(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0163059
(43) 공개일자 2023년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10N 30/09 (2023.01) *H10N 30/85* (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10N 30/098 (2023.02)
H10N 30/857 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2022-0062608
(22) 출원일자 2022년05월23일
심사청구일자 2022년05월23일

(71) 출원인
한국기술교육대학교 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)
(72) 발명자
배진우
경기도 양평군 지평면 대평로 343-2
윤재욱
경기도 용인시 수지구 상현로 142, 1008동 1001호(아이파크10단지)
(74) 대리인
조해연

전체 청구항 수 : 총 18 항

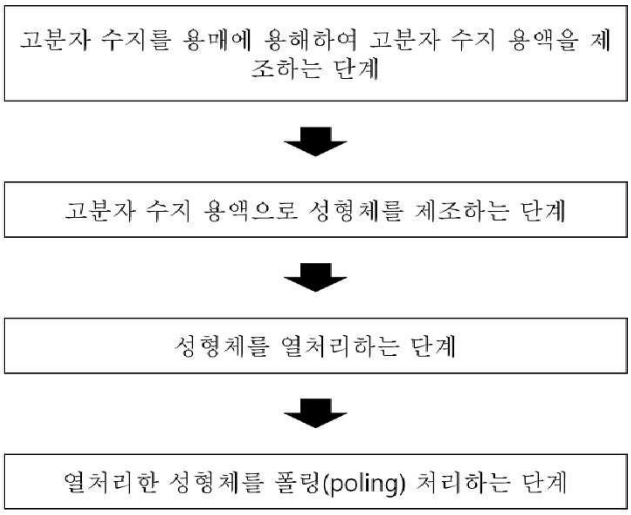
(54) 발명의 명칭 **압전체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 압전체**

(57) 요 약

본 발명은 압전체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 압전체에 관한 것이다.

본 발명의 실시 예를 따르는 압전체의 제조방법은, 고분자 수지를 용매에 용해하여 고분자 수지 용액을 제조하는 단계; 상기 고분자 수지 용액으로 성형체를 제조하는 단계; 상기 성형체를 열처리하는 단계; 및 상기 열처리한 성형체를 폴링(poling) 처리하는 단계;를 포함한다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415179303
과제번호	20015971
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	압전성 불소계 공중합체 수지 제조 및 활용 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	주식회사 정석케미칼
연구기간	2021.04.01 ~ 2024.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

고분자 수지를 용매에 용해하여 고분자 수지 용액을 제조하는 단계;

상기 고분자 수지 용액으로 성형체를 제조하는 단계;

상기 성형체를 열처리하는 단계; 및

상기 열처리한 성형체를 폴링(poling) 처리하는 단계;를 포함하는,

압전체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 상기 고분자 수지의 퀴리 온도(curie temperature) 이상 및 용융 온도(melting temperature) 이하에서 수행하는 것인,

압전체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 130 내지 145 ℃에서 수행하는 것인,

압전체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 30 내지 90 분 동안 수행하는 것인,

압전체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴링 처리하는 단계는 상기 고분자 수지의 퀴리 온도(curie temperature) 이하에서 수행하는 것인,

압전체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴링 처리하는 단계는 70 내지 90 ℃에서 수행하는 것인,

압전체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 폴링 처리하는 단계는 20 내지 40 분 동안 수행하는 것인,

압전체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 성형체를 제조하는 단계는 상기 고분자 수지 용액에서 용매를 제거하는 단계를 포함하는 것인,

압전체의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 용매를 제거하는 단계는 상기 고분자 수지의 퀴리 온도(curie temperature) 이하에서 수행하는 것인,

압전체의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 고분자 수지는 퀴리 온도가 110 ℃ 이하인,

압전체의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 고분자 수지는 PVDF-TrFE인,

압전체의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 PVDF-TrFE는 VDF 및 TrFE의 중량비가 6.5:4.5 내지 7.5:2.5인,

압전체의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 고분자 수지 용액을 제조하는 단계에서 상기 PVDF-TrFE의 함량은 용액 전체에 대하여 17 내지 22 wt%인,

압전체의 제조방법.

청구항 14

고분자 수지를 이용하여 제조한 압전체에 있어서,

상기 압전체는 상기 고분자 수지를 열처리 이후 폴링 처리를 수행하여 제조한 것인,

압전체.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 고분자 수지는 퀴리 온도가 110 ℃ 이하인,

압전체.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 고분자 수지는 PVDF-TrFE인,

압전체.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 PVDF-TrFE는 VDF 및 TrFE의 중량비가 6.5:4.5 내지 7.5:2.5인,

압전체.

청구항 18

압전소자를 포함하고,

상기 압전체는 고분자 수지를 열처리 이후 폴링 처리를 수행하여 제조한 것인,

압전소자를 이용하는 에너지 하베스팅 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 압전체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 압전체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 압전체는 힘 또는 진동 에너지를 전기 에너지로 변환하거나, 전기 에너지를 진동 또는 변형에 필요한 에너지로

변환하는 소자이다. 이를 각각 압전 효과 및 역압전 효과라 한다. 이러한 압전체는 외부의 힘이나 진동을 이용하여 전기 에너지를 생산하는 에너지 하베스팅 장치로 사용되거나, 심전도나 근저도 등 신체 활동을 검출하는 센서로 사용되거나, 전기 에너지를 이용하여 소리를 생성하는 마이크로 스피커로 사용되고 있다. 선행기술문헌 중 한국 등록특허 제10-1784736호는 PVDF 필름을 이용한 압전 센서를 개시한다.

