(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0023002
(43) 공개일자 2022년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/044 (2020.01) *C08G 77/24* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C09D 183/08* (2006.01)
H02N 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 7/044 (2022.01)
C08G 77/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0104377
(22) 출원일자 2020년08월20일
심사청구일자 2020년08월20일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
육지호
서울특별시 강서구 등촌로 163, 120동 1203호
장혜운
경기도 용인시 처인구 아곡로 42
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한윤호

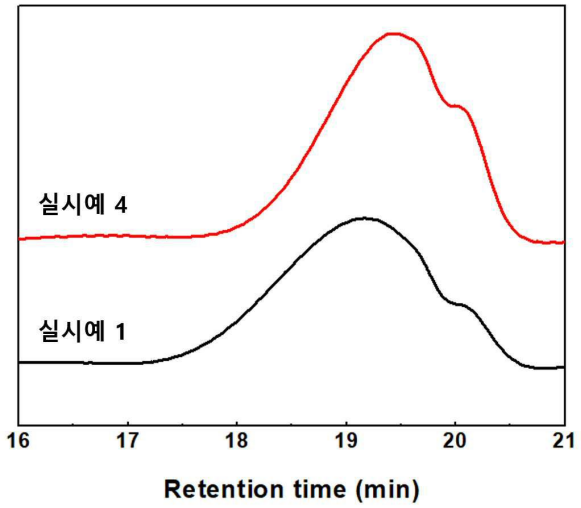
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **대면적 대전체 폴리머 필름, 그의 제조방법 및 그를 이용한 마찰전기 발전소자**

(57) 요 약

본 발명은 마찰전기 대전체 소재로 사용가능한 신규 대전체 폴리머 필름에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 기재층 위에 불소계 폴리실세스퀴옥산이 코팅된 대전체 폴리머 필름 및 그의 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
C09D 183/08 (2013.01)
H02N 1/04 (2013.01)
(72) 발명자
김아영
인천광역시 미추홀구 용정공원로 33, 119동 1205호
이민백
인천광역시 미추홀구 인하로 100
조의현
대전광역시 유성구 신성남로 85, 203호
위정재
경기도 부천시 소사로170번길 81, 104동 1301호
윤혁준
인천광역시 미추홀구 낙섬서로 7-21, 402호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415162623
과제번호 10063045
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 우수기술연구센터(ATC)(R&D)
연구과제명 전기/전자기기 보호를 위한 연성기판 및 보호필름용 물 접촉각 110° 이상 연필경도 8H이상의 유연 하드코팅 소재 및 응용기술 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 (주)켐트로닉스
연구기간 2019.03.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

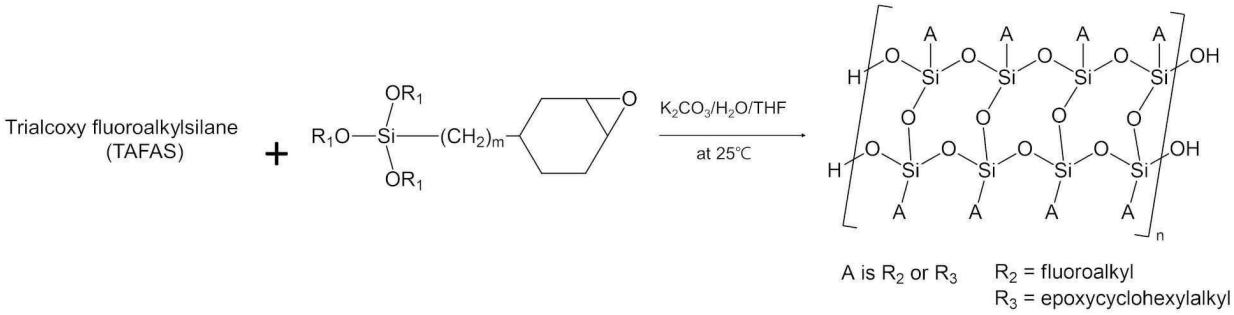
청구항 1

기재 층 위에 불소계 폴리실세스퀴옥산이 코팅된 대전체 폴리머 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 불소계 폴리실세스퀴옥산은 하기 반응식 1을 통해 합성이 되는 대전체 폴리머 필름:



(반응식 1)

(상기 반응식에서 m은 1 내지 5의 정수이고, n은 1 내지 10의 정수이며, R_1은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이며, R_2는 탄소수 1 내지 5의 알킬기에서 수소의 전부 또는 일부가 불소로 치환된 불소화 알킬기이고, R_3는 탄소수 7 내지 11의 에폭시사이클로헥실알킬기이다).

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 불소계 폴리실세스퀴옥산은 무작위 분지형 폴리실세스퀴옥산, 다면체형 폴리실세스퀴옥산 또는 사다리형 폴리실세스퀴옥산인, 대전체 폴리머 필름.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기재는 금속, 세라믹, 폴리머 또는 그의 복합재로 이루어진 것인, 대전체 폴리머 필름.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 폴리머는 PET(polyethylenetetraphthalate), PE(polyethylene), PS(polystyrene), PEEK(polyetheretherketone), PI(polyamide), PA(polyamide), PC(polycarbonate), 아크릴계 폴리머(acrylate polymer), 나일론 또는 이들 중 어느 둘 이상의 복합재인, 대전체 폴리머 필름.

