

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 3 월 31 일 (31.03.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/047819 A1

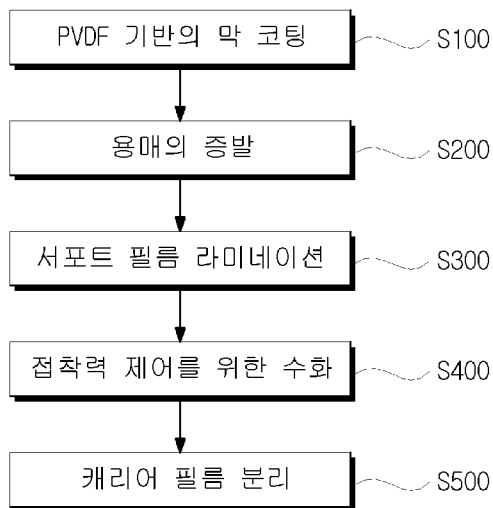
- (51) 국제특허분류:
C08J 5/18 (2006.01) C08J 9/28 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01) C08L 27/16 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/008854
- (22) 국제출원일: 2014 년 9 월 23 일 (23.09.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0126121 2014 년 9 월 22 일 (22.09.2014) KR
- (71) 출원인: 울산대학교 산학협력단 (UNIVERSITY OF ULSAN FOUNDATION FOR INDUSTRY COOPERATION) [KR/KR]; 680-749 울산시 남구 대학로 93, Ulsan (KR).
- (72) 발명자: 최승태 (CHOI, Seung Tae); 612-712 부산시 해운대구 센텀중앙로 145, 108 동 1604 호(재송동, 더샵센텀파크 1 차아파트), Busan (KR).

- (74) 대리인: 김종선 (KIM, Jong Sun); 06242 서울시 강남구 역삼로 3 길 11, 12 층 (역삼동, 광성빌딩), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING POLYMERIC MEMBRANE

(54) 발명의 명칭 : 고분자 막의 제조방법



S100 ... Coating of PVDF-based membrane
S200 ... Evaporation of solvent
S300 ... Support film lamination
S400 ... Hydration for adhesive control
S500 ... Carrier film separation

(57) Abstract: A method for manufacturing polymeric membrane according to an embodiment of the present invention comprises: a first step for applying a polyvinylidene fluoride (PVDF)-based polymeric solution dissolved in a solvent, onto a carrier film; a second step for volatilizing the PVDF-based solvent in the PVDF-based polymeric solution applied on the carrier film to obtain a PVDF-based polymeric membrane; a third step for laminating a support film on the dried PVDF-based polymeric membrane; a fourth step for immersing the laminated PVDF-based polymeric membrane in a liquid; and a fifth step for separating the PVDF-based polymeric membrane and the support film from the carrier film.

(57) 요약서: 본 발명의 실시예에 따른 고분자 막의 제조방법은, 용매에 녹인 PVDF 기반의 고분자 용액을 캐리어 필름 위에 도포하는 제 1 단계; 캐리어 필름 위에 도포된 PVDF 기반의 고분자 용액에서 용매를 휘발시켜 PVDF 기반의 고분자 막을 얻는 제 2 단계; 건조된 PVDF 기반의 고분자 막 위에 서포트 필름을 라미네이션 하는 제 3 단계; 라미네이션 과정을 거친 PVDF 기반의 고분자 막을 액체 속에 담그는 제 4 단계; 및 PVDF 기반의 고분자 막과 서포트 필름을 캐리어 필름으로부터 떼어내는 제 5 단계; 를 포함한다.



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 고분자 막의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 박막의 접착력을 제어하여 PVDF 기반의 고분자 막을 대량 생산할 수 있는 롤투롤 방식의 고분자 막의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 EAP(electroactive polymer)는 전기적 자극 하에서 기존의 강유전 세라믹(ferroelectric ceramic)에서 얻을 수 있는 변형률(최대 0.2 %)보다 수십 배나 큰 변형률(수 % ~ 수십 %)을 얻을 수 있는 유망한 재료이다. 또한, EAP는 많은 고분자 재료와 마찬가지로 여러 가지 형태로 쉽게 제조가 가능하여, 다양한 감지기(sensor) 및 구동기(actuator)로서 많은 관심을 불러일으키고 있다. 특히, EAP의 가볍고 유연한 특성은 향후 유연한 전자기기(flexible electronics)에서 감지기 및 구동기로서의 사용 가능성을 높여준다. 또한, 높은 파괴 인성(fracture toughness), 대 변형률, 높은 진동 감쇠(vibration damping) 등의 특성을 갖는 생체 근육(biological muscle)을 모사할 수 있어 인공 근육(artificial muscle)이라고도 불리며, 생체모사 로봇(biomimetic robot) 분야에서 다양하게 연구가 진행되고 있다. EAP는 구동 방식에 따라 크게 electronic EAP와 ionic EAP로 구분할 수 있다. Electronic EAP는 electric field 하에서 전자가 받는 힘을 이용하는 방식으로 구동속도가 빠른 반면 구동전압이 높은 단점이 있다. 대표적인 electronic EAP actuator로는 dielectric elastomer actuator 및 PVDF-based ferroelectric polymer actuator를 들 수 있다. 특히, P(VDF-TrFE-CFE) [poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene)] 또는 P(VDF-TrFE-CTFE) [poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene)]를 사용한 relaxor ferroelectric polymer actuator는 20~150 V/ μm 정도의 전기장(electric field) 하에서 최대 5~7 % 수준의 스트레인(strain)을 유발한다. 그러므로, 필름(film)의 두께가 예를 들어 10 μm 일 경우 200V ~ 1500V 수준의 구동전압이 필요하게 된다. 이러한 구동전압을 휴대용 전자기기에 사용 가능한 수준으로 낮추기 위해서는 PVDF-based ferroelectric polymer film의 두께를 약 1 μm 내외로 얇게 만들어야 함과 동시에 원하는 수준의 파워(power)를 내기 위해서는 PVDF-based ferroelectric polymer film을 여러 층 적층하여야 한다. PVDF-based ferroelectric polymer를 film 형태로 제조하는 방법으로는 고온압출 혹은 용액주조법이 주로 사용된다. 하지만 고온압출 방법으로는 얇은 PVDF-based ferroelectric polymer film을 제조할 수 없다. 또한, 용액주조법은 주로 유리기판위에 PVDF-based ferroelectric polymer film을 제작하게 되는데, 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0101833호 "PVDF계 폴리머 필름 제조방법 및 이를 이용한 적층형 폴리머 액츄에이터 제조방법"에 따르면 약 1 m 수준의 두께를 갖는 PVDF-based