[0004] 한편, 에너지 하베스팅 장치는 진동이나 전자파 등 일상에서 방출되는 에너지를 이용하여 전기를 생산하는 장치이다. 최근 친환경 에너지에 대한 관심이 높아지면서 주목받고 있다. 특히 필름 형태의 압전체를 적용한 에너지 하베스팅 장치가 소개되고 있으며 많은 분야에 적용되고 있다. 선행기술문헌 중 한국 공개특허 제10-2021-0104267호는 외팔보 타입의 에너지 하베스팅 장치가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-1784736호

(특허문헌 0002) 한국 공개특허 제10-2021-0104267호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 압전 효과가 우수한 압전체의 제조 방법을 제공함을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 압전체 제조 시 가공성이 우수하다.

[0009] 또한, 에너지 저장 효율이 우수한 에너지 하베스팅 장치를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 실시 예를 따르는 압전체의 제조방법은, 고분자 수지를 용매에 용해하여 고분자 수지 용액을 제조하는 단계; 상기 고분자 수지 용액으로 성형체를 제조하는 단계; 상기 성형체를 열처리하는 단계; 및 상기 열처리한 성형체를 폴링(poling) 처리하는 단계;를 포함한다.

[0012] 상기 열처리하는 단계는 상기 고분자 수지의 퀴리 온도(curie temperature) 이상 및 용융 온도(melting temperature) 이하에서 수행할 수 있다.

[0013] 상기 열처리하는 단계는 130 내지 145 ℃에서 수행할 수 있다.

[0014] 상기 열처리하는 단계는 30 내지 90 분 동안 수행할 수 있다.

[0015] 상기 폴링 처리하는 단계는 상기 고분자 수지의 퀴리 온도(curie temperature) 이하에서 수행할 수 있다.

[0016] 상기 폴링 처리하는 단계는 70 내지 90 ℃에서 수행할 수 있다.

[0017] 상기 폴링 처리하는 단계는 20 내지 40 분 동안 수행할 수 있다.

[0018] 상기 성형체를 제조하는 단계는 상기 고분자 수지 용액에서 용매를 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 용매를 제거하는 단계는 상기 고분자 수지의 퀴리 온도(curie temperature) 이하에서 수행할 수 있다.

[0020] 상기 고분자 수지는 퀴리 온도가 110 ℃ 이하일 수 있다.

[0021] 상기 고분자 수지는 PVDF-TrFE일 수 있다.

[0022] 상기 PVDF-TrFE는 VDF 및 TrFE의 중량비가 6.5:4.5 내지 7.5:2.5일 수 있다.

[0023] 상기 고분자 수지 용액을 제조하는 단계에서 상기 PVDF-TrFE의 함량은 용액 전체에 대하여 17 내지 22 wt%일 수

있다.

[0025] 본 발명의 실시 예를 따르는 압전체는 고분자 수지를 포함하고, 상기 고분자 수지를 열처리 이후 폴링 처리를 수행하여 제조한 것이다.

[0027] 본 발명의 실시 예를 따르는 에너지 하베스팅 장치는 압전소자를 포함하고, 상기 압전체는 고분자 수지를 열처리 이후 폴링 처리를 수행하여 제조한 것이다.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 실시 예를 따르는 압전체의 제조방법은 압전 효과가 우수한 압전체를 제공할 수 있다.

[0030] 또한, 압전체 제조 시 가공성이 우수하다.

[0031] 또한, 에너지 저장 효율이 우수한 에너지 하베스팅 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 실시 예를 따르는 압전체의 제조방법의 순서도이다.

도 2는 본 발명의 실시 예를 따르는 압전체의 제조방법을 도시한 것이다.

도 3은 실시 예1 및 비교 예1에 의해 제조된 압전체의 사진이다.

도 4는 열처리 온도에 따른 평가를 위한 d_{33} 및 DSC 측정 결과이다.

도 5는 열처리 온도에 따른 평가를 위한 FTIR 측정 결과이다.

도 6은 열처리 시간에 따른 평가를 위한 d_{33} 측정 결과이다.

도 7은 열처리 시간에 따른 평가를 위한 FTIR 측정 결과이다.

도 8은 폴링 처리 시간에 따른 평가를 위한 d_{33} 측정 결과이다.

도 9는 폴링 처리 시간에 따른 평가를 위한 FTIR 측정 결과이다.

도 10은 폴링 처리 온도에 따른 평가를 위한 d_{33} 및 DSC 측정 결과이다.

도 11은 폴링 처리 온도에 따른 평가를 위한 FTIR 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 다음과 같이 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면 상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0036] 도 1 및 도 2는 본 발명의 실시 예를 따르는 압전체의 제조방법을 도시한 것이다.

[0037] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시 예를 따르는 압전체의 제조방법은, 고분자 수지를 용매에 용해하여

고분자 수지 용액을 제조하는 단계; 상기 고분자 수지 용액으로 성형체를 제조하는 단계; 상기 성형체를 열처리하는 단계; 및 상기 열처리한 성형체를 폴링(poling) 처리하는 단계;를 포함한다.

[0039] 고분자 수지는 경화시 압전효과를 갖는 것일 수 있다. 상기 고분자 수지는 PVDF, PVDF-TrFE, PVDF-TeFE 및 TGS 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 상기 고분자 수지에 PZT 또는 실리콘 고무 등을 첨가한 복합 수지일 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 고분자 수지는 퀴리 온도가 110 ℃ 이하인 것일 수 있다. 퀴리 온도가 너무 높은 경우에는 열처리 및 폴링 처리를 보다 높은 온도에서 수행하게 되어 제조된 압전체의 품질이 열악해질 수 있고 제조 비용이 상승하는 문제가 발생할 수 있다. 이를 위해 상기 고분자 수지는 PVDF-TrFE일 수 있으며, VDF 및 TrFE의 중량비가 6.5:4.5 내지 7.5:2.5, 바람직하게는 7:3일 수 있다. 상기 VDF 및 TrFE의 중량비가 상기 범위에 해당하는 경우 상기 PVDF-TrFE의 퀴리 온도는 101 ℃이고 용융 온도는 149 ℃인 바, 높은 압전 성능을 얻을 수 있다.

