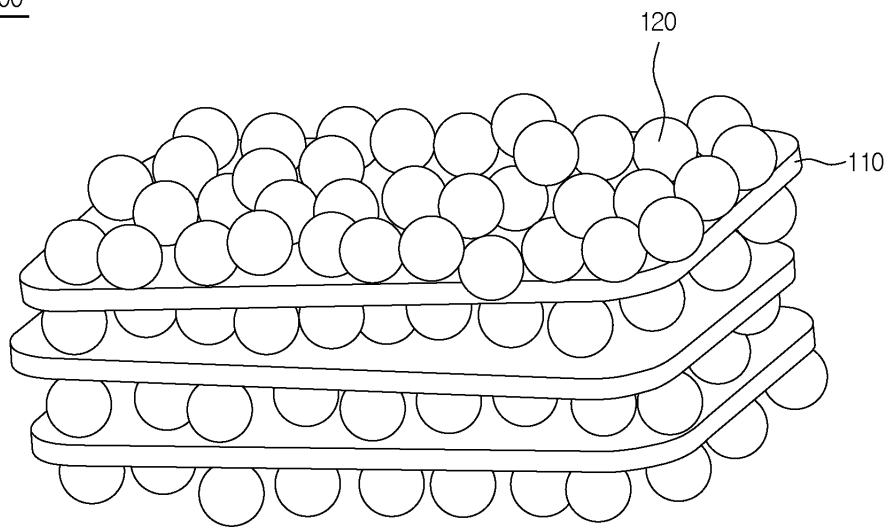
도면1

10

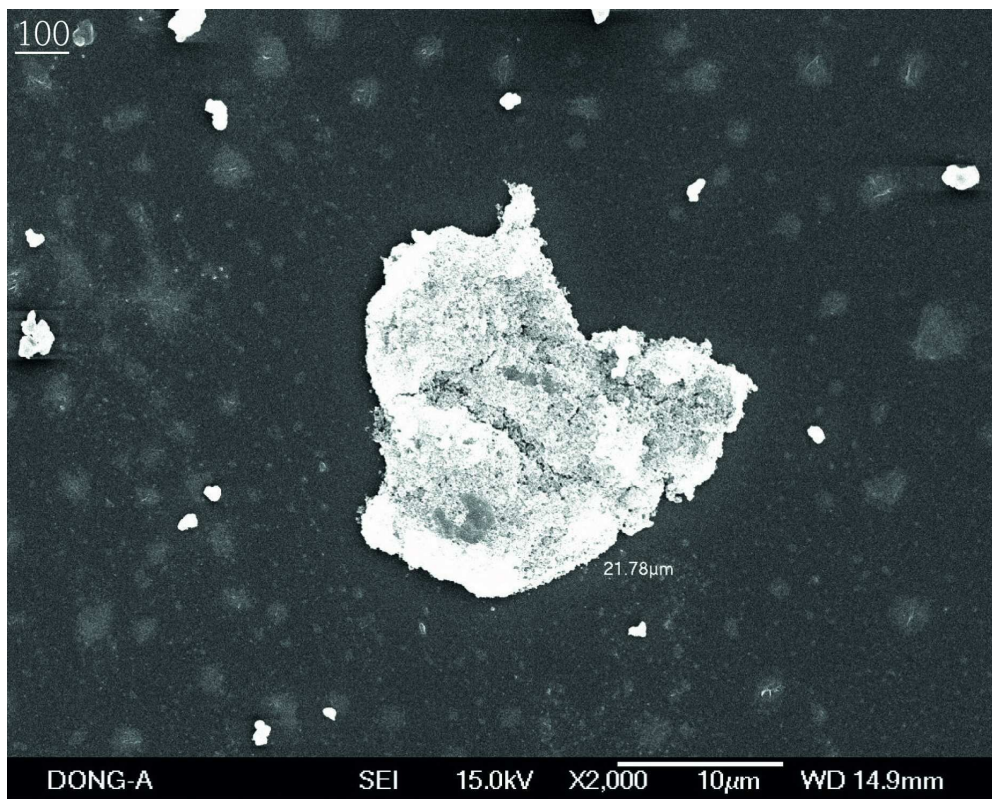


도면2

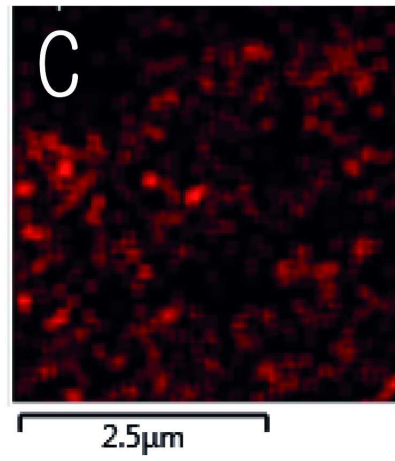
