



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0074596
(43) 공개일자 2025년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01L 1/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) C08K 5/3445 (2006.01)
C08K 5/435 (2006.01) C08L 27/12 (2006.01)
H10N 30/857 (2023.01)

(52) CPC특허분류

G01L 1/005 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)

(21) 출원번호 10-2024-0156531

(22) 출원일자 2024년11월06일

심사청구일자 2024년11월06일

(30) 우선권주장

1020230159997 2023년11월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

고현협

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

김영렬

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인지원

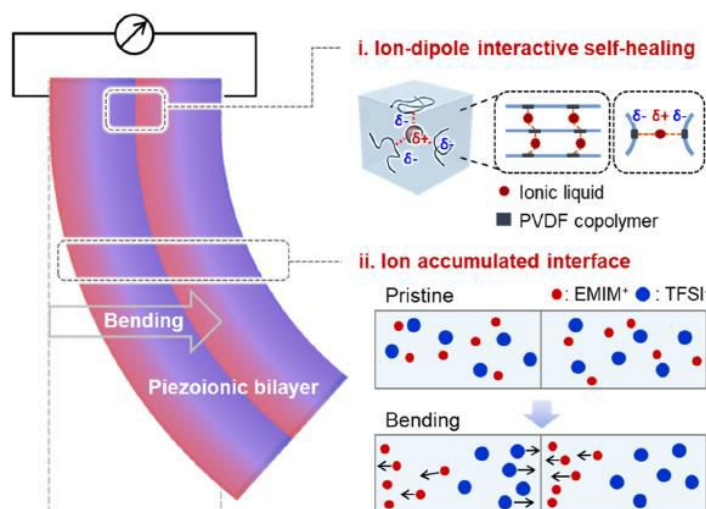
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 자가 치유 기능을 통해 동적, 정적 및 방향성 힘을 향상시키는 이중층 피에조이온 센서

(57) 요약

본 발명은 신축성 이온 복합소재에 관한 것이다. 구체적으로, 이온성 자가치유 신축 복합소재를 사용하여 자가치유 기능을 갖춘 이중층 피에조이온 센서에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 5/17 (2013.01)
C08K 5/3445 (2013.01)
C08K 5/435 (2013.01)
C08L 27/12 (2013.01)
H10N 30/857 (2023.02)
C08J 2327/12 (2013.01)

조하령

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

(72) 발명자

임금석

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711186594
과제번호	2022M3H4A1A02076825
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	이온트로닉 소재 및 소자 기반 초실감형 메타버스용 웨어러블 다중 촉감 인지/재현
시스템 개발	
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415185591
과제번호	20010566
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술기획평가원
연구사업명	전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명	수송기기용 VOCfree 수계 투명 코팅 바니쉬 소재 및 공정기술 개발
과제수행기관명	(주)케이씨씨
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

PVDF-HFP 및 이온성 결합체가 결합된 PVDF-HFP/이온성 액체 복합필름을 포함하는, 이중층 피에조이온 센서.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 PVDF-HFP는 가교된 것인,

이중층 피에조이온 센서.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 이온성 액체는 트리플루오로메틸설포닐이미드(1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)인,

신축성 이온 복합소재.

청구항 4

PVDF-HFP/MEK 용액을 제조하는 단계;

상기 PVDF-HFP/MEK 용액에 디아민 크로스 링커를 적가하여 혼합용액을 제조하는 단계;

상기 혼합용액에 이온성 액체를 넣고 교반하는 단계;

상기 혼합용액을 PTFE 몰드에 주조하는 단계; 및

상기 혼합용액을 어닐링 하는 단계를 포함하는

PVDF-HFP/이온성 액체 필름 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 이온성 액체는 트리플루오로메틸설포닐이미드(1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)인,

PVDF-HFP/이온성 액체 필름 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신축성 이온 복합소재에 관한 것이다. 구체적으로, 이온성 자가치유 신축 복합소재를 사용하여 자가 치유 기능을 갖춘 이중층 피에조이온 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자 피부(e-skin)는 자연 피부의 촉각 감지 능력을 모방하여 로봇 공학, 건강 모니터링, 인간-기계 인터페이스 와 같은 분야에서 중요한 가능성을 제시하고 있다.

[0003] 기존의 전자 피부 시스템은 정적 물리적 자극을 감지하기 위해 용량성 및 압저항 방식, 동적 물리적 자극을 감

지하기 위해 압전 및 마찰전기 방식을 사용하고 있다. 그러나 용량성 및 압저항 방식의 센서는 동적 자극 감지에 어려움을 겪으며 외부 전원에 의존해야 한다는 한계가 존재한다. 반면, 압전 및 마찰전기 센서는 자가 전원 기능이 있지만 정적 자극 감지에 한계를 보인다.

[0004] 다양한 물리적 환경 자극을 저전력 또는 자가 전원 방식으로 감지해야 하는 응용 분야에서는, 정적 및 동적 힘을 모두 감지할 수 있는 자가 전원 방식의 센서가 요구되고 있다. 또한, 방향성 힘 감지 기능을 확보하려면 전자 센서에 복잡한 패턴 또는 구조 설계가 요구된다.

[0005] 이러한 방향성 감지 기능은 고급 로봇 공학 및 인간-기계 인터페이스에서 정밀한 촉각 피드백을 제공하는 데 매우 중요하다. 이러한 고급 감지 응용을 위해서는 자가 치유 특성, 신축성, 정적 및 동적 자극의 자가 전원 방식 감지, 방향성 감지 기능을 동시에 갖춘 올인원(all-in-one) 센서가 필요하지만, 이러한 기능들을 전자 피부 기술에 구현하는 것은 큰 도전 과제로 남아있다.

[0006] 이 모든 기능을 한 번에 구현하면 추가적인 전원 공급 장치와 복잡한 구성 요소의 필요성을 제거하여 센서의 단순성 및 완성도를 향상할 수 있다.

[0007] 최근에는 이동 이온을 활용한 전자 장치, 즉 이온트로닉(iontronic) 기반의 전자 기술이 기존 전자 장치가 직면한 문제를 해결할 수 있는 잠재적인 해법으로 주목받고 있다. 이온성 물질을 폴리머 매트릭스에 도입하면 다양한 기능이 구현이 가능하다.

[0008] 첫째, 이온성 물질은 이온성 폴리머 복합소재에서 가소제 역할을 하며, 폴리머 사슬 간의 상호작용을 감소시켜 유연성 및 신축성을 높일 수 있다.

[0009] 둘째, 이온과 폴리머 매트릭스 간의 상호작용이 자가치유 특성을 가능하게 할 수 있다.

[0010] 셋째, 전극 사이에 이온의 농도 불균형이 생기면 전위 차이를 형성하여 전기 신호를 생성할 수 있다. 이온의 재배열은 기계적 변형, 정적 및 동적 힘, 습도, 열, 전기장 등의 다양한 요인에 의해 발생할 수 있으며, 이러한 과정을 통해 자가 전원 기능과 다중 기능 감지가 가능하다.

[0011] 다양한 이온트로닉 장치 중에서도, 압전 이온 효과를 활용한 소프트 촉각 센서가 웨어러블 장치, 로봇 공학, 인간-기계 인터페이스 등 다양한 응용 가능성으로 인해 많은 연구가 이루어졌다.

[0012] 압전 이온 효과는 이동 이온의 재배열이 외부의 물리적 자극(예: 스트레스 또는 변형)에 반응해 발생하는 전위 생성을 이용한다. 이러한 센서는 정적 압력 변화를 감지할 수 있으며, 이는 자가 전원 방식의 장치가 정적 환경 변화를 감지하는 데 매우 유용하다.

[0013] 기존의 압전 및 마찰전 센서와 달리 압전 이온 센서는 외부 전원 없이 연속적으로 변화하는 정적 힘을 감지할 수 있다.

[0014] 그러나 현재의 이온트로닉 센서들은 민감도가 낮고 반응 속도가 느리다는 문제가 존재한다. 이는 이온 히스테리시스(외부 자극에 대한 지연 응답 및 이온 재배열)가 원인이며, 이로 인해 작은 자극이나 변형을 감지하기 어렵고, 외부 물리적 변수의 급격한 변화를 감지하는 데에도 한계가 있기 때문이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 상기 언급한 문제점을 해결하고자, 본 발명은 계적 변형의 간섭을 최소화하면서 접촉 압력 및 비접촉 근접을 포함한 접촉 강도, 형상 및 물체 근접을 실시간으로 모니터링할 수 있는 변형 둔감형 이중 모드 압력/근접 센서 배열을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층 피에조이온 센서는 PVDF-HFP 및 이온성 액체가 결합된 PVDF-HFP/이온성 액체 복합필름을 포함할 수 있다.

[0017] 상기 PVDF-HFP는 가교된 것일 수 있다.

[0018] 상기 이온성 액체는 트리플루오로메틸설포닐이미드(1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 PVDF-HFP/이온성 액체 필름 제조방법은 PVDF-HFP/MEK 용액을 제조하는 단계, 상기 PVDF-HFP/MEK 용액에 디아민 크로스 링커를 적가하여 혼합용액을 제조하는 단계, 상기 혼합용액에 이온성 액체를 넣고 교반하는 단계, 상기 혼합용액을 PTFE 몰드에 주조하는 단계, 상기 혼합용액을 어닐링 하는 단계를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 이온성 액체는 트리플루오로메틸설포닐이미드(1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)일 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 신축성 이온 복합소재는 다양한 기계적 변형에서도 간섭 없이 작동할 수 있는 신축성 이중 모드 압력/근접 센서를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층 피에조이온 촉각 센서의 메커니즘을 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층 피에조이온 촉각 센서의 점자 모양 인식 및 표면 거칠기 평가를 포함하는 표면 텍스처 식별 분야에서의 응용이 가능함을 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층 피에조이온 촉각 센서의 stress-strain curve를 도시한 것이다.
- 도 4은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층 피에조이온 촉각 센서의 poetenital-time 그래프를 도시한 것이다.
- 도 5은 가교된 PVDF-HFP 탄성체의 합성 공정을 도시한 것이다.
- 도 6은 가교 공정 전 후의 PVDF-HFP의 Stress-strain curve 및 FT-IR 스펙트럼을 도시한 것이다.
- 도 7은 가교 공정 전 후의 PVDF-HFP의 stress-strain cuve를 도시한 것이다.
- 도 8은 가교 PVDF-HFP/이온성 액체 복합 필름 합성 공정을 도시한 것이다.
- 도 9는 PVDF-HFP/이온성 액체 복합체의 이온성 액체 조성비율에 따른 다양한 특성 그래프를 도시한 것이다.
- 도 10은 PVDF-HFP/이온성 액체 복합체의 이온성 액체 조성비율에 따른 자가 치유 효율 그래프를 도시한 것이다.
- 도 11은 본 발명의 다양한 실시예에 따른 복합체들의 자가 치유 효율을 측정하기 위한 stress-strain cuve를 도시한 것이다.
- 도 12는 피에조 지온 촉각 센서 어레이의 제조 공정을 도시한 것이다.
- 도 13은 이온 조성 비율에 따른 이온 복합체의 임피던스 변화 그래프를 도시한 것이다.
- 도 14는 이온 복합체의 주파수에 따른 서로 다른 특성을 보이는 세가지 영역에서의 임피던스 그래프를 도시한 것이다.
- 도 15은 이온 복합체의 이온 조성 비율에 따른 EIS 분석 그래프를 도시한 것이다.
- 도 16은 이온 복합체의 이온 조성 비율에 따른 실제 임피던스 및 가상 임피던스 그래프를 도시한 것이다.
- 도 17은 다양한 이온 농도에 따른 보드 플랏(bode plot)을 도시한 것이다.
- 도 18은 이중층 피에조이온 센서의 굽힘 자극에 반응하는 실제 모습을 도시한 것이다.
- 도 19 이중층 피에조이온 센서의 구부러짐에 따른 각 이온의 분포도를 도시한 것이다.
- 도 20은 굽힘 자극에 대한 반응으로 전극에서 발생하는 피에조이온 특성및 다양한 공중합체의 XRD 스펙트럼을 도시한 것이다.
- 도 21은 이중층 피에조이온 센서의 굽힘 자극에 따른 전압-시간 그래프를 도시한 것이다.
- 도 22는 이중층 피에조이온 센서의 이온 농도에 따른 전압 변화 그래프를 도시한 것이다.
- 도 23은 이중층 피에조이온 센서의 막 두께에 따른 전류 변화 그래프를 도시한 것이다.
- 도 24는 이온의 농도를 달리한 조건에서 일정 전압을 인가하여 생성된 전류밀도를 도시한 것이다.