[0041] 상기 용매는 상기 고분자 수지가 용해할 수 있는 것으로 유기 용매일 수 있으며, 바람직하게는 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone, MEK)일 수 있다.

[0043] 상기 고분자 수지 용액을 제조하는 단계(도 2(a))에서 상기 고분자 수지의 함량은 용액 전체에 대하여 17 내지 22 wt%일 수 있다. 상기 고분자 수지의 함량이 낮은 경우에는 점도가 낮아서 필름이 형성되지 않는 문제가 있고, 함량이 높은 경우에는 점도가 높아서 가공성이 좋지 않아 표면 품질이 열악해지는 문제가 있다.

[0045] 상기 고분자 수지 용액으로 성형체를 제조하는 단계(도 2(b))는 몰드, 필름 또는 페트리 디쉬 등에 상기 고분자 수지 용액을 부어 수행할 수 있다. 또한, 본 단계에서 필름 상에 고분자 수지 용액을 부은 후 닥터 블레이드를 이용하여 적절한 두께로 성형할 수 있다.

[0047] 본 단계는 상기 고분자 수지 용액에서 용매를 제거하는 단계(도 2(c))를 더 수행할 수 있다. 이를 통해 상기 고분자 수지 용액이 일정한 형상을 유지할 수 있도록 할 수 있다. 본 단계는 진공 오븐 등의 장치를 이용하여 상기 고분자 수지 용액에 일정한 온도를 가함으로써 수행할 수 있다. 본 단계는 상기 고분자 수지의 퀴리 온도(curie temperature) 이하에서 수행할 수 있고, 바람직하게는 60 내지 90 ℃에서 수행할 수 있다. 온도가 범위가 벗어나는 경우에는 후속하여 수행하는 열처리, 폴링 처리 공정에 영향을 주어 압전 효과가 감소하는 문제가 발생할 수 있다.

[0049] 상기 열처리하는 단계(도 2(d))는 상기 고분자 수지의 퀴리 온도(curie temperature) 이상 및 용융 온도(melting temperature) 이하에서 수행할 수 있다. 앞서 용매를 제거하는 단계에서는 퀴리 온도보다 낮은 온도에서 수행하여 적당한 점도를 갖도록 성형체를 제조한 것이며, 본 단계에서는 퀴리 온도보다 높은 온도에서 수행함으로써 압전 성능 상승 효과를 부여할 수 있다. 퀴리 온도보다 낮은 온도에서 수행하는 경우에는 열처리에 따른 압전 성능 상승 효과가 없으며, 용융 온도 보다 높은 온도에서 수행하는 경우에는 압전 성능이 감소하는 문제가 있다. 보다 바람직하게 상기 열처리하는 단계는 130 내지 145 ℃에서 수행할 수 있다.

[0050] 본 단계는 30 내지 90 분, 바람직하게는 50 내지 70 분 동안 수행할 수 있다. 열처리 시간이 짧은 경우에는 압전 성능 상승 효과가 높지 않고, 열처리 시간이 긴 경우에는 제조 비용 및 시간이 증가하는 문제가 있다.

[0051] 본 단계는 진공 오븐 등의 장치를 이용하여 수행할 수 있으며 특별히 제한하지 않는다.

[0053] 상기 폴링 처리하는 단계(도 2 (e))는 코로나 방전(corona discharge) 현상을 이용하여 처리하는 것으로, 상기 성형체의 전기적 특성을 향상함으로써 압전 성능을 향상할 수 있다. 본 단계는 코로나 방전기를 이용하여 수행할 수 있으며, 10 내지 20 kV의 전압을 인가하여 수행할 수 있다.

[0054] 본 단계는 상기 고분자 수지의 퀴리 온도(curie temperature) 이하에서 수행할 수 있다. 퀴리 온도보다 높은 온

도에서 수행하는 경우 압전 성능이 급격하게 감소할 수 있다. 바람직하게 본 단계는 70 내지 90 ℃에서 수행할 수 있다. 본 온도 범위를 벗어나면 압전 성능이 감소할 수 있다.

[0055] 본 단계는 20 내지 40 분 동안 수행할 수 있다. 공정 시간이 너무 짧으면 전기 특성 향상이 적어서 압전 성능 개선 효과가 크지 않고, 공정 시간이 길면 공정 비용 및 시간이 많이 소요되는 문제가 있다.

[0057] 본 발명의 실시 예를 따르는 압전체는 앞서 설명한 방법에 의해 제조된 것으로서, 고분자 수지를 포함하고, 상기 고분자 수지를 열처리 이후 폴링 처리를 수행하여 제조한 것이다.

[0059] 본 발명의 실시 예를 따르는 에너지 하베스팅 장치는 압전소자를 포함하고, 상기 압전체는 앞서 설명한 바와 같이, 고분자 수지를 열처리 이후 폴링 처리를 수행하여 제조한 것이다. 또한, 상기 에너지 하베스팅 장치는 일반적인 에너지 하베스팅 장체에 포함되는 전극, 회로 등의 구성을 더 포함할 수 있다.