ferroelectric polymer film을 제조할 수 있다. 하지만, 이러한 기술은 유리평판 위에 박막을 제조하기 때문에 대량생산에 적합하지 않은 방법이라 할 수 있다. 이에 해당 기술분야에서는 PVDF 기반의 고분자를 박막 형태로 대량 생산할 수 있는 기술의 개발이 시급한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [3] 전술한 문제를 해결하기 위하여, 본 발명의 실시예는 박막의 접착력을 제어하여 PVDF 기반의 고분자 막을 대량 생산할 수 있는 롤투롤 방식의 고분자 막의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [4] 전술한 목적을 이루기 위해, 본 발명의 실시예에 따른 고분자 막의 제조방법은, 용매에 녹인 PVDF 기반의 고분자 용액을 캐리어 필름 위에 도포하는 제1단계; 상기 캐리어 필름 위에 도포된 PVDF 기반의 고분자 용액에서 용매를 휘발시켜 PVDF 기반의 고분자 막을 얻는 제2단계; 상기 건조된 PVDF 기반의 고분자 막 위에 서포트 필름을 라미네이션 하는 제3단계; 상기 라미네이션 과정을 거친 PVDF 기반의 고분자 막을 액체 속에 담그는 제4단계; 및 상기 PVDF 기반의 고분자 막과 서포트 필름을 캐리어 필름으로부터 떼어내는 제5단계;를 포함할 수 있다.
- [5] 또한, 상기 PVDF 기반의 고분자는 강유전 고분자(ferroelectric polymer)일 수 있다.
- [6] 또한, 상기 강유전 고분자는 PVDF 또는 P(VDF-TrFE)일 수 있다.
- [7] 또한, 상기 PVDF 기반의 고분자는 완화형 강유전 고분자(relaxor ferroelectric polymer)일 수 있다.
- [8] 또한, 상기 완화형 강유전 고분자는 P(VDF-TrFE-CFE) 또는 P(VDF-TrFE-CTFE)일 수 있다.
- [9] 또한, 상기 용매는 MIBK(methyl isobutyl ketone), MEK(methyl ethyl ketone) 및 DMF(dimethylformamide)와 같은 극성 용매(polar solvent) 중 어느 하나일 수 있다.
- [10] 또한, 상기 제5단계 후 PVDF 기반의 고분자 막의 결정도를 향상시키기 위한 풀림(annealing) 공정을 더 포함할 수 있다.
- [11] 또한, 상기 풀림 공정 후 PVDF 기반의 고분자를 보호하기 위해 커버 필름(cover film)을 부착하는 공정을 더 포함할 수 있다.
- [12] 또한, 상기 제2단계에서 PVDF 기반의 고분자 용액을 도포하는 방법은, 그라비아 코팅(Gravure coating), 리버스롤 코팅(reverse roll coating), 갭 코팅(gap coating), 메이어 로드 코팅(Meyer rod coating), 슬롯 다이 코팅(slot die coating), 이머전 코팅(immersion coating), 커튼 코팅(curtain coating) 및 에어 나이프 코팅(air knife coating) 중 어느 하나의 코팅 방법으로 이루어질 수 있다.
- [13] 또한, 상기 캐리어 필름은 표면에 친수처리(hydrophilic treatment)가 된 고분자

필름일 수 있다.

- [14] 또한, 상기 캐리어 필름은 SiO_2 가 코팅된 PET 필름일 수 있다.
- [15] 또한, 상기 제2단계는 도포된 용매 위로 일정한 기체의 유동을 만들어 주어 용매를 균일하게 휘발시키는 것일 수 있다.
- [16] 또한, 상기 제2단계는 도포된 용매 위로 N_2 , O_2 및 Ar 중 어느 하나의 불활성 기체의 일정한 유동을 만들어 주어 용매를 균일하게 휘발시키는 것일 수 있다.
- [17] 또한, 상기 서포트 필름은 실리콘 엘라스토머(silicone elastomer)로 제작될 수 있다.
- [18] 또한, 상기 실리콘 엘라스토머(silicone elastomer) 계열의 고분자는 PDMS(polydimethylsiloxane)일 수 있다.
- [19] 또한, 상기 서포트 필름은 PET(polyethylene terephthalate)와 같은 고분자 필름 위에 실리콘 엘라스토머를 코팅하여 제작할 수 있다.
- [20] 또한, 상기 서포트 필름은 PET(polyethylene terephthalate)와 같은 고분자 필름 위에 PDMS (polydimethylsiloxane)를 코팅하여 제작할 수 있다.
- [21] 또한, 상기 제4단계에서 액체는 증류수(distilled water)일 수 있다.
- [22] 또한, 상기 제4단계에서 액체는 탈염수(deionized water)일 수 있다.
- [23] 또한, 상기 제4단계에서 액체는 이소프로필 알코올(IPA, isopropyl alcohol)일 수 있다.
- [24] 또한, 상기 제5단계 후 PVDF 기반의 고분자의 폴링(electrical poling) 공정을 더 포함할 수 있다.
- [25] 또한, 상기 제1단계 내지 제5단계는 PVDF 기반의 고분자 막을 롤투롤(roll-to-roll) 방법으로 제조할 수 있다.
- [26] 또한, 상기 제1단계에서 슬롯 다이를 이용하여 캐리어 필름 위에 PVDF 기반의 고분자 용액을 균일하게 도포할 수 있다.
- [27] 또한, 상기 제1단계 내지 제5단계는 고온(50~90 °C)에서 공정을 진행할 수 있다.

발명의 효과

- [28] 본 발명의 실시예에 따른 고분자 막의 제조방법에 의하면, 막막의 접착력을 제어하여 PVDF 기반의 고분자 막을 대량 생산할 수 있다.
- [29] 또한, PVDF 기반의 고분자를 두께 1 μm 내외의 막 형태로 대량생산할 수 있다.
- [30] 또한, PVDF 기반의 고분자 막을 라미네이션 공정을 통해 적층할 수 있다.
- [31] 또한, 단일 PVDF 기반의 고분자의 두께를 줄이고 다층으로 적층함으로써, 소자의 성능은 그대로 유지하면서 구동전압을 낮출 수 있다.
- [32] 또한, PVDF 및 PVDF 기반의 고분자와 같은 고분자를 활용하여 다층 전기활성 고분자 액츄에이터(multilayered EAP actuator), 센서(sensor), 커패시터(capacitor) 등의 제조에 사용할 수 있다.
- [33] 또한, PVDF 기반의 완화형 강유전 고분자 액츄에이터(relaxor ferroelectric polymer actuator)는 대변위 구동이 가능하므로 적층구조로 제작하여 구동전압을