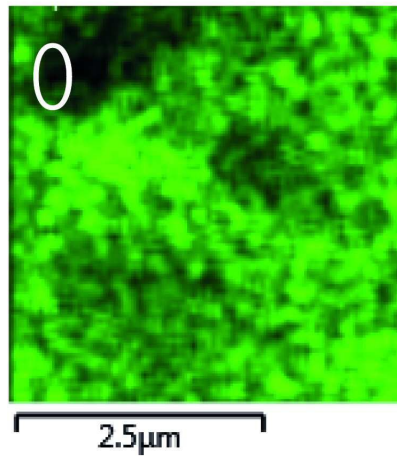
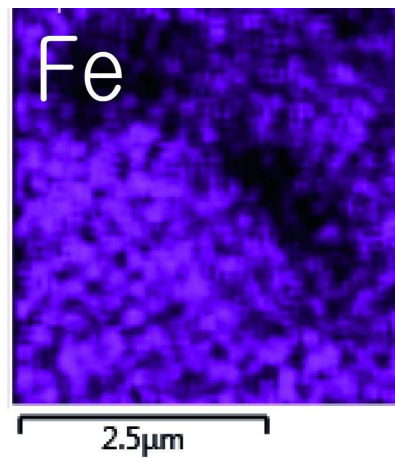
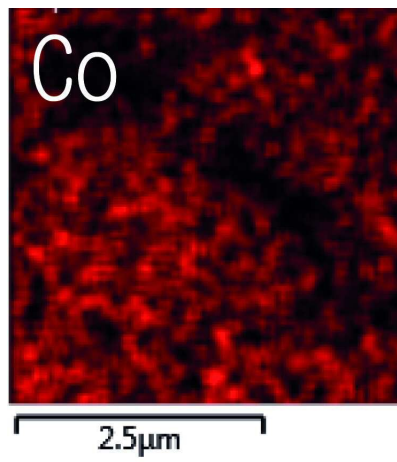
100



