



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0033955
(43) 공개일자 2018년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 127/16 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)
C08L 27/16 (2006.01) C09D 11/52 (2014.01)
C09D 5/24 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 127/16 (2013.01)
C08J 5/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0123829
(22) 출원일자 2016년09월27일
심사청구일자 2016년09월27일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
최경진
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
강성범
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
임민지
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

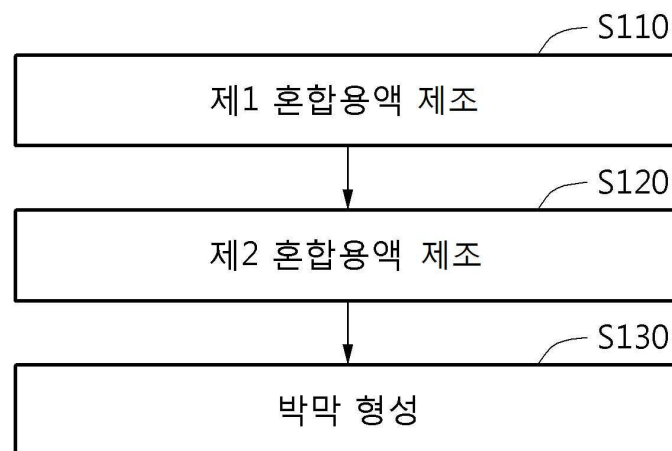
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 다공성 강유전체 박막 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 다공성 강유전체 박막 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 강유전체 박막의 제조방법은, 용매에 P(VDF-TrFE)를 첨가하여 제1 혼합용액을 제조하는 단계; 상기 제1 혼합용액에 물을 첨가하여 제2 혼합용액을 제조하는 단계; 및 상기 제2 혼합용액을 기재 상에 코팅하여 박막을 형성하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 27/16 (2013.01)

C09D 11/52 (2013.01)

C09D 5/24 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A2A1A11052455

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 실리콘 나노선-폴리머 복합체 기반 플렉시블 태양전지 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

용매에 P(VDF-TrFE)를 첨가하여 제1 혼합용액을 제조하는 단계;
 상기 제1 혼합용액에 물을 첨가하여 제2 혼합용액을 제조하는 단계; 및
 상기 제2 혼합용액을 기재 상에 코팅하여 박막을 형성하는 단계;
 를 포함하는, 다공성 강유전체 박막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 용매는, 아세톤, 메틸아이소부틸케톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소-프로판올, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 디에틸렌글리콜다이메틸에테르, 디에틸렌글리콜다이메틸에테르, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트(EEP), 에틸락테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜메틸아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸아세테이트, 사이클로헥사논, 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이메틸설폭시드(DMSO), N,N-다이메틸아세트아마이드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), γ -부티로락톤, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜다이메틸에테르, 다이글라임(Diglyme), 테트라하이드로퓨란(THF), 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 디에틸렌글리콜메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르 및 다이프로필렌글리콜메틸에테르로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인, 다공성 강유전체 박막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 물은 상기 제2 혼합용액 중 0.1 중량% 내지 5 중량%인 것인, 다공성 강유전체 박막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 물이 상기 제2 혼합용액 중 0.1 중량% 이상 0.5 중량% 이하이면 상기 다공성 강유전체 박막의 기공 크기는 0.1 μm 이상 2 μm 이하이고,
 상기 물이 상기 제2 혼합용액 중 0.5 중량% 초과 5 중량% 이하이면 상기 다공성 강유전체 박막의 다공성은 2 μm 초과 10 μm 미만인 것인, 다공성 강유전체 박막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 물이 상기 제2 혼합용액 중 0.1 중량% 이상 0.5 중량% 이하이면 상기 다공성 강유전체 박막의 다공성(porosity)은 40% 미만이고,
 상기 물이 상기 제2 혼합용액 중 0.5 중량% 초과 5 중량% 이하이면 상기 다공성 강유전체 박막의 다공성은 40%

내지 80%인 것인, 다공성 강유전체 박막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 코팅은, 스핀 코팅, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄, 그라비아 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 플로우 코팅, 롤 코팅, 블레이드 코팅, 다이 코팅, 커튼 코팅 및 바 코팅으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 방법을 포함하는 것인, 다공성 강유전체 박막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 코팅하여 박막을 형성하는 단계 이후에, 상기 박막을 열처리하는 단계;를 더 포함하는, 다공성 강유전체 박막의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는, 100℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 30 초 내지 6 시간 동안 열처리하는 것인, 다공성 강유전체 박막의 제조방법.