낮출 경우 휴대용 전자기기에 다양하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [34] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 고분자 막의 제조방법의 순서도이다.
- [35] 도 2는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 PVDF 기반의 막 코팅 과정을 나타내는 도면이다.
- [36] 도 3은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 용매 증발 과정을 나타내는 도면이다.
- [37] 도 4는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 서포트 필름의 라미레이션 과정을 나타내는 도면이다.
- [38] 도 5는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 접착력 제어를 위한 수화 과정을 나타내는 도면이다.
- [39] 도 6은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 캐리어 필름의 분리 과정을 나타내는 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [40] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부된 도면들을 참조하여 상세히 설명한다. 우선 각 도면의 구성 요소들에 참조 부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가지도록 하고 있음에 유의해야 한다. 또한, 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 설명할 것이나, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정하거나 제한되지 않고 당업자에 의해 변형되어 다양하게 실시될 수 있음은 물론이다.
- [41]
- [42] 일반적으로 EAP(electroactive polymer)는 전기적 자극 하에서 기존의 강유전 세라믹(ferroelectric ceramic)에서 얻을 수 있는 변형률(최대 0.2 %)보다 수십 배나 큰 변형률(수 % ~ 수십 %)을 얻을 수 있는 유망한 재료이다. 또한, EAP는 많은 고분자 재료와 마찬가지로 여러 가지 형태로 쉽게 제조가 가능하여, 다양한 감지기(sensor) 및 구동기(actuator)로서 많은 관심을 불러일으키고 있다. 특히, EAP의 가볍고 유연한 특성은 향후 유연한 전자기기(flexible electronics)에서 감지기 및 구동기로서의 사용 가능성을 높여준다. 또한, 높은 파괴 인성(fracture toughness), 대 변형률, 높은 진동 감쇠(vibration damping), 등의 특성을 갖는 생체 근육(biological muscle)을 모사할 수 있어 인공 근육(artificial muscle)이라고도 불리며, 생체모사 로봇(biomimetic robot) 분야에서 다양하게 연구가 진행되고 있다.
- [43]
- [44] EAP는 크게 Ionic EAP와 Electronic EAP로 나눌 수 있다. Ionic EAP는 인가된 전류에 의해 이온들이 이동함으로써 변형이 발생하므로, 구동전압은 낮으나 응답속도가 느린 단점이 있다. 또한, Ionic EAP는 주로 전해질을 사용하며,

전해질 내에서 이온의 확산 및 이동 속도에 대한 물리적 한계 때문에 응답속도를 높이는 것이 쉽지 않으며, 전해질의 밀봉이 필요하므로 상용화를 위해서는 신뢰성 향상이 우선적으로 이루어져야 한다. 반면, Electronic EAP는 인가된 전기장에 의한 맥스웰(Maxwell) 응력이 변형을 유발하므로, 응답속도가 빠르나($< 10^{-2}$ s), 수 % 수준의 변형률을 만들기 위해 $50\sim 150$ V/ μm 정도의 강한 전기장을 필요로 하므로 구동전압이 높은 단점이 있다. 이러한 Electronic EAP 감지기 및 구동기를 사용 전압이 제한적인 휴대용 전자기기(hand-held electronics) 등에 상용화하기 위해서는 동작전압의 강하가 필수적이라고 할 수 있다.

- [45] Electronic EAP의 대표적인 예로서 완화형 강유전 고분자(relaxor ferroelectric polymer)인 P(VDF-TrFE-CFE) [poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene)] 및 P(VDF-TrFE-CTFE) [poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene)]를 들 수 있다. P(VDF-TrFE-CFE)는 3개의 단분자 VDF, TrFE, 및 CFE의 조합으로 구성되어 있다. 여기서 3번째 단분자인 CFE는 강유전 고분자인 P(VDF-TrFE)의 배열에 결함을 도입하게 되고, 이러한 결함은 일관성 있는 분극영역(all-trans chains)을 나노 극성영역 (all-trans chains interrupted by trans and gauche bonds)으로 분할하게 된다.

[46]

- [47] 이러한 나노 극성영역은 전기장 하에서 상변이(phase transition)을 일으켜 큰 변형률을 유발하게 된다. 그러나, 현재 제작 가능한 PVDF(poly vinylidene fluoride) 기반의 EAP 막의 두께는 약 $20\ \mu\text{m}$ 수준이며, 여기에 예를 들어 1 %의 변형률을 만들기 위해서는 $600\ \text{V} \sim 800\ \text{V}$ 수준의 구동전압이 필요하다.

[48]

- [49] 따라서, Electronic EAP를 사용한 구동기의 구동전압을 낮추기 위해서는 Electronic EAP의 두께를 가능한 얇게 만들어야 함과 동시에, 원하는 수준의 동력을 내기 위해서는 Electronic EAP 여러 층이 적층된 적층형 고분자 구동기를 개발하여야 한다. 이때, 각 electronic EAP 층 사이에 + 및 - 전극이 교차로 적층되어야 한다.

[50]

대변위 구동이 가능한 PVDF 기반의 완화형 강유전 고분자는 MIBK(methyl isobutyl ketone), MEK(methyl ethyl ketone) 및 DMF(dimethylformamide)와 같은 극성 용매(polar solvent)에 녹인 다음, 용액을 원하는 형상으로 만들고, 용매를 휘발시켜 고체로 만들게 되는데, 이를 용액주물법(solution casting method)이라 한다. PVDF 기반의 EAP를 막 형태로 만들기 위해서 용액주물법의 일종인 스핀 코팅(spin coating) 방법을 사용하거나, 도포용 도구(applicator)로 용액을 도포하게 된다. 그러나 이러한 용액주물법을 적층형 구조에도 적용하고자 할 때, 상부 층의 제작 시에 하부 층으로 용매가 침투하여 하부 구조를 손상시키는 문제점이 발생하게 된다. 이러한 단점을 극복하기 위해서는 PVDF 기반의 고분자 막을

개별적으로 제작하여 적층하여야만 한다.

[51]

[52] 하지만, 현재 최소 약 8 μm 두께의 PVDF 기반의 고분자 막은 제조가 가능하나, 1~2 μm 두께의 막은 제조도 어렵고 이를 취급하는 것은 더욱 힘들다. 이를 극복하기 위해 최근에, 접착력 제어를 이용한 제조법인 adhesion-mediated film fabrication(AMFF) 기술을 개발하여 1~2 μm 두께의 PVDF 기반의 고분자 박막을 제작하고 적층할 수 있는 방법이 개발된 바 있다. 하지만 AMFF 기술은 유리기관을 사용하는 방법으로서 PVDF 기반의 고분자 막을 대량생산하기에는 어려운 점이 있다.

[53]

[54] 이러한 기술적인 문제를 해결하기 위해 본 발명의 실시예에 따른 고분자 막의 제조방법은, 롤투롤(roll-to-roll) 공정에 기반하며 접착력 제어 박막 전사 기술(adhesion-controlled film transfer technique)을 사용하여 PVDF 기반의 고분자(PVDF-based polymer)를 박막의 형태로 대량 생산할 수 있는 기술을 제공한다.

[55]

[56] 본 발명의 실시예에 따른 고분자 막의 제조방법은, PVDF 기반의 필름 코팅, 용매 증발, 서포트 필름(15) 라미네이션으로 이루어지는 1차 과정과, 증류수 등과 같은 액체(16) 침수 2차 과정과, 캐리어 필름(13) 분리 3차 과정으로 나눌 수 있다.