[0061] 제조 예: 압전체의 제조

[0062] 실시 예1

[0063] VDF와 TrFE의 중량비가 7:3인 PVDF-TrFE(PIEZOTECH 社, Piezotech FC30) 20 g을 메틸 에틸 케톤 80 g에 넣고 40 ℃에서 교반하면서 용해하여 PVDF-TrFE의 함량이 20 wt%인 용액을 제조하였다. 상기 용액을 필름 상에 붓고 바 코터(bar coater)를 이용하여 두께 20 ㎛로 성형하였다. 상기 성형체를 진공 오븐에서 80 ℃에서 60분 동안 건조하여 PVDF-TrFE 필름을 제조하였다. 이후 상기 필름을 진공 오븐에 넣고 140 ℃에서 15 분 동안 열처리를 수행하였다. 다음으로 상기 필름을 코로나 방전기에 넣고 15 kV, 80 ℃에서 30 분 동안 폴링 처리를 수행하여 압전체를 제조하였다.

[0065] 실시 예2

[0066] 열처리 온도를 80 ℃에서 수행한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[0068] 실시 예3

[0069] 열처리 온도를 110 ℃에서 수행한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[0071] 실시 예4

[0072] 열처리 온도를 125 ℃에서 수행한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[0074] 실시 예5

[0075] 열처리 온도를 160 ℃에서 수행한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[0077] 실시 예6

[0078] 열처리 시간을 30 분을 수행한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[0080] 실시 예7

[0081] 열처리 시간을 60 분을 수행한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[0083] 실시 예8

[0084] 열처리 시간을 120 분을 수행한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[0086] 실시 예9

[0087] 열처리 시간을 240 분을 수행한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[0089] 실시 예10

[0090] 열처리 시간을 480 분을 수행한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[0092] 실시 예11

[0093] 열처리 시간을 60 분, 폴링 처리를 5 분 수행한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[0095] 실시 예12

[0096] 열처리 시간을 60 분, 폴링 처리를 15 분 수행한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[0098] 실시 예13

[0099] 열처리 시간을 60 분, 폴링 처리를 30 분 수행한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다. (실시 예7과 동일)

[0101] 실시 예14

[0102] 열처리 시간을 60 분, 폴링 처리를 60 분 수행한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[0104] 실시 예15

[0105] 열처리 시간을 60 분, 폴링 처리를 25 ℃에서 수행한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[0107] 실시 예16

[0108] 열처리 시간을 60 분 수행한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다. (실시 예7과 동일)

[0110] 실시 예17

[0111] 열처리 시간을 60 분, 폴링 처리를 120 ℃에서 수행한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[0113] 실시 예18

[0114] 열처리 시간을 60 분, 폴링 처리를 140 ℃에서 수행한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[0116] 비교 예1

[0117] 용액에서 PVDF-TrFE의 함량이 5 wt%가 되도록 PVDF-TrFE 5 g을 메틸에틸케톤 95 g에 첨가한 것을 제외하고 실시

예1과 동일하게 제조하였다.

[0119] 비교 예2

[0120] 용액에서 PVDF-TrFE의 함량이 25 wt%가 되도록 PVDF-TrFE 25 g을 메틸에틸케톤 75 g에 첨가한 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[0122] 비교 예3

[0123] 열처리를 수행하지 않은 것을 제외하고 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[0125] 비교 예4

[0126] 폴링 처리를 수행하지 않은 것을 제외하고 실시 예11과 동일하게 제조하였다.

[0128] 실험 예: 품질 및 가공성 검사

[0129] 실시 예 및 비교 예의 압전체가 제대로 제조되었는 지 육안을 통해 검사하였다. 용액 제조 시 PVDF-TrFE의 함량이 20 wt%인 실시 예 및 비교 예의 경우에는 정상적으로 제조가 되었다. 도 3(a)는 실시 예1에 따라 제조된 성형체를 촬영한 사진이다. 용액 제조 시 PVDF-TrFE의 함량이 5 wt%인 비교 예1의 경우에는 바 코터 공정 시 용액이 흘러내려 압전체에 층이 형성되었다. 도 3(b)는 비교 예1에 따라 제조된 성형체를 촬영한 사진이다. 용액 제조 시 PVDF-TrFE의 함량이 25 wt%인 비교 예2의 경우 점도가 너무 높아 바 코터 공정의 작업성이 좋지 않았으며 표면이 매끄럽지 않은 등 불량이 발생하였다.

[0131] 실험 예: d_{33} 측정(열처리 온도에 따른 특성 평가)

[0132] 압전계수(d_{33})는 베를린코트 유전상수 미터 (Berlincourt d_{33} meter)를 이용하여 실시 예1 내지 5를 대상으로 측정하였다. 측정조건은 샘플의 0.25N의 동적 힘(dynamic force)을 110Hz로 걸어서 이때의 압전계수를 측정하였다. 또한, DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 열 흐름을 측정하였다. 도 4는 d_{33} 및 DSC 측정 결과이다.

[0133] 도 4를 참조하면, 열처리 온도가 140 ℃인 실시 예1에서 가장 높은 d_{33}을 나타내며, 실시 예1에 비해 열처리 온도가 높은 실시 예5에서는 d_{33}이 오히려 감소하는 것을 알 수 있다. 이를 통해 열처리 온도 140 ℃에서 가장 우수한 압전 성능을 보임을 알 수 있다.

[0135] 실험 예: FTIR 측정(열처리 온도에 따른 특성 평가)

[0136] FTIR 분광기를 이용하여 실시 예1 내지 5의 흡광도를 측정하였다. 측정조건은 파장 4000cm^{-1} 에서 450cm^{-1} 까지 32scan으로 측정하였다. FTIR은 아래의 식 1을 통해 β 상의 몰분율을 계산을 진행하였다. 이때 A_α와 A_β는 각각 880cm^{-1}과 840cm^{-1}에서의 흡광도이며, K_α와 K_β는 각각 880cm^{-1}과 840cm^{-1}에서의 흡광계수이다.