청구항 6

기재 층 위에 용매에 용해된 상기 불소계 폴리실세스퀴옥산을 코팅하는 단계를 포함하는, 상기 대전체 폴리머 필름의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 불소계 폴리실세스퀴옥산은 트리알콕시 플루오로알킬실란 및 에폭시사이클로헥실트리알콕시실란을 유기용매 하에서 반응시킴으로써 합성되는, 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 트리알콕시 플루오로알킬실란 및 에폭시사이클로헥실트리알콕시실란의 배합비(wt:wt)는 0.1:99.9 내지 0.7:99.3인, 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 기재는 금속, 세라믹, 폴리머 또는 그의 복합재로 이루어진 것인, 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 폴리머는 PET(polyethylenetetraphthalate), PBT(polybuthylene terephthalate), PE(polyethylene), PP(polypropylene) PS(polystyrene), PVC(polyvinyl chloride), PVDC(polyvinylidene chloride), PPS(polyphenylenesulfide), PSF(polysulfone), PAS(polyarylsulfone), PES(polyethersulfone), PPO(polyphenylene oxide), PEEK(polyetheretherketone), PI(polyimide), PAI(polyamide imide), PA(polyamide), PC(polycarbonate), polyester, Cellophane, Cellulose acetate, PVDF(polyvinylidene fluoride), Nylon, 아크릴계 폴리머(acrylate polymer) 또는 이들 중 어느 둘 이상의 복합재인, 제조방법

청구항 11

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 대전체 폴리머 필름을 포함하는 마찰전기 발전용 전극.

청구항 12

제11항의 마찰전기 발전용 전극을 포함하는 마찰전기 발전소자.

청구항 13

제12항에 있어서,

제1전극 및 상기 제1전극과 이격되어 대향하고 있는 제2전극을 포함하며 상기 제1전극 및 제2전극 중 어느 하나의 전극 대향면에 상기 대전체 폴리머 필름이 부착되어 있는 구조를 갖는, 마찰전기 발전소자.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 제1전극과 제2전극은 금속 또는 전도성 고분자 전극으로, 상기 대전체 폴리머 필름 상에 상기 전도성 물질 금속 또는 전도성 고분자가 증착되어 제조되는, 마찰전기 발전소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규 폴리머 소재에 관한 것으로서 보다 구체적으로는 대면적 대전체 폴리머 필름, 그의 제조방법 및 그를 이용한 마찰전가 발전소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 마찰대전 현상은 두 물체를 마찰시켰을 때 서로 다른 전하를 가지도록 대전되는 현상이다. 일반적으로 마찰대전 현상은 산업현장 및 생활속에서 불편함을 가져오는 경우가 많아 마찰대전 현상을 줄이기 위한 연구들이 많이 진행되고 있었다. 다른 한편으로는 마찰대전 현상을 이용한 마찰전기 발전소자(triboelectric generator)에 대한

연구도 활발히 이루어지고 있으며 이 발전소자의 효율을 높이기 위해선 물질의 마찰대전 특성을 변화시킬 필요가 있다. 이와 관련하여, 대한민국 특허 제1611126호는 마찰물질층과 전해질 용액을 포함하는 전해질을 이용한 마찰전기 발생소자를 개시하고 있다.

[0003] 하지만 대부분의 마찰전기 발전소자와 관련된 선행기술들은 마찰물질 자체에 관한 것보다는 기존의 마찰물질들과 다른 소재들의 배치 구조의 최적화를 통해 마찰전기 발전소자를 제조하고자 하는 것으로서, 마찰물질 자체에 관한 연구는 답보상태에 머물러 있다. 아울러, 현재의 마찰대전 특성 변화는 특정 물질들에서만 두드러지게 나타나고 있어 산업 및 생활 현장에서 쓰이는 다양한 물질에 마찰대전 특성을 변화시키는 데에는 어려움이 많다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 이에 본 발명은 상술한 문제점을 포함한 다양한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 물체 자체를 변화시키지 않고 물체 표면의 코팅을 통해 마찰대전 특성을 변화시킬 수 있는 새로운 대면적 대전체 폴리머 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 관점에 따르면, 폴리머 기재 층 위에 불소계 폴리실세스퀴옥산이 코팅된 대전체 폴리머 필름이 제공된다.

[0006] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 폴리머 기재 층 위에 불소계 폴리실세스퀴옥산 층을 코팅하는 단계를 포함하는, 상기 대전체 폴리머 필름의 제조방법이 제공된다.

[0007] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 상기 대전체 폴리머 필름을 포함하는 마찰전기 발전용 대전소재가 제공된다.

[0008] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 상기 마찰전기 발전용 대전소재를 포함하는 마찰전기 발전 소자가 제공된다.

발명의 효과

[0009] 본 발명은 불소 함유 단위체를 추가하여 폴리실세스키옥산의 마찰대전 특성을 변화시키고 이를 물체 표면에 코팅하여 물체의 마찰대전 특성을 변화시키는 방법이다. 기존에는 마찰대전 효과를 변화시키기 위해 물체를 변화시켜야 했지만 본 발명을 통해 물체를 변화시키지 않고 물체 표면의 코팅을 통하여 마찰대전 특성을 변화시킬 수 있게 된다. 해당 코팅은 강도가 높고 유연하여 내구성 또한 높일 수 있을 것이다. 작은 면적은 물론 롤투롤(roll-to-roll processing) 공법을 통해 대면적에도 코팅이 가능하다. 더불어 코팅의 두께와 불소 함유 단위체의 용량을 조절하여 마찰대전 특성을 원하는 정도로 변화시킬 수 있다. 이후 마찰대전 센서나 발전소자가 상용화 되었을 때, 기존에 존재하던 물질을 마찰대전 특성이 강한 물질로 바꾸지 않고 본 발명을 활용하여 큰 비용 없이 센서나 소자 제작에 사용할 수 있을 것이다. 그러나, 상술한 본 발명의 효과가 본 발명의 특허청구범위를 한정하는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 다양한 폴리실세스퀴옥산의 구조를 나타내는 일련의 구조식이다.

도 3는 실시예 1과 실시예 4에서 합성된 폴리실세스퀴옥산의 핵자기공명(NMR) 분석 결과이다.

도 3은 실시예 1과 실시예 4에서 합성된 폴리실세스퀴옥산의 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 마찰전기 발전소자의 구조를 내타내는 개요도이다.

