



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년12월09일
(11) 등록번호 10-0930588
(24) 등록일자 2009년12월01일

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01) C08F 14/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0096411

(22) 출원일자 2007년09월21일

심사청구일자 2007년09월21일

(65) 공개번호 10-2009-0030825

(43) 공개일자 2009년03월25일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060022866 A*

US4687801 A

JP2003040936 A

US4868238 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제 캠퍼스내

(72) 발명자

김갑진

경기 수원시 장안구 천천동 531번지 현대성우 우방아파트713동 302호

윤선

전남 순천시 저전동 236-12호 2층

(74) 대리인

김홍균

전체 청구항 수 : 총 5 항

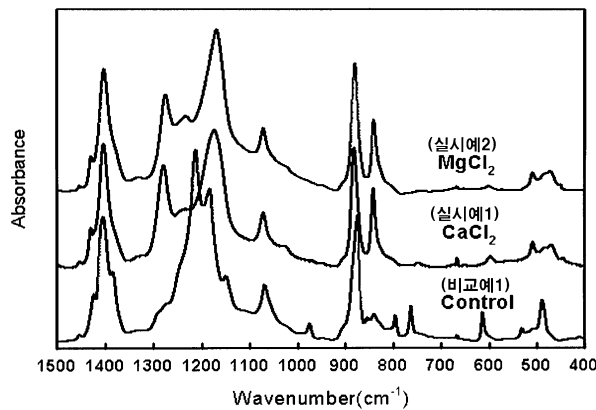
심사관 : 신귀임

(54) 높은 함량의 β -결정을 가진 폴리비닐리덴 플루오라이드 필름의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 폴리비닐리덴 플루오라이드 필름의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 자세하게는 용액주조시 금속할로젠화물을 첨가함으로써 연신이나 용융급랭 공정없이 높은 함량의 β -결정을 가진 폴리비닐리덴 플루오라이드 필름을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 폴리비닐리덴 플루오라이드 화합물을 포함하는 용액에 금속할로젠화물을 첨가하여 폴리비닐리덴 플루오라이드 필름을 제조하는 방법을 제공하고, 상기 금속할로젠화물은 염화칼슘, 염화마그네슘, 요오드화칼륨, 염화철, 염화니켈 및 염화나트륨 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

폴리비닐리덴 플루오라이드 화합물을 유기용제에 용해시킨 용액에 금속할로겐화물을 첨가하는 것에 의하여 연신을 하지 않아도 β-결정이 생성되는 두께 200nm 이하의 폴리비닐리덴 플루오라이드 필름의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 금속할로겐화물은 염화칼슘, 염화마그네슘, 요오드화칼륨, 염화철, 염화니켈 및 염화나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 필름의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 금속할로겐화물은 폴리비닐리덴 플루오라이드 화합물을 포함하는 용액 100ml당 0.1-2g을 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 필름의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 폴리비닐리덴 플루오라이드 화합물은 (a) 폴리비닐리덴 플루오라이드계 호모폴리머; (b) 폴리비닐리덴 플루오라이드와 트리플루오로에틸렌(TrFE), 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP) 및 트리클로로플루오로에틸렌(TCFE)로 이루어진 군에서 선택된 1종과의 공중합체; 또는 (c) 폴리비닐리덴플루오라이드와 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(poly(ethylene-co-vinylacetate, PEVAc)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 필름의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 유기용제는 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸 아세트아미드(DMAc), 디메틸 술폰(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), 헥사메틸포스포아미드(HMPA), 아세톤 및 2-부타논으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 이들의 혼합용제인 것을 특징으로 하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 필름의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 폴리비닐리덴 플루오라이드 필름의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 자세하게는 용액주조시 금속할로겐화물을 첨가함으로써 연신이나 용융급랭 공정없이 높은 함량의 β-결정을 가진 폴리비닐리덴 플루오라이드 필름을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 현재 센서, 발전, 음향기기 등에 쓰이는 압전(piezoelectricity) 및 초전특성 (pyroelectricity)을 가진 재료로는 납지르코늄티타네이트(lead zirconate titanate, 이하 “PZT” 라 한다.)가 가장 많이 사용되고 있다. 하지만 대면적화, 초박막화, 초미세화, 저온가공성, 유연성 등의 문제에서 세라믹의 한 종류인 PZT로는 대응하기 한계가 있다.

<3> 이런 PZT를 대체할 수 있는 재료로 압전, 초전성과 관련이 있는 강유전성 고분자를 이용하려는 연구가 많이 진행되고 있다. 대표적으로 널리 사용되는 강유전성 고분자로는 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, 이하 “PVDF”라고도 한다.)를 들 수 있다. PVDF는 어느 크기 이상의 외부전장(coercive field)을 가하면 C-F 쌍극자가 전장을 가한 방향으로 선택적인 배향을 함으로써 시료 전체의 분극도가 상당히 큰 값을 갖게 되고, 외부전장을 제거하더라도 C-F 쌍극자가 본래의 상태로 되돌아가지 못함으로써 잔류분극도(remanent polarization)가 존재하여 압전성과 초전성을 나타내게 된다.

<4> PVDF는 제조 조건에 따라 4 가지의 결정구조 (α, β, γ, δ)를 갖는다. α-결정은 분자쇄가 trans-gauche-trans-gauche'으로 되어있으므로 분자쇄 자체의 분극도는 매우 작다. 또한 결정격자 내에서 이들 분자쇄가 서로 마주

보게 분자쇄가 배열되어 있어 α -결정의 총 분극도는 0이 되어 강유전성을 가질 수 없다.