[0137] [식 1]

[0138]
$$F(\beta) = \frac{A_\beta}{\left(\frac{K_\beta}{K_\alpha}\right)A_\alpha + A_\beta}$$

[0139] (K_α : 6.1 x 10^4 , K_β : 7.7 x 10^4)

[0141] 도 5 및 표 1은 FTIR 측정 결과이다. 도 5를 참조하면, 열처리 온도가 증가함에 따라 β 상의 형성이 증가하다가 실시 예5에서 다소 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 고분자 수지의 용융 온도 이상에서는 edge on lamella 구조가 일부 형성되기 때문인 것으로 예상할 수 있다. 이 경우 필름의 두께 방향으로 전자쌍이 배열되는 것을 방해받기 때문에 압전 성능이 감소된다.

표 1

[0143]

구분	열처리 온도 (℃)	F(β)(%)
실시 예2	80	41.88
실시 예3	110	42.27
실시 예4	125	43.63
실시 예1	140	43.67
실시 예5	160	43.55

[0144] 실험 예: d_{33} 측정(열처리 시간에 따른 특성 평가)

[0145] 베를린코트 유전상수 미터를 이용하여 앞서 설명한 조건에 따라 실시 예1, 6 내지 10 및 비교 예3의 d_{33}을 측정하였다. 도 6은 d33 측정 결과이다.

[0146] 도 6을 참조하면, 열처리 시간이 증가함에 따라 d_{33}이 증가하다가 60 분 이상 수행한 실시 예7 내지 10에서는 d_{33}이 일정하게 유지됨을 알 수 있다.

[0148] 실험 예: FTIR 측정(열처리 시간에 따른 특성 평가)

[0149] FTIR 분광기를 이용하여 앞서 설명한 조건에 따라 실시 예1, 6 내지 10 및 비교 예3의 흡광도를 측정하였다. 도 7 및 표 2는 FTIR 측정 결과이다.

[0150] 도 7을 참조하면, 열처리 시간이 증가함에 따라 β 상의 형성이 증가하다가 60 분 이상 수행한 실시 예7 내지 10에서는 일정하게 유지됨을 알 수 있다.

표 2

[0152]

구분	열처리 시간 (분)	F(β)(%)
비교 예3	0	41.88
실시 예1	15	42.60
실시 예6	30	43.04
실시 예7	60	43.67
실시 예8	120	43.68
실시 예9	240	43.70
실시 예10	480	43.30

[0153] 실험 예: d_{33} 측정(폴링 처리 시간에 따른 특성 평가)

[0154] 베를린코트 유전상수 미터를 이용하여 앞서 설명한 조건에 따라 실시 예11 내지 14 및 비교 예4의 d_{33}을 측정하였다. 도 8은 d_{33} 측정 결과이다.

[0155] 도 8을 참조하면, 폴링 처리를 하지 않은 비교 예4에서는 d_{33} 값이 매우 작고, 폴링 처리 시간이 30 분인 실시

예13에서 가장 높은 d_{33}을 나타내며, 실시 예13에 비해 폴링 처리 시간이 긴 실시 예14에서는 d_{33}이 오히려 감소하는 것을 알 수 있다. 이를 통해 폴링 처리 시간 30 분에서 가장 우수한 압전 성능을 보임을 알 수 있다.

[0157] 실험 예: FTIR 측정(폴링 처리 시간에 따른 특성 평가)

[0158] FTIR 분광기를 이용하여 앞서 설명한 조건에 따라 실시 예11 내지 14 및 비교 예4의 흡광도를 측정하였다. 도 9 및 표 3은 FTIR 측정 결과이다.

[0159] 도 9를 참조하면, 폴링 처리를 하지 않은 비교 예4에서는 β 상 형성이 미미하고, 폴링 처리 시간이 증가함에 따라 β 상의 형성이 증가하다가 실시 예14에서 다소 감소하는 것을 알 수 있다.

표 3

[0161]

구분	폴링 처리 시간 (분)	F(β)(%)
비교 예4	0	41.88
실시 예11	5	43.36
실시 예12	15	43.53
실시 예13	30	43.67
실시 예14	60	43.39

[0162] 실험 예: d_{33} 측정(폴링 처리 온도에 따른 특성 평가)

[0163] 베를린코트 유전상수 미터를 이용하여 앞서 설명한 조건에 따라 실시 예15 내지 18의 d_{33}을 측정하였다. 또한, DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 열 흐름을 측정하였다. 도 10은 d_{33} 및 DSC 측정 결과이다.

[0164] 도 10을 참조하면, 폴링 처리 온도가 80 ℃인 실시 예16에서 가장 높은 d_{33}을 나타내며, 실시 예16에 비해 폴링 처리 온도가 높은 실시 예17 및 18에서는 d_{33}이 오히려 감소하는 것을 알 수 있다. 이를 통해 폴링 처리 온도 80 ℃에서 가장 우수한 압전 성능을 보임을 알 수 있다.

[0166] 실험 예: FTIR 측정(폴링 처리 온도에 따른 특성 평가)

[0167] FTIR 분광기를 이용하여 앞서 설명한 조건에 따라 실시 예15 내지 18의 흡광도를 측정하였다. 도 11 및 표 4는 FTIR 측정 결과이다.

[0168] 도 11을 참조하면, 실시 예15 및 16에 비하여 실시 예17 및 18의 β 상의 형성이 감소하는 것을 알 수 있다.