청구항 9

P(VDF-TrFE)를 포함하고,

다공성이 1% 내지 80%인, 다공성 강유전체 박막.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 다공성 강유전체 박막의 비표면적(specific surface area) 값이 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것인, 다공성 강유전체 박막.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 다공성 강유전체 박막의 기공은, 직경이 0.5 nm 내지 100 nm인 메조포어(mesopore) 및 직경이 0.5 μm 이상인 매크로포어(macropore)를 포함하는 것인, 다공성 강유전체 박막.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 다공성 강유전체 박막의 두께는 0.1 μm 내지 500 μm 인 것인, 다공성 강유전체 박막.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 다공성 강유전체 박막의 강유전 특성은, 20° 에서 700 cm^{-1} 내지 $1,000\text{ cm}^{-1}$ 인 것인, 다공성 강유전체 박막.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 다공성 강유전체 박막은, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 다공성 강유전체 박막의 제조방법에 의해 제조된 것인, 다공성 강유전체 박막.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 다공성 강유전체 박막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] P(VDF-TrFE)(Poly Vinylidene Fluoride-TriFluoroEthylene)는 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(polyvinylidene fluoride; PVDF)와 트리플루오로에틸렌(trifluoroethylene; TrFE)을 결합시킨 공중합체로서, 불소 원자의 첨가에 의하여 항상 β 구조만을 가지므로 분극처리나 스트레칭 등의 추가적 준비를 하지 않고도 안정적이고 우수한 강유전 특성을 가진다. PVDF 또는 PVDF와 TrFE의 공중합체인 P(VDF-TrFE)와 같은 강유전성(ferroelectric) 고분자들은 고분자 특유의 우수한 가공성과 제조비용이 저렴하여 최근에 다양한 분야에서의 응용이 시도되고 있다. 예를 들어, PVDF 고유의 강유전성 특성을 활용하여 정보 저장장치로서 비휘발성 메모리(non-volatile memory) 분야에의 응용, 압전특성(piezoelectric)을 활용하여 압전 발전소자(energy harvesting device) 분야에의 응용, 촉각센서(tactile sensor) 분야에의 응용 등에 대해서 연구가 활발히 진행되고 있다. P(VDF-TrFE) 공중합체는 항상 β -결정구조를 가져 강유전성이 우수한 특성이 있으나 제조비용이 고가인 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여, 열처리 등과 같은 공정 조건의 변화를 통해 PVDF의 결정구조를 조절하여 강유전성을 유도하고자 하는 연구들이 진행되고 있다.

[0003] 한편, 전자산업이 발전함에 따라 높은 비표면적을 통한 반응성 및 효율을 높이기 위하여 다공성 재료의 중요성이 부각되고 있다. 태양전지, 이차전지, 연료전지 및 SERS(surface enhanced Raman scattering) 등의 바이오센서 등에 활용되고 있는 다공성 박막(porous thin film)은 주로 졸겔법, 입자코팅법, 템플레이트법 등의 습식 공정으로 제조되고 있다. 졸겔법은 금속 리간드인 알킬 그룹 및 용매의 증발에 의해 기공 형성하는 방법이다. 이 방법은 산화물 형성만 가능하며, 기공분포 조절이 어렵고 크랙이 없는 균질한 막을 얻기 위해 장시간의 건조가 필요한 단점이 있다. 또한, 결정성을 개선하기 위해 열처리가 필요하며, 이때 기공도가 감소하게 되며 입자 크기가 증가하게 된다. 입자 코팅법은 입자의 고유 기공과 입자 간의 공간으로 기공을 형성하는 방법이다. 입자의 기공도와 크기에 따라 기공 분포 조절 가능한 장점이 있으나 역시 바인더와 용매가 사용되며 제막 후 이를 제거하기 위해 열처리가 필요하며, 열처리 시 입자들이 성장 및 결합하게 되어 기공도가 감소하는 문제가 있다. 템플레이트법은 박막 제조시 템플레이트를 넣어주고, 이를 제거하여 기공을 형성하는 방법으로서 대체로 졸겔법이나 도금법으로 기공을 형성한다. 템플레이트법은 규칙적인 기공 구조 구현이 가능한 장점이 있으나, 템플레이트를 제거하기 위해 고온 열처리 또는 산처리가 필요한 문제가 있다. 또한, 템플레이트의 회수가 불가능해 공정비용이 높아지는 단점이 있다.

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0004] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 폴리머 강유전체에 기공을 형성하고, 기

공의 크기 및 다공성을 조절할 수 있는, 다공성 강유전체 박막 및 그의 제조방법을 제공하는 것에 있다.

[0005] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 일 실시예에 따르면, 용매에 P(VDF-TrFE)를 첨가하여 제1 혼합용액을 제조하는 단계; 상기 제1 혼합용액에 물을 첨가하여 제2 혼합용액을 제조하는 단계; 및 상기 제2 혼합용액을 기재 상에 코팅하여 박막을 형성하는 단계;를 포함하는, 다공성 강유전체 박막의 제조방법을 제공한다.

[0007] 일 측에 따르면, 상기 용매는, 아세톤, 메틸아이스부틸케톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소-프로판올, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 다이에틸렌글리콜다이메틸에테르, 다이에틸렌글리콜다이메틸에테르, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트(EEP), 에틸락테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 다이에틸렌글리콜메틸아세테이트, 다이에틸렌글리콜에틸아세테이트, 사이클로헥사논, 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이메틸설폭시드(DMSO), N,N-다이메틸아세트아마이드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), γ -부티로락톤, 다이에틸에테르, 에틸렌글리콜다이메틸에테르, 다이글라임(Diglyme), 테트라하이드로퓨란(THF), 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 다이에틸렌글리콜메틸에테르, 다이에틸렌글리콜에틸에테르 및 다이프로필렌글리콜메틸에테르로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0008] 일 측에 따르면, 상기 물은 상기 제2 혼합용액 중 0.1 중량% 내지 5 중량%인 것일 수 있다.