도 5는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 기재인 PET 필름 위에 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 코팅한 마찰전기 발전소자의 출력 전압을 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 코팅한 PET 마찰전기 발전소자의 출력 전압(좌측) 및 전류(우측)를 측정한 결과를 나타내는 일련의 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 코팅 두께에 따른 PET 마찰전기 발

전소자의 출력 전압을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 8은 일 실시예에 따른 불소 함유 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 코팅한 Nylon 6, PC, PEEK, PET 마찰전기 발전소자의 출력 전압을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] **용어의 정의:**

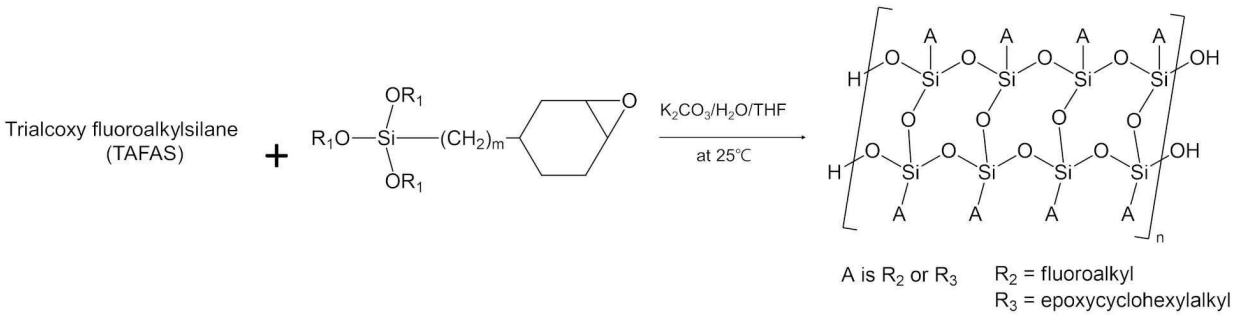
[0012] 본 문서에서 사용되는 용어 "마찰전기 발전(triboelectric generation)"은 각자 대전되는 정도가 다른 두 물질이 마찰을 통해 특정한 전하를 갖게 되고, 그에 따라 보상 전하를 축적함으로 인해 교류전류가 발생하면서 전기에너지를 생산하는 발전 기술을 의미한다.

[0013] 본 문서에서 사용되는 용어 "폴리실세스퀴옥산(poylsilsesquioxane)"은 폴리머 형태의 실세스퀴옥산으로서 실세스퀴옥산은 Si-O-Si 결합을 가진 케이지-유사 또는 중합체 구조를 가진 무색의 유기실리콘 화합물을 지칭한다. 폴리실세스퀴옥산은 뛰어난 무기/유기 하이브리드 소재로서 마이크로-크기의 입자의 독특한 효과르 인해서 관심이 높아지고 있는 소재이다.

[0014] **발명의 상세한 설명:**

[0015] 본 발명의 일 관점에 따르면, 기재 층 위에 불소계 폴리실세스퀴옥산이 코팅된 대전체 폴리머 필름이 제공된다.

[0016] 상기 불소계 폴리실세스퀴옥산은 하기 반응식 1을 통해 합성이 될 수 있다:



[0017]

[0018] (반응식 1)

[0019] (상기 반응식에서 m은 1 내지 5의 정수이고, n은 1 내지 10의 정수이며, R_1은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이며, R_2는 탄소수 1 내지 5의 알킬기에서 수소의 전부 또는 일부가 불소로 치환된 불소화 알킬기이고, R_3는 탄소수 7 내지 11의 에폭시사이클로헥실알킬기이다).

[0020] 상기 반응식에서 합성된 불소계 폴리실세스퀴옥산의 수평균 분자량은 1,000에서 70,000 g/mol 이며 바람직하게는 2,500 내지 10,000 g/mol 이며, R_1는 바람직하게는 1H,1H,2H,2H-nonafluoro hexyltrimethoxysilane이며(이하, 'FTMS'로 약칭함), R_2는 바람직하게는 [2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl]trimethoxysilane(ETMS)이다. 특히 R_2의 에폭시기의 경우 코팅 후에 광개시에 의한 교차반응에 의해 분자간 가교를 형성하며, 이러한 가교 반응을 통해 본 발명의 불소계 폴리실세스퀴옥산은 사다리형의 고분자를 형성하게 된다.

[0021] 그러나, 폴리실세스퀴옥산은 기본적으로, 무작위 분지형(Rondom branched), 다면형(polyhderal) 및 사다리형(ladder)의 형태를 가질 수 있기 때문에(도 1), 상기 폴리실세스퀴옥산의 합성시, pH, 단위체의 농도 등을 조절하면 사다리형 폴리실세세스퀴옥산 외에도 상기 무작위 분지형 폴리실세스퀴옥산 및 다면형 폴리실세스퀴옥산 등 다양한 형태의 폴리실시세스퀴옥산의 제조가 가능하다. 따라서, 상기 대전체 폴리머 필름에 있어서, 상기 불소계 폴리실세스퀴옥산은 무작위 분지형 폴리실세스퀴옥산, 다면형 폴리실세스옥산 또는 사다리형 폴리실세스퀴옥산일 수 있다.