- <5> 반면에 β -결정은 분자쇄가 모두 트랜스(all-trans)형태로 되어 있어 분자쇄 자체의 분극도가 가장 큰 동시에 결정격자 내에서도 모든 분자쇄가 동일한 방향으로 배열되어 있어 최대의 분극도를 보인다. γ -결정은 trans-trans-trans-gauche-trans-trans-trans-gauche'으로 되어있기 때문에 분극도를 가지지만 β -결정의 분극도 보다는 상당히 작다. δ -결정은 α -결정을 외부전장을 가하여 분극시킴으로써 얻을 수 있지만 분극된 α -결정의 분자쇄의 사슬 형태(chain conformation)인 trans-gauche-trans-gauche'는 더 이상 변형되기가 어렵기 때문에 총 분극도는 γ -결정의 경우와 마찬가지로 매우 작다. 그러므로 압전이나 초전체로 사용되는 폴리비닐리덴 플루오라이드 필름에 가능한 많은 β -결정을 갖게 하려는 연구가 많이 행하여지고 있다.
- <6> PVDF를 용융 결정화하여 제조된 필름 시료에서는 주로 α -결정만이 생성되고, γ -결정은 α -결정이나 β -결정을 높은 온도에서 열처리하거나 PVDF의 디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, 이하 "DMF" 라 한다.) 또는 디메틸아세트아미드(dimethyl acetamide, 이하 "DMAc" 라 한다.) 용액을 용액주조하면 얻어진다. 이 α -결정이나 γ -결정을 연신하여야만 β -결정을 얻을 수 있다.
- <7> 그래서 현재까지 β -결정을 가장 용이하게 얻는 방법으로 용융공정을 거쳐 제조된 α -결정 필름을 일축 또는 이축으로 연신하는 방법이 이용되고 있지만 실제 공정에서는 연신비가 한계가 있기 때문에 β -결정만을 함유한 시료를 제조하는 것은 거의 불가능하다. 또한, 현재까지의 연구에서는 연신하지 않은 PVDF 시료가 β -결정을 갖게 하는 것은 거의 불가능한 것으로 알려져 있고, PVDF 시료를 강유전고분자메모리로 사용하기 위해서는 두께 200nm이하의 박막이 요구되는 경우에는 연신공정을 통하여 β -결정을 갖게 할 수는 없다.
- <8> 비휘발성 강유전성 메모리 소자용 결정을 갖는 박막을 만들기 위한 한 방법이 PVDF 대신에 일반 공정으로도 비교적 많은 β -결정을 갖는 비닐리덴 플루오라이드(vinylidene fluoride, VDF)와 트리플루오로에틸렌(trifluoroethylene, TrFE) 공중합체인 P(VDF-TrFE)를 박막으로 사용하는 것이다. 그런데 이 경우에는 어떤 온도 이상에서 강유전 결정상이 상유전 결정상으로 전이하여 강유전성을 잃어버리는 퀴리(Curie) 전이온도가 존재하여 비휘발성 강유전성 메모리로 사용가능한 온도가 퀴리(Curie)전이온도보다 20-30 °C 이하, 즉, 80-100 °C가 되어야 하는 사용 온도의 한계와 같은 문제가 있다. 이와 같은 문제를 극복하기 위해서는 퀴리(Curie)전이온도가 존재하지 않는 PVDF를 연신 공정없이 β -결정 박막을 제조하는 것이 필수적이다.
- <9> 최근에 β -결정을 증가시키는 방법이 몇몇 추가로 보고되었는데 PVDF의 극성유기용액에 AgNO_3 를 첨가하는 방법(A. Tawansi, A. H. Oraby, S. I. Badr, and I. S. Elashmawi, *Polym. Int.*, **53**, 370 (2004)), 클레이를 첨가하는 방법(K. P. Pramoda, A. Mohamed, I. Y. Phang, and T. Liu, *Polym Int.*, **54**, 226(2005); J. Buckley, et al, *Polymer*, **47**, 2411 (2006)), TBAC (tetrabutyl ammonium chloride)를 첨가하는 방법(W. A. Yee, M. Kotaki, Y. Liu, and X. Lu, *Polymer*, **48**, 512 (2007))과 극성용제를 사용하여 용액주조 온도를 70°C이하로 하는 방법(R. Gregorio, Jr., *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 3272 (2006)) 등이 있고, 필름 제조 후에는 필름을 연신하는 방법 그리고 PVDF계 공중합체 고분자를 이용하는 방법 등이 있다.
- <10> 하지만 이러한 방법들은 첨가제 비용이 크거나 첨가제를 필름에서 제거하기 어렵거나(제거하지 않으면 나중에 전기적, 물리적 성질에 영향을 줄 수 있다), 재현성 있는 결과를 얻기 어려운 점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <11> 본 발명의 목적은 PVDF를 연신공정 없이 β -결정으로 이루어진 필름 및 초박막을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <12> 이를 위하여, PVDF 화합물을 포함하는 용액에 금속할로겐화물을 첨가하여 PVDF 필름을 제조함으로써 높은 함량의 β -결정을 가지는 PVDF 필름을 제조하였다.

효과

- <13> 본 발명의 제조방법에 따르면, 연신 또는 용융 후 급랭과 같은 기존 공정에서 얻어진 β -결정의 함량보다 더 많은 함량을 포함하는 PVDF 필름을 제조할 수 있기 때문에, 압전 및 초전성을 이용하는 분야뿐만 아니라 두께

200nm이하의 박막이 요구되는 비휘발성 강유전성 메모리에 이르기까지 사용되어 질 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <14> 본 발명의 적절한 실시형태에 따르면, 폴리비닐리덴 플루오라이드 화합물을 포함하는 용액에 금속할로겐화물을 첨가하여 폴리비닐리덴 플루오라이드 필름을 제조한다.
- <15> 본 발명의 다른 적절한 실시형태에 따르면, 상기 금속할로겐화물은 염화칼슘, 염화마그네슘, 요오드화칼륨, 염화철, 염화니켈 및 염화나트륨 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 한다.
- <16> 본 발명의 또 다른 적절한 실시형태에 따르면, 상기 금속할로겐화물은 폴리비닐리덴 플루오라이드 화합물과 그의 용제를 포함하는 용액 100ml당 0.1~2g을 첨가하는 것을 특징으로 한다.
- <17> 본 발명의 또 다른 적절한 실시형태에 따르면, 폴리비닐리덴 플루오라이드 화합물은 (a) 폴리비닐리덴 플루오라이드계 호모중합체; (b) 폴리비닐리덴 플루오라이드와 트리플루오로에틸렌(TrFE), 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP) 및 트리클로로플루오로에틸렌(TCFE)로 이루어진 군에서 선택된 1종과의 공중합체; 또는 (c) 폴리비닐리덴플루오라이드와 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(poly(ethylene-co-vinylacetate, PEVAc)로 이루어진 블렌드군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 한다.
- <18> 본 발명의 다른 적절한 실시형태에 따르면, 상기 유기용제는 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸 아세트아미드(DMAc), 디메틸 술폭시드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), 헥사메틸포스포아미드(HMPA), 아세톤 및 2-부타논으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 이들의 혼합용제인 것을 특징으로 하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 필름의 제조방법.
- <19> 이하, 본 발명을 자세하게 설명한다.
- <20> 본 발명의 PVDF 필름의 제조방법은 다음과 같다. 0.1~20g PVDF계 고분자를 DMF, DMAc, DMSO, NMP 또는 HMPA와 같은 유기용제 100ml에 용해시킨 다음, 금속할로겐화물을 상기 용액 100ml에 대하여 0.1~2g이 되도록 첨가한다. 그 뒤 금속할로겐화물이 용해되기에 충분한 시간 동안 교반하며, 이 용액으로 용액주조나 스핀-코팅 후 용제를 1차 증발시켜 필름을 제조할 수 있도록 60℃정도로 유지하였다. 이어서 60~120℃ 온도 범위로 12시간 이상 진공 건조하여 잔존 용제를 제거하고, 필름에 들어있는 금속할로겐화물을 제거하기 위해 1시간 이상 수세하고, 건조하여 PVDF 필름을 제조한다.
- <21> 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드와 같은 VDF의 호모중합체와 VDF의 함량이 85 mole% 이상인 VDF 공중합체가 바람직하다. VDF 공중합체로는 비닐리덴 플루오라이드와 트리플루오로에틸렌 공중합체(P(VDF/TrFE)), 비닐리덴 플루오라이드와 테트라플루오로에틸렌 공중합체(P(VDF/TFE)), 비닐리덴 플루오라이드와 폴리헥사플루오로프로필렌 공중합체(P(VDF/HFP)) 및 비닐리덴 플루오라이드와 폴리트리클로로플루오로에틸렌 공중합체(P(VDF/TCFE))를 사용할 수 있다.
- <22> 금속할로겐화물은 여러 종류를 사용할 수 있는데, 금속 양이온과 할로젠 음이온(F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻)으로 이루어진 금속할로겐화물 또는 이들의 수화물 그리고 할로젠화 암모늄염 등을 포함한다. 구체적으로는 염화칼슘(CaCl₂), 염화마그네슘(MgCl₂), 요오드화칼륨(KI), 염화철(FeCl₃), 염화니켈(NiCl₂)또는 염화나트륨(NaCl) 등이 될 수 있다. 특히 CaCl₂, MgCl₂, CuCl₂가 바람직하다. 금속할로겐화물의 첨가량은 용액 100ml에 대하여 0.1 ~ 2g의 비율이 바람직하다.
- <23> 금속할로겐화물의 첨가량이 0.1g 이하인 경우에는 β-결정의 함량이 매우 적은 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자가 되어 강유전, 초전성에 사용되기 부적합하고, 2g 이상인 경우에는 더 이상 β-결정의 함량이 높아지지 않고 수세 후 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 필름에 금속할로겐화물의 흔적(미세 구멍)이 많이 남게 되어 전극을 붙일 때 도전의 위험이 있게 된다.
- <24> 사용할 수 있는 유기용제로는 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세틸아미드(DMAc), 디메틸술폭시드(DMSO), N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone, NMP), 헥사메틸포스포아미드(hexamethylphosphoramide, HMPA), 아세톤 또는 2-부타논(2-butanone)을 단독으로 사용하거나 이들의 혼합용제를 사용할 수 있다.
- <25> 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자가 유기용제에 용해된 상태에서 염화칼슘(CaCl₂)이나 염화마그네슘(MgCl₂) 등의 금속염화물을 첨가하여 용액주조, 스핀-코팅하여 제조된 필름은 미연신 필름임에도 불구하고 주로 β-결정