- 도 25는 이온의 농도를 달리한 복합재의 표면을 광학 현미경을 측정된 이미지를 도시한 것이다.
- 도 26은 피에조이온 성능인 회복 시간 및 출력 압력 성능의 비교 그래프를 도시한 것이다.
- 도 27은 다양한 온도 및 습도에서의 피에조이온 성능 그래프를 도시한 것이다.
- 도 28은 반복 횟수에 따른 피에조이온 내구성을 도시한 것이다.
- 도 29은 단일층/이중층에 따른 피에조이온 성능을 시간에 따른 전압 응답 및 전류응답 그래프로 도시한 것이다.
- 도 30은 굽힘 변형에 따른 단층 장치의 전류응답 그래프를 도시한 것이다.
- 도 31은 단층 장치의 라인 패턴 텍스처 식별을 위한 FFT 파동 패턴을 도시한 것이다.
- 도 32은 굽힘 변형에 따른 이중층 장치의 전류응답 그래프를 도시한 것이다.
- 도 33은 이중층 장치의 라인 패턴 텍스처 식별을 위한 FFT 파동 패턴을 도시한 것이다.
- 도 34은 굽힘 자극 아래 다양한 측정속도에서의 피에조이온의 반응 및 회복시간 그래프를 도시한 것이다.
- 도 35은 단층 장치의 나이퀴스트 플롯을 포함하는 전기화학임피던스 분광법 이미지를 도시한 것이다.
- 도 36은 단층 장치의 등가 회로를 도시한 것이다.
- 도 37은 이중층 장치의 나이퀴스트 플롯을 포함하는 전기화학임피던스 분광법 이미지를 도시한 것이다.
- 도 38은 이중층 장치의 등가 회로를 도시한 것이다.
- 도 39은 단층 장치/이중층 필름의 순환 전압전류법 플롯 및 단층 장치/이중층 필름의 1V에서의 전류 및 전력 밀도를 요약한 표를 도시한 것이다.
- 도 40은 단층 장치의 나이퀴스트 플롯을 포함하는 작동 메커니즘을 도시한 것이다.
- 도 41은 이중층 장치의 나이퀴스트 플롯을 포함하는 작동 메커니즘을 도시한 것이다.
- 도 42은 이중, 삼중, 사중 적층 구성을 가진 다층 장치의 전기적 응답을 그래프로 도시한 것이다.
- 도 43은 점진적인 굽힘 각도 변형에 따른 정적인식이 가능함을 나타내는 도면 및 시간에 따른 감지되는 전류 그래프를 도시한 것이다.
- 도 44은 도43에서의 점진적인 굽힘 각도 변형에 따라 감지되는 전류 그래프를 도시한 것이다.
- 도 45은 오른쪽으로 구부러지는 자극하에서 4000초동안 측정되는 전압 전류 그래프를 도시한 것이다.
- 도 46은 3D로 인쇄된 라인 패턴의 상단 뷰와 해당 라인 패턴의 해당 FFT 결과를 도시한 것이다.
- 도 47은 다양한 텍스처를 스캔하는 동적 인식이 가능함을 나타내는 도면, 시간에 따른 감지되는 전류 그래프 및 SEM이미지를 도시한 것이다.
- 도 48은 도 47의 감지되는 응답을 시간에 따른 주파수 그래프로 나타낸 것이다.
- 도 49는 3D 프린팅 점자의 사진 및 그에 대응하는 세가지 거칠기가 다른 점자 표면의 광학 이미지를 도시한 것이다.
- 도 50은 센서 어레이의 도면을 도시한 것이다.
- 도 51은 표면 거칠기가 조작된 3D 프린팅 점자의 STFT 스펙트럼을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하에서 설명되는 본 명세서 및 청구 범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위한 용어로 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0024] 따라서 본 명세서에 기재된 실시 예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시 예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

- [0025] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다. 또한, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0026] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다. 명세서에서 사용되는 단수 형태의 용어는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"이라는 용어는 언급한 형상, 단계, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 단계, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0027] 또한, 본 발명에서 사용되는 모든 기술용어는, 달리 정의되지 않는 이상, 하기의 정의를 가지며 본 발명의 관련 분야에서 통상의 당업자가 일반적으로 이해하는 바와 같은 의미에 부합된다. 본 명세서에는 바람직한 방법이나 시료가 기재되나, 이와 유사하거나 동등한 것들도 본 발명의 범주에 포함된다. 본 명세서에 참고문헌으로 기재되는 모든 간행물의 내용은 본 발명에 도입된다.
- [0028] 용어 "약"이라는 것은 참조 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이에 대해 30, 25, 20, 25, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 또는 1% 정도로 변하는 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이를 의미한다.
- [0029] 용어 "at%"이라는 것은 원소 백분율을 의미한다.
- [0030] 용어 "wt%"이라는 것은 중량 백분율을 의미한다.
- [0031] 본 명세서를 통해, 문맥에서 달리 필요하지 않으면, "포함하다" 및 "포함하는"이란 말은 제시된 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군을 포함하나, 임의의 다른 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군이 배제되는 않음을 내포하는 것으로 이해하여야 한다.
- [0032] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층 피에조이온 센서는 PVDF-HFP(Poly(vinylidene fluoride -co-hexafluoropropylene)) 및 이온성 액체(ionic liquid)가 결합된 PVEF-HFP/이온성 액체 복합필름을 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 PDVF-HFP는 가교된 것일 수 있다.
- [0035] 상기 이온성 액체는 트리플루오로메틸설포닐이미드(1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 PVDF-HFP/이온성 액체 필름 제조방법은 PVDF-HFP/MEK 용액을 제조하는 단계, 상기 PVDF-HFP/MEK 용액에 디아민 크로스 링커를 적가하여 혼합용액을 제조하는 단계, 상기 혼합용액에 이온성 액체를 넣고 교반하는 단계, 상기 혼합용액을 PTFE 몰드에 주조하는 단계, 상기 혼합용액을 어닐링 하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 이온성 액체는 트리플루오로메틸설포닐이미드(1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)일 수 있다.
- [0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층 피에조이온 촉각 센서의 메커니즘을 도시한 것이다. 도 1을 참조하면, 이중층 피에조이온 촉각 센서는 (i)쌍극자 이온간 상호작용에 의해 구동되는 자가 치유 기능으로 인해 이중층 필름이 물리적 변형에도 불구하고 유지될 수 있다. 또한, 이중층 피에조이온 촉각 센서는 전체 필름 두께에 걸쳐 이온을 재분배하는 기존의 단층 피에조이온 장치와 달리 이중층 구조는 중간 지점에서 뚜렷한 이온 축적 인터페이스를 제공할 수 있다. 이러한 인터페이스에서 축적된 이온을 반대 이온을 끌어당겨 이온분극을 증폭시켜 전류 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0039] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층 피에조이온 촉각 센서의 stress-strain curve를 도시한 것이다. 도 3을 참조하면 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층 피에조이온 촉각 센서는 외력에 따른 자가 치유가 가능함을 확인할 수 있다.
- [0040] 도 4은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층 피에조이온 촉각 센서의 poetenital-time 그래프를 도시한 것이다.

도 4를 참조하면, 이중층 피에조이온 촉각 센서는 구부러지는 방향을 인식함을 확인할 수 있다.

- [0041] 도 5은 가교된 PVDF-HFP 탄성체의 합성 공정을 도시한 것이다. 도 5를 참조하면, 기계적 변형 하에서 높은 내구성을 가진 촉각 센서를 제작하기 위해 순수한 PVDF-HFP를 다아민 가교제와 가교시켰다.
- [0042] 상기 가교 공정을 통해 PDVF-HFP의 약한 기계적 특성을 크게 향상(도 6-(a)참조)시켰다. 또한, 상기 가교 공정을 통해 색은 노란색으로 변화(도 6-(b) 참조)하였다.
- [0043] 상기 가교 공정을 거친 PVDF-HFP 탄성체는 100%의 탄성 수율 포인트와 881%의 파괴 포인트를 나타내며, 1229 N/m²의 견고성은 초기의 PVDF-HFP의 584 N/m²를 현저히 초과(도 7 참조)하였다.
- [0045] 제조예 1. 가교 PVDF-HFP/이온성 액체 복합재의 제조
- [0046] 도 8은 가교 PVDF-HFP/이온성 액체 복합 필름 합성 공정을 도시한 것이다. 구체적인 공정은 다음과 같다.
- [0047] 실온에서 5mL의 메틸에틸케톤(이하, MEK(Sigma Aldrich))에 PVDF-HFP 벌크 1g(FE-5642, 3M Dyneon)을 용해시키며, 1mL의 MEK에 희석된 0.25mmol의 m-자일렌디아민(Sigma Aldrich)을 얼음 욕조에 넣고 격렬하게 저어주면서 PVDF-HFP 용액에 적가하였다.
- [0048] 1시간 후, 1-Ethl-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(Sigma Aldrich)를 각각 5, 10, 20 중량%의 농도로 교반 용액에 첨가하였다.
- [0049] 몇 시간 후 균질하게 분산된 용액을 테프론 몰드에 붓고 실온에서 12시간 동안 건조시킨다. 제조된 필름을 70℃에서 4시간 동안 어닐링하여 가교된 PVDF-HFP/EMIM TFSI 복합 필름을 완전히 경화시켰다.
- [0051] 제조예 2. 피에조이온 촉각 센서 어레이(piezoionic tactile sensor array)제조
- [0052] 제조예 1에서 준비된 $20 \times 20\text{mm}^2$ 크기의 PVDF-HFP/EMIM TFSI 복합 필름을 준비하고 은 나노와이어(AgNW)로 만든 유연한 전극을 필름에 분사하였다.
- [0053] 필름을 컨벡션 오븐에서 몇 시간 동안 어닐링한 다음 반으로 자르고 지지층(PEN)과 대면 조립하여 전극을 노출시켰다. 조립된 필름을 $5 \times 5\text{mm}^2$ 센서로 잘라 유리 지지대에 일렬로 부착하여 1×4 센서 어레이를 형성했다.
- [0054] 마지막으로 Ag 페이스트(paste)를 사용하여 센서 전극에 확장 전극을 연결하여 변형 하에서의 안정성이 개선되도록 제조하였다.
- [0056] 측정예 1. PVDF-HFP/EMIM TFSI 복합 필름의 특성 측정
- [0057] 인장 장비(Bi축 텍스처 분석기, TXA-TM)를 사용하여 필름의 기계적 특성($10 \times 20\text{mm}^2$ 치수, 0.35mm 두께)을 200mm/분 신율하에서 측정했다.
- [0058] 전기적 특성은 전기화학 분석기(Iviumstat. h, Ivium 기술)로 특성화하고 Z-view 피팅 소프트웨어로 분석했다.
- [0059] 피에조이온 특성은 SourceMeter(S-2400, Keithley)와 일정하고 균일한 변형을 제공하는 실험실 제작 측면 방향 마이크로 스테이지(Micro Motion Technology)를 사용하여 측정하였다.
- [0060] 형태학적 특성 분석은 전계 방출 주사 전자 현미경(S-4800, Hitachi)과 광학 현미경(BX53, Olympus)으로 관찰하였다.
- [0061] 열 특성은 냉각/가열 속도가 20℃/분인 - 100~100℃ 온도 범위의 질소 분위기에서 시차 주사 열량계(DSC, Q200, TA Instruments)로 측정 분석하였다. 화학 반응은 FTIR 기기(670-IR, Varian)로 검사했다.
- [0063] 평가예 1. 합성된 복합재의 자가치유 및 기계적 특성 고찰
- [0064] 하기 표 1은 이온 농도에 따른 합성된 복합재의 기계적 특성을 도시한 것이다.'