표 4

[0170]

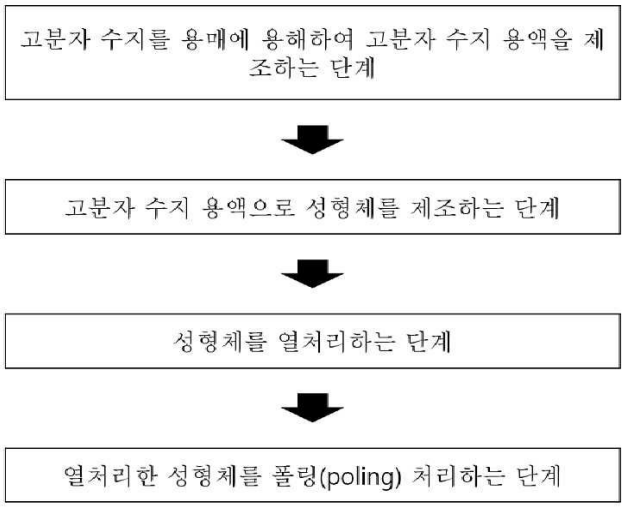
구분	폴링 처리 온도 (℃)	F(β)(%)
실시 예15	25	43.58
실시 예16	80	43.67
실시 예17	120	42.65
실시 예18	140	43.02

[0172] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다

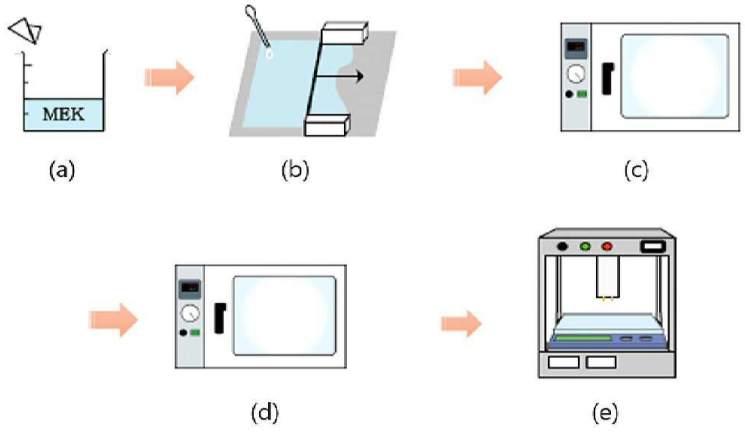
고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

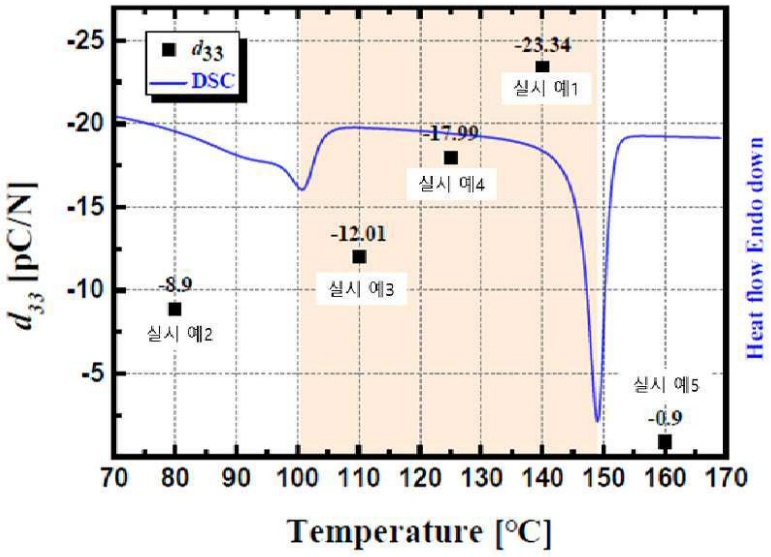


도면3

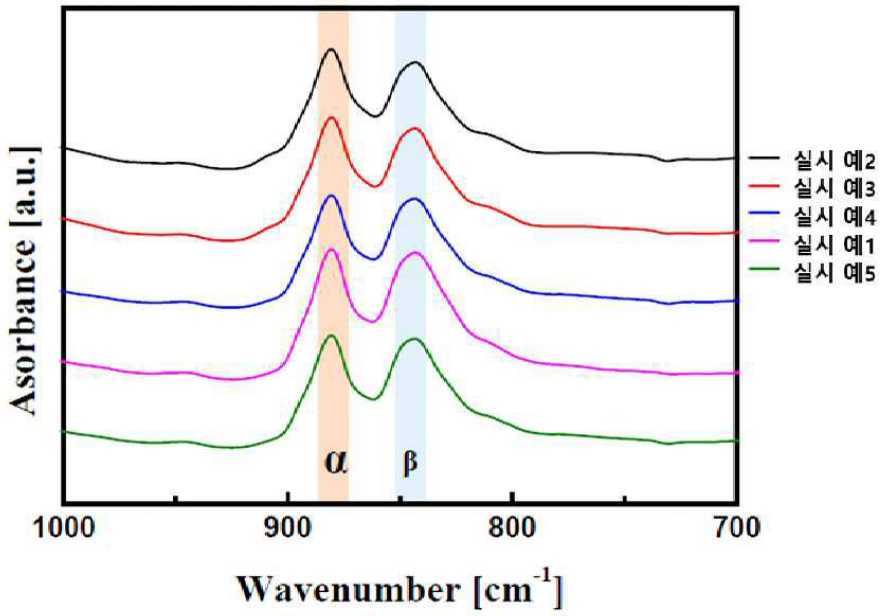


(a) (b)