[0009] 일 측에 따르면, 상기 물이 상기 제2 혼합용액 중 0.1 중량% 이상 0.5 중량% 이하이면 상기 다공성 강유전체 박막의 기공 크기는 0.1 μm 이상 2 μm 이하이고, 상기 물이 상기 제2 혼합용액 중 0.5 중량% 초과 5 중량% 이하이면 상기 다공성 강유전체 박막의 다공성은 2 μm 초과 10 μm 미만인 것일 수 있다.

[0010] 일 측에 따르면, 상기 물이 상기 제2 혼합용액 중 0.1 중량% 이상 0.5 중량% 이하이면 상기 다공성 강유전체 박막의 다공성(porosity)은 40% 미만이고, 상기 물이 상기 제2 혼합용액 중 0.5 중량% 초과 5 중량% 이하이면 상기 다공성 강유전체 박막의 다공성은 40% 내지 80%인 것일 수 있다.

[0011] 일 측에 따르면, 상기 코팅은, 스핀 코팅, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄, 그라비아 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 플로우 코팅, 롤 코팅, 블레이드 코팅, 다이 코팅, 커튼 코팅 및 바 코팅으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 방법을 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 일 측에 따르면, 상기 코팅하여 박막을 형성하는 단계 이후에, 상기 박막을 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0013] 일 측에 따르면, 상기 열처리하는 단계는, 100 $^{\circ}\text{C}$ 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 30 초 내지 6 시간 동안 열처리하는 것일 수 있다.

[0014] 다른 실시예에 있어서, P(VDF-TrFE)를 포함하고, 다공성이 1% 내지 80%인, 다공성 강유전체 박막을 제공한다.

[0015] 일 측에 따르면, 상기 다공성 강유전체 박막의 비표면적(specific surface area) 값이 0.1 m^2/g 내지 600 m^2/g 인 것일 수 있다.

[0016] 일 측에 따르면, 상기 다공성 강유전체 박막의 기공은, 직경이 0.5 nm 내지 100 nm인 메조포어(mesopore) 및 직경이 0.5 μm 이상인 매크로포어(macropore)를 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 일 측에 따르면, 상기 다공성 강유전체 박막의 두께는 0.1 μm 내지 500 μm 인 것일 수 있다.

[0018] 일 측에 따르면, 상기 다공성 강유전체 박막의 강유전 특성은, 20 $^{\circ}$ 에서 700 cm^{-1} 내지 1,000 cm^{-1} 인 것일 수 있다.

[0019] 일 측에 따르면, 상기 다공성 강유전체 박막은, 일 실시예에 따른 다공성 강유전체 박막의 제조방법에 의해 제조된 것일 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 강유전체 박막의 제조방법은, 혼합용액에 물을 첨가하는 간단한 방법으로

다공성 구조의 박막을 제조할 수 있다. 또한, 혼합용액에 물이 첨가되는 양에 따라 기공의 크기 및 다공성을 조절할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 강유전체 박막은, 태양전지, 가스센서, 바이오센서, 배터리, 커패시터, 연료전지, 화학촉매, 항균필터 등의 어플리케이션에 적용될 때, 그 표면에 형성되어, 해당 어플리케이션에서의 특정한 역할에 따라, 전기집속성, 기체교환성, 소자 효율 및 신뢰성 증대 등의 효과를 가져올 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 강유전체 박막의 제조과정을 나타내는 순서도이다.
 도 2는 본 발명의 용매에 녹아 있는 P(VDF-TrFE)의 3차원 구조를 나타내는 도면이다.
 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 강유전체 박막의 제조과정에 따른 모식도이다.
 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 5에 따른 다공성 강유전체 박막의 표면 사진이다.
 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 5에 따른 다공성 강유전체 박막의 기공 평균 직경 및 다공성을 나타낸 그래프이다.
 도 6은 본 발명의 실시예 5의 다공성 강유전체 박막 및 일반 P(VDF-TrFE) 박막의 표면 사진이다.
 도 7은 본 발명의 실시예 5의 다공성 강유전체 박막 및 일반 P(VDF-TrFE) 박막의 X선 회절(X-ray diffraction; XRD) 분석 그래프다.
 도 8은 본 발명의 실시예 5의 다공성 강유전체 박막 및 일반 P(VDF-TrFE) 박막의 푸리에 변환 적외분광 분석(Fourier transform - infrared spectroscopy; FT-IR) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0024] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0025] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0026] 이하, 본 발명의 다공성 강유전체 박막 및 그의 제조방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 일 실시예에 따르면, 용매에 폴리비닐리덴 플루오라이드 트리플루오로에틸렌(polyvinylidene fluoride trifluoroethylene; P(VDF-TrFE))을 첨가하여 제1 혼합용액을 제조하는 단계; 상기 제1 혼합용액에 물을 첨가하여 제2 혼합용액을 제조하는 단계; 및 상기 제2 혼합용액을 기재 상에 코팅하여 박막을 형성하는 단계;를 포함하는, 다공성 강유전체 박막의 제조방법을 제공한다.

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 강유전체 박막의 제조과정을 나타내는 순서도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 강유전체 박막의 제조방법은, 제1 혼합용액 제조 단계(110), 제2 혼합용액 제조 단계(120) 및 박막 형성 단계(130)를 포함할 수 있다.

[0029] 일 측에 따르면, 제1 혼합용액 제조 단계(110)는, 용매에 P(VDF-TrFE)를 첨가하여 제1 혼합용액을 제조하는 것일 수 있다.