표 1

EMIM TFSI concentration	0 wt%	5 wt%	10 wt%	20 wt%
Modulus	1.76	1.37	1.26	1.03
Ultimate strength (MPa)	3.03	2.85	3.17	2.46
Strain (%)	881.1	1232.8	1459.8	1954
Toughness (N/m ²)	1228.6	1523.8	1735.6	1771.4

- [0065]
- [0066] 표 1을 참조하면, 이온의 농도가 증가하면 할수록 필름은 더 깊은 노란색을 나타내며(도 9-(a)참조), 이는 폴리머 사슬의 방향족 이민기와 EMIM TFSI의 이중 결합 내에서 파이 전자 사이의 $\pi-\pi$ 상호작용으로 인한 것이며 향상된 연성(도 9-(b)참조)을 보여준다.
- [0067] 이온-폴리머 사슬 상호작용의 향상은 폴리머 사슬 간의 분자 간 힘을 감소시켜 free-volume을 형성하고, 골절 지점의 신축성을 증가시키고 영률을 낮춘다((도 9-(c), (d)참조).
- [0068] 또한, 매트릭스 내 폴리머 사슬 상호 작용 및 얽힘의 감소는 유리 전이 온도(Tg)의 감소(도 9-(e)참조)로 이어진다. 폴리머 사슬의 움직임은 차례로 이온 유동성을 증가(도 9-(f)참조)시키며, 감소된 유리 전이 온도는 더 큰 유연성을 부여하게 된다.
- [0069] 도 10은 PVDF-HFP/이온성 액체 복합체의 이온성 액체의 조성비율에 따른 자가 치유 효율 그래프를 도시한 것이다. 도 10을 참조하면, 이온 농도가 높을수록 복합체의 자가 치유 효율이 향상되며, 이온성 액체의 구성이 없는 복합체도 자가 치유 특성의 효율이 60%임을 확인할 수 있다.
- [0070] 도 11은 본 발명의 다양한 실시예에 따른 복합체들의 자가 치유 효율을 측정하기 위한 stress-strain curve를 도시한 것이다. 도 11을 참조하면, 이온-쌍극자 상호작용으로 인한 이온 함량의 증가는 자가 치유 특성에 영향(도 11-(c) 내지 (e)참조)을 미치며, 이온성 액체의 농도가 10wt%를 초과하는 경우 치유 효율이 100%에 달하는 것을 확인(도 11-(f)참조)할 수 있다.
- [0072] 평가예 2. 합성된 복합체의 임피던스 변화 고찰
- [0073] 도 13은 이온 조성 비율에 따른 이온 복합체의 임피던스 변화 그래프를 도시한 것이다.
- [0074] 도 14는 이온 복합체의 주파수에 따른 서로 다른 특성을 보이는 세가지 영역에서의 임피던스 그래프를 도시한 것이다.
- [0075] 도 15은 이온 복합체의 이온 조성 비율에 따른 EIS 분석 그래프를 도시한 것이다.
- [0076] 도 13 내지 도 15를 참조하면, 이온 농도가 증가함에 따라 복합체의 저항이 감소하고 커패시턴스와 EDL 전하가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 이온 농도가 증가하면 벌크 저항이 감소하여 이온 전도도가 높아져 출력 신호 강도가 높아짐을 확인할 수 있다.
- [0077] 도 16은 이온 복합체의 이온 조성 비율에 따른 실제 임피던스 및 가상 임피던스 그래프를 도시한 것이다.
- [0078] 도 17은 다양한 이온 농도에 따른 보드 플롯(bode plot)을 도시한 것이다.
- [0079] 도 16및 도 17을 참조하면, 복합체의 이온 조성 비율이 증가함에 따라 폴리머 사슬의 분절 운동은 감소된 사슬의 상호작용으로 인해 더욱 두드러져 복합체의 이온 전도도가 향상되는 것을 확인할 수 있다.
- [0081] 평가예 3. 압전 이온 성능 및 이온 축적 평가
- [0082] 도 19 이중층 피에조이온 센서의 구부러짐에 따른 각 이온의 분포도를 도시한 것이다. 도 19를 참조하면, 외력이 한 방향으로 가해지면 직접 영향을 받는 영역은 인장 변형을 겪고 반대쪽 영역은 압축되는 것을 확인할 수 있다.
- [0083] 도 20은 굽힘 자극에 대한 반응으로 전극에서 발생하는 피에조이온 특성 및 다양한 공중합체의 XRD 스펙트럼을

도시한 것이다.

- [0084] 도 20-(a)를 참조하면, 결과적으로 두 전극 간의 이온 농도 차이로 인해 전위차가 발생하며, 굽힘 자극이 지속됨에 따라 이온 편광이 지속되어 기존 전위차로 인해 전극 내에서 전자 이동성이 유도되고 결과적으로 전류 흐름이 발생하게 된다.
- [0085] 도 21은 이중층 피에조이온 센서의 굽힘 자극에 따른 전압-시간 그래프를 도시한 것이다. 도 21을 참조하면, 균일하게 분포된 이온은 변형률의 방향에 따라 재배열을 거치며, 특히 왼쪽으로 구부리면 양의 전압이 생성되는 반면 오른쪽으로 구부리면 음의 전압이 생성된다. 반대로 전류는 도 21과 같이 반대의 거동을 보인다.
- [0086] 폴리머의 압전에서 나오는 전기장과 같은 이온 이동에 기여하는 다른 요인을 조사하기 위해 PVDF, PVDF-TrFE, 결정질 PVDF-HFP, 비정질 형태의 PVDF-HFP 탄성체를 포함한 재료의 결정성(도 20-(b) 참조)을 확인하였다. 다만, 상기 복합재 모두 피크 강도가 감소한 비정질 구조를 나타내며(도 20-(c)참조) 본 발명에 사용된 재료는 압전 특성이 부족하여 센서의 작동 메커니즘에 기여하지 않음을 확인할 수 있었다.
- [0087] 도 22는 이중층 피에조이온 센서의 이온 농도에 따른 전압 변화 그래프를 도시한 것이다.
- [0088] 도 23은 이중층 피에조이온 센서의 막 두께에 따른 전류 변화 그래프를 도시한 것이다.
- [0089] 도 22 및 도 23을 참조하면, 이온전도도, 전화 이온 거동 및 커패시턴스가 높기 때문에 이온 농도가 높은 경우 성능이 뛰어남을 확인할 수 있다.
- [0090] 도 24는 이온의 농도를 달리한 조건에서 일정 전압을 인가하여 생성된 전류밀도를 도시한 것이다. 도 24를 참조하면, 이온 농도가 증가함에 따라 더 높은 전류 밀도가 관찰되며, 이러한 전류 밀도의 증가는 이온 상승에서 비롯된다. 이온으로 인해 전극 표면에 이온이 더 많이 축적되는 것이며, 필름 두께가 증가하면 전류가 증가함을 확인할 수 있다.
- [0091] 도 25는 이온의 농도를 달리한 복합재의 표면을 광학 현미경을 측정한 이미지를 도시한 것이다. 도 25를 참조하면, 이온이 필름 표면에서 압착되어 700 μ m보다 두꺼운 필름에서 복원 문제가 지연되는 것을 확인할 수 있으며, 이에 따라 최적화된 조건은 20wt% 이온 농도와 700 μ m임을 확인할 수 있다.
- [0092] 도 27은 다양한 온도 및 습도에서의 피에조이온 성능 그래프를 도시한 것이다. 도 27을 참조하면, 외부 온도 및 습도의 증가로 인해 이온 전도도의 증가로 인해 성능이 향상됨을 확인할 수 있다.
- [0093] 도 28은 반복 횟수에 따른 피에조이온 내구성능을 도시한 것이다. 도 28을 참조하면, 눈에 띄는 변동없이 높은 안정성을 유지함을 확인할 수 있다.
- [0094] 비교실험예. 단일층 vs 이중층에 따른 피에조이온 성능의 비교
- [0095] 도 29은 단일층/이중층에 따른 피에조이온 성능을 시간에 따른 출력 전압 및 전류 그래프를 도시한 것이다.
- [0096] 도 30은 굽힘 변형에 따른 단층 장치의 전류응답 그래프를 도시한 것이다.
- [0097] 도 31은 단층 장치의 라인 패턴 텍스처 식별을 위한 FFT 파동 패턴을 도시한 것이다.
- [0098] 도 32은 굽힘 변형에 따른 이중층 장치의 전류응답 그래프를 도시한 것이다
- [0099] 도 33은 이중층 장치의 라인 패턴 텍스처 식별을 위한 FFT 파동 패턴을 도시한 것이다.
- [0100] 도 29 내지 도 33을 참조하면, 이중층 장치(센서)의 경우 단층 센서에 비해 반복적인 자극에 덜 둔감한 패턴을 보이며, 굽힘을 받는 경우에도 전위가 단층 장치(센서)에 비해 15배이상 크게 향상되는 것을 확인할 수 있다.
- [0101] 도 34은 굽힘 자극 아래 다양한 측정속도에서의 피에조이온의 반응 및 회복시간 그래프를 도시한 것이다. 도 34를 참조하면, 복구 시간에 비해 응답시간이 느린 것은 측정 장비 속도에 기인하며, 속도가 증가함에 따라 응답시간은 감소함을 확인할 수 있다. 그러나 장비의 작동 속도는 서가 고정 장치를 통과한 후 구부러진 재료가 회복되는 속도에 따라 주로 결정되므로 센서의 회복 시간에 영향을 미치지 않았다.
- [0102] 필름 구조 내 이온 역학을 분석 하기 위해 방향성 이온 편광과 관련된 굽힘상태를 시뮬레이션하여 EIS 분석을 수행하였다.
- [0103] 도 35은 단층 장치의 나이퀴스트 플롯을 포함하는 전기화학임피던스 분광법 이미지를 도시한 것이다.
- [0104] 도 36은 단층 장치의 등가 회로를 도시한 것이다.