[57]

[58] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 고분자 막의 제조방법의 순서도이다. 도 1에 도시된 바와 같이 본 발명의 실시예에 따른 고분자 막의 제조방법은, 구체적으로 PVDF 기반의 막 코팅(PVDF-based film coating) 제1단계(S100), 용매의 증발(Evaporation of solvent) 제2단계(S200), 서포트 필름(15)의 라미네이션(Lamination of support film) 제3단계(S300), 접착력 제어를 위한 수화(Hydration for adhesion control) 제4단계(S400) 및 캐리어 필름(13) 분리(Debonding of carrier film) 제5단계(S500)를 포함한다.

[59]

[60] 도 2는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 PVDF 기반의 막 코팅 과정을 나타내는 도면이다. 도 2에 도시된 바와 같이 제1단계(S100)는 용매에 녹인 PVDF 기반의 고분자 용액(14)을 캐리어 필름(carrier film) 위에 균일하게 도포하는 단계이다.

[61]

[62] 제1단계(S100)에서 캐리어 필름(13) 위에 PVDF 기반의 고분자 용액(14)을 도포하는 대표적인 방법으로 다른 방법에 비해 보다 정교한 막의 제작이 가능한 슬롯 다이 코팅(slot die coating)을 들 수 있다. 슬롯 다이 코팅(slot die coating)은, 대상물질위의 홈을 거쳐 짜내어진다. 그 코팅물질이 100% 고체일 때, 그 과정은 사출로 불려진다. 이러한 경우에 라인 속도는 사출보다 더 빠르다. 이것은

코팅물질이 코팅 홈의 너비보다 상당히 얇게 코팅할 수 있다. 이 외에도 리버스 롤 코팅(reverse roll coating), 갭 코팅(gap coating), 메이어 로드 코팅(Meyer rod coating), 그라비어 코팅(Gravure coating), 이머전 코팅(immersion coating), 커튼 코팅(curtain coating) 및 에어 나이프 코팅(air knife coating) 등의 코팅 방법을 사용할 수 있다.

[63]

[64] 리버스 롤 코팅(Reverse Roll Coating)은, 코팅원료가 어플리케이션 롤러(Application roller) 위에 놓여있는 미터링 롤러(Metering roller) 틈사이의 정밀한 세팅으로 어플리케이션 롤러(Application roller) 위에서 분량이 맞추어진다. 이 코팅원료는 대상물질이 아래의 서포트 롤러(support roller) 주의를 통과할 때 대상물질에 의해서 어플리케이션 롤러(application roller)에 있던 코팅원료가 제거된다.

[65]

[66] 이머전 코팅(immersion coating)은, 대상물질이 탱크에서 나올 때 코팅이 탱크 속에서 역류할 수 있도록 대상물질이 일반적으로 낮은 점도의 코팅 원료의 탱크 안으로 담겨지게 된다. 이 과정은 흡수성이 있는 대상물질에 자주 사용되어진다.

[67]

[68] 커튼 코팅(curtain coating)은, 탱크 안에 있는 코팅 원료는 아래로 연속적으로 이동하면서 대상물질 위에 공간을 통과 한다. 따라서 쌓이는 양은 대상물질의 속도와 공간의 폭에 좌우된다.

[69]

[70] 에어 나이프 코팅(air knife coating)은, 수용성 코팅물질을 대상물질 표면에 도포하는데 공기를 불어서 코팅하는 방법이다. 이 과정은 전형적인 물 기반의 제품(water-based products)을 위해 사용되어지고, 소음이 많이 난다.

[71]

[72] 제1단계(S100)에서 캐리어 필름(13)은 롤(11)의 회전 작동에 의해 화살표 방향으로 이동한다. 롤(11)은 도 2의 롤(11)에 도시된 화살표 방향으로 회전한다. 롤(11)에 의해 이동하는 캐리어 필름(13)에는 PVDF 기반의 고분자 용액(14)이 도포된다. PVDF 기반의 고분자 용액(14)은 슬롯 다이(17)에 의해 토출되어 캐리어 필름(13)에 도포된다. 슬롯 다이(17)는 캐리어 필름(13)에 PVDF 기반의 고분자 용액(14)을 토출할 수 있도록 롤(11) 일측에 배치된다.

[73]

[74] 도 3은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 용매 증발 과정을 나타내는 도면이다. 도 3에 도시된 바와 같이 제2단계(S200)는 잘 제어된 환경 하에서 캐리어 필름(13) 위에 도포된 PVDF 기반의 고분자 용액(14)에서 용매를 휘발시켜 균일한 PVDF 기반의 고분자 막(12)을 얻는 단계이다.

[75]

- [76] 제2단계(S200)에서 캐리어 필름(13) 위에 도포된 PVDF 기반의 고분자 용액(14)에서 용매(solvent)를 제거함으로써, PVDF 기반의 고분자 고체 막을 얻을 수 있게 된다. 이때, 용매가 휘발되는 조건에 따라 PVDF 기반 고분자 막의 품질이 결정되므로 잘 조절된 환경 하에서 용매를 휘발시켜야만 한다. 캐리어 필름(13) 위에 도포된 용액 위로 N₂, O₂ 및 Ar 등과 같은 불활성 기체의 일정한 유동을 만들어 주어 용매를 균일하게 휘발시킨다.
- [77]
- [78] 제2단계(S200)에서 PVDF 기반의 고분자 용액(14)이 도포된 캐리어 필름(13)은 일정 간격을 두고 설치된 좌, 우측 롤(roll)을 따라 회전하는 과정에서 PVDF 기반의 고분자 용액(14)에서 용매가 휘발된다. 좌측 롤(11)과 우측 롤(11)은 도 3에 롤(11)에 도시된 화살표 방향과 같이 동일한 방향으로 회전한다.
- [79]
- [80] 도 4는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 서포트 필름의 라미레이션 과정을 나타내는 도면이다. 도 4에 도시된 바와 같이 제3단계(S300)는 건조된 PVDF 기반의 고분자 막(12) 위에 서포트 필름(support film)을 라미네이션(lamination)하는 단계이다.
- [81]
- [82] 제3단계(S300)에서 건조된 PVDF 기반의 고분자 막(12) 위에 서포트 필름(15)을 라미네이션(lamination)하면서 롤(11)에 감는다.
- [83]
- [84] 구체적으로 제3단계(S300)에서 상하 한쌍의 롤(11) 사이로 PVDF 기반의 고분자 막(12)과 캐리어 필름(13)이 결합된 상태로 통과한다. 이때, 다른 롤(11)에서 PVDF 기반의 고분자 막(12) 위에 서포트 필름(15)이 라미네이션 되도록 서포트 필름(15)이 상하 한쌍의 롤(11) 사이로 공급된다. 상하 한쌍의 롤(11)을 통과하면서 서포트 필름(15)이 라미네이션된 PVDF 기반의 고분자 막(12)은 상하 한쌍의 롤(11) 일측에 구비된 롤(11)에 감기게 된다.
- [85]
- [86] 도 5는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 접착력 제어를 위한 수화 과정을 나타내는 도면이다. 도 5에 도시된 바와 같이 제4단계(S400)는 PVDF 기반의 고분자 막(12)과 캐리어 필름(13) 사이의 계면 접합력을 약화시키기 위해 증류수 등과 같은 액체(16)에 침수시킴으로써 계면을 따라 물 분자가 확산되도록 하는 단계이다.
- [87]
- [88] 제4단계(S400)에서 라미네이션(lamination) 과정을 거친 롤(11)에 감긴 PVDF 기반의 고분자 막(12)을 증류수(distilled water)에 약 2시간가량 침수 시킨다. 침수 과정에서 수분 분자가 친수성을 가지고 있는 캐리어 필름(13)과 PVDF 기반의 고분자 막(12)과 사이의 계면으로 침투하여 계면의 접합력을 약화시킨다.
- [89] 한편, 제4단계(S400)에서 증류수(distilled water) 외에 탈염수(deionized water),

이소프로필 알코올(IPA, isopropyl alcohol) 등과 같은 액체를 사용할 수 있다.