[0030] 일 측에 따르면, 상기 용매는, 기관 상에 P(VDF-TrFE)의 코팅을 용이하게 하기 위하여 첨가되는 것일 수 있다.

[0031] 일 측에 따르면, 상기 용매는, 아세톤, 메틸아이스부틸케톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소-프로판올, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 다이에틸렌글리콜다이메틸에테르, 다이에틸렌

글리콜다이메틸에틸에테르, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트(EEP), 에틸락테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 다이에틸렌글리콜메틸아세테이트, 다이에틸렌글리콜에틸아세테이트, 사이클로헥사논, 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이메틸설폭시드(DMSO), N,N-다이메틸아세트아마이드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), γ -부티로락톤, 다이에틸에테르, 에틸렌글리콜다이메틸에테르, 다이글라임(Diglyme), 테트라하이드로퓨란(THF), 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 다이에틸렌글리콜메틸에테르, 다이에틸렌글리콜에틸에테르 및 다이프로필렌글리콜메틸에테르로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0032] 일 측에 따르면, 상기 P(VDF-TrFE)은 강유전성 고분자로서, VDF 대 TrFE의 몰비는 80:20, 77:23, 75:25, 70:30 또는 55:45인 것일 수 있다.

[0033] 일 측에 따르면, 상기 P(VDF-TrFE)은 나노로드 형상인 것일 수 있다.

[0034] 일 측에 따르면, P(VDF-TrFE)을 상기 용매에 첨가하여 제1 혼합용액을 제조하는 것일 수 있다. 상기 제1 혼합용액의 점도는 10 cps 내지 50,000 cps 범위가 되도록 용매를 첨가하는 것일 수 있다.

[0035] 도 2는 본 발명의 용매에 녹아 있는 P(VDF-TrFE)의 3차원 구조를 나타내는 도면이다. P(VDF-TrFE)의 고분자 체인이 용매, 예를 들어, 아세톤에 녹아 있을 때의 fibril 구조이다. 길이 L의 체인이 d의 거리 정도 떨어져 있을 것을 나타낸다.

[0036] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 강유전체 박막의 제조과정에 따른 모식도이다. 도 3의 (a)를 참조하면, 용매와 P(VDF-TrFE) 나노로드가 랜덤하게 혼합되어 있는 상태를 알 수 있다.

[0037] 일 측에 따르면, 제2 혼합용액 제조 단계(120)는, 제1 혼합용액에 물을 첨가하여 제2 혼합용액을 제조하는 것일 수 있다.

[0038] 일 측에 따르면, 상기 물은 상기 제2 혼합용액 중 0.1 중량% 내지 5 중량%인 것일 수 있다. 상기 물이 첨가되는 양에 따라, 추후에 형성되는 다공성 강유전체 박막의 기공의 크기 및 다공성(porosity)이 조절되는 것일 수 있다.

[0039] 일 측에 따르면, 상기 물이 상기 제2 혼합용액 중 0.1 중량% 이상 0.5 중량% 이하이면 상기 다공성 강유전체 박막의 기공 크기는 0.1 μm 이상 2 μm 이하이고, 상기 물이 상기 제2 혼합용액 중 0.5 중량% 초과 5 중량% 이하이면 상기 다공성 강유전체 박막의 다공성은 2 μm 초과 10 μm 미만인 것일 수 있다. 상기 제2 혼합용액 중 상기 물이 첨가되는 양이 많을수록 상기 다공성 강유전체 박막의 기공크기가 커지는 것일 수 있다.

[0040] 일 측에 따르면, 상기 물이 상기 제2 혼합용액 중 0.1 중량% 이상 0.5 중량% 이하이면 상기 다공성 강유전체 박막의 다공성(porosity)은 40% 미만이고, 상기 물이 상기 제2 혼합용액 중 0.5 중량% 초과 5 중량% 이하이면 상기 다공성 강유전체 박막의 다공성은 40% 내지 80%인 것일 수 있다. 상기 제2 혼합용액 중 상기 물이 첨가되는 양이 많을수록 상기 다공성 강유전체 박막의 다공성이 증가하는 것일 수 있다.

[0041] 일 측에 따르면, 다시 도 3의 (b)를 참조하면, 용매와 P(VDF-TrFE) 나노로드 및 물이 혼합되어 있는 상태를 알 수 있다.

[0042] 일 측에 따르면, 박막 형성 단계(130)는, 제2 혼합용액을 기재 상에 코팅하여 박막을 형성하는 것일 수 있다.

[0043] 일 측에 따르면, 상기 기재는 폴리아미드(PI), 폴리카보네이트(PC), 폴리에테르설폰(PES), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리염화비닐(PVC), 폴리에틸렌(PE), 에틸렌공중합체, 폴리프로필렌(PP), 프로필렌 공중합체, 폴리(4-메틸-1-펜텐)(TPX), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리아세탈(POM), 폴리페닐렌옥사이드(PPO), 폴리설폰(PSF), 폴리페닐렌설파이드(PPS), 폴리염화비닐리덴(PVDC), 폴리초산비닐(PVAC), 폴리비닐알콜(PVAL), 폴리비닐아세탈, 폴리스티렌(PS), AS수지, ABS수지, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 불소수지, 페놀수지(PF), 멜라민수지(MF), 우레아수지(UF), 불화화폴리에스테르(UP), 폭시수지(EP), 디알릴프탈레이트수지(DAP), 폴리우레탄(PUR), 폴리아미드(PA) 및 실리콘수지(SI)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0044] 일 측에 따르면, 상기 코팅은, 스핀 코팅, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄, 그라비아 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 플로우 코팅, 롤 코팅, 블레이드 코팅, 다이 코팅, 커튼 코팅 및 바 코팅으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 방법을 포함하는 것일 수 있다.