으로 이루어져 있음을 IR 스펙트럼 또는 x-선 회절 측정으로 확인할 수 있었다. 이후 이 필름을 코로나 분극이나 양면에 전극을 올린 후에 전기장을 걸어주는 직접분극 방법으로 압전 및 초전 특성을 최대로 증가시킬 수 있었다.

- <26> 미연신 상태에서 PVDF의 β -결정을 얻기 위한 기존의 연구에서 사용된 클레이(clay)계 수불용성 첨가제는 PVDF 필름 내에서 불순물로 작용하여 물리적, 전기적 성질 등에 영향을 줄 수 있는 반면에, 본 발명에서 사용한 금속 할로겐화물은 모두 수용성이어서 용액주조나 스핀-코팅 이후에 간단한 수세과정으로 쉽게 제거되는 장점이 있다.
- <27> 본 발명에서의 β -결정 함량 증가의 메커니즘이 확실하게 밝혀지지는 않았지만 금속이온과 불소원자 간의 배위 결합으로 인해 불안정한 β -결정이 안정되어 생성되는 것으로 추정된다.
- <28> 아래에서 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- <29> **실시예**
- <30> **실시예 1**
- <31> 시판되고 있는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF) 분말 (Kynar 761, Atochem Inc.) 5g을 DMAc 100ml에 용해시킨 다음(5 중량%), 염화칼슘(CaCl_2) 1g을 첨가하여 같이 용해시켰다(1g/100ml 비율). 이 용액을 슬라이드 글라스 위에 상온에서 용액주조한 후 60°C 오븐에서 6시간동안 용제를 증발시켜 두께 약 10 μm 의 PVDF 필름을 제조하였다. 남아있는 용제를 제거하기 위해 다시 진공 조건의 오븐에서 120°C에서 12시간 건조시켰다. 그 후, 남아있는 금속염을 제거하기 위해 수세한 후 수분을 증발시키기 위해 100°C 오븐에서 건조시켜서 PVDF 필름을 제조하였다.
- <32> 필름 중의 α , β , γ 결정의 함량을 비교하기 위하여 적외선 분광기(Bruker IFS 66V FT-IR)를 이용하여 FT-IR 스펙트럼을 얻었으며 이를 도 1에 나타내었다.
- <33> **실시예 2**
- <34> 염화칼슘 대신에 염화마그네슘(MgCl_2) 1g을 넣은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 PVDF 필름을 제조하였다. 얻어진 PVDF 필름의 FT-IR 스펙트럼을 도 1에 나타내었다.
- <35> **비교예 1**
- <36> PVDF 5g을 DMAc 100ml에 용해시킨 후 첨가제를 넣지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 PVDF 필름을 제조하였다. 얻어진 PVDF 필름의 FT-IR 스펙트럼을 도 1에 나타내었다.
- <37> **실시예 3~8**
- <38> 염화칼슘 대신에 염화철(FeCl_2)(실시예 3), 염화칼륨(KCl)(실시예 4), 요오드화칼륨(KI)(실시예 5), 염화나트륨(NaCl)(실시예 6), 염화니켈(NiCl_2)(실시예 7), 염화구리(CuCl_2)(실시예 8)를 각각 1g을 첨가 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 PVDF 필름을 제조하였다. 얻어진 각각의 PVDF 필름의 FT-IR 스펙트럼을 도 2에 나타내었다.
- <39> **실시예 9~12**
- <40> 염화칼슘을 각각 0.75g(실시예 9), 0.5g(실시예 10), 0.25g(실시예 11), 0.1g(실시예 12)을 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 PVDF 필름을 제조하였다. 얻어진 PVDF 필름의 FT-IR 스펙트럼을 도 3에 나타내었다.
- <41> **실시예 13**
- <42> PVDF 5g을 DMF 100ml에 용해시킨 다음 염화칼슘 1g을 첨가한 후 실시예 1과 동일한 방법으로 PVDF 필름을 제조하였다. 얻어진 PVDF 필름의 FT-IR 스펙트럼을 도 4에 나타내었다.
- <43> **비교예 2**
- <44> DMAc 대신에 DMF 100ml을 사용한 것 이외에는 비교예 1과 동일한 방법으로 PVDF 필름을 제조하였다. 얻어진

PVDF 필름의 FT-IR 스펙트럼을 도 4에 나타내었다.