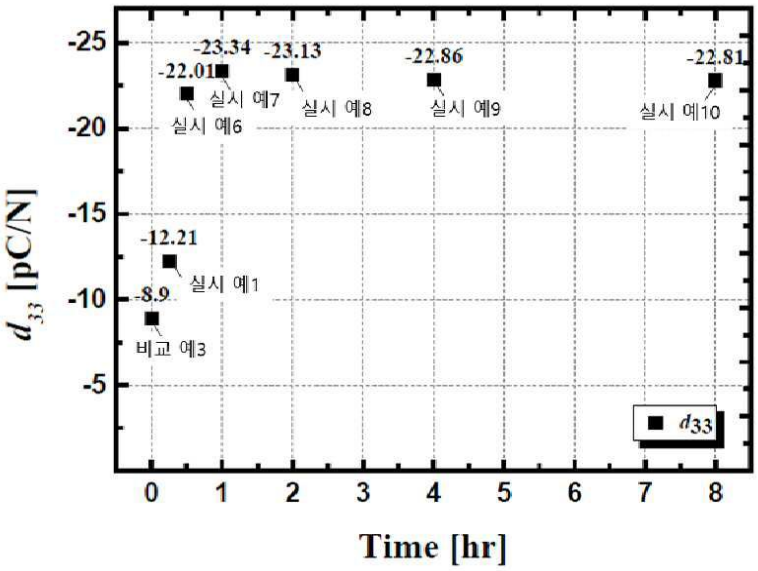
도면4


d_{33}
DSC
-23.34
실시 예1
-17.99
실시 예4
-12.01
실시 예3
-8.9
실시 예2
실시 예5
-0.9
d_{33} [pC/N]
Heat flow Endo down
Temperature [°C]
-25
-20
-15
-10
-5
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170

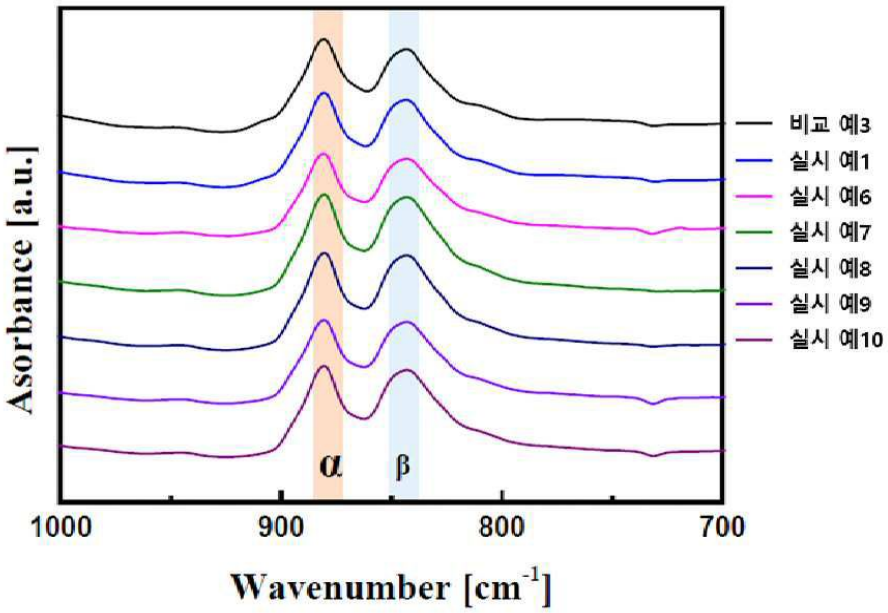
도면5


Asorbance [a.u.]
1000
900
800
700
Wavenumber [cm-1]
α
β
실시 예2
실시 예3
실시 예4
실시 예1
실시 예5

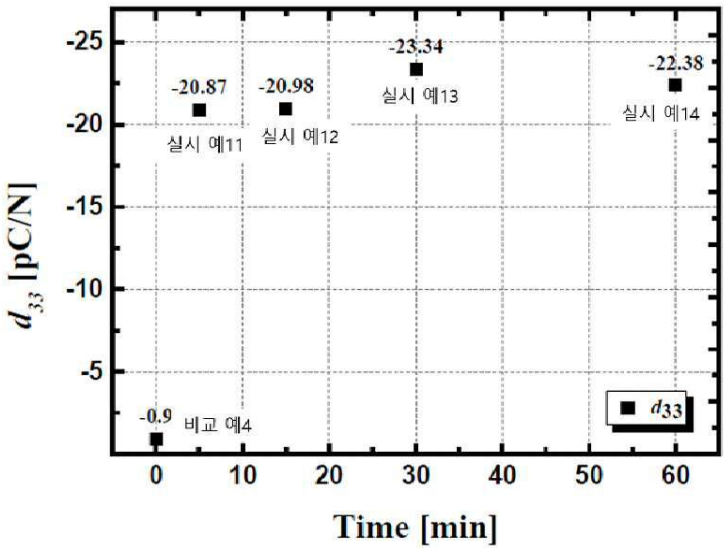
도면6


d33 [pC/N]
-25
-20
-15
-10
-5
0
1
2
3
4
5
6
7
8
Time [hr]
-23.34
-23.13
-22.86
-22.81
-22.01
실시 예7
실시 예8
실시 예9
실시 예10
실시 예6
-12.21
실시 예1
-8.9
비교 예3
d33