[0045] 일 측에 따르면, 상기 코팅은, 스핀 코팅 방법으로 코팅하는 것일 수 있다. 이 때 도 3의 (c)에서와 같이, 물

은 물끼리, P(VDF-TrFE) 들은 P(VDF-TrFE) 끼리 스핀 코팅하면서 중간에 모이는 것일 수 있다. 상기 제2 혼합 용액의 도포 두께는 30 nm 내지 1 mm 범위인 것일 수 있다. 도포 두께는 제2 혼합용액의 점도와 스핀 코팅 시의 회전속도 등을 변화시켜 조절할 수 있다.

[0046] 일 측에 따르면, 상기 코팅하여 박막을 형성하는 단계 이후에, 상기 박막을 열처리하는 단계(미도시);를 더 포함할 수 있다. 상기 열처리 단계에 의해 물이 증발되어 기공이 형성될 수 있고, 다공성의 강유전체 박막이 형성되는 것일 수 있다.

[0047] 일 측에 따르면, 상기 열처리하는 단계는, 100℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 30 초 내지 6 시간 동안 열처리하는 것일 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 강유전체 박막의 제조방법은, 혼합용액에 물을 첨가하는 간단한 방법으로 다공성 구조의 박막을 제조할 수 있다. 또한, 혼합용액에 물이 첨가되는 양에 따라 기공의 크기 및 다공성을 조절할 수 있다.

[0049] 다른 실시예에 있어서, P(VDF-TrFE)를 포함하고, 다공성이 1% 내지 80%인, 다공성 강유전체 박막을 제공한다.

[0050] 일 측에 따르면, 상기 다공성 강유전체 박막의 다공성이 1% 미만인 경우 기공 구조가 지나치게 치밀해져서, 비표면적 및 외부물질과의 반응성이 저하되고, 다공성이 80% 초과인 경우 기재와의 접촉성 등 성능이 열악해질 수 있다.

[0051] 일 측에 따르면, 상기 다공성 강유전체 박막의 비표면적(specific surface area) 값이 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것일 수 있다. 상기 다공성 강유전체 박막의 비표면적 값이 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만이면, 박막이 너무 치밀하여, 높은 반응성 등의 다공성 막이 지니는 장점이 사라지게 되고, 비표면적 값이 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과이면, 다공성 박막을 형성하는 P(VDF-TrFE) 및 용매간의 안정적인 결합력을 확보할 수 없어, 다공성 박막의 내구성에 문제가 발생할 수 있다.

[0052] 일 측에 따르면, 상기 다공성 강유전체 박막의 기공은, 직경이 0.5 nm 내지 100 nm인 메조포어(mesopore) 및 직경이 $0.5 \mu\text{m}$ 이상인 매크로포어(macropore)를 포함하는 것일 수 있다. 다공성 강유전체 박막의 이러한 기공 범위는 가스센서, 환경필터, 촉매 등 기체의 흡착 및 반응과 관련한 소재에 유리할 수 있다.

[0053] 일 측에 따르면, 상기 다공성 강유전체 박막의 두께는 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $500 \mu\text{m}$ 인 것일 수 있다. 다공성 강유전체 박막의 이러한 두께 범위에서 선택하여 태양전지, 가스센서, 바이오센서, 배터리, 커패시터, 연료전지, 화학촉매, 항균필터 등의 다양한 어플리케이션에 적용할 수 있다.

[0054] 일 측에 따르면, 상기 다공성 강유전체 박막의 강유전 특성은, 20° 에서 700 cm^{-1} 내지 $1,000 \text{ cm}^{-1}$ 인 것일 수 있다. 마이크로그레인(micrograin)의 자가정렬(self alignment) 효과에 의해 다공성 강유전체 박막의 강유전 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0055] 일 측에 따르면, 상기 다공성 강유전체 박막은, 일 실시예에 따른 다공성 강유전체 박막의 제조방법에 의해 제조된 것일 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 강유전체 박막은, 태양전지, 가스센서, 바이오센서, 배터리, 커패시터, 연료전지, 화학촉매, 항균필터 등의 어플리케이션에 적용될 때, 그 표면에 형성되어, 해당 어플리케이션에서의 특정한 역할에 따라, 전기집속성, 기체교환성, 소자 효율 및 신뢰성 증대 등의 효과를 가져올 수 있다.

[0057] 이하, 하기 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 그에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

[0059] 폴리(비닐리덴플루오라이드-트리플루오로에틸렌)P(VDF-TrFE)은 MSI Sensors Inc에서 생산되었는데, VDF와 TrFE의 몰 비율은 3:1이었다. 1 mL의 아세톤에 0.03 g의 P(VDF-TrFE)를 첨가하여 제1 혼합용액을 제조하였다. 이어서, 물을 0.25 중량% 첨가하여 제2 혼합용액을 제조하였다. 제2 혼합용액을 1,500 rpm으로 10 초 동안 스핀 코팅하여 약 270 nm의 두께의 다공성 강유전체 박막을 형성하였다.