- <45> α , β , γ 결정은 고유의 흡수밴드(β : $1280\sim 1290\text{cm}^{-1}$, γ : 1232cm^{-1} , α : 765cm^{-1})를 가지고 있기 때문에 이 위치에서의 흡수피크의 흡광도를 조사하면 각 결정의 함량 변화를 알 수 있다. 또한 β -결정임을 재확인하기 위해서 이 시료들의 x-선 회절 곡선을 측정하였다.
- <46> 도 1과 도 2는 실시예 1~13 및 비교예 1의 PVDF 필름(PVDF/DMAc(5g/100ml) 용액에 각 금속염 1g을 첨가한 용액으로 용액주조하여 제조된 PVDF 필름)의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도 1 및 도 2를 보면, 금속염을 첨가한 대부분의 필름에서 1280cm^{-1} 의 β -결정 피크(peak)가 아무것도 첨가하지 않은 비교예 1의 PVDF 필름보다 상당히 크게 나타났다. 특히 CaCl_2 와 MgCl_2 를 첨가한 시료에서 가장 크게 나타났으며 MgCl_2 보다는 CaCl_2 에서 1232cm^{-1} 의 γ -결정 피크가 작게 나타났다. 이를 근거로 가장 많은 β -결정함량을 가진 시료는 CaCl_2 를 첨가제로 사용한 것임을 확인할 수 있었다.
- <47> 도 3은 PVDF/DMAc(5g/100ml) 용액에 CaCl_2 의 첨가량을 0.1~1g으로 달리한 용액(실시예 1 및 실시예 9~12)으로 용액주조하여 필름을 제조하고 남은 금속염을 제거하기 위해 수세공정과 건조 과정을 거치고 난 후 시료내의 각각의 결정의 함량을 비교하기 위하여 측정한 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. CaCl_2 첨가량이 0.75g과 1g일 경우에 가장 많은 함량의 β -결정이 생겼음을 확인할 수 있었다 (β -결정 peak : 1280cm^{-1} , γ -결정 peak : 1232cm^{-1}).
- <48> 도 4는 실시예 1, 실시예 13 및 비교예 2의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 즉, 용제로 DMF와 DMAc를 사용하여 5중량% PVDF 용액 100ml에 CaCl_2 0.75g을 첨가한 용액으로 용액주조한 시료의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 두 경우 모두 높은 함량의 β -결정(1280cm^{-1} peak)을 가지고 있음을 알 수 있다.
- <49> 도 5는 실시예 1(PVDF/ CaCl_2 /DMAc (5g/1g/100ml))의 용액으로 용액주조 후 수세하여 CaCl_2 를 제거한 시료의 x-선 회절곡선을 나타낸 것이다. 일축연신 PVDF의 β -결정의 x-선 회절 곡선에 대한 연구 결과 (B. Mohammadi, A. A. Yousefi, and S. M. Bellah, *Polymer Testing*, **26**, 42 (2007) 참조)를 참고한 결과, $2\theta=20.5^\circ$ 와 $2\theta=36.3^\circ$ 에 나타나는 뚜렷한 회절피크가 나타나는 것으로 보아 이 시료는 β -결정을 주로 이루고 있음을 알 수 있고, 이 결과는 도 4의 FT-IR결과와 잘 일치하고 있다.
- <50> 이들 결과는 용액주조과정을 거쳐 제조된 PVDF 필름에 β -결정의 함량을 최대로 갖도록 하기 위해서는 CaCl_2 나 MgCl_2 와 같은 금속할로겐화물을 첨가하는 것이 상당히 효과적임을 시사하고 있다.

<51> P(VDF-HEP) 및 DMAc 용액에 금속할로겐화물을 첨가하여 용액주조하여 β -결정을 얻는 방법

<52> **실시예 14**

<53> 폴리비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오르 프로필렌(P(VDF-HFP)(88/12)) 분말 (Kynar 2801, Atochem Inc.) 5g을 100ml의 DMAc 용제에 용해시키고 염화마그네슘(MgCl_2)을 P(VDF-HFP)/DMAc 용액에 대하여 0.75g/100ml가 되게 첨가하여 같이 용해시켰다. 이 용액을 슬라이드 글라스 위에 상온에서 용액주조한 후 60°C 오븐에서 6시간동안 용제를 증발시켜 두께 약 10의 P(VDF-HFP) 필름을 제조하였다. 남아있는 용제를 제거하기 위해 다시 진공 조건의 오븐에서 120°C 에서 12시간 건조시켰다. 그 후, 남아있는 금속염을 제거하기 위해 수세한 후 수분을 증발시키기 위해 100°C 오븐에서 건조시켜서 P(VDF-HFP) 필름을 제조하였다.

<54> 필름 중의 α , β , γ 결정의 함량을 비교하기 위하여 적외선 분광기(Bruker IFS 66V FT-IR)를 이용하여 FT-IR 스펙트럼을 얻었으며 이를 도 6에 나타내었다.

<55> **실시예 15**

<56> 염화마그네슘 대신에 염화칼슘(CaCl_2) 0.75g을 넣은 것 이외에는 실시예 14과 동일한 방법으로 P(VDF-HFP) 필름을 제조하였다. 얻어진 P(VDF-HFP) 필름의 FT-IR 스펙트럼을 도 6에 나타내었다.