[90]

[91] 도 6은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 캐리어 필름의 분리 과정을 나타내는 도면이다. 도 6에 도시된 바와 같이 제5단계(S500)는 PVDF 기반의 고분자 막(12)과 서포트 필름(15)을 캐리어 필름(13)으로부터 떼어내는 단계이다.

[92]

[93] 제5단계(S500)에서 PVDF 기반의 고분자 막(12)과 서포트 필름(15)을 캐리어 필름(13)으로부터 떼어내면 서포트 필름(15) 위에 PVDF 기반의 고분자 막(12)이 남아서 전사가 가능한 상태가 된다.

[94]

[95] 구체적으로 제5단계(S500)에서 증류수에 침수된 롤(11)에 감긴 서포트 필름(15)과, PVDF 기반의 고분자 막(12)과, 캐리어 필름(13)을 도 6과 같이 좌우 한쌍의 롤(11) 사이로 통과 시키면서 VDF 기반의 고분자 막(12)과 서포트 필름(15)을 캐리어 필름(13)으로부터 떼어낸다. 좌우 한쌍의 롤(11)은 도 6의 롤에 도시된 화살표 방향과 같이 서로 역 방향으로 회전한다.

[96]

[97] 이와 같이 본 발명의 실시예에 따른 고분자 막의 제조방법에서는 롤투롤(Roll-to-roll) 방식을 이용하여 PVDF 기반의 고분자 막을 대량으로 생산하기 위해 PVDF 기반의 고분자 막(12)과 캐리어 필름(13) 사이의 접착력이 증류수(distilled water), 탈염수(deionized water) 및 이소프로필 알코올(IPA, isopropyl alcohol) 등과 액체에 침수 후에 PVDF 기반의 고분자 막(12)과 서포트 필름(15) 사이의 접착력보다 작아지도록 제어한다. 이를 위해서 캐리어 필름(13)의 표면에 친수 처리(hydrophilic treatment)를 한다.

[98]

[99] 친수 처리는 주로 산화막을 입힘으로써 친수 표면을 만들 수 있다. 예컨대 폴리에틸렌 테레프타레이트(PET, polyethylene terephthalate) 필름 위에 SiO₂를 코팅(coating)하여 캐리어 필름으로 사용할 수 있다.

[100]

[101] 반면, 서포트 필름(15)의 표면은 침수 시에도 PVDF 기반의 고분자 막(12)과 적절한 접착력을 가지며, 접착력의 저하가 발생하지 않도록 준비해야 한다. 그러나 PVDF 기반의 고분자 막(12)과 서포트 필름(15) 사이의 접착력이 너무 크면, PVDF 기반의 고분자 막을 전사하고자 할 때 문제가 발생하게 된다. 그러므로, PVDF 기반의 고분자와 적절한 계면 접합력을 갖도록 서포트 필름을 제작하는 것이 매우 중요하다. 이러한 서포트 필름은 PET 필름 위에 폴리디메틸실록산(PDMS, polydimethylsiloxane)과 같이 실리콘 엘라스토머(silicone elastomer) 계열의 적절한 접착력을 갖는 고분자를 도포하여 제작할 수 있다.

[102]

[103] 또한, PVDF 기반의 고분자 막의 결정도(crystallinity)를 향상시키기 위해 위의 제5단계(S500) 후에 풀림(annealing) 공정을 추가할 수 있다. 이러한 풀림 공정은 주로 PVDF 기반의 고분자 막의 퀴리 온도(Curie temperature)보다는 높고 용융 온도(melting temperature)보다는 낮은 온도에서 장시간 진행하게 된다.

[104]

[105] 풀림 공정의 시간과 온도를 최적화함으로써, PVDF 기반의 고분자 막의 결정성을 높이고, 이로 인해 PVDF 기반의 고분자 막을 사용한 구동기의 구동성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 풀림 공정이 끝난 후에 PVDF 기반의 고분자를 보호하기 위해 커버 필름(cover film)을 부착할 수도 있다.

[106]

[107] 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예에 따른 고분자 막의 제조방법은, 두께 1 μm 내외의 PVDF 기반의 고분자 막을 캐리어 필름으로부터 떼어내고 처리를 용이하게 하기 위해서 적절한 접착력을 갖는 서포트 필름을 사용한다. 또한, 수화 공정을 사용함으로써 필름과 캐리어 필름 사이의 접착력을 약화시켜 분리가 용이하게 이루어지게 한다. 이렇게 제작된 박막은 라미네이션 방법으로 전사가 가능해 적층형 고분자 소자의 제작에 유용하다.

[108]

[109] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정, 변경 및 치환이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예 및 첨부된 도면들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예 및 첨부된 도면에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