[실시예 2]

[0061] 물을 0.5 중량% 첨가하여 제2 혼합용액을 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 강유전체

박막을 형성하였다.

[실시예 3]

물을 0.6 중량% 첨가하여 제2 혼합용액을 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 강유전체 박막을 형성하였다.

[실시예 4]

물을 0.75 중량% 첨가하여 제2 혼합용액을 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 강유전체 박막을 형성하였다.

[실시예 5]

물을 0.9 중량% 첨가하여 제2 혼합용액을 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 강유전체 박막을 형성하였다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 5에 따른 다공성 강유전체 박막의 표면 사진이다. 구체적으로, 도 4의 (a)는 물 0.25 중량% (실시예 1), 도 4의 (b)는 물 0.5 중량% (실시예 2), 도 4의 (c)는 물 0.6 중량% (실시예 3), 도 4의 (d)는 물 0.75 중량% (실시예 4), 도 4의 (e)는 물 0.9 중량% (실시예 5) 첨가하여 제조한 다공성 강유전체 박막의 표면이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 5에 따른 다공성 강유전체 박막의 기공 평균 직경 및 다공성을 나타낸 그래프이다. 도 4의 (a) 및 도 5를 참조하면, 실시예 1의 다공성 강유전체 박막의 기공의 평균 직경이 0.3 nm이고, 다공성은 3%인 것을 알 수 있다. 도 4의 (b) 및 도 5를 참조하면, 실시예 2의 다공성 강유전체 박막의 기공의 평균 직경이 1.2 nm이고, 다공성은 26%인 것을 알 수 있다. 도 4의 (c) 및 도 5를 참조하면, 실시예 3의 다공성 강유전체 박막의 기공의 평균 직경이 2.5 nm이고, 다공성은 31%인 것을 알 수 있다. 도 4의 (d) 및 도 5를 참조하면, 실시예 4의 다공성 강유전체 박막의 기공의 평균 직경이 7.8 nm이고, 다공성은 61%인 것을 알 수 있다. 도 4의 (e) 및 도 5를 참조하면, 실시예 5의 다공성 강유전체 박막의 기공의 평균 직경이 9.1 nm이고, 다공성은 69%인 것을 알 수 있다. 이로써, 물의 첨가되는 양에 따라 기공의 크기 및 다공성이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

도 6은 본 발명의 실시예 5의 다공성 강유전체 박막 및 일반 P(VDF-TrFE) 박막의 표면 사진이다. 도 6의 (a)를 참조하면, 다공성 강유전체 박막의 표면은 다공성으로 형성된 것을 확인할 수 있고, 도 6의 (b)를 참조하면, 동일한 형태의 일반 P(VDF-TrFE) 박막 표면을 확인할 수 있다.

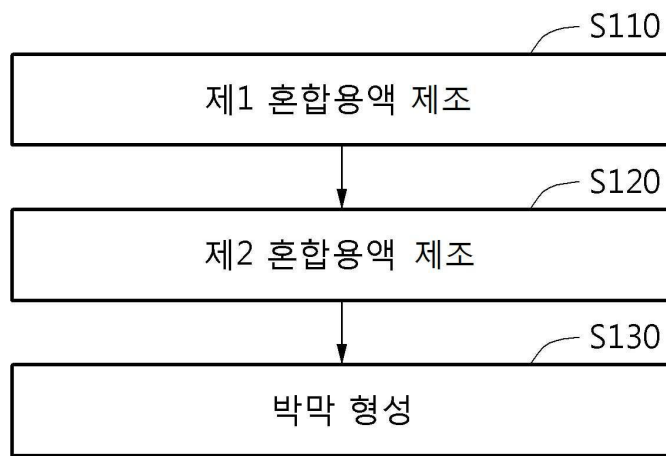
도 7은 본 발명의 실시예 5의 다공성 강유전체 박막 및 일반 P(VDF-TrFE) 박막의 X선 회절(X-ray diffraction; XRD) 분석 그래프다. 도 7을 참조하면, 도 7의 (a) 피크가 20.6° 에서 840 cm^{-1} 를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 마이크로그레인(micrograin)의 자가정렬(self alignment) 효과에 의해 다공성 강유전체 박막의 강유전 특성이 P(VDF-TrFE) 박막보다 더 우수한 것을 확인할 수 있다.

도 8은 본 발명의 실시예 5의 다공성 강유전체 박막 및 일반 P(VDF-TrFE) 박막의 푸리에 변환 적외분광 분석(Fourier transform - infrared spectroscopy; FT-IR) 그래프이다. 마이크로그레인의 자가정렬은 도 8에 FT-IR 그래프에 의해 명백하게 확인할 수 있다.