<57> **비교예 3**

- <58> P(VDF-HFP)(88/12)) 분말 (Kynar 2801, Atochem Inc.) 5g을 100ml의 DMAc 용제에 용해시키고 첨가제를 넣지 않는 것 이외에는 실시예 14과 동일한 방법으로 P(VDF-HFP) 필름을 제조하였다. 얻어진 P(VDF-HFP) 필름의 FT-IR 스펙트럼을 도 6에 나타내었다.
- <59> 도 6은 실시예 14, 15 및 비교예 3의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도 6을 보면, 실시예 14, 15의 경우 PVDF 결과보다도 1290cm⁻¹의 β-결정의 함량은 그다지 크지 않았지만, 아무것도 첨가하지 않은 경우(비교예 3)보다 훨씬 많은 β-결정이 만들어졌음을 확인할 수 있었다. 이를 통해 다른 PVDF계 공중합체 고분자(TrFE, CFET)을 이용한 제품에서도 금속할로겐화물을 이용하여 β-결정의 함량을 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다.
- <60> PVDF/PMMA 및 DMAc 용액에 금속할로겐화물을 첨가하여 용액주조하고 β-결정을 얻는 방법
- <61> **실시예 16**
- <62> 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 분말 (Kynar 2801, Atochem Inc.) 4.5g과 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 분말(MW=100,000) 0.5g을 100ml의 DMAc 용제에 용해시키고 MgCl₂을 0.75g 첨가하여 같이 용해시켰다. 이 용액을 슬라이드 글라스 위에 상온에서 용액주조한 후 60°C 오븐에서 6시간동안 용제를 증발시켜 두께 약 10의 필름을 제조하였다. 남아있는 용제를 제거하기 위해 다시 진공 조건의 오븐에서 120°C에서 12시간 건조시켰다. 그 후, 남아있는 금속염을 제거하기 위해 수세한 후 수분을 증발시키기 위해 100°C 오븐에서 건조시켜서 필름을 제조하였다.
- <63> 필름 중의 α, β, γ 결정의 함량을 비교하기 위하여 적외선 분광기(Bruker IFS 66V FT-IR)를 이용하여 FT-IR 스펙트럼을 얻었으며 이를 도 7에 나타내었다.
- <64> **실시예 17**
- <65> 염화마그네슘 대신에 염화칼슘(CaCl₂) 0.75g을 넣은 것 이외에는 실시예 16과 동일한 방법으로 필름을 제조하였다. 얻어진 필름의 FT-IR 스펙트럼을 도 7에 나타내었다.
- <66> **비교예 4**
- <67> PVDF 4.5g과 PMMA 분말 0.5g을 100ml의 DMAc 용제에 용해시키고 첨가제를 넣지 않는 것 이외에는 실시예 16과 동일한 방법으로 필름을 제조하였다. 얻어진 필름의 FT-IR 스펙트럼을 도 7에 나타내었다.
- <68> 도 7을 보면, 앞의 경우와는 다르게 CaCl₂을 첨가한 경우가 MgCl₂를 첨가한 경우보다 β-결정의 함량이 작게 나타났다. 이를 통하여 기계적, 화학적 물성을 증대시키기 위해 여러 고분자를 PVDF계 고분자와 블렌드 시켰을 때, 금속할로겐화물을 첨가하면 압전 특성을 나타내는 높은 β-결정의 함량의 제품을 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.
- <69> ITO 상에 PVDF, P(VDF-HFP), PVDF/PMMA의 DMAc 용액에 금속할로겐화물을 첨가하여 스핀-코팅하여 박상 상의 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자에서의 β-결정을 얻는 방법
- <70> **실시예 18**
- <71> PVDF 5g을 DMAc 100ml에 용해시킨 다음, MgCl₂ 0.75g을 첨가하여 같이 용해시켜서 제조한 용액을 0.25포어(pore) 사이즈를 가진 PP 필터로 거른 후, 스핀코터(spin-coater)에서 ITO 판 위에 적당량 뿌린 뒤 1500rpm로 30초간 코팅시켜준다. 스핀코터의 원심력에 의해 수백수천 나노의 두께로 제조된 박막 필름을 일단 60°C에서 6시간 건조시키고 남아있는 용제를 제거하기 위해 다시 진공 조건의 오븐에서 120°C에서 12시간 건조시켰다. 그 후, 남아있는 금속염을 제거하기 위해 수세한 후 수분을 증발시키기 위해 100°C 오븐에서 건조시켰다. 제조된 박막에 대한 GIRAS(infra-red grazing incident reflection absorption spectroscopy) 스펙트럼을 도 8에 나타내었다.
- <72> **실시예 19**
- <73> PVDF 5g을 DMAc 100ml에 용해시킨 다음, CaCl₂ 0.75g을 첨가하여 같이 용해시켜서 제조한 용액(실시예 9)을 이용하여 실시예 18과 동일하게 박막을 제조하였다. 제조된 박막에 대한 GIRAS 스펙트럼을 도 8에 나타내었다.
- <74> **비교예 5~7**

- <75> 아무 첨가제도 넣지 않은 5g/100ml의 PVDF/DMAc 용액을 이용하여 실시예 18과 같은 방법으로 박막을 제조하였다. 제조된 박막에 대한 GIRAS 스펙트럼을 도 8에 나타내었다.
- <76> **실시예 20**
- <77> P(VDF-HFP) 분말 5g을 100ml의 DMAc 용제에 용해시키고 MgCl₂을 P(VDF-HFP)/DMAc 용액에 대하여 0.75g/100ml가 되게 첨가하여 같이 용해시켜서 제조한 용액(실시예 14)을 이용하여 실시예 18과 같은 방법으로 박막을 제조하였다. 제조된 박막에 대한 GIRAS 스펙트럼을 도 9에 나타내었다.
- <78> **실시예 21**
- <79> P(VDF-HFP) 분말 5g을 100ml의 DMAc 용제에 용해시키고 CaCl₂을 P(VDF-HFP)/DMAc 용액에 대하여 0.75g/100ml가 되게 첨가하여 같이 용해시켜서 제조한 용액(실시예 15)을 이용하여 실시예 18과 같은 방법으로 박막을 제조하였다. 제조된 박막에 대한 GIRAS 스펙트럼을 도 9에 나타내었다.
- <80> **비교예 6**
- <81> P(VDF-HFP) 분말 5g을 100ml의 DMAc 용제에 용해시켜서 제조한 용액을 이용하여 실시예 18과 같은 방법으로 박막을 제조하였다. 제조된 박막에 대한 GIRAS 스펙트럼을 도 9에 나타내었다.
- <82> **실시예 22**
- <83> PVDF 분말 4.5g과 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 분말(MW=100,000) 0.5g을 100ml의 DMAc 용제에 용해시키고 MgCl₂을 0.75g 첨가하여 같이 용해시켜서 제조한 용액을 이용하여 실시예 18과 같은 방법으로 박막을 제조하였다. 제조된 박막에 대한 GIRAS 스펙트럼을 도 10에 나타내었다.
- <84> **실시예 23**
- <85> PVDF 분말 4.5g과 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 분말(MW=100,000) 0.5g을 100ml의 DMAc 용제에 용해시키고 CaCl₂을 0.75g 첨가하여 같이 용해시켜서 제조한 용액을 이용하여 실시예 18과 같은 방법으로 박막을 제조하였다. 제조된 박막에 대한 GIRAS 스펙트럼을 도 10에 나타내었다.
- <86> 도 8~10을 보면 각 결정의 고유피크는 FT-IR 스펙트럼과 거의 동일하다. 스펙트럼 결과 금속할로겐화물을 넣은 모든 박막에서 고분자 메모리에 사용 가능한 β-결정의 1290cm⁻¹의 피크가 확인되었으며 결정의 함량도 첨가제를 넣지 않은 경우보다 훨씬 높았다. 이 결과를 바탕으로 금속할로겐화물을 넣은 PVDF 또는 PVDF/기타 고분자 블렌드, PVDF계 공중합체 등의 박막은 고분자 메모리로써 사용 가능성을 확인하였다.

산업이용 가능성

- <87> 현재 PVDF 필름 제조시 β-결정을 얻기 위해 널리 사용되고 있는 방법은 tetrabutylammonium chloride (TBAC) 와 같은 비싼 첨가제를 극성용제에 첨가하든지 용융결정화를 통하여 얻어진 α-결정 필름을 일축 또는 이축 연신하는 것인데, TBAC와 같은 첨가제를 사용하는 경우는 가격이 비싸다는 단점이 있고 연신공정을 통하여 β-결정 필름을 얻는 경우에는 두께 200nm이하의 박막을 제조할 수 없는 문제점이 있다. 그러나 본 발명을 제조공정을 따르면 두께 200nm이하의 β-결정 박막의 제조가 가능할 뿐만 아니라 제조비용도 매우 저렴하므로, 공정경제성이 뛰어나다.
- <88> 본 발명은 기존의 연신, 용융 후 급랭 같은 후 공정이 필요 없이 경제적이면서 간단하게 압전 및 초전 특성이 뛰어난 필름을 제조하는 방법을 제공하여, 경량화, 소형화된 분야에도 이용 가능한 기능성 필름을 제조할 수 있다. 본 발명에서 제안한 방법에 따르면 연신 또는 용융 후 급랭과 같은 기존 공정에서 얻어진 β-결정의 함량보다 더 많은 함량의 β-결정을 포함하기 때문에 압전, 초전성을 이용하는 분야뿐만 아니라 두께 200nm이하의 박막이 요구되는 비휘발성 강유전성 메모리에 이르기까지 사용되어 질 수 있다.