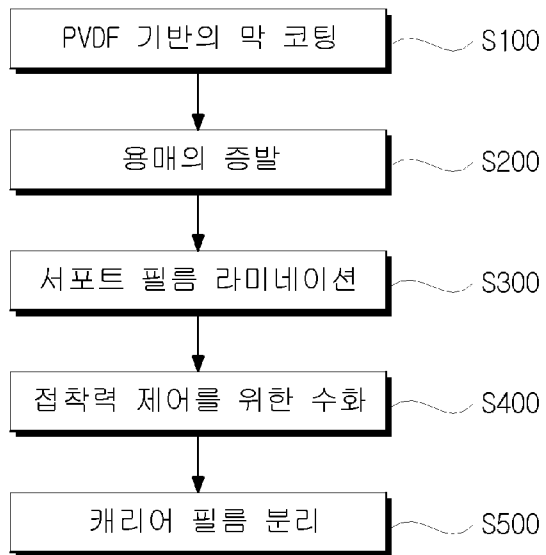
청구범위

- [청구항 1] 용매에 녹인 PVDF 기반의 고분자 용액을 캐리어 필름 위에 도포하는 제1단계;
상기 캐리어 필름 위에 도포된 PVDF 기반의 고분자 용액에서 용매를 휘발시켜 PVDF 기반의 고분자 막을 얻는 제2단계;
상기 건조된 PVDF 기반의 고분자 막 위에 서포트 필름을 라미네이션 하는 제3단계;
상기 라미네이션 과정을 거친 PVDF 기반의 고분자 막을 액체 속에 담그는 제4단계; 및
상기 PVDF 기반의 고분자 막과 서포트 필름을 캐리어 필름으로부터 떼어내는 제5단계;
를 포함하는 고분자 막의 제조방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 PVDF 기반의 고분자는,
강유전 고분자(ferroelectric polymer)인 것을 특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서,
상기 강유전 고분자는,
PVDF 또는 P(VDF-TrFE)인 것을 특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 PVDF 기반의 고분자는,
완화형 강유전 고분자(relaxor ferroelectric polymer)인 것을 특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서,
상기 완화형 강유전 고분자는,
P(VDF-TrFE-CFE) 또는 P(VDF-TrFE-CTFE)인 것을 특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 용매는,
MIBK(methyl isobutyl ketone), MEK(methyl ethyl ketone) 및 DMF(dimethylformamide)와 같은 극성 용매(polar solvent) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 제5단계 후,
PVDF 기반의 고분자 막의 결정도를 향상시키기 위한 풀림(annealing) 공정을 더 포함하는 고분자 막의 제조방법.

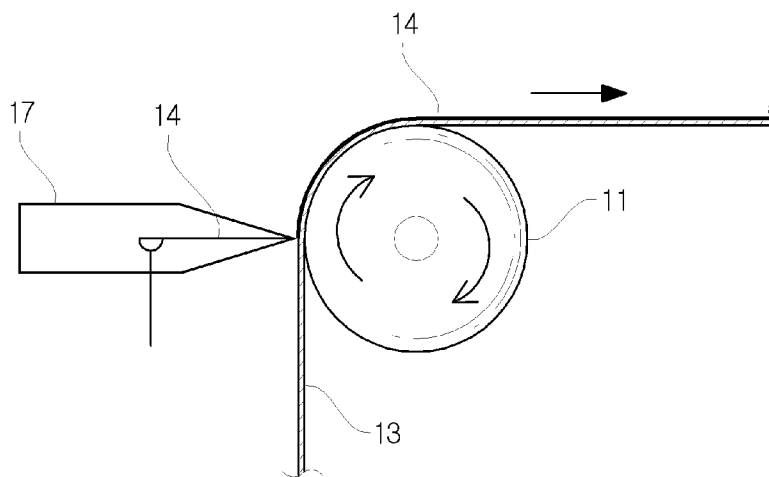
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 폴림 공정 후,
PVDF 기반의 고분자를 보호하기 위해 커버 필름(cover film)을
부착하는 공정을 더 포함하는 고분자 막의 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 제2단계에서 PVDF 기반의 고분자 용액을 도포하는 방법은,
그라비어 코팅(Gravure coating), 리버스롤 코팅(reverse roll coating),
갭 코팅(gap coating), 메이어 로드 코팅(Meyer rod coating), 슬롯
다이 코팅(slot die coating), 이머전 코팅(immersion coating), 커튼
코팅(curtain coating) 및 에어 나이프 코팅(air knife coating) 중 어느
하나의 코팅 방법으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고분자
막의 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,
상기 캐리어 필름은,
표면에 친수처리(hydrophilic treatment)가 된 고분자 필름인 것을
특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,
상기 캐리어 필름은,
SiO₂가 코팅된 PET 필름인 것을 특징으로 하는 고분자 막의
제조방법.
- [청구항 12] 청구항 1에 있어서,
상기 제2단계는,
도포된 용매 위로 일정한 기체의 유동을 만들어 주어 용매를
균일하게 휘발시키는 것을 특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.
- [청구항 13] 청구항 1에 있어서,
상기 제2단계는,
도포된 용매 위로 N₂, O₂ 및 Ar 중 어느 하나의 불활성 기체의
일정한 유동을 만들어 주어 용매를 균일하게 휘발시키는 것을
특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.
- [청구항 14] 청구항 1에 있어서,
상기 서포트 필름은,
실리콘 엘라스토머(silicone elastomer)로 제작되는 것을 특징으로
하는 고분자 막의 제조방법.
- [청구항 15] 청구항 14에 있어서,
상기 실리콘 엘라스토머(silicone elastomer) 계열의 고분자는,
PDMS(polydimethylsiloxane)인 것을 특징으로 하는 고분자 막의
제조방법.
- [청구항 16] 청구항 1에 있어서,

- 상기 서포트 필름은,
PET(polyethylene terephthalate)와 같은 고분자 필름 위에 실리콘
엘라스토머를 코팅하여 제작하는 것을 특징으로 하는 고분자 막의
제조방법.
- [청구항 17] 청구항 1에 있어서,
상기 서포트 필름은,
PET(polyethylene terephthalate)와 같은 고분자 필름 위에 PDMS
(polydimethylsiloxane)를 코팅하여 제작하는 것을 특징으로 하는
고분자 막의 제조방법.
- [청구항 18] 청구항 1에 있어서,
상기 제4단계에서 액체는,
증류수(distilled water)인 것을 특징으로 고분자 막의 제조방법.
- [청구항 19] 청구항 1에 있어서,
상기 제4단계에서 액체는,
탈염수(deionized water)인 것을 특징으로 하는 고분자 막의
제조방법.
- [청구항 20] 청구항 1에 있어서,
상기 제4단계에서 액체는,
이소프로필 알코올(IPA, isopropyl alcohol)인 것을 특징으로 하는
고분자 막의 제조방법.
- [청구항 21] 청구항 1에 있어서,
상기 제5단계 후,
PVDF 기반의 고분자의 폴링(electrical poling) 공정을 더 포함하는
것을 특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.
- [청구항 22] 청구항 1에 있어서,
상기 제1단계 내지 제5단계는,
PVDF 기반의 고분자 막을 롤투롤(roll-to-roll) 방법으로 제조하는
것을 특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.
- [청구항 23] 청구항 1에 있어서,
상기 제1단계에서 슬롯 다이를 이용하여 캐리어 필름 위에 PVDF
기반의 고분자 용액을 균일하게 도포하는 것을 특징으로 하는
고분자 막의 제조방법.
- [청구항 24] 청구항 1에 있어서,
상기 제1단계 내지 제5단계는,
PVDF 기반의 고분자 막을 고온(50~90 °C)에서 제조하는 것을
특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.