[0022] 상기 대천체 폴리머 필름에 있어서, 상기 기재는 금속, 세라믹, 폴리머 또는 그의 복합재로 이루어진 것일 수 있고, 상기 금속은 철, 구리, 아연, 주석, 금, 백금, 티타늄, 은, 바나듐, 크롬, 망간, 은, 리튬, 나트륨, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 칼슘, 백금, 코발트, 니켈, 지르코늄, 네오디뮴, 몰리브덴, 팔라듐, 카드뮴, 인듐, 세슘, 루비듐, 비스무트, 이리듐, 오스뮴, 하프늄, 스트론튬, 이트륨, 테크네튬, 탄탈럼, 레늄, 오스뮴, 세슘,

네오디늄, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 터븀, 디스프로슘, 홀뮴, 어븀, 툴륨 이터븀, 루테튬, 토륨, 프로토악트늄, 우라늄, 넵투튬, 플루토늄, 아메리슘, 퀴륨, 버클륨, 캘리포늄, 아인슈타이늄, 페르륨, 멘델레븀, 노벨륨, 또는 로렌슘일 수 있고, 상기 세라믹은 통상적으로 상기 금속의 산화물을 지칭하나 질화물, 황화물, 인화물, 또는 탄화물과 같은 비산소 비금속 원자와 금속원자의 화합물 또는 산소와 상기 비산소 비금속 원자와 금속을 모두 포함하는 3원소 이상으로 구성되는 복합 화합물을 포함한다. 상기 폴리머는 PET(polyethylenetetraphthalate), PBT(polybuthylene terephthalate), PE(polyethylene), PP(polypropylene) PS(polystyrene), PVC(polyvinyl chloride), PVDC(polyvinylidene chloride), PPS(polyphenylenesulfide), PSF(polysulfone), PAS(polyarylsulfone), PES(polyethersulfone), PPO(polyphenylene oxide), PEEK(polyetheretherketone), PI(polyimide), PAI(polyamide imide), PA(polyamide), PC(polycarbonate), polyester, Cellophane, Cellulose acetate, PVDF(polyvinylidene fluoride), Nylon, 아크릴계 폴리머(acrylate polymer) 또는 이들 중 어느 둘 이상의 복합재일 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 기재 층 위에 용매에 용해된 상기 불소계 폴리실세스퀴옥산을 코팅하는 단계를 포함하는, 상기 대전체 폴리머 필름의 제조방법이 제공된다.

[0024] 상기 제조방법에 있어서, 상기 불소계 폴리실세스퀴옥산은 트리알콕시 플루오로알킬실란 및 에폭시사이클로헥실 트리알콕시실란을 유기용매 하에서 반응시킴으로써 합성될 수 있다.

[0025] 상기 제조방법에 있어서, 상기 트리알콕시 플루오로알킬실란 및 에폭시사이클로헥실트리알콕시실란의 배합비(wt:wt)는 0.1:99.9 내지 0.7:99.3일 수 있다.

[0026] 상기 제조방법에 있어서, 상기 기재는 금속, 세라믹, 폴리머 또는 그의 복합재로 이루어진 것일 수 있고, 상기 금속은 철, 구리, 아연, 주석, 금, 백금, 티타늄, 은, 바나듐, 크롬, 망간, 은, 리튬, 나트륨, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 칼슘, 백금, 코발트, 니켈, 지르코늄, 네오디뮴, 몰리브덴, 팔라듐, 카드뮴, 인듐, 세슘, 루비듐, 비스무트, 이리듐, 오스뮴, 하프늄, 스트론튬, 이트륨, 테크네튬, 탄탈럼, 레늄, 오스뮴, 세슘, 네오디늄, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 터븀, 디스프로슘, 홀뮴, 어븀, 툴륨 이터븀, 루테튬, 토륨, 프로토악트늄, 우라늄, 넵투튬, 플루토늄, 아메리슘, 퀴륨, 버클륨, 캘리포늄, 아인슈타이늄, 페르륨, 멘델레븀, 노벨륨, 또는 로렌슘일 수 있고, 상기 세라믹은 통상적으로 상기 금속의 산화물을 지칭하나 질화물, 황화물, 인화물, 또는 탄화물과 같은 비산소 비금속 원자와 금속원자의 화합물 또는 산소와 상기 비산소 비금속 원자와 금속을 모두 포함하는 3원소 이상으로 구성되는 복합 화합물을 포함한다. 상기 폴리머는 PET(polyethylenetetraphthalate), PBT(polybuthylene terephthalate), PE(polyethylene), PP(polypropylene) PS(polystyrene), PVC(polyvinyl chloride), PVDC(polyvinylidene chloride), PPS(polyphenylenesulfide), PSF(polysulfone), PAS(polyarylsulfone), PES(polyethersulfone), PPO(polyphenylene oxide), PEEK(polyetheretherketone), PI(polyimide), PAI(polyamide imide), PA(polyamide), PC(polycarbonate), polyester, Cellophane, Cellulose acetate, PVDF(polyvinylidene fluoride), Nylon, 아크릴계 폴리머(acrylate polymer) 또는 이들 중 어느 둘 이상의 복합재일 수 있다.

[0027] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 상기 대전체 폴리머 필름을 포함하는 마찰전기 발전용 대전소재가 제공된다.

[0028] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 상기 마찰전기 발전용 대전소재를 포함하는 마찰전기 발전소자가 제공된다.

[0029] 상기 마찰전기 발전소자는 제1전극 및 상기 제1전극과 이격되어 대향하고 있는 제2전극을 포함하며 상기 제1전극 및 제2전극 중 어느 하나의 전극 대향면에 상기 대전체 폴리머 필름이 부착되어 있는 구조를 가질 수 있으며, 바람직하게는 상기 상기 제1전극은 백금 전극이고 제2전극은 알루미늄 전극으로, 상기 제1전극은 상기 대전체 폴리머 필름 상에 백금이 증착되어 제조될 수 있다.

[0030] 이하 본 발명을 첨부되는 실시예 및 실험예를 통해 보다 상세하게 설명하고자 한다. 다만, 본 발명의 실시예 및 실험예들은 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려 이들 실시예들은 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 또한, 도면에서 각 층의 두께나 크기는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장된 것이다.