도면의 간단한 설명

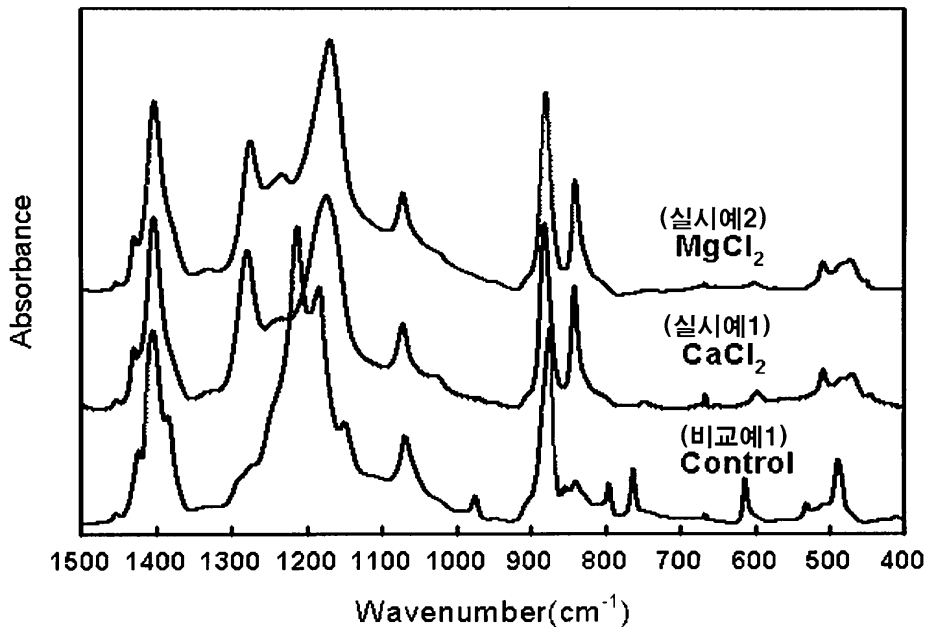
- <89> 도 1 및 도 2는 5g/100ml 비율의 PVDF/DMAc 용액에 여러 종류의 금속염을 1g/100ml 비율이 되게 첨가하여 제조한 PVDF 필름(실시예 1-8, 비교예 1)의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- <90> 도 3은 5g/100ml 비율의 PVDF/DMAc 용액에 PVDF 함량에 대하여 다양한 비율로 CaCl₂를 첨가하여 제조한 PVDF 필

름(실시예 1, 9-12)의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

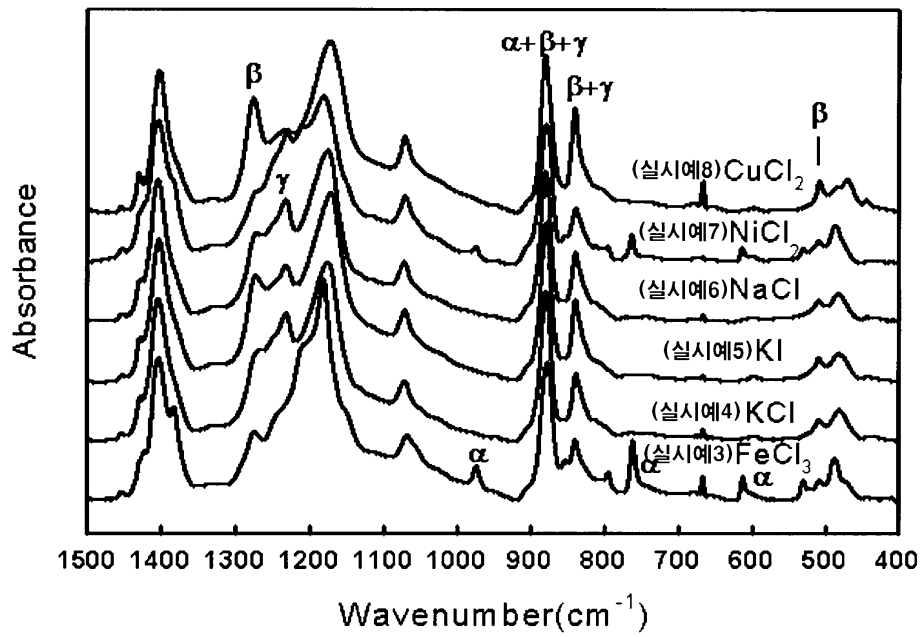
- <91> 도 4는 PVDF와 CaCl₂을 DMF에 5g/1g/100ml 비율로 용해시켜서 제조한 PVDF 필름(실시예 13)의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 5g/100ml 비율의 PVDF/DMF 용액(비교예 2)과 5g/0.75g/100ml 비율의 PVDF/CaCl₂/DMAc 용액을 제조하여 만든 필름(실시예 1)의 FT-IR 스펙트럼을 함께 나타내었다.
- <92> 도 5는 5g/0.75g/100ml 비율의 PVDF/CaCl₂/DMAc 용액을 사용하여 만든 필름(실시예 1)의 1D x-선 회절곡선이다.
- <93> 도 6은 P(VDF-HFP)/salt/DMAc(5g/0.75g/100ml)를 이용한 필름(실시예 14, 15)의 FT-IR 스펙트럼이다. 비교를 위하여 5g/100ml 비율의 P(VDF-HFP)/DMAc 용액을 제조하여 만든 필름(비교예 3)의 FT-IR 스펙트럼을 함께 나타내었다.
- <94> 도 7은 금속할로겐화물의 첨가가 PVDF와 기타 고분자의 블렌드에서도 β-결정의 함량을 증가시킬 수 있음을 보여주는 PVDF/PMMA/salt/DMAc(4.5g/0.5g/0.75g/100ml)를 이용한 필름(실시예 16, 17)의 FT-IR 스펙트럼이다. 비교를 위하여 4.5g/0.5g/100ml 비율의 PVDF/PMMA/DMAc 용액을 제조하여 만든 필름(비교예 4)의 FT-IR 스펙트럼을 함께 나타내었다.
- <95> 도 8, 도 9 및 도 10은 금속할로겐화물의 첨가된 용액으로 고분자 메모리를 위한 박막을 만들었을 때 PVDF, PVDF계 공중합체, 블렌드에 대하여 β-결정의 함량을 증가시킬 수 있음을 보여주는 PVDF 또는 P(VDF-HFP) 또는 PVDF/PMMA/salt/DMAc를 이용한 필름(실시예 18~23, 비교예 5~7)의 FT-IR 스펙트럼이다. (용액은 실시예 2, 3, 4에서 제조된 용액을 이용하였다.)