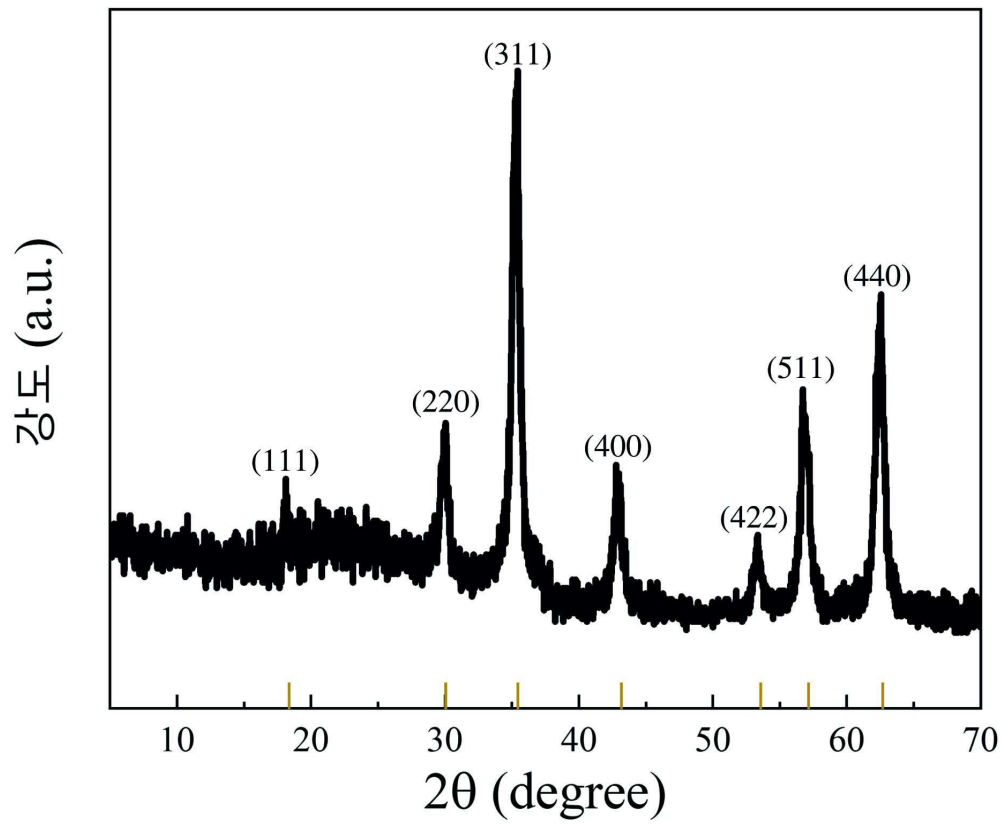
도면3



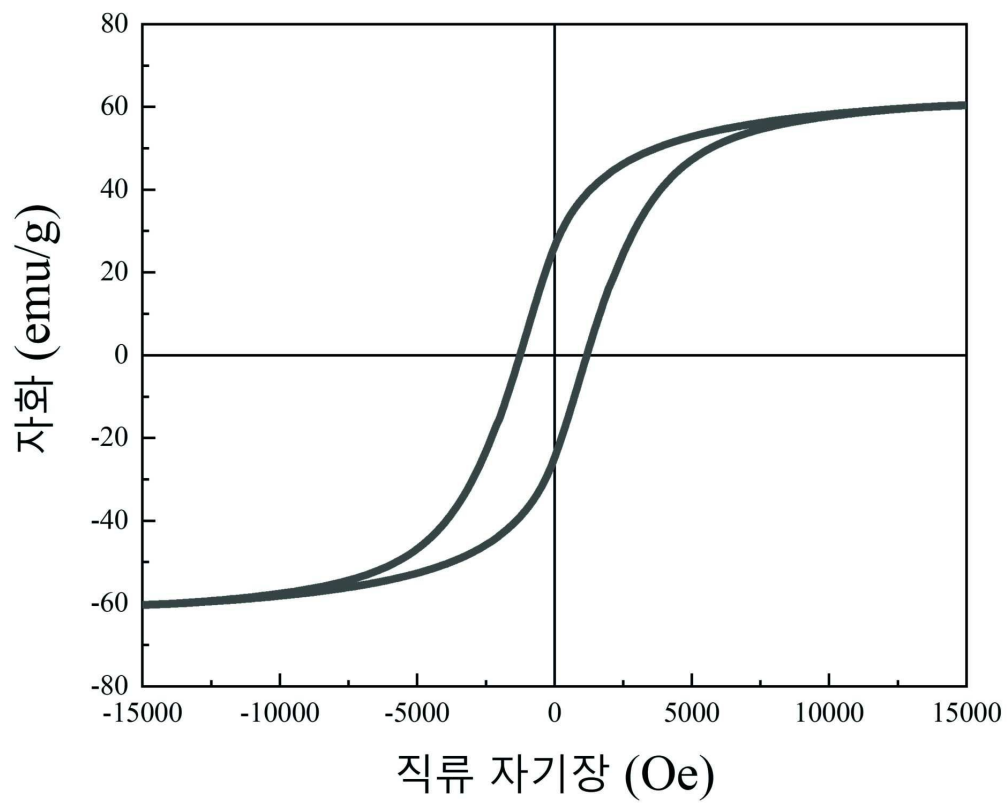
도면4