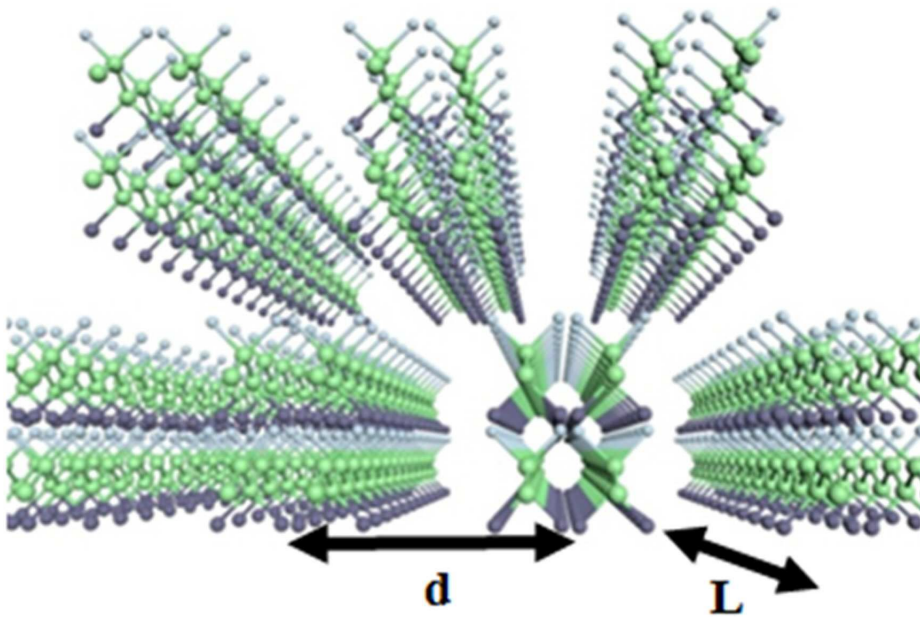
이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 제한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