- [0105] 도 37은 이중층 장치의 나이퀴스트 플롯을 포함하는 전기화학임피던스 분광법 이미지를 도시한 것이다.
- [0106] 도 38은 이중층 장치의 등가 회로를 도시한 것이다.
- [0107] 도 39은 단층 장치/이중층 필름의 순환 전압전류법 플롯 및 단층 장치/이중층 필름의 1V에서의 전류 및 전력 밀도를 요약한 표를 도시한 것이다.
- [0108] 도 35 내지 도 39를 참조하면, 필름 영역 내의 이중층 장치는 단층 장치에 비해 높은 필름 저항을 나타내며, 이는 이온의 이동을 방해하는 인터페이스 층의 존재에 기인한다. 반면, 두 층 사이에는 커패시턴스의 큰 차이가 관찰되지 않았다. 또한, EDL 영역에서 이중층 소자는 단층 소자에 비해 낮은 EDL 저항과 더 큰 전하를 보여 높은 이온 전도도와 큰 이온 축적을 나타냈다. 이온 축적 계면으로 인해 이온이 반대 층으로 쉽게 이동할 수 없는 결과, 정전기 상호작용으로 인해 반대 이온을 끌어당기는 주요 이온 기반 표면 전하가 형성되게 된다. 이로 인해, 자발적 이온 확산으로 전극 간의 전하 차이가 증가하게 된다. 이온 이동은 얇은 층에서 더욱 두드러지며, 낮은 EDL 저항은 이온 전도도를 촉진함을 확인할 수 있다.
- [0109] 도 40은 단층 장치의 나이퀴스트 플롯을 포함하는 작동 메커니즘을 도시한 것이다.
- [0110] 도 41은 이중층 장치의 나이퀴스트 플롯을 포함하는 작동 메커니즘을 도시한 것이다.
- [0111] 도 40 및 도 41을 참조하면, 굽힘 자극을 가하면 단층 장치에서 더 가벼운 EMIM 양이온이 인장 변형 표면을 향해 이동하여 전극에서 피에조이온 효과로 인한 전압차가 발생한다. 반면, 이중층 장치의 경우, EMIM 이온은 이온 축적된 계면과 전극의 표면에 집중된다.
- [0112] 도 42은 이중, 삼중, 사중 적층 구성을 가진 다층 장치의 전기적 응답을 그래프로 도시한 것이다. 적층 구조의 영향을 알아보기 위해 이중, 삼중, 사중 적층 구성을 가진 다층 장치의 단면이미지(도 42 (a) 내지 (c)참조)를 관찰하였다. 다층 구성을 가짐에도 불구하고 이력현상이 발생하지 않고 구부러지는 방향을 잘 인식하였다. 또한, 이온 분극이 증가하였다.
- [0113] 다만, 인터페이스 저항으로 인해 전압 출력에 비해 전류 변화는 변화가 미미하였다. 결과적으로, 적층의 층 수가 증가함에 따라 계면의 축적된 이온이 증가하여 이온 편광이 향상된다. 이에 따라, 이중층 센서가 다중 스택 장치에 비해 가장 최적화된 성능을 보여줌을 확인하였다.
- [0115] 실시예. 다양한 표면 질감 감지 및 점자 인식 응용
- [0116] 도 43은 점진적인 굽힘 각도 변형에 따른 정적인식이 가능함을 나타내는 도면 및 시간에 따른 감지되는 전류 그래프를 도시한 것이다.
- [0117] 도 44은 도43에서의 점진적인 굽힘 각도 변형에 따라 감지되는 전류 그래프를 도시한 것이다.
- [0118] 도 43 및 도 44를 참조하면, 고정 장치를 사용하여 단계적으로, 구부림을 주어 센서의 전기적 응답을 측정하였다. 구부림 자극의 강도가 증가함에 따라 센서는 응력 구배로 인한 이온 분극이 증가하여 더 뚜렷한 반응을 나타냈다.
- [0119] 도 47은 다양한 텍스처를 스캔하는 동적 인식이 가능함을 나타내는 도면, 시간에 따른 감지되는 전류 그래프 및 SEM이미지를 도시한 것이다.
- [0120] 도 48은 도 47의 감지되는 응답을 시간에 따른 주파수 그래프로 나타낸 것이다.
- [0121] 도 47 및 도 48을 참조하면, 다양한 표면 거칠기를 가진 사포, 일반종이, 유리를 이용하여 감지되는 응답을 푸리에 변환을 통해 거칠기를 시각화하여 표현하였다. 더 큰 표면 거칠기를 가지는 경우, 더 큰 진폭을 생성하여 더 높은 전류 변화로 이어짐을 확인할 수 있었다.
- [0123] 실시예 2. 점자 판독기용 피에조이온 촉각 센서 어레이
- [0124] 도 50은 센서 어레이의 도면을 도시한 것이다.
- [0125] 도 51은 표면 거칠기가 조작된 3D 프린팅 점자의 STFT 스펙트럼을 도시한 것이다.
- [0126] 여기서 센서 어레이(1×4 픽셀)는 고정 스테이지에 부착되고 x-y 모션 스테이지를 제어하여 3mm/s의 스캔 속

도로 점자 기판을 스캔한다. 기판은 점자 문자의 상단, 중앙 및 하단 영역과 표면 텍스처 영역의 네 가지 영역에서 센서에 의해 체계적으로 평가된다. 그런 다음 기록된 현재 강도 데이터를 STFT 스펙트럼으로 변환한다.

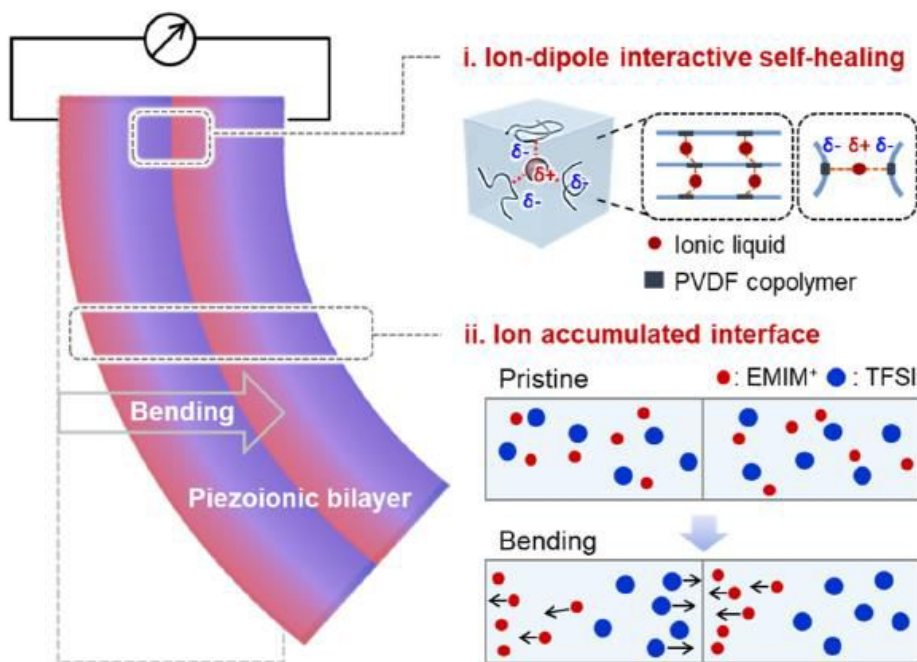
[0127] 이후, STFT 스펙트럼은 3D 프린팅된 점자의 공간 표면 특성을 포괄적으로 시각화한다. 특히 센서가 점자 문자를 나타내는 반구를 만났을 때, 상당한 변형을 경험하며, 이는 다시 STFT 크기의 현저한 증가로 이어진다.

[0128] 반대로, 다양한 거칠기를 가진 표면을 스캔할 때(그림 5f-ii) 센서는 미묘한 진동을 경험하여 STFT 크기 수치가 낮아지게 된다.

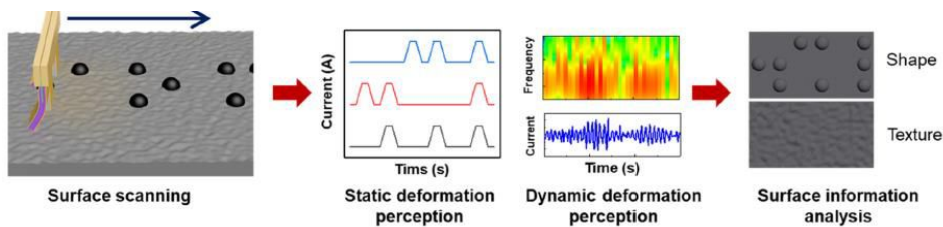
[0129] 센서 어레이는 점자를 능숙하게 해석하여 반구의 위치를 정확하게 식별하는 동시에 표면 거칠기의 증가하는 변화를 식별하는 능력을 통해 표면의 촉각 및 질감 속성을 모두 포괄적으로 이해할 수 있으므로 점자 읽기를 넘어 광범위한 응용 분야에 유용한 도구가 될 수 있다.