도면

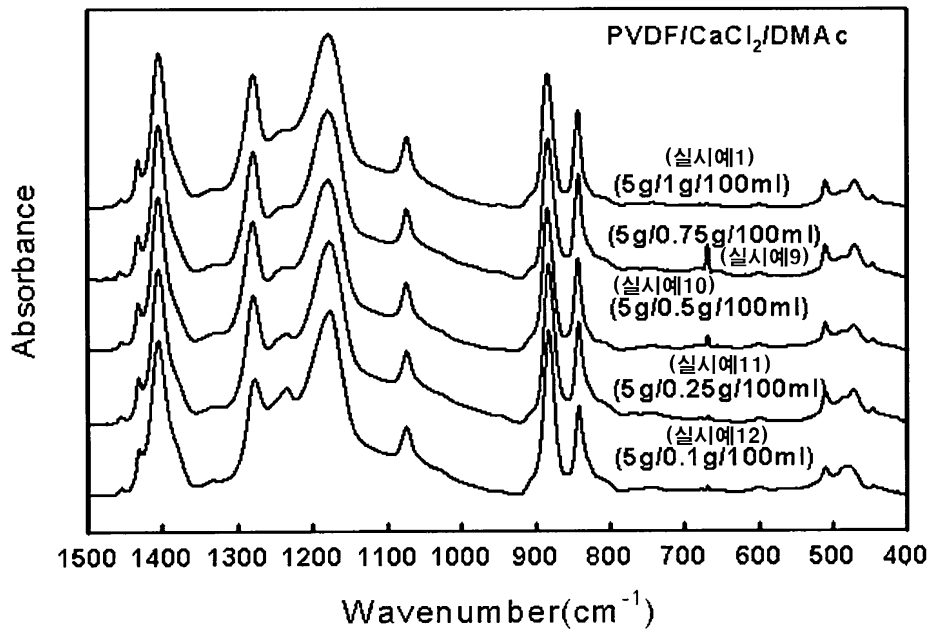
도면1



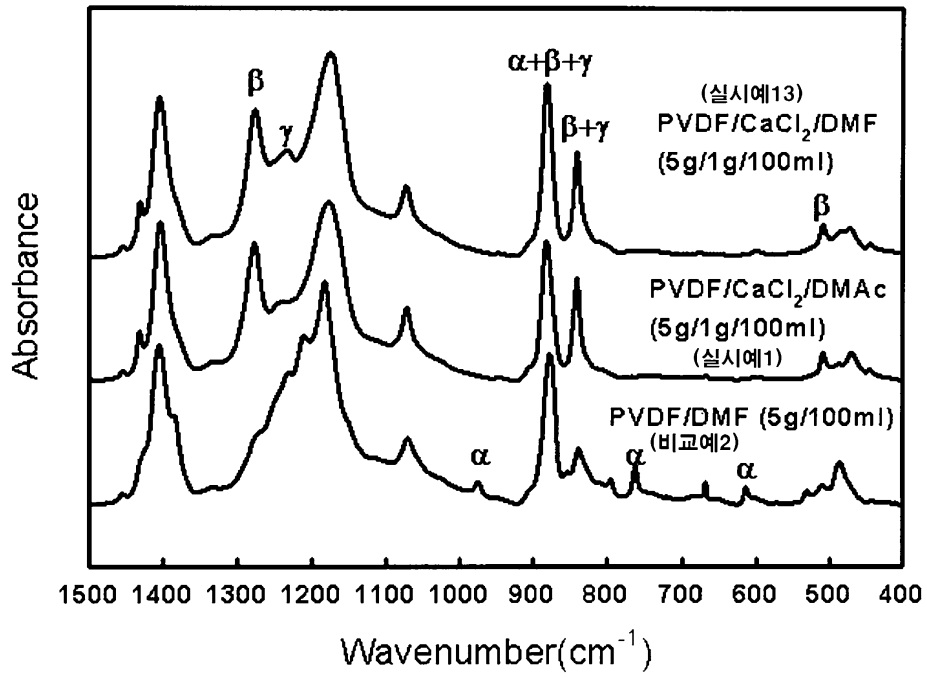
도면2



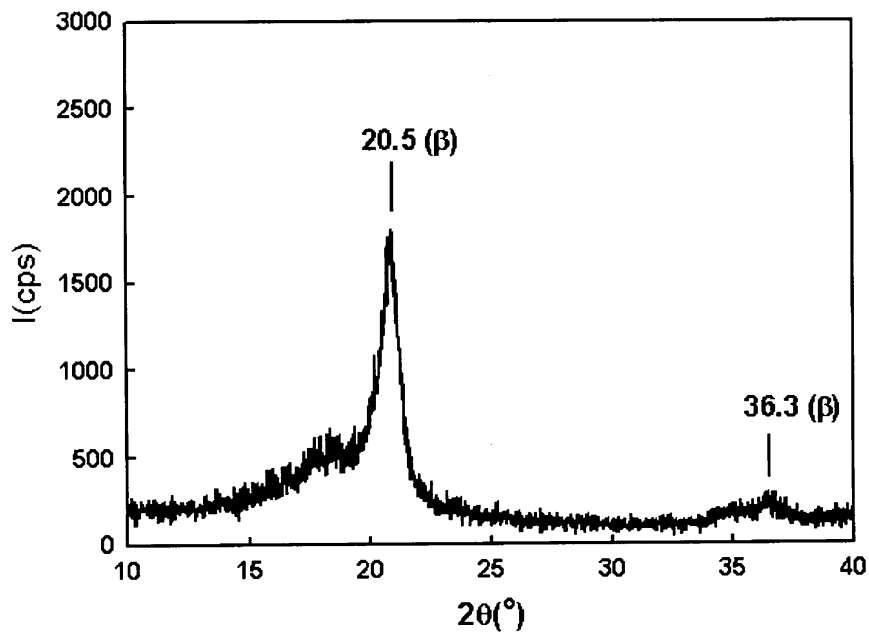
도면3



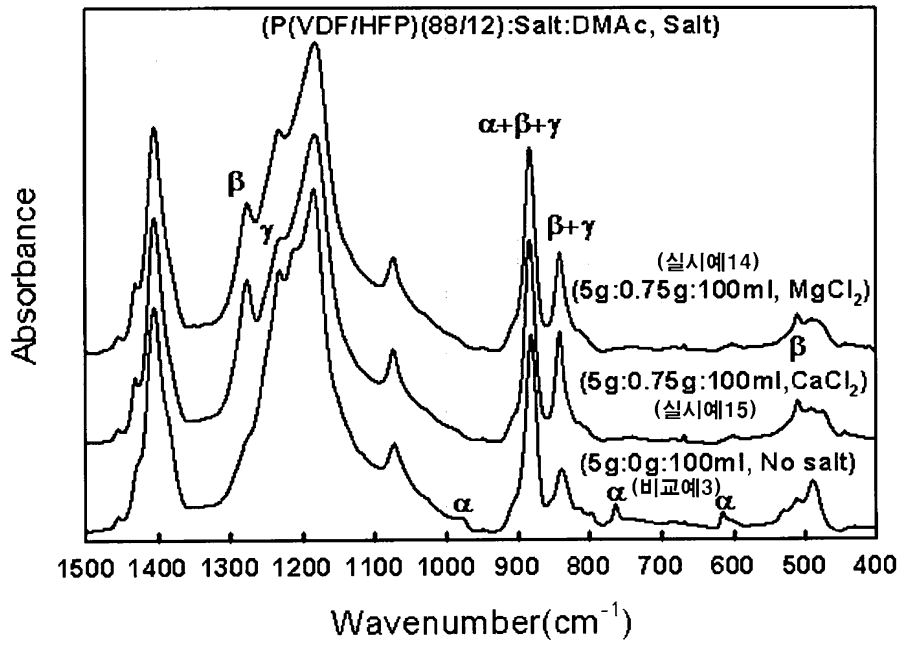