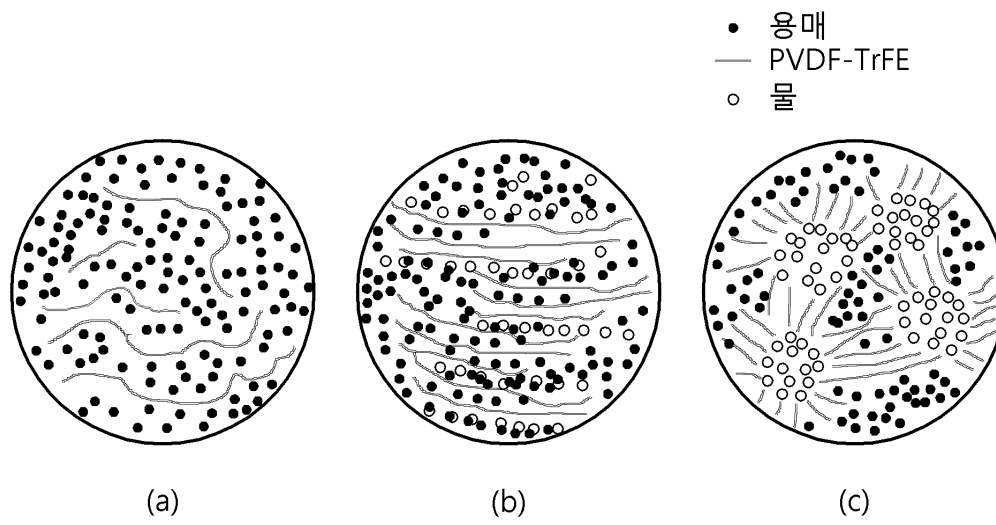
도면1



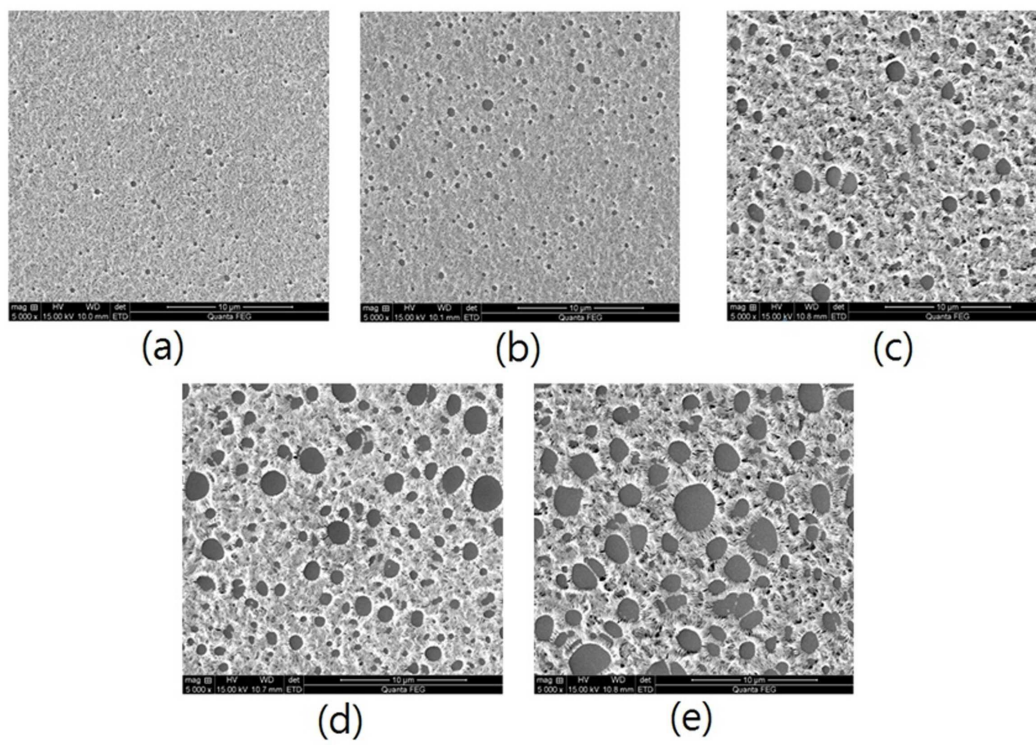
도면2



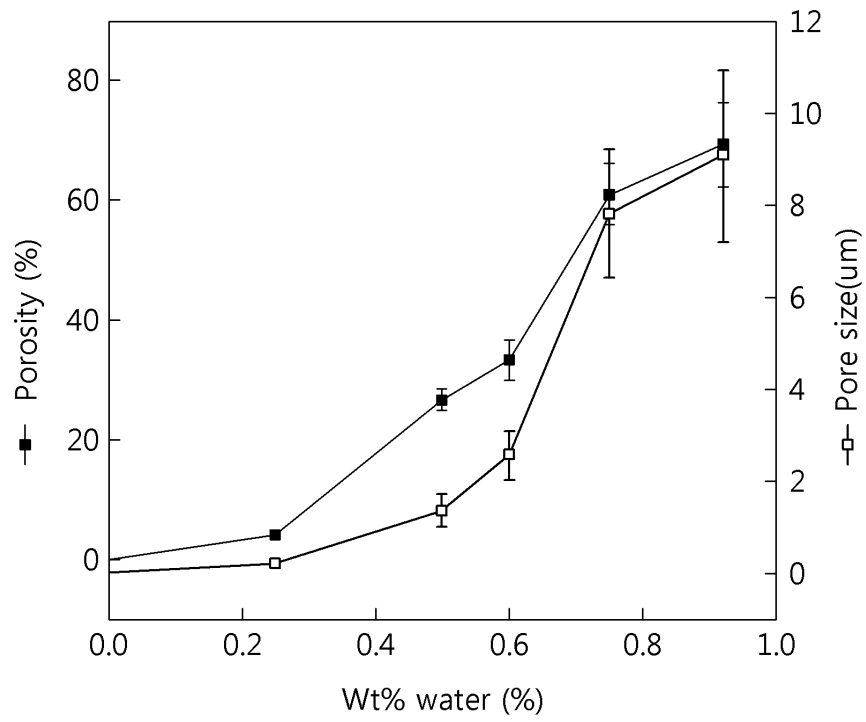
도면3



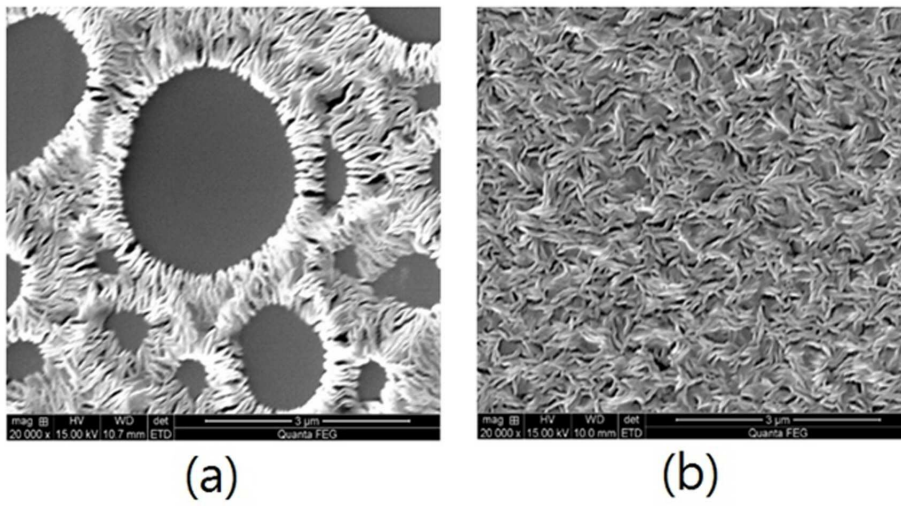
도면4



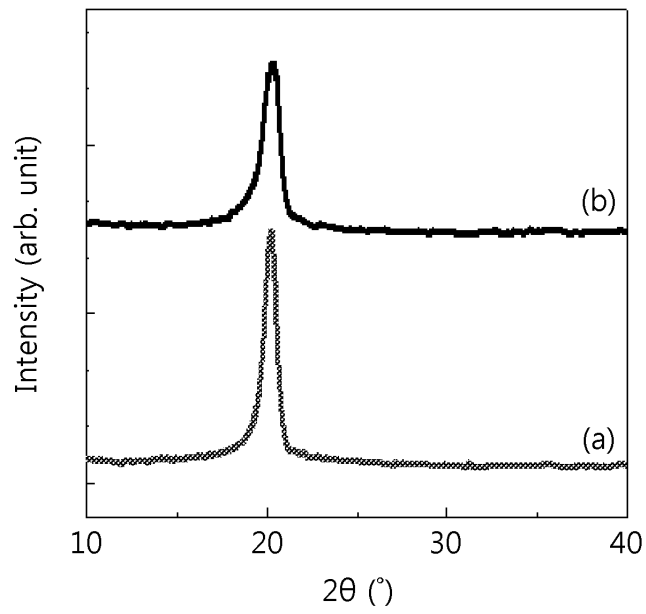
도면5



도면6



도면7



도면8