도면

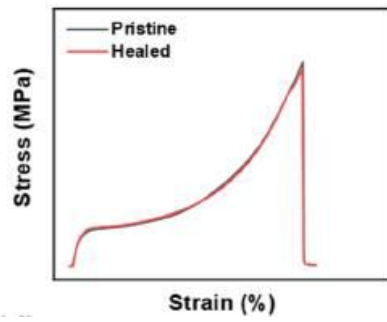
도면1



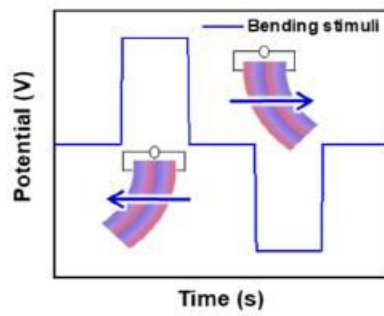
도면2



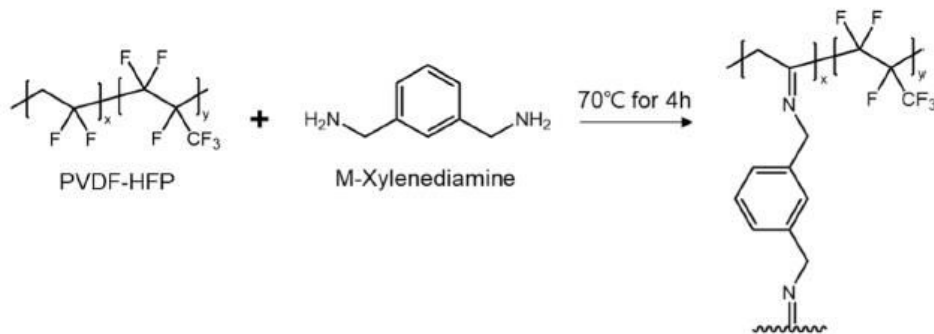
도면3



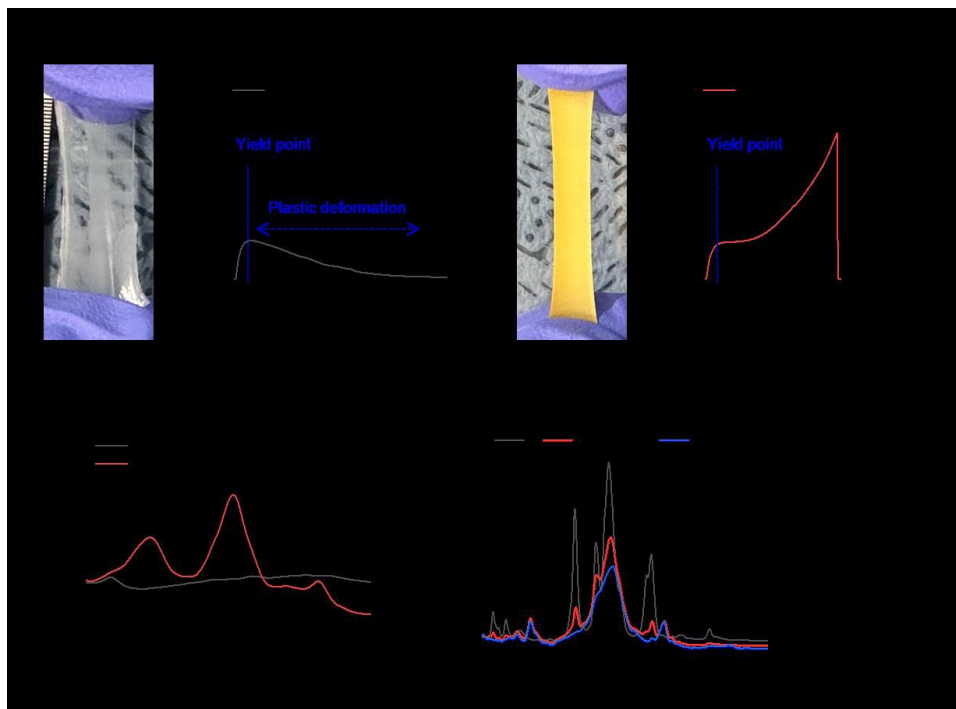
도면4



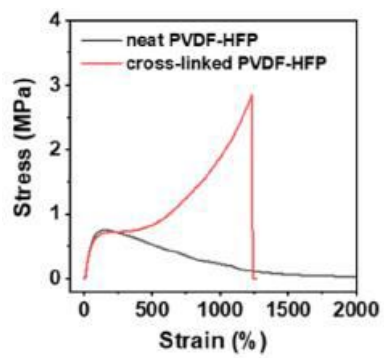
도면5



도면6



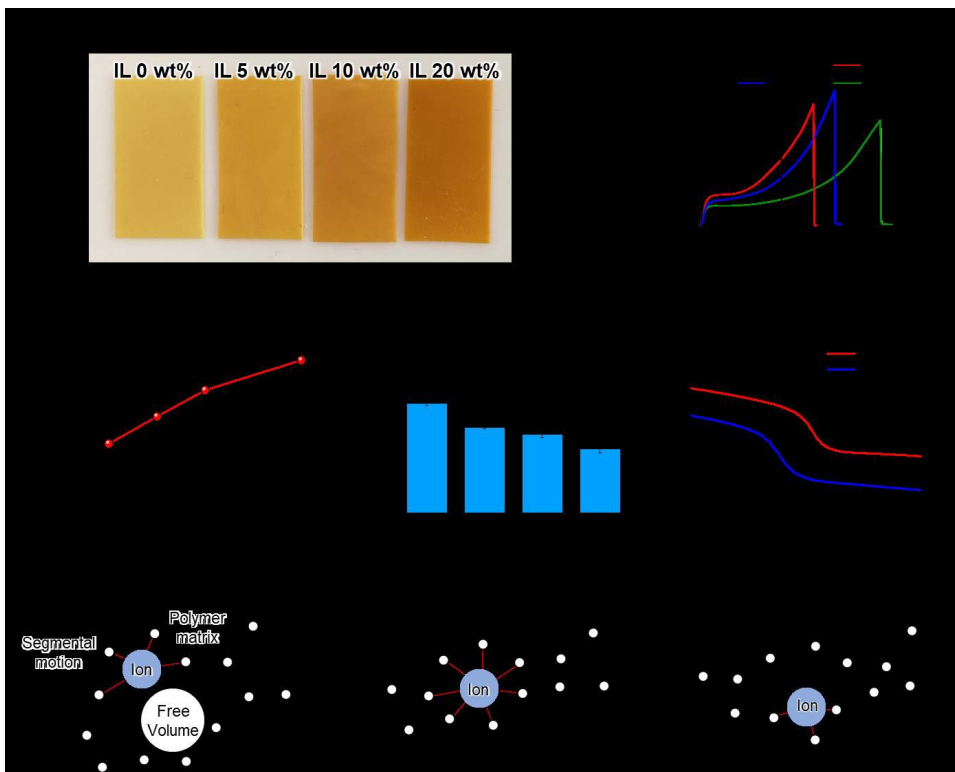
도면7



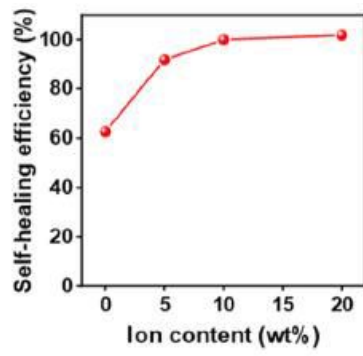
도면8



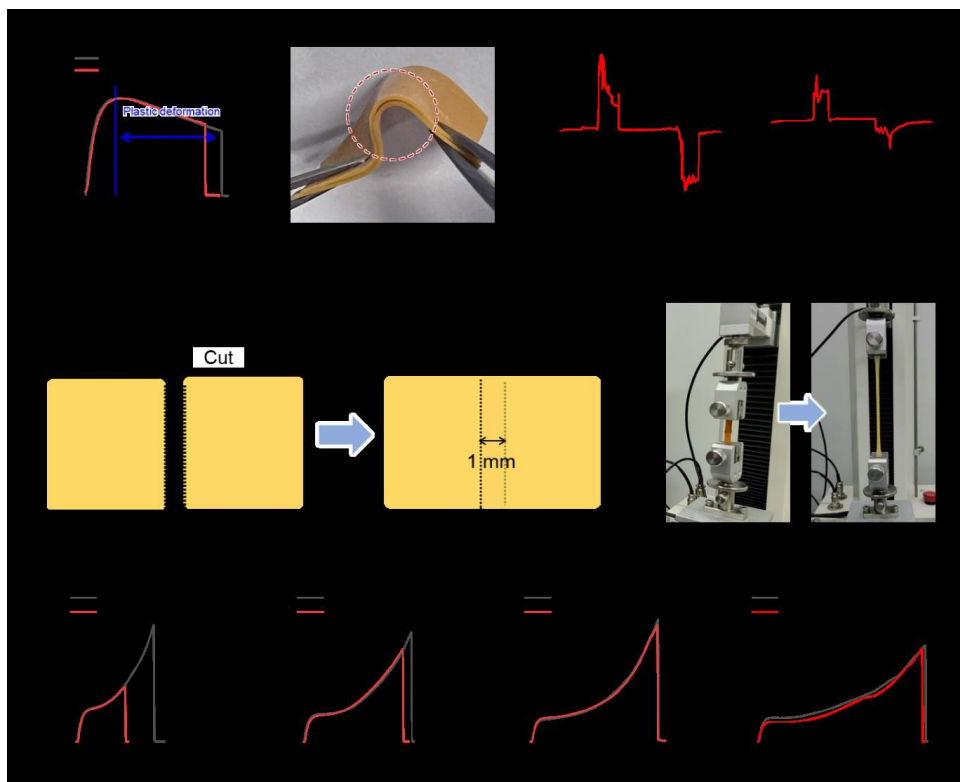
도면9



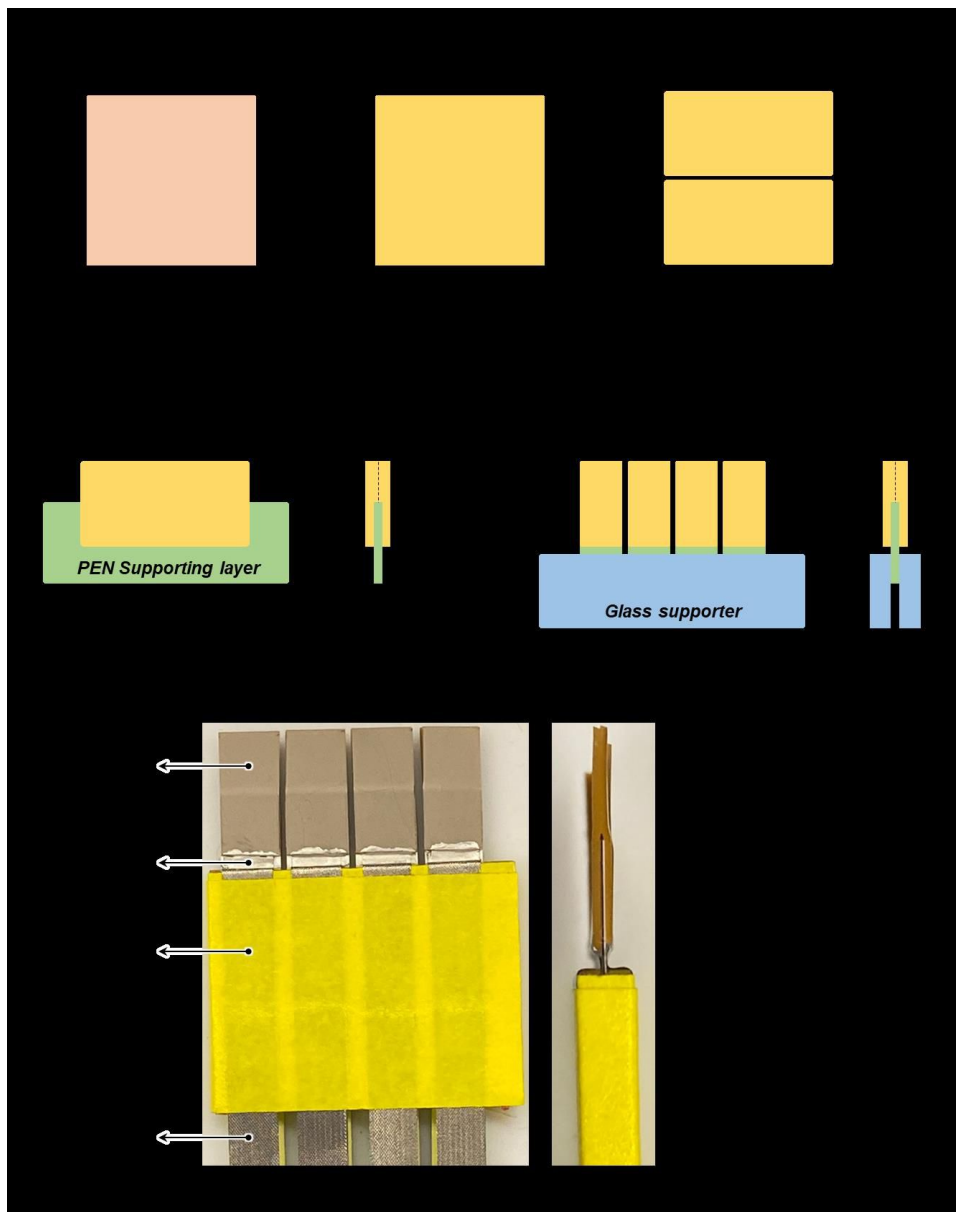
도면10



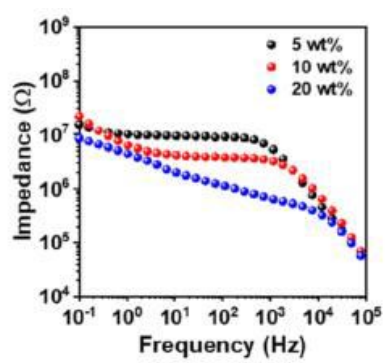
도면11



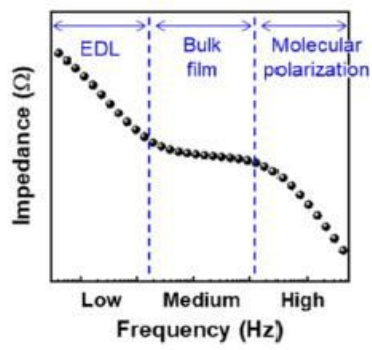
도면12



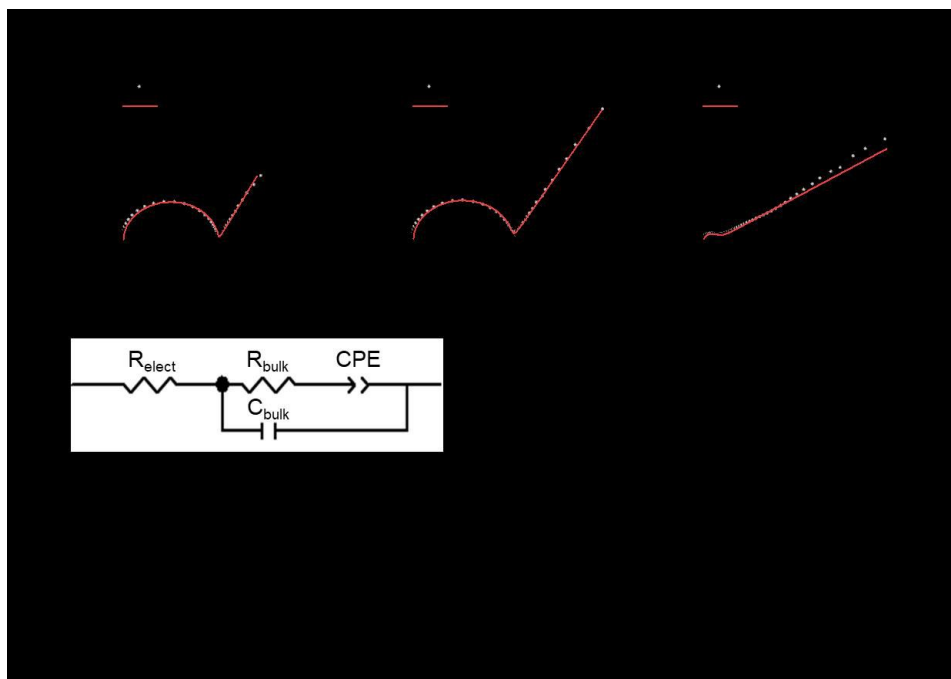