도면4



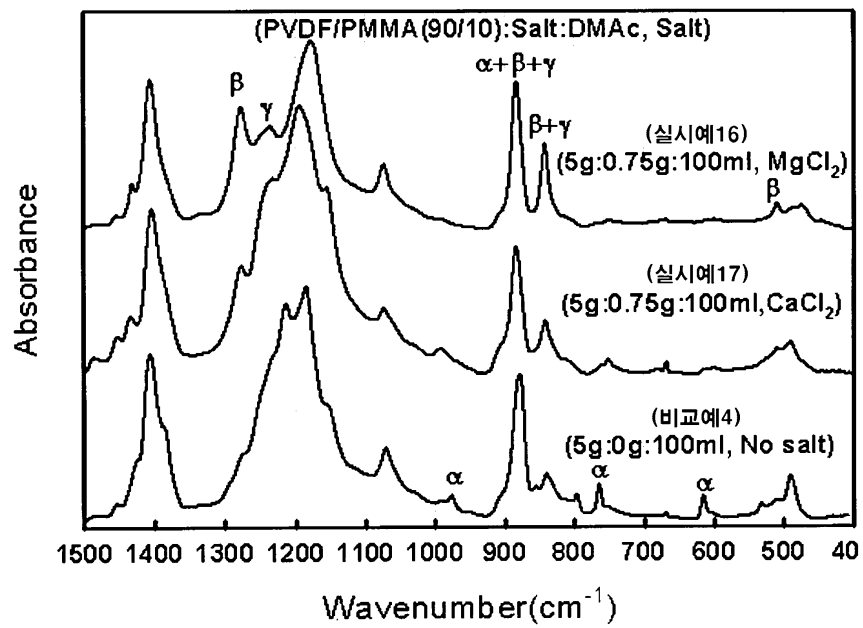
도면5



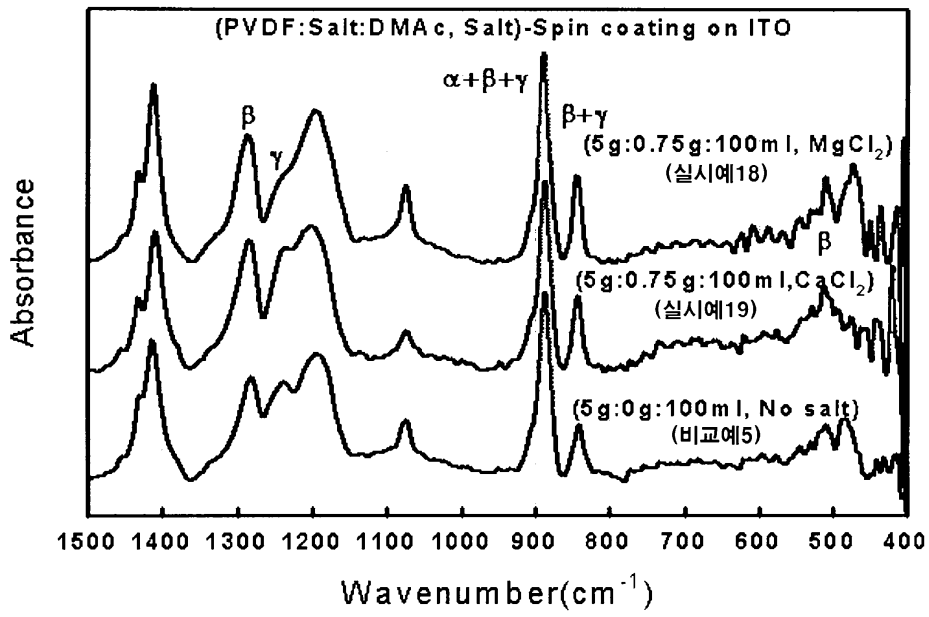
도면6



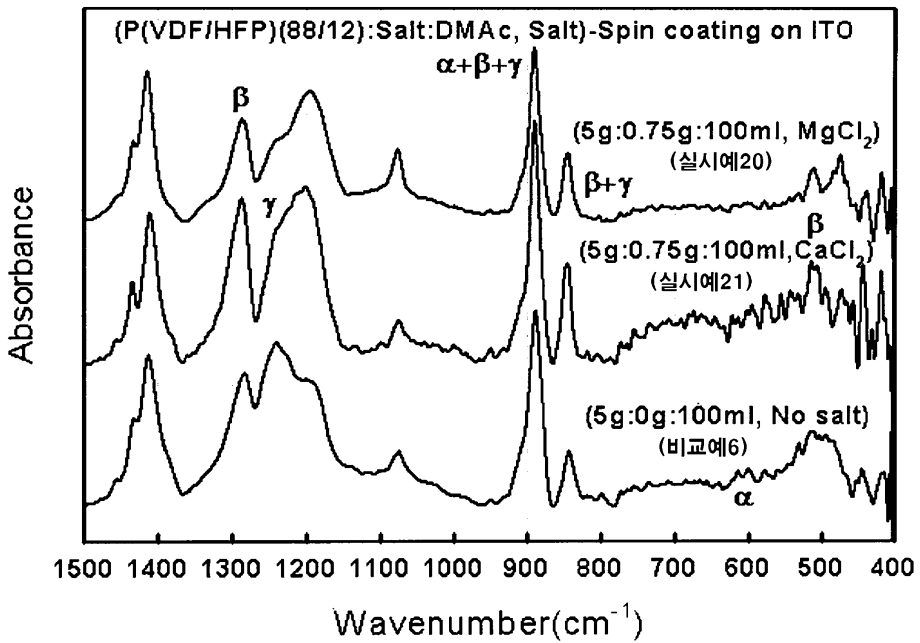
도면7



도면8



도면9



도면10