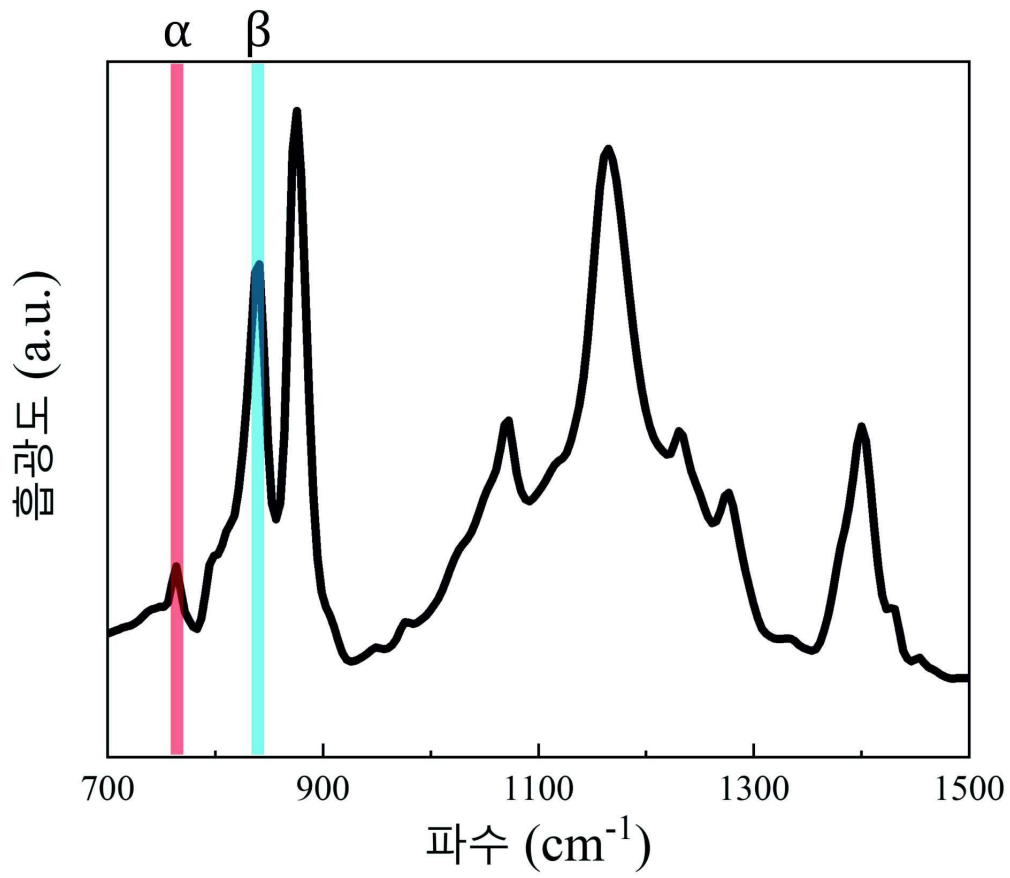
도면5



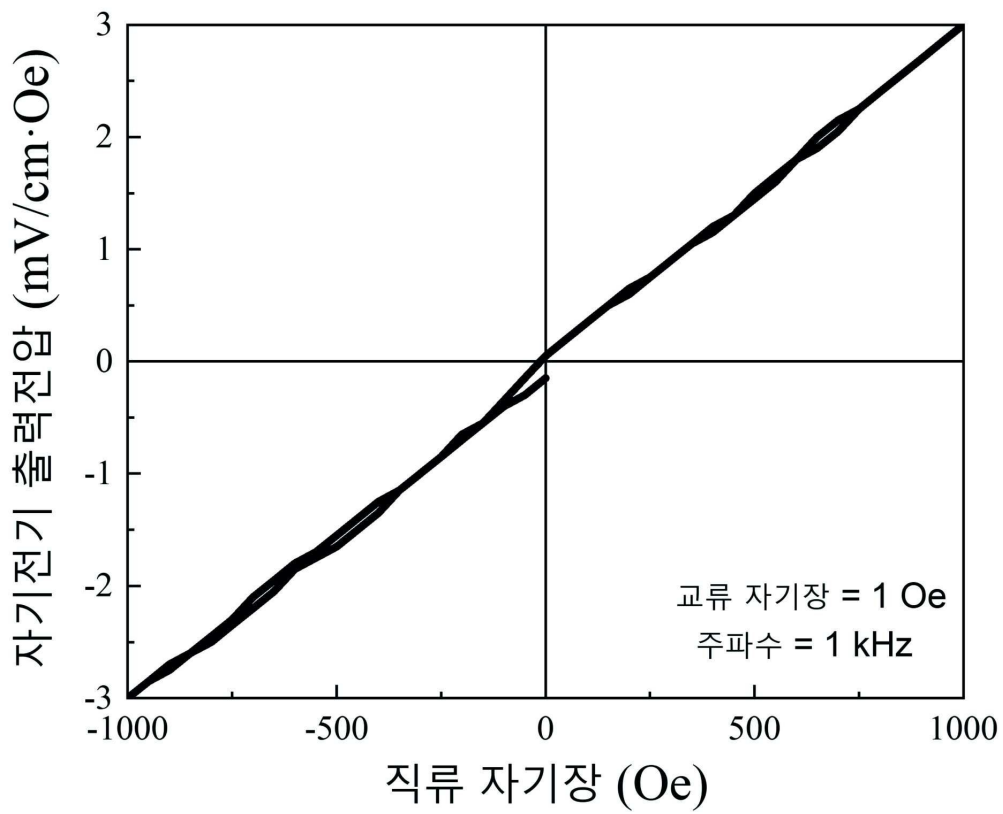
도면6



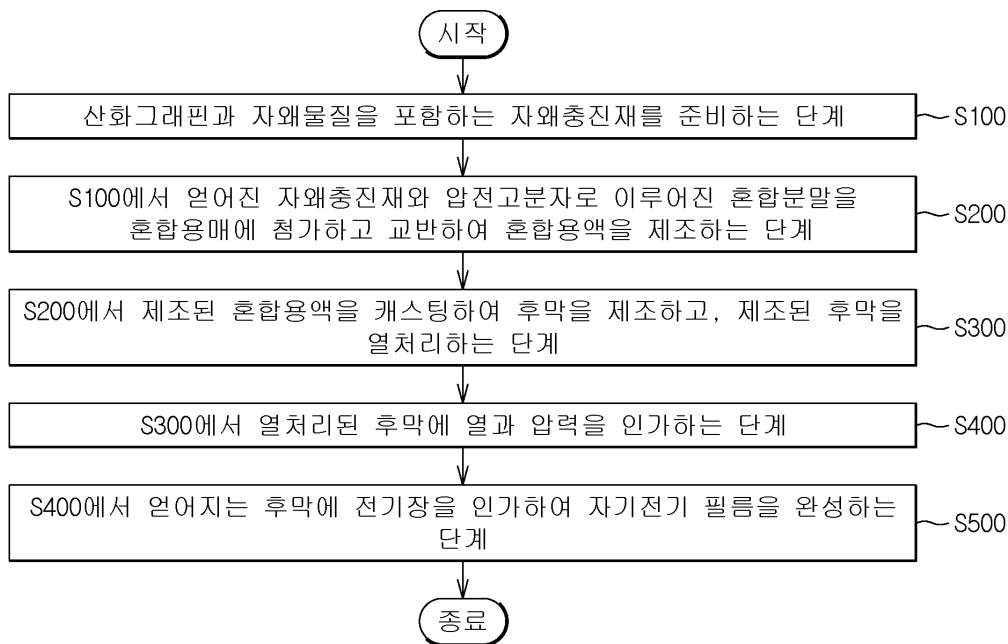