[0031] **실시예 1: 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 합성**

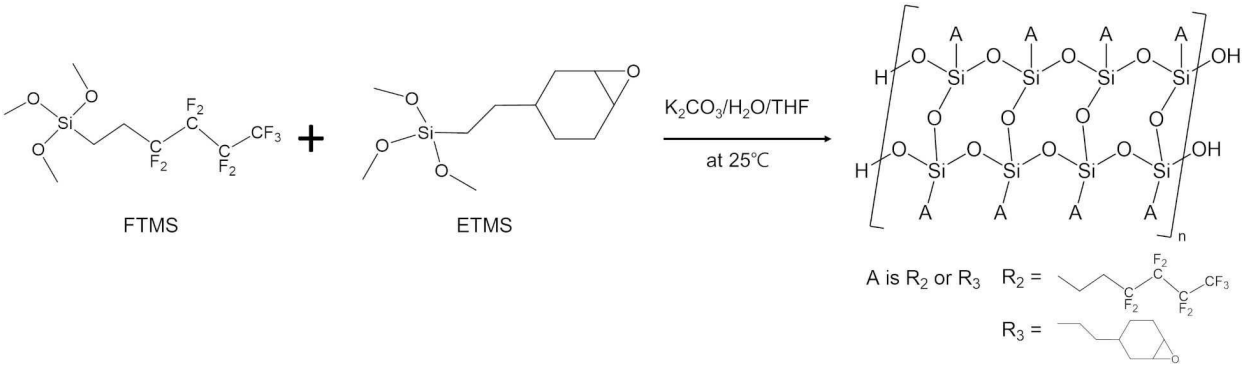
[0032] 증류수(1.8 g, 0.1 mol)와 K_2CO_3(0.015 g, 0.11 mmol)을 100 ml 둥근 플라스크에 넣고 10분간 교반시키고

THF(3.00 g, 0.042 mol)를 적하하여 상온에서 30분 동안 더 교반하였다. 실란 단량체인 [2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl] trimethoxysilane(ETMS)을 천천히 적하한 다음 상온에서 3일 동안 교반하였다. 반응이 끝나면 반응물을 메틸렌크로라이드에 용해시키고 증류수를 이용하여 3차례 수세하였다. 회수한 합성물에 잔존하는 물은 Na_2SO_4를 이용하여 제거하고 용매를 증발시키는 과정을 통해 사다리형 폴리실세스퀴옥산(LPSQ)를 제조하였다.

[0033] 상기에서 합성된 사다리형 폴리실세스퀴옥산과 후술할 실시예 4에서 합성된 사다리형 불소화 폴리실세스퀴옥산의 핵자기공명(NMR) 스펙트럼과 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석 결과를 도 2 및 3에 각각 정리하였다. 이를 통해서 본 발명의 일 실시예에 따른 사다리형 고분자가 잘 합성되었음을 알 수 있다.

[0034] **실시예 2: 사다리형 불소화 폴리실세스퀴옥산의 합성**

[0035] 상기 실시예 1 과 같은 방법으로 [2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl] trimethoxysilane(ETMS)와 1H,1H,2H,2H-nonafluoro hexyltrimethoxysilane(FTMS)의 투입 몰비를 95:5으로 하여 사다리형 불소화 폴리실세스퀴옥산(Fluorine-based ladder-like polysilsesquioxane, FLPSQ)의 합성을 수행하였다(반응식 2 참조).



[0036]

[0037] (반응식 2)

[0038] 상기 반응식 2과 같은 반응에 의해 중합된 사다리형 불소화 폴리실세스퀴옥산은 수평균 분자량이 4,380 g/mol로 측정되어(표 1), n은 평균적으로 2 정도가 되는 것으로 확인이 되었다.

[0039] **실시예 3: 사다리형 불소화 폴리실세스퀴옥산의 합성**

[0040] 상기 실시예 2과 같은 방법으로 하되 ETMS와 FTMS의 투입 몰비를 90:10으로 하여 불소 함유 FLPSQ의 합성을 수행하였다.

[0041] **실시예 4: 사다리형 불소화 폴리실세스퀴옥산의 합성**

[0042] 상기 실시예 2과 같은 방법으로 하되 ETMS와 FTMS의 투입 몰비를 85:15으로 하여 불소 함유 FLPSQ의 합성을 수행하였다.

[0043] **실시예 5: 사다리형 불소화 폴리실세스퀴옥산의 합성**

[0044] 상기 실시예 2과 같은 방법으로 하되 ETMS와 FTMS의 투입 몰비를 80:20으로 하여 불소 함유 FLPSQ의 합성을 실시하였다.

[0045] **실시예 6: 사다리형 불소화 폴리실세스퀴옥산의 합성**

[0046] 상기 실시예 2과 같은 방법으로 하되 ETMS와 FTMS의 투입 몰비를 75:25으로 하여 불소 함유 FLPSQ의 합성을 수행하였다.

[0047] **실시예 7: 고분자 필름 위에 LPSQ의 코팅**

[0048] Propylene glycol monomethyl ether acetate(PGMEA) 용매에 합성한 LPSQ와 양이온 광 개시제인 Triarylsulfonium hexafluoroantimonate salts, mixed(PAG)를 LPSQ 대비 4 wt%로 섞어 코팅용액을 제조하였다. 코팅 두께에 맞추어 코팅 용액 대비 LPSQ의 농도를 설정하였으며, 고분자 필름 위에 바 코팅을 진행하였다.

[0049] 상온에서 후드 안에 20분간 건조시킨 후, 60℃ 진공 오븐에서 30분간 건조시켰다. 건조가 끝나면 자외선(2.0 J)을 조사하고 150℃ 오븐에서 1시간 열처리를 통해 코팅 필름을 제작하였다. LPSQ의 농도를 각각 20, 30, 40,

50, 및 70 wt%로 조절하여 100.6 μm로 바코팅하였는데, 그 결과 최종 코팅 두께 8, 14, 23, 33, 및 43 μm로 측정되었다.