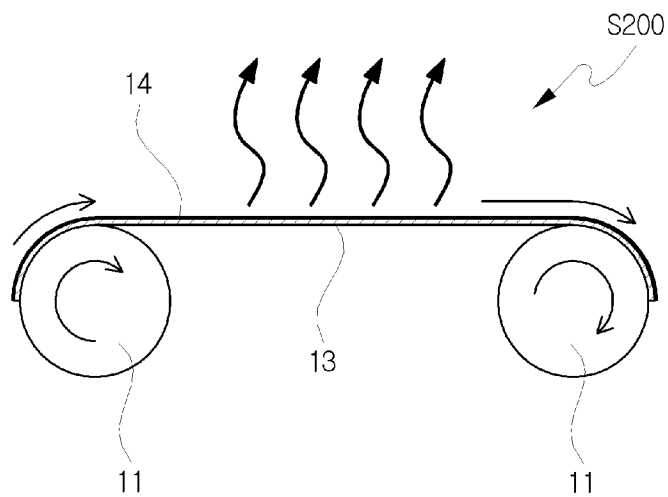
[Fig. 1]



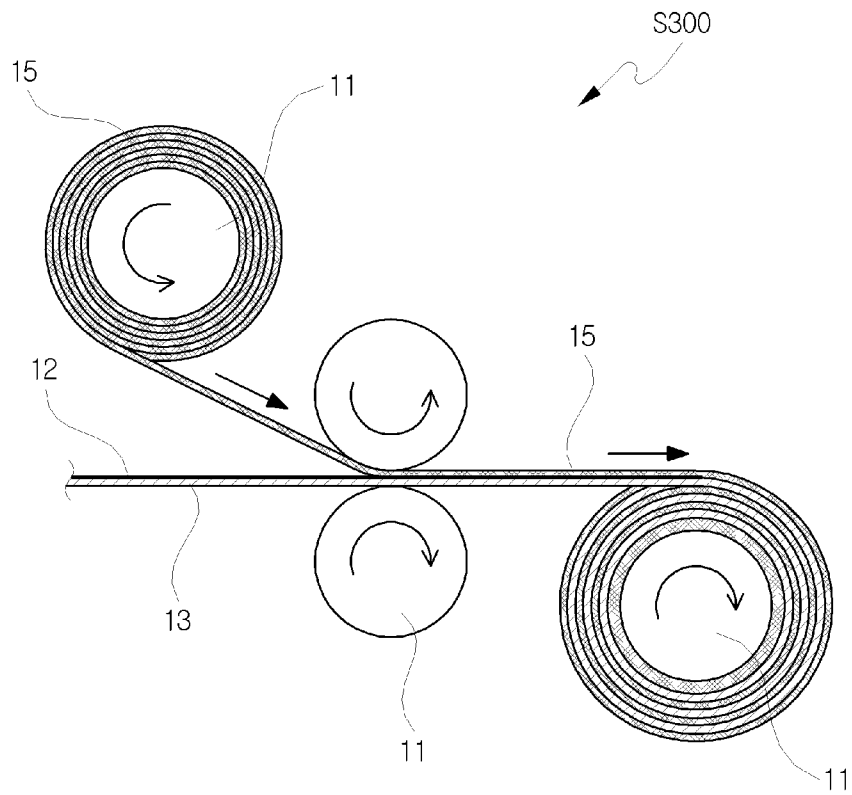
[Fig. 2]



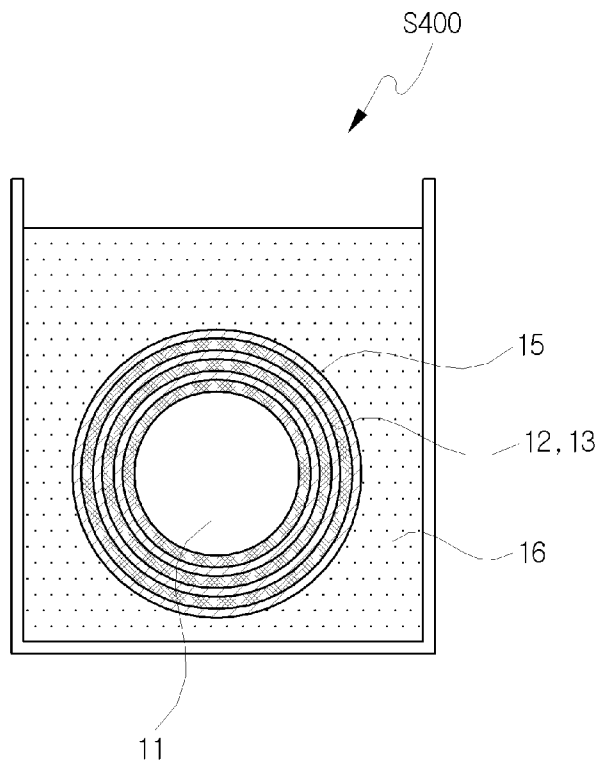
[Fig. 3]



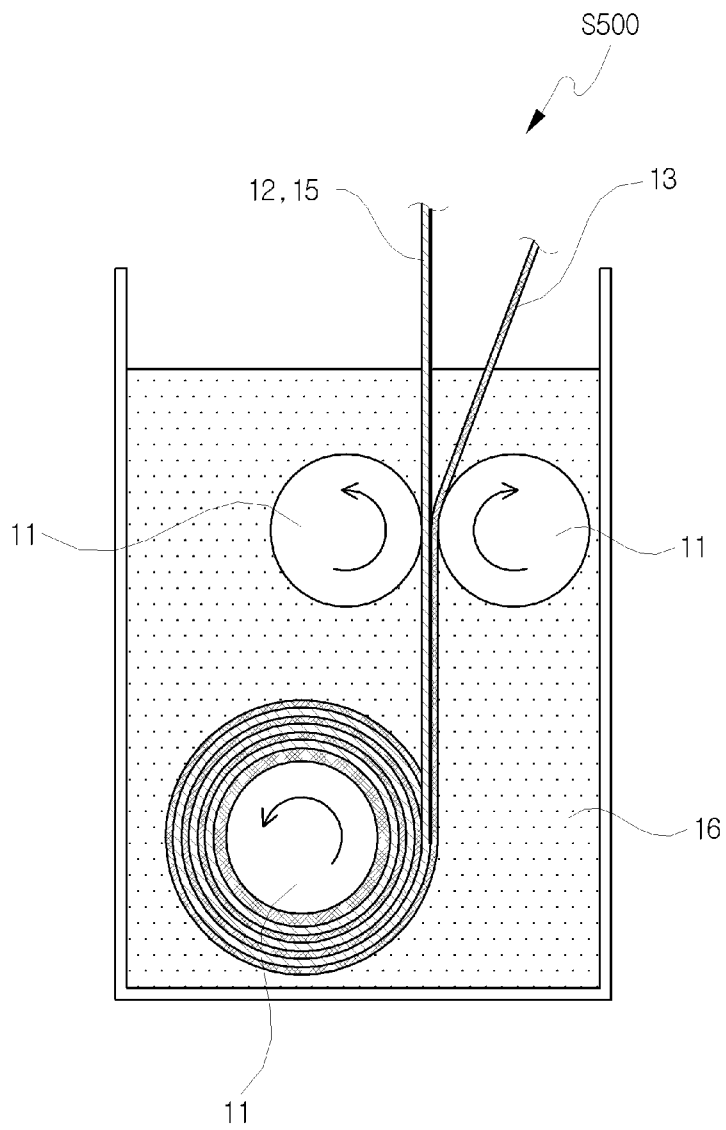
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/008854**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08J 5/18(2006.01)i, C08J 5/22(2006.01)i, C08J 9/28(2006.01)i, C08L 27/16(2006.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 5/18; B29D 7/01; H01L 21/312; H01L 21/8246; H01L 27/085; H01L 41/45; B32B 27/36; B32B 27/00; H01L 31/042; C08J 5/22; C08J 9/28; C08L 27/16