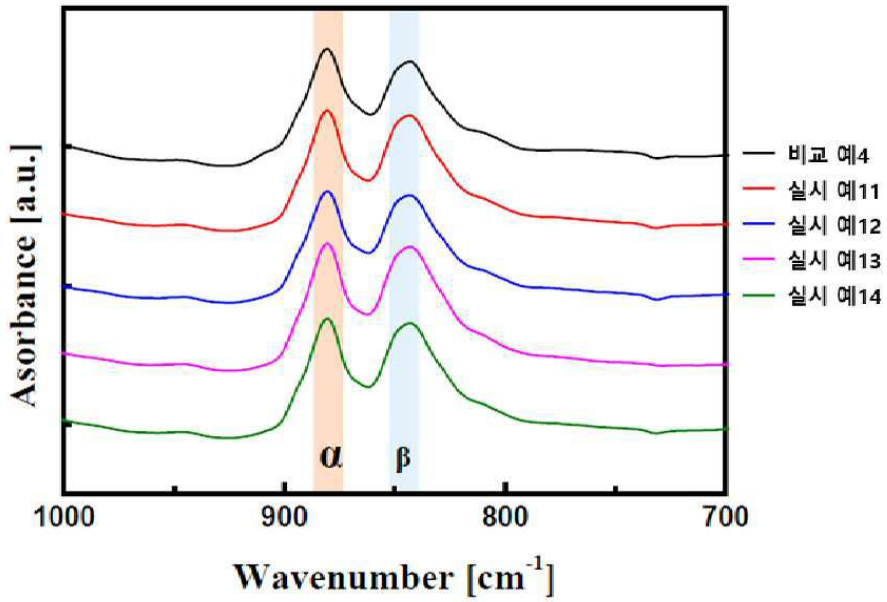
도면7


Asorbance [a.u.]
Wavenumber [cm-1]
1000
900
800
700
α
β
비교 예3
실시 예1
실시 예6
실시 예7
실시 예8
실시 예9
실시 예10

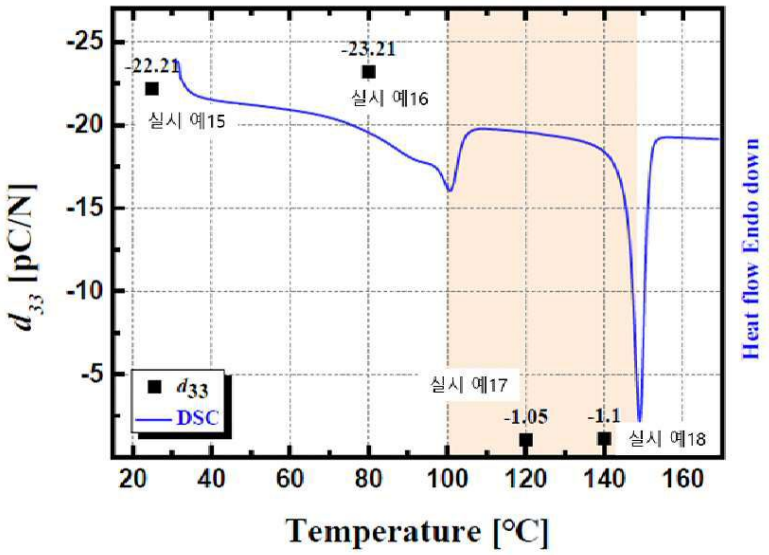
도면8


d33 [pC/N]
Time [min]
-25
-20
-15
-10
-5
0
10
20
30
40
50
60
-20.87
실시 예11
-20.98
실시 예12
-23.34
실시 예13
-22.38
실시 예14
-0.9
비교 예4
d33

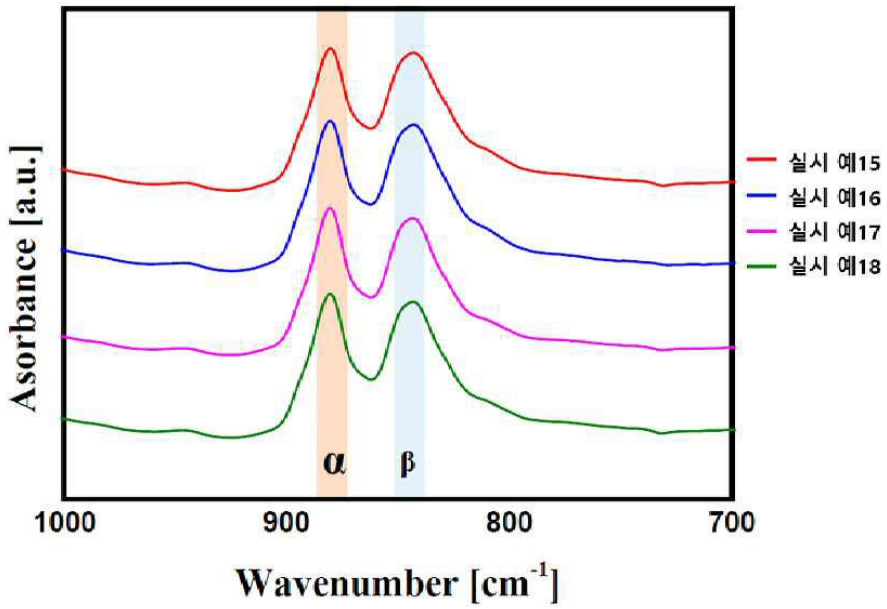
도면9


Asorbance [a.u.]
Wavenumber [cm-1]
1000
900
800
700
α
β
비교 예4
실시 예11
실시 예12
실시 예13
실시 예14

도면10


d33 [pC/N]
Temperature [°C]
Heat flow Endo down
-22.21
실시 예15
-23.21
실시 예16
실시 예17
-1.05
-1.1
실시 예18
d33
DSC

도면11


Asorbance [a.u.]
1000
900
800
700
Wavenumber [cm-1]
α
β
실시 예15
실시 예16
실시 예17
실시 예18