도면7



도면8

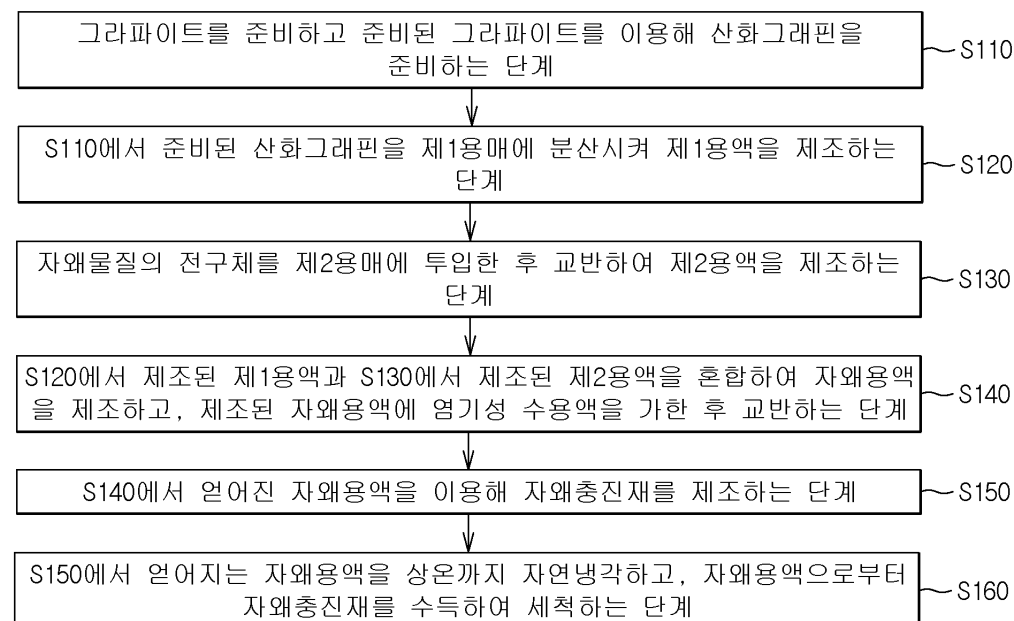


도면9



도면10

S100



도면11

S300