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

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: PVDF, film, thin film, MIBK, annealing, poling, PET, PDMS, deformation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0101833 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 16 September 2013 See claims 1-14, paragraphs [0038], [0042], [0043].	1-10,12-24
Y		11
Y	JP 2004-255704 A (TEIJIN DUPONT FILMS JAPAN LTD.) 16 September 2004 See claims 1-3, paragraph [0001].	11
A	KR 10-2014-0097872 A (INHA-INDUSTRY PARTNERSHIP INSTITUTE) 07 August 2014 See claims 1-4, paragraphs [0043], [0044], [0077].	1-24
A	KR 10-2013-0135509 A (LG CHEM, LTD.) 11 December 2013 See claims 1-5, 22, 27, 28, 32-36, paragraphs [0061], [0063]-[0065].	1-24
A	KR 10-2010-0046641 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 07 May 2010 See claims 1-3, 10, 19, 20, paragraph [0033].	1-24
A	JP 2010-045059 A (AGENCY FOR SCIENCE TECHNOLOGY & RESEARCH et al.) 25 February 2010 See claims 1-4, 20, paragraph [0024].	1-24



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 JUNE 2015 (15.06.2015)

Date of mailing of the international search report

15 JUNE 2015 (15.06.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/008854

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0101833 A	16/09/2013	US 2013-0264912 A1	10/10/2013
JP 2004-255704 A	16/09/2004	NONE	
KR 10-2014-0097872 A	07/08/2014	KR 10-1440484 B1	17/09/2014
KR 10-2013-0135509 A	11/12/2013	KR 10-1409116 B1	18/16/2014
KR 10-2010-0046641 A	07/05/2010	KR 10-1001161 B1	15/12/2010
JP 2010-045059 A	25/02/2010	JP 05-144368 B2	13/02/2013
		US 2009-0263671 A1	22/10/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08J 5/18(2006.01)i, C08J 5/22(2006.01)i, C08J 9/28(2006.01)i, C08L 27/16(2006.01)i																										
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08J 5/18; B29D 7/01; H01L 21/312; H01L 21/8246; H01L 27/085; H01L 41/45; B32B 27/36; B32B 27/00; H01L 31/042; C08J 5/22; C08J 9/28; C08L 27/16 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: PVDF, 필름, 박막, MIBK, 풀림, 풀링, PET, PDMS, 이형																										
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2013-0101833 A (삼성전자주식회사 외 1명) 2013.09.16 청구항 1-14, 식별번호 [0038],[0042],[0043] 참조.</td> <td>1-10,12-24</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2004-255704 A (TEIJIN DUPONT FILMS JAPAN LTD) 2004.09.16 청구항 1-3, 식별번호 [0001] 참조.</td> <td>11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2014-0097872 A (인하대학교 산학협력단) 2014.08.07 청구항 1-4, 식별번호 [0043],[0044],[0077] 참조.</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2013-0135509 A (주식회사 엘지화학) 2013.12.11 청구항 1-5,22,27,28,32-36, 식별번호 [0061],[0063]-[0065] 참조.</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2010-0046641 A (한국과학기술연구원) 2010.05.07 청구항 1-3,10,19,20, 식별번호 [0033] 참조.</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010-045059 A (AGENCY FOR SCIENCE TECHNOLOGY & RESEARCH 외 1명) 2010.02.25 청구항 1-4,20, 식별번호 [0024] 참조.</td> <td>1-24</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	KR 10-2013-0101833 A (삼성전자주식회사 외 1명) 2013.09.16 청구항 1-14, 식별번호 [0038],[0042],[0043] 참조.	1-10,12-24	Y		11	Y	JP 2004-255704 A (TEIJIN DUPONT FILMS JAPAN LTD) 2004.09.16 청구항 1-3, 식별번호 [0001] 참조.	11	A	KR 10-2014-0097872 A (인하대학교 산학협력단) 2014.08.07 청구항 1-4, 식별번호 [0043],[0044],[0077] 참조.	1-24	A	KR 10-2013-0135509 A (주식회사 엘지화학) 2013.12.11 청구항 1-5,22,27,28,32-36, 식별번호 [0061],[0063]-[0065] 참조.	1-24	A	KR 10-2010-0046641 A (한국과학기술연구원) 2010.05.07 청구항 1-3,10,19,20, 식별번호 [0033] 참조.	1-24	A	JP 2010-045059 A (AGENCY FOR SCIENCE TECHNOLOGY & RESEARCH 외 1명) 2010.02.25 청구항 1-4,20, 식별번호 [0024] 참조.	1-24
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																								
X	KR 10-2013-0101833 A (삼성전자주식회사 외 1명) 2013.09.16 청구항 1-14, 식별번호 [0038],[0042],[0043] 참조.	1-10,12-24																								
Y		11																								
Y	JP 2004-255704 A (TEIJIN DUPONT FILMS JAPAN LTD) 2004.09.16 청구항 1-3, 식별번호 [0001] 참조.	11																								
A	KR 10-2014-0097872 A (인하대학교 산학협력단) 2014.08.07 청구항 1-4, 식별번호 [0043],[0044],[0077] 참조.	1-24																								
A	KR 10-2013-0135509 A (주식회사 엘지화학) 2013.12.11 청구항 1-5,22,27,28,32-36, 식별번호 [0061],[0063]-[0065] 참조.	1-24																								
A	KR 10-2010-0046641 A (한국과학기술연구원) 2010.05.07 청구항 1-3,10,19,20, 식별번호 [0033] 참조.	1-24																								
A	JP 2010-045059 A (AGENCY FOR SCIENCE TECHNOLOGY & RESEARCH 외 1명) 2010.02.25 청구항 1-4,20, 식별번호 [0024] 참조.	1-24																								
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																										
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																										
국제조사의 실제 완료일 2015년 06월 15일 (15.06.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 06월 15일 (15.06.2015)																								
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 최춘식 전화번호 +82-42-481-3483 																								

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2014/008854

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0101833 A	2013/09/16	US 2013-0264912 A1	2013/10/10
JP 2004-255704 A	2004/09/16	없음	
KR 10-2014-0097872 A	2014/08/07	KR 10-1440484 B1	2014/09/17
KR 10-2013-0135509 A	2013/12/11	KR 10-1409116 B1	2014/16/18
KR 10-2010-0046641 A	2010/05/07	KR 10-1001161 B1	2010/12/15
JP 2010-045059 A	2010/02/25	JP 05-144368 B2	2013/02/13
		US 2009-0263671 A1	2009/10/22