[0050] 본 발명에서 사용한 폴리머 필름으로는 PET, PC, Nylon 6 및 PEEK 필름을 사용하였는데, PET 필름은 두께 100 μm, 상부 작업온도(upper working temperature) 115-170℃으로 무색·투명하였고, PC 필름은 두께 100 μm, 상부 작업온도 55-75℃으로 불투명하였으며, Nylon 6 필름은 두께 100 μm, 상부 작업온도 80-160℃으로 무색·투명 하였다. PEEK 필름은 두께 100 μm, 상부 작업온도 250℃으로 호박색으로 불투명하였다.

[0051] **실험예 1: 경도 측정**

[0052] 본 발명자들은 연필 경도 측정기를 이용해 상기 실시예 7에서 PET 필름을 기재로 하여 제조된 코팅 필름의 경도를 측정하였다. 45° 각도로 미쯔비시 평가용 연필을 끼우고, 1 kg의 일정한 하중을 가하면서 필름을 30 mm씩 5회 긁은 후, 육안으로 관찰하였을 때 흠집이 없는 가장 높은 경도를 확인하여 연필 경도로 하였다. 높은 숫자의 H일수록 딱딱하여 경도가 높다. 상기와 같이 제조된 코팅 필름의 경도는 하기 표 1에 기재된 바와 같다.

[0053] **실험예 2: 접촉각 측정**

[0054] 본 발명자들은 상기 실시예 7에서 PET 필름을 기재로 하여 상온에서 코팅 필름의 표면에 물방울을 적하한 후, 코팅 필름과 물의 표면이 이루는 접촉각을 IC Measure 1.2 프로그램을 이용하여 측정하였다. 접촉각은 물방울의 좌우 접촉각을 같은 시료로 5번을 측정하여 그 평균치를 사용하였다. 상기와 같이 제조된 코팅 필름의 접촉각은 하기 표 1에 기재된 바와 같다.

[0055] **실시예 8: 마찰전기 발전소자의 제작**

[0056] 상기 실시예 7에서 제조된 코팅된 고분자 필름을 2.5 cm x 3.5 cm 의 크기로 자른 후 코팅되지 않은 반대면에 Sputter(Cressington 108 sputter coater)를 이용하여 40 nm 두께로 백금을 증착하였다. 마찰대전소자의 성능 측정을 위해 양극으로는 알루미늄을 사용하였는데 열기상증착기(thermal evaporator)를 이용하여 200 μm 두께의 PTFE 필름의 한 면에 40 nm 두께로 알루미늄을 증착하여 제작하였다. 위에서 제작한 두 필름의 전극면의 1 cm x 2.5 cm 정도의 영역에 실버페이스트를 이용하여 전선을 연결하고 코팅된 LPSQ 면과 알루미늄 면이 서로 마찰하여 LPSQ 면은 (-) 전하로, 알루미늄은 (+) 전하로 대전될 수 있도록 소자를 위치시켰다. 소자의 유효마찰면적은 2.5 cm x 2.5 cm가 되도록 하였다.

[0057] **실험예 3: 마찰전기 발전소자의 전기적 발전 특성 평가**

[0058] 마찰전기 발전소자의 전기적 발전 특성을 측정을 위해 먼저 소자를 측정 스테이지에 붙인 후 소자의 두 전선 끝을 소스미터(Keithley 2410)에 연결하고 Pushing Machine을 이용하여 소자 내 LPSQ면과 Al전극 간의 마찰 및 수직적 운동을 만들어 이 수직적 운동에 따라 발생하는 전압과 전류 신호를 소스미터로 받아들이게 하였다. Pushing Machine으로 소자에 가해지는 힘은 최대 30 N 이고 1.3 Hz의 진동수로 수직적 주기 운동을 할 수 있도록 설정하였다.

표 1

[0059] 대전체 코팅 PET 폴리머 필름의 다양한 특성들

실시예	FTMS (g)	ETMS (g)	수율 (%)	M_n (g/mol)	다분산 지수 (PDI)	코팅두께 (μm)	경도 (H)	접촉각 (°)
1	-	2.46	87.9	5,510	1.42	30.4	5	83.4
2	0.18	2.34	96.5	4,380	1.3	38	5	86.8
3	0.36	2.22	95.5	4,330	1.26	32.4	5	90.9
4	0.55	2.09	93.3	4,170	1.22	36.4	4	95.9
5	0.74	1.97	96.2	4,990	1.27	35.2	4	97.1
6	0.92	1.85	94.6	4,650	1.21	34.4	4	100.4

[0060] 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 분자량 및 다분산 지수(PDI)는 겔 침투 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC) 방법으로 결정하였다. 합성한 LPSQ를 테트라하이드로퓨란(THF)에 약 1% 농도로 녹여 0.45 ㎛ PTFE 실린지 필터로 거른 후 겔 침투 크로마토그래피(Young Lin SP930D solvent delivery pump)로 분석하였다. 자세한 GPC의 분석조건은 다음과 같다:

[0061] 칼럼: Shodex GPC KF-804L, KF-805(8.0 mm.D. x 300 mm.L);

[0062] 유속: 1.0 mL/min;

[0063] 용출액: THF.

[0064] 그 결과, 상기 표 1에서 확인되는 바와 같이, FTMS의 함량이 증가함에 따라서 코팅된 PET 필름의 표면 경도는 감소하였으나, 물 접촉각은 FTMS의 함량이 증가함에 따라서 증가하였는데, 이는 표면에 불소의 함량이 증가한데 따른 현상이다.

[0065] 아울러 실시예 8에서 제조된 마찰전기 발전소자의 발전 특성을 조사한 결과, 도 4에서 확인되는 바와 같이, 표면의 불소 함량이 증가함에 따라서 출력전압이 증가하다가 특정 함량을 최고점으로 한 후 감소하였다. 상기 결과로부터 트리알콕시 플루오로알킬실란의 함량이 0.1 내지 0.7인 것이 출력전압 측면에서 바람직하며 특히 0.3 내지 0.6%인 것이 가장 바람직함을 알 수 있었다.