도면13



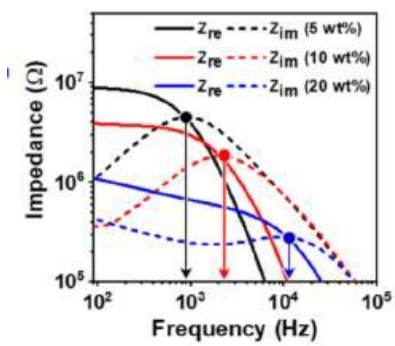
도면14



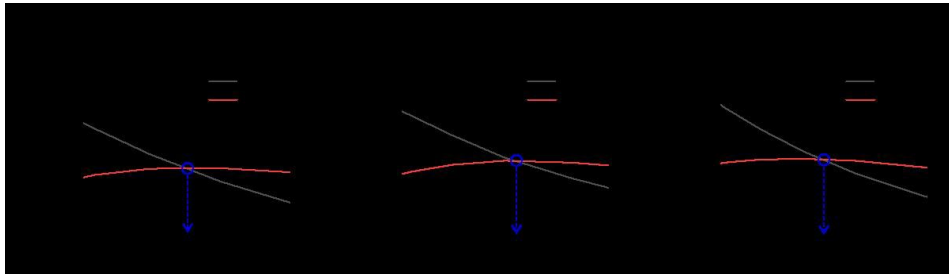
도면15



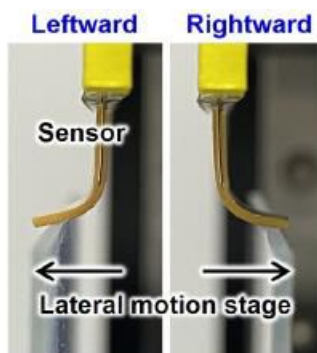
도면16



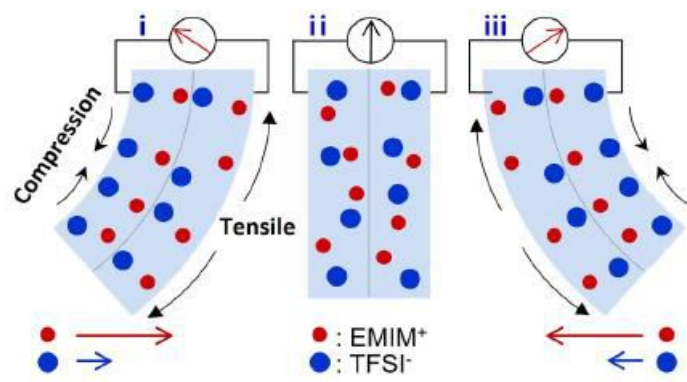
도면17



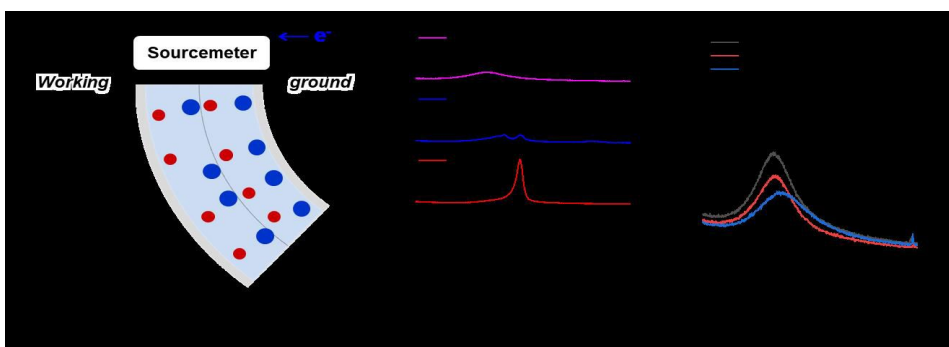
도면18



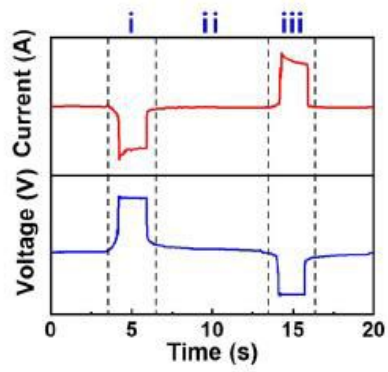
도면19



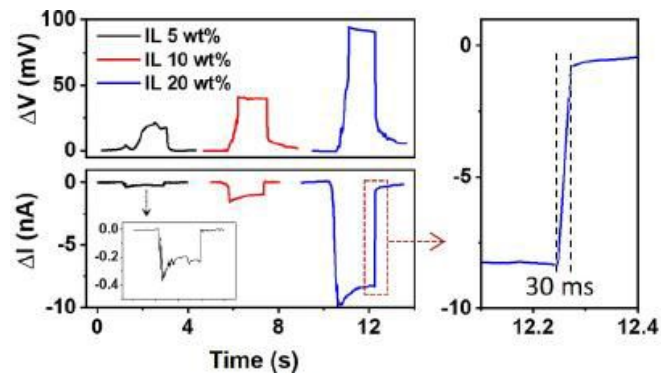
도면20



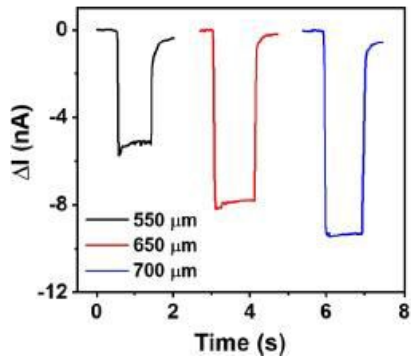
도면21



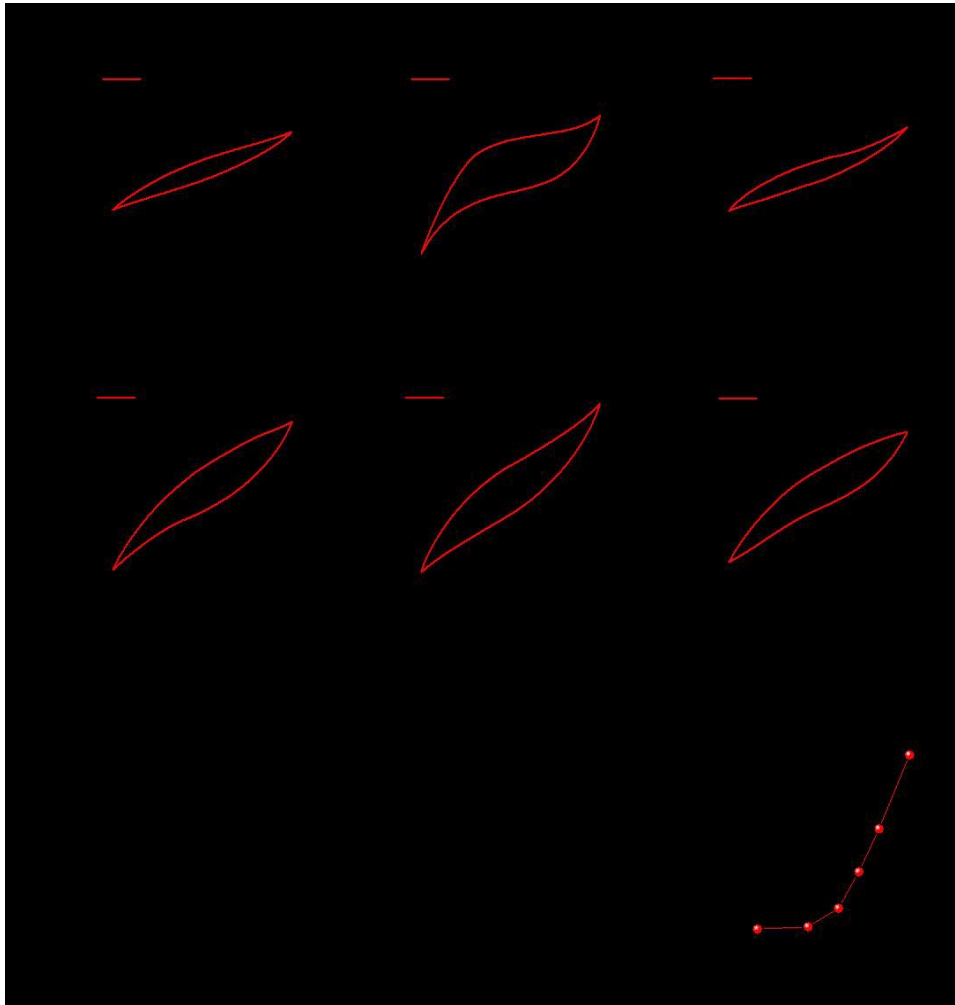
도면22



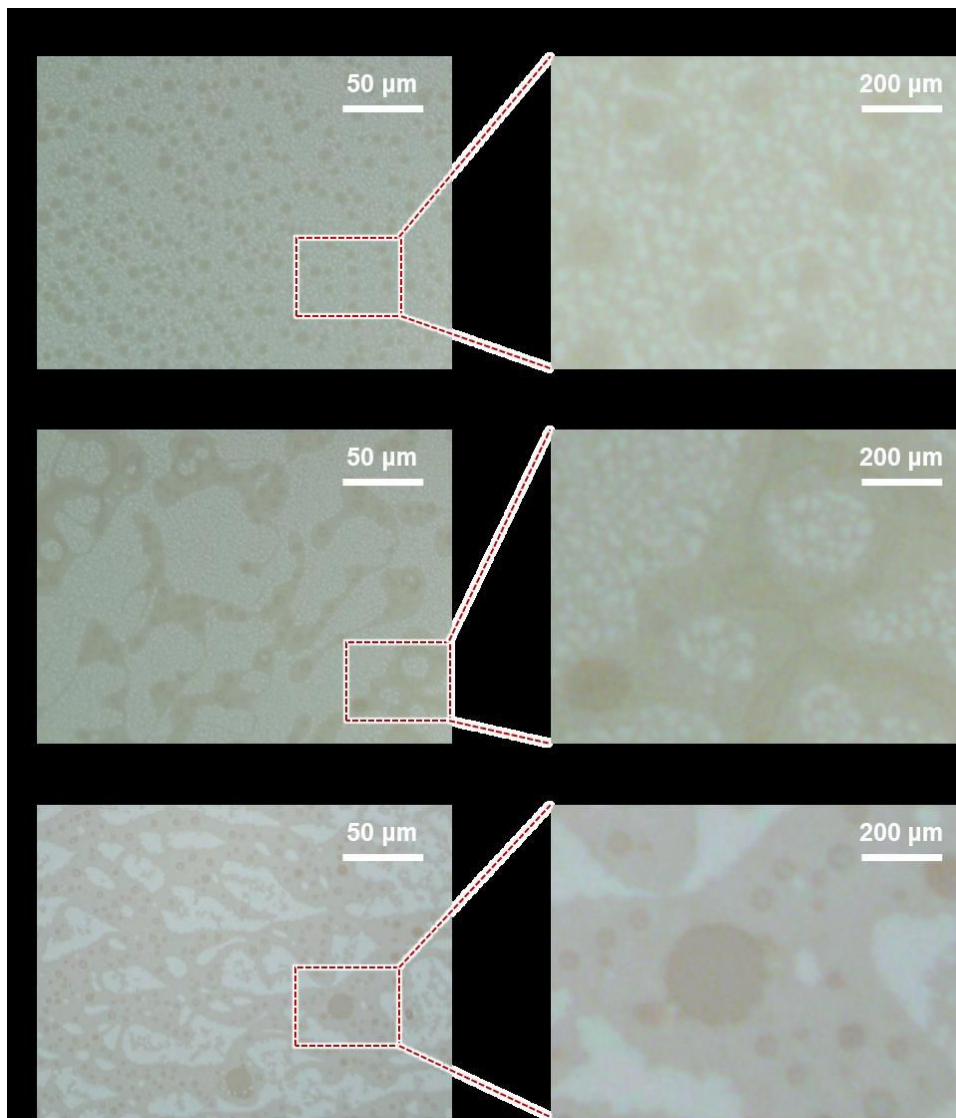
도면23



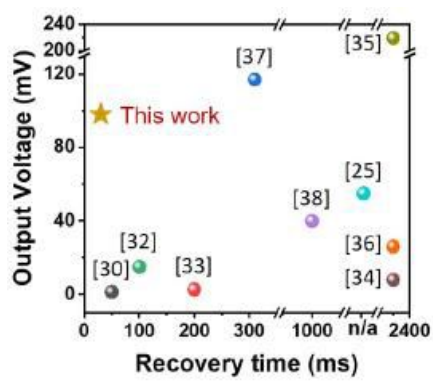
도면24



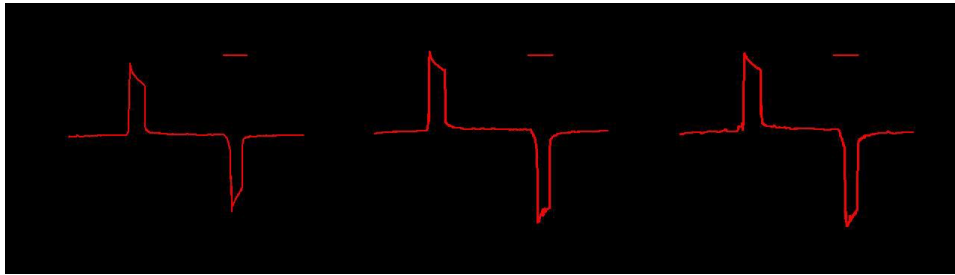
도면25



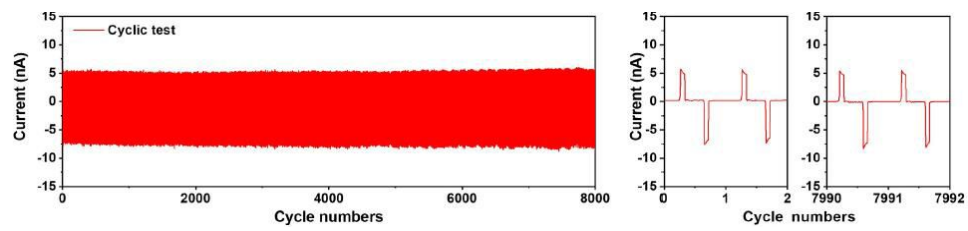
도면26



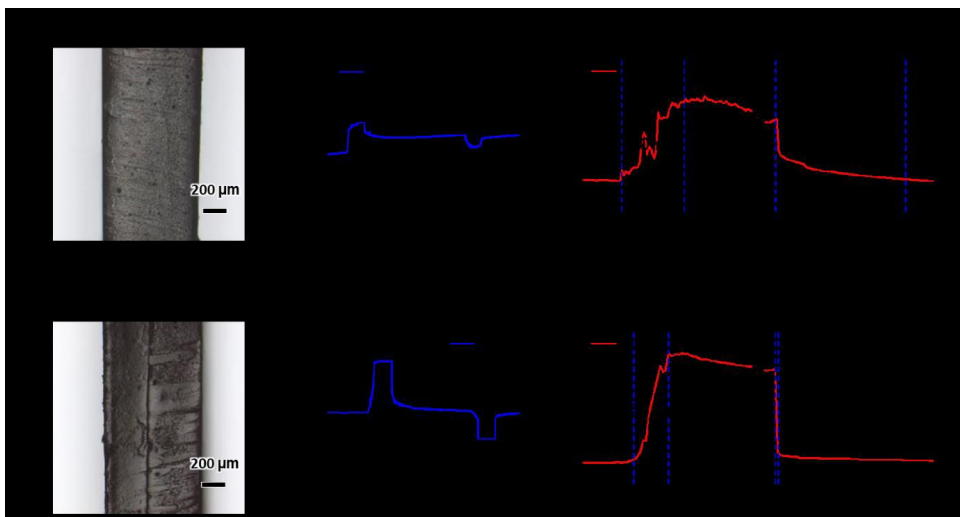
도면27



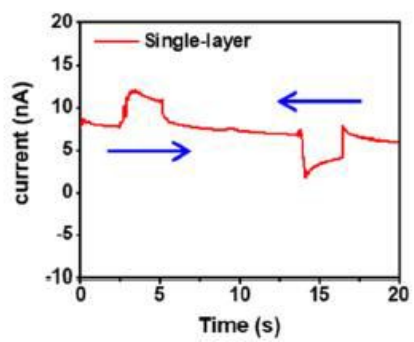
도면28



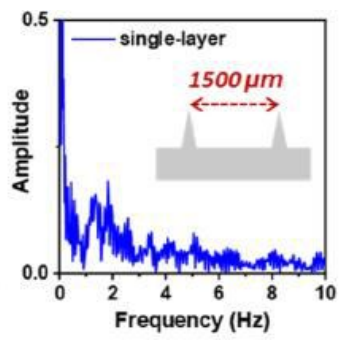
도면29



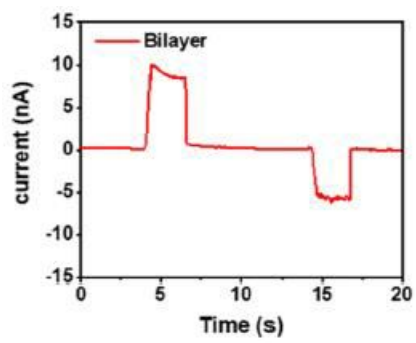
도면30



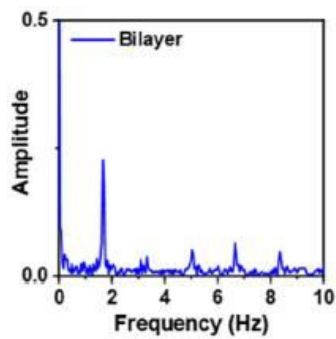
도면31



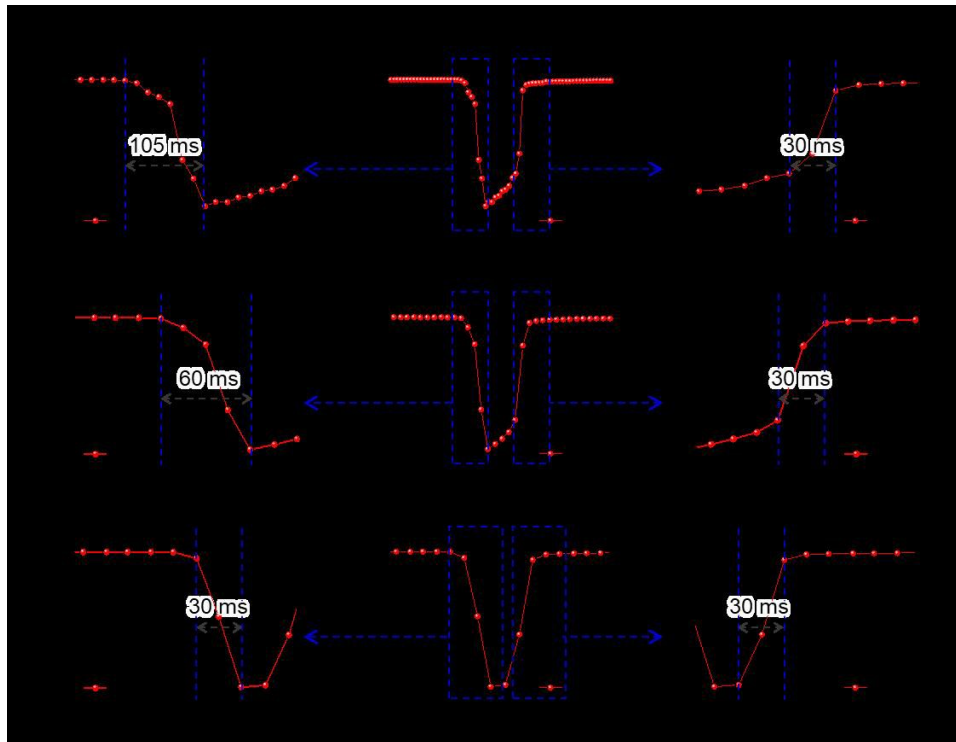
도면32



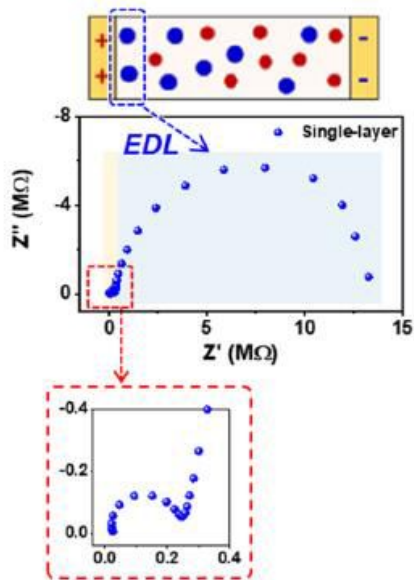
도면33



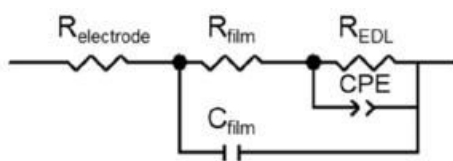
도면34



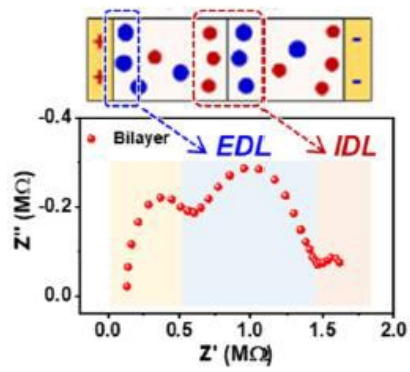
도면35



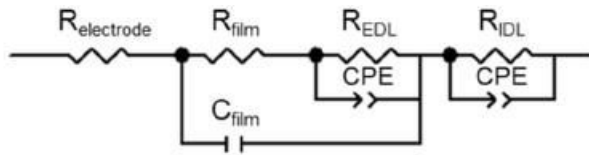
도면36



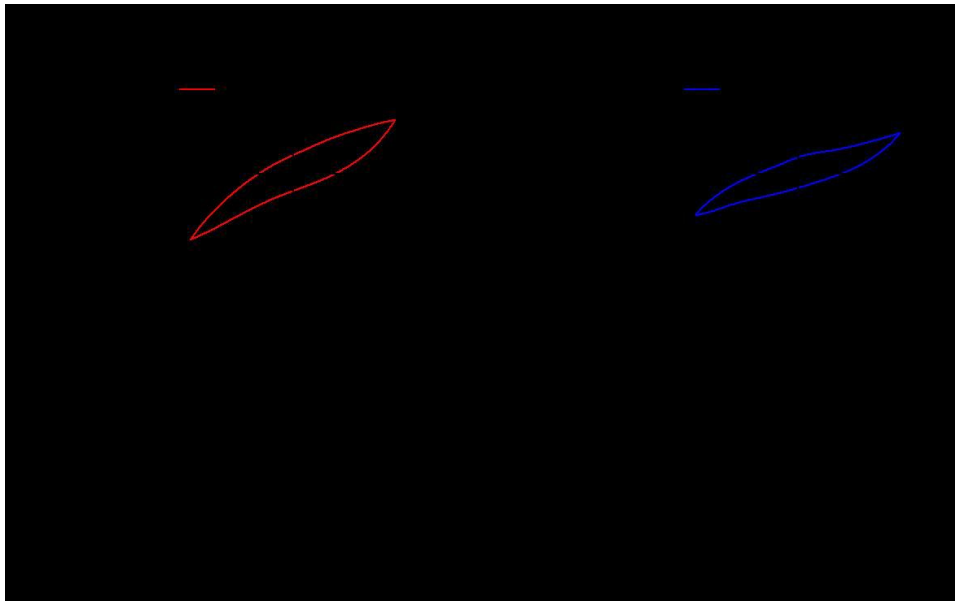