[0066] 이에 본 발명자들은 출력전압 면에서 가장 우수했던 실시예 4의 사다리형 불소계 폴리실세스퀴옥산 폴리머가 코팅된 PET 필름으로 제작한 마찰전기 발전소자의 전류와 출력전압을 측정하였다. 그 결과 도 5에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 실시예 4의 사다리형 불소계 폴리실세스퀴옥산이 코팅된 PET 필름을 이용하여 제작한 마찰전기 발전소자는 최대 100 V, 1.8 μA의 주기적인 전압과 전류를 생산하고 있음을 알 수 있었다.

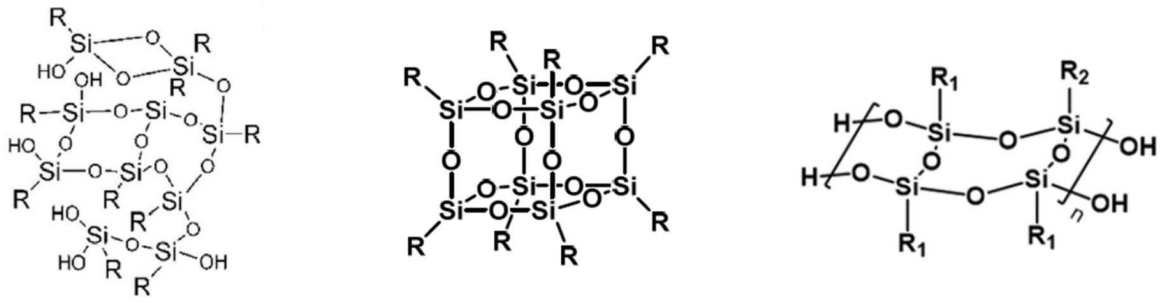
[0067] 이어서, 본 발명자들은 상기 실시예 4의 사다리형 불소계 폴리실세스퀴옥산 폴리머가 코팅된 PET 필름의 코팅 두께에 따른 발전소자의 발전 특성을 조사하였다. 그 결과 도 6에서 확인되는 바와 같이, 33 μm의 두께까지는 출력전압이 증가하는 양상을 나타내다가 두께가 40 μm를 넘어서자 감소되었다.

[0068] 마지막으로 본 발명자들은 상기 실시예 4의 사다리형 불소계 폴리실세스퀴옥산 폴리머를 다양한 폴리머 기재의 표면에 코팅한 후 발전 특성을 확인하였다. 그 결과 도 7에서 확인되는 바와 같이, 고분자 필름의 종류에 의해서는 마찰전기 발전소자의 출력 전압에 영향은 적음이 확인되었다. 대전열 상에서 Nylon 6는 일반적으로 (+) 쪽에 있는 물질로 분류 되는데, 본 발명의 실험결과에서는 (-) 전하를 띄게되었다. 비록 폴리머 기재의 종류에 따라 마찰전기 발전소자의 출력 전압 차이가 있지만, Al 전극과의 마찰에 대해 같은 전하로 대전되고 그 출력 전압이 차이가 크지 않은 것을 확인할 수 있다. 따라서 기재가 바뀌더라도 충분히 유사한 마찰대전 특성을 가진다고 할 수 있다.

[0069] 본 발명은 상술한 실시예 및 실험예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예 및 실험예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

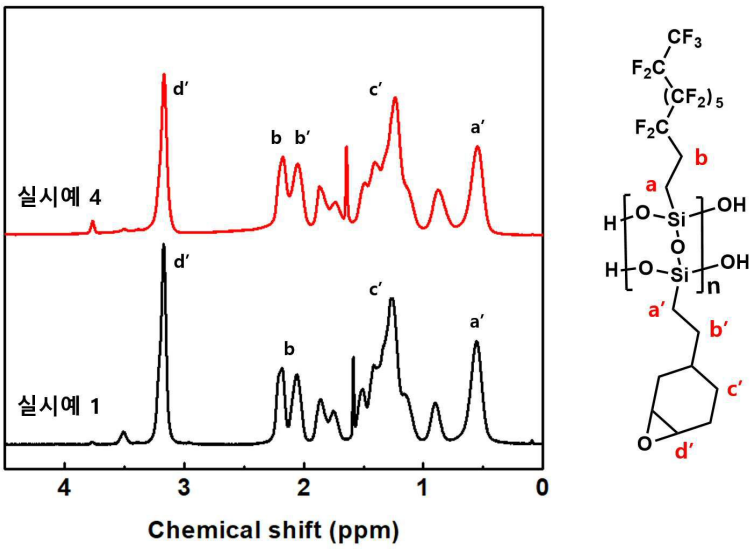
도면

도면1

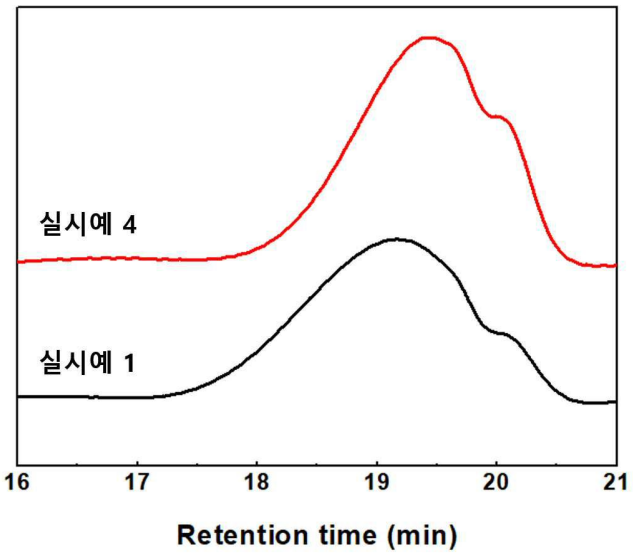


Random Branched　　Polyhedral silsesquioxane (POSS)　　Ladder polysilsesquioxane (LPSQ)