도면37



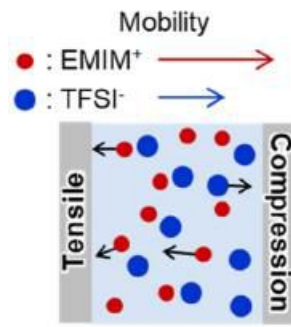
도면38



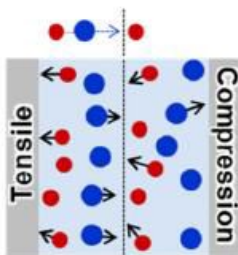
도면39



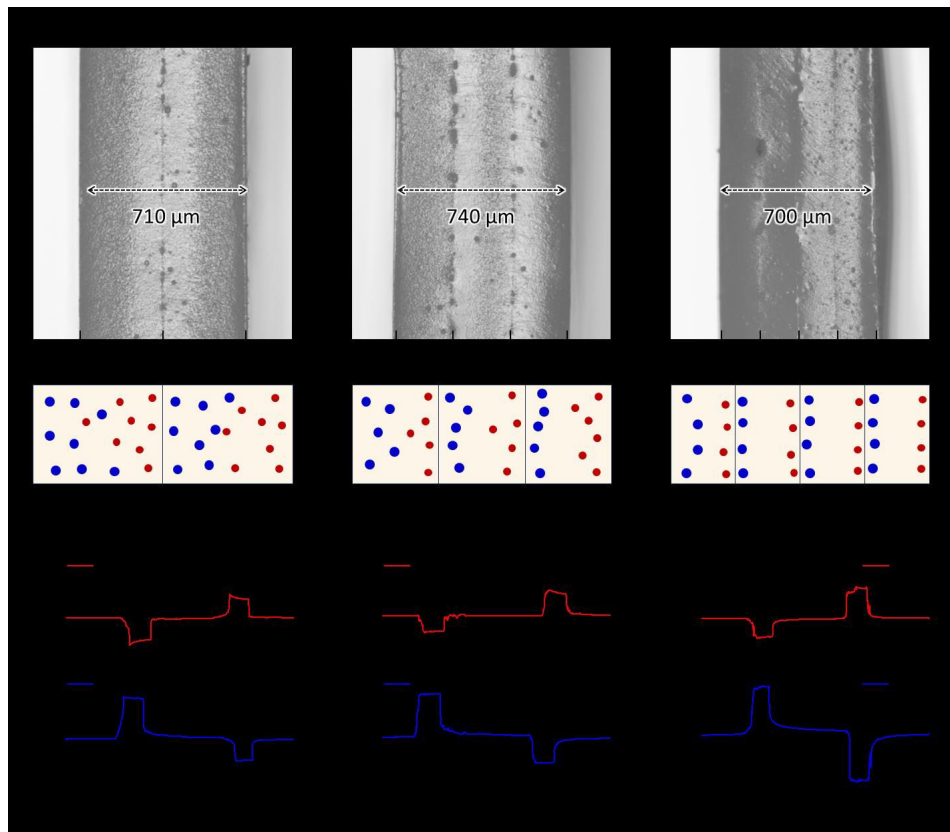
도면40



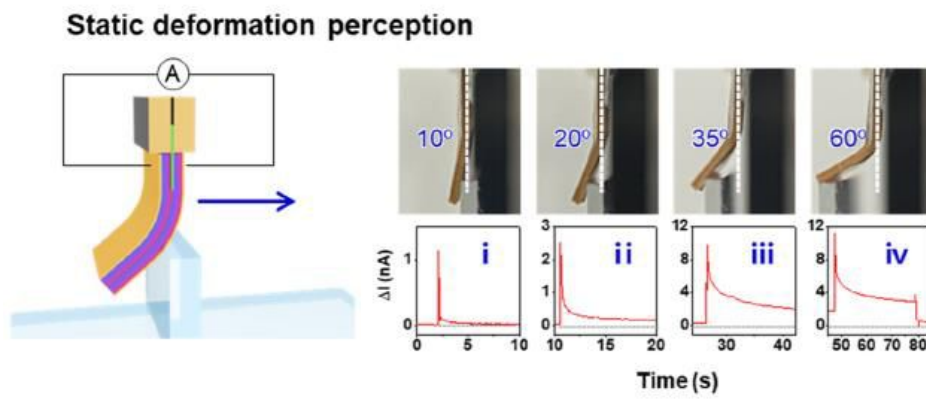
도면41



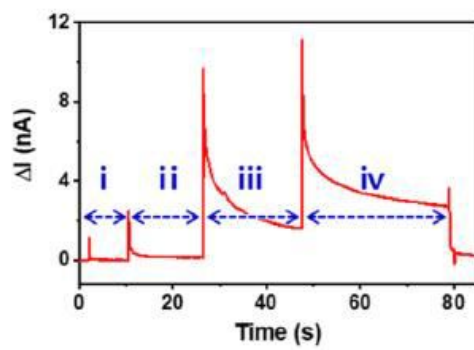
도면42



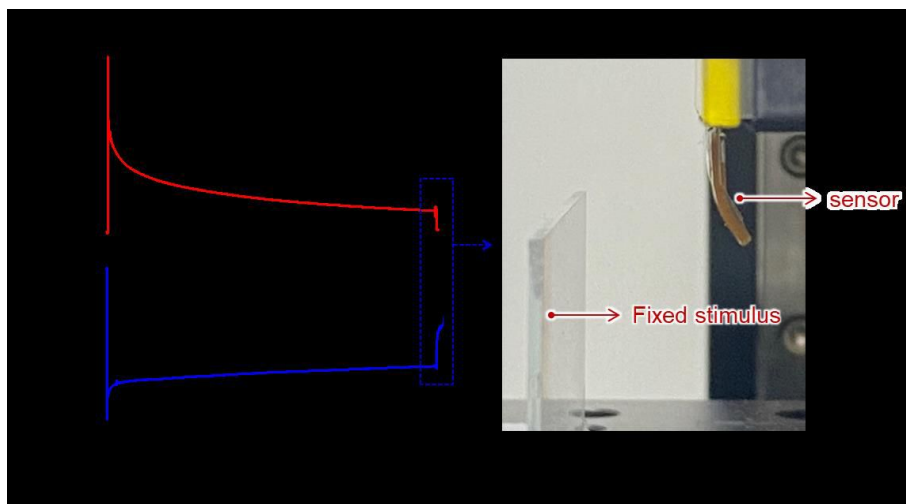
도면43



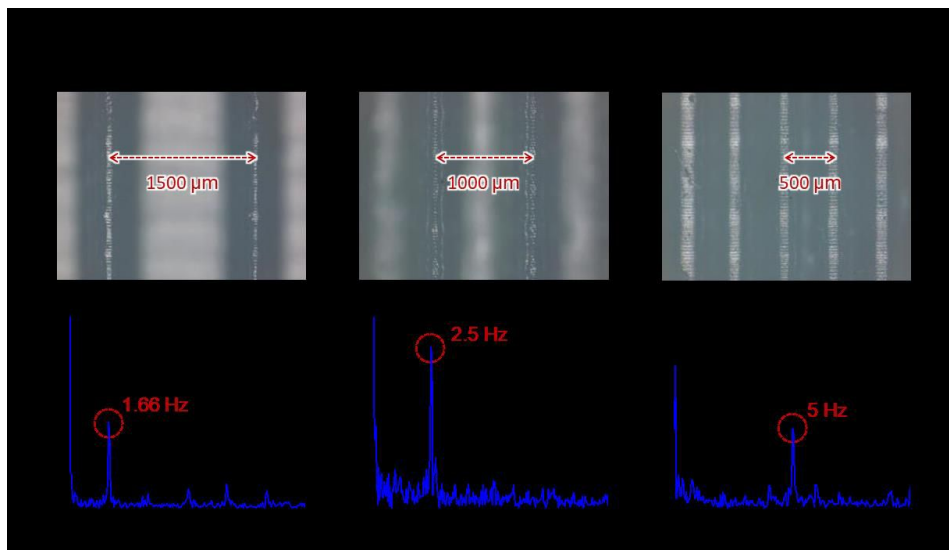
도면44



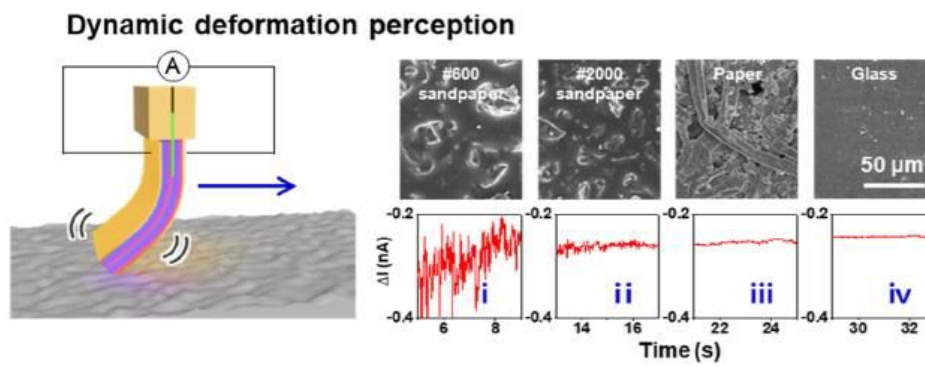
도면45



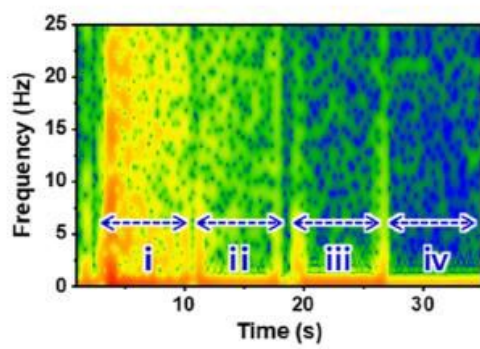
도면46



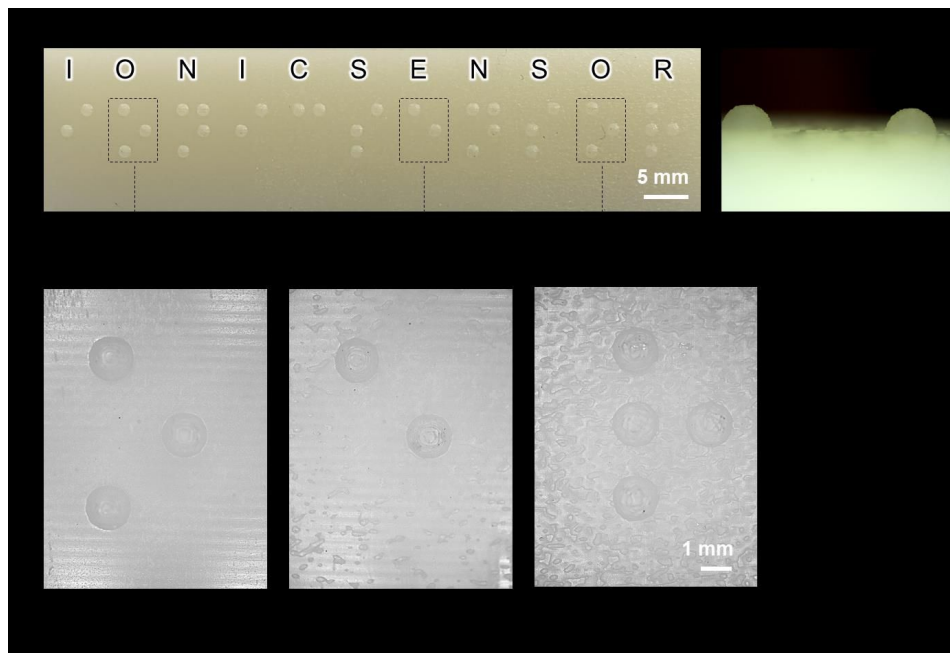
도면47



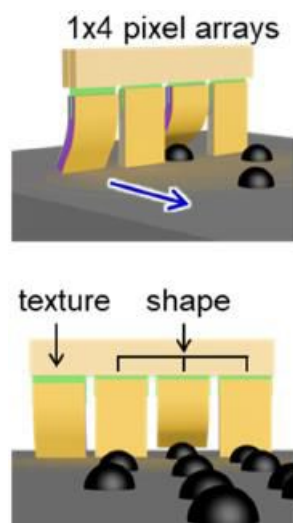
도면48



도면49



도면50



도면51