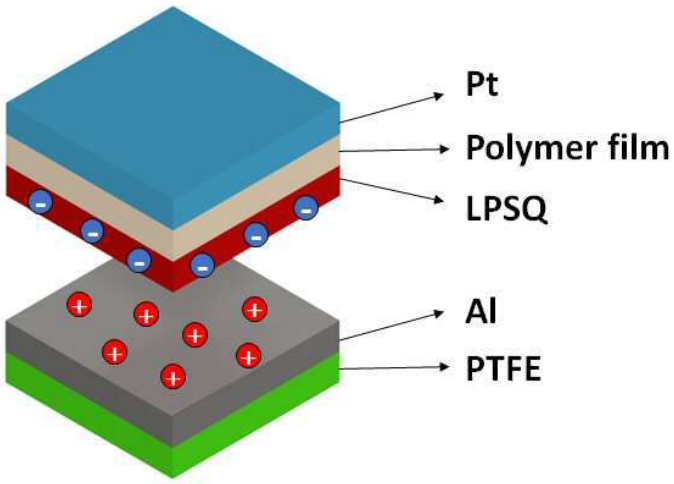
도면2


실시예 4
실시예 1
d′
b b′
c′
a′
b
4
3
2
1
0
Chemical shift (ppm)
CF3
F2C
(CF2)5
F2C
b
a
H
O
Si
OH
O
n
a′
b′
c′
d′

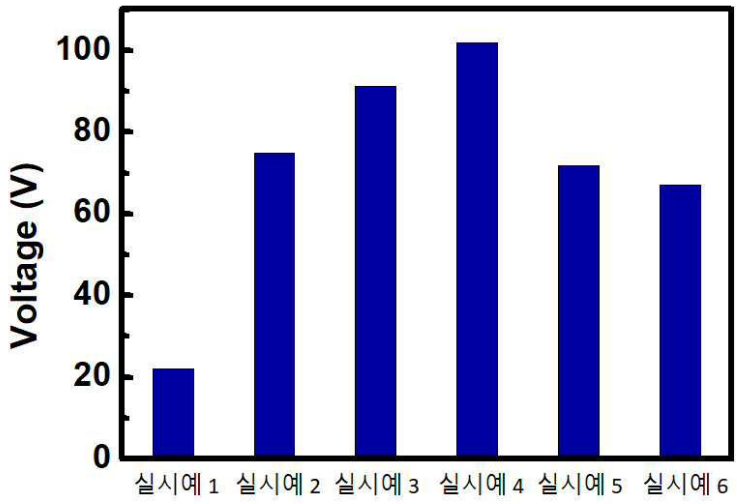
도면3


실시예 4
실시예 1
16
17
18
19
20
21
Retention time (min)

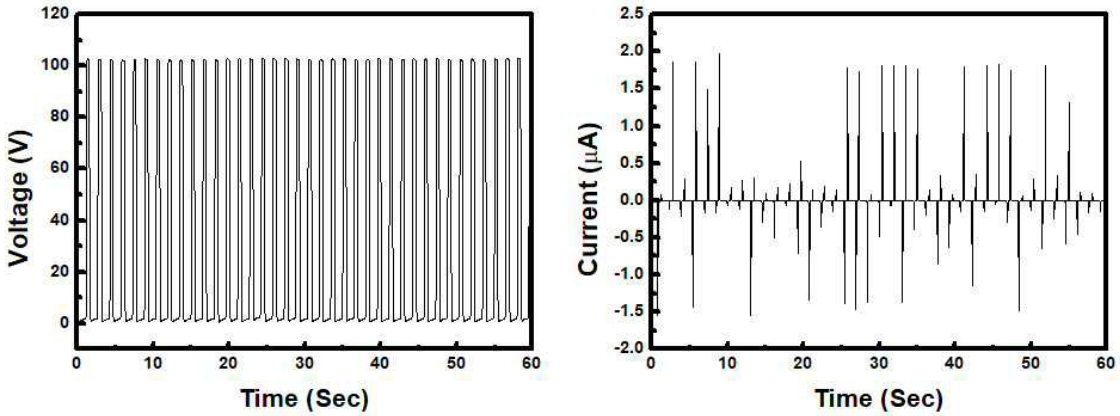
도면4


Pt
Polymer film
LPSQ
Al
PTFE

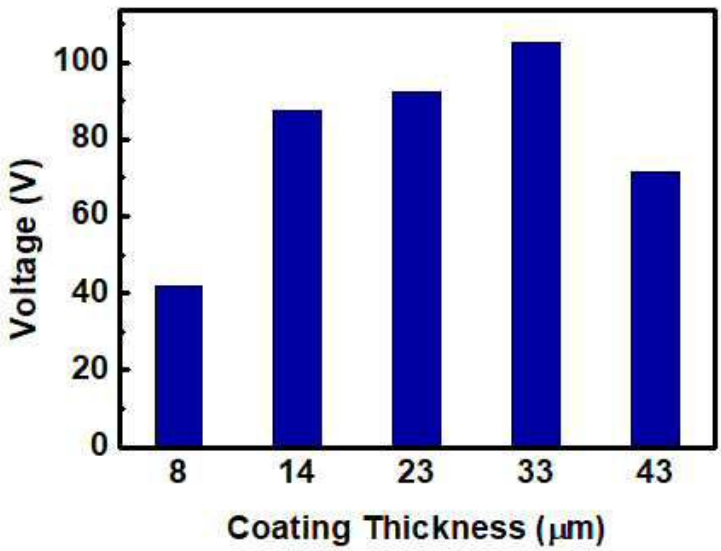
도면5


Voltage (V)
100
80
60
40
20
0
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
실시예 5
실시예 6

도면6


Voltage (V)
Time (Sec)
Current (μA)
Time (Sec)

도면7


Voltage (V)
Coating Thickness (μm)
8
14
23
33
43

도면8

