



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년11월11일  
(11) 등록번호 10-0925775  
(24) 등록일자 2009년11월02일

(51) Int. Cl.

D04H 3/16 (2006.01) D04H 1/42 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0096415

(22) 출원일자 2007년09월21일

심사청구일자 2007년09월21일

(65) 공개번호 10-2009-0030827

(43) 공개일자 2009년03월25일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020020063020 A\*

US20070040305 A1\*

\*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 2 항

심사관 : 김승오

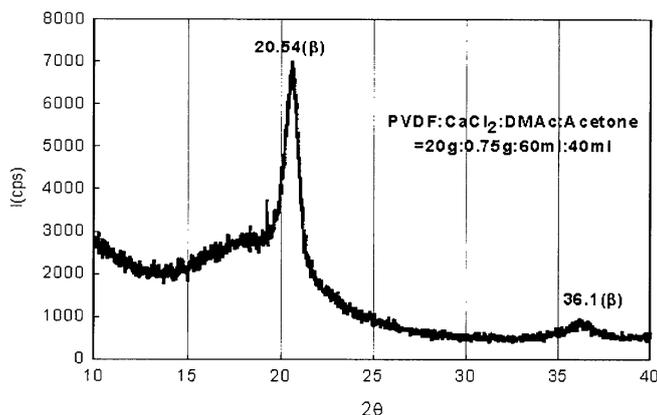
(54) 압전성이 뛰어난  $\beta$ -결정을 다량 함유하는 폴리비닐리덴플루오라이드 나노섬유 웹의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유 웹의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 자세하게는 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 용액에 금속할로겐화물을 첨가하여 제조된 용액을 전기방사하여 나노섬유 웹을 제조하는 방법에 관한 것이다. 높은 함량의  $\beta$ -결정을 가진 폴리비닐리덴 플루오라이드계 나노섬유 웹을 제조하기 위하여, 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 용액에 금속할로겐화물을 첨가하여 제조된 용액을 전기방사하여 나노섬유 웹을 제조한다. 이 때 금속할로겐화물은 염화칼슘, 염화마그네슘, 요오드화칼륨, 염화철, 염화니켈 및 염화나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 될 수 있다. 또한 전도성 고분자 용액을 전기방사하여 나노섬유 웹으로 이루어진 하부 전극을 제조하는 단계; 하부 전극 위에 제 1항의 방법으로 나노섬유 웹을 제조하는 단계; 및 전도성 고분자 용액을 전기방사하여 나노섬유 웹으로 이루어진 상부 전극을 제조하는 단계를 포함하는 압전형 나노섬유 셀의 제조방법도 제공한다.

본 발명의 나노섬유 웹은 압전성을 증가시키는 연신 또는 용융 후 급랭 같은 후공정이 필요하지 않으며, 압전성을 나타나게 해주는 분극공정도 필요하지 않으므로 경제적이면서도 간단하게 압전 및 초전 특성 뛰어난 나노섬유 웹의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 용액에 염화칼슘, 염화마그네슘, 요오드화칼륨, 염화철, 염화니켈 및 염화나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 금속할로겐화물 및 탄소나노튜브를 첨가하여 제조된 용액을 전기방사함을 특징으로 하는  $\beta$ -결정 함량이 높고 분극공정이 필요없는 압전센서용 나노섬유 웹을 제조하는 방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

압전형 나노섬유 셀의 제조방법에 있어서,

전도성 고분자 용액을 전기방사하여 나노섬유 웹으로 이루어진 하부 전극을 제조하는 단계;

하부 전극 위에 제 1항의 방법으로 나노섬유 웹을 제조하는 단계; 및

전도성 고분자 용액을 전기방사하여 나노섬유 웹으로 이루어진 상부 전극을 제조하는 단계를 포함하는 압전형 나노섬유 셀의 제조방법.

**청구항 4**

삭제

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

<1> 본 발명의 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유 웹의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 자세하게는 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 용액에 금속할로겐화물을 첨가하여 제조된 용액을 전기방사하여 나노섬유 웹을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

- <2> 현재 쓰이고 있는 센서 및 음향기기 등의 압전 재료로는 납지르코늄티타네이트(lead zirconate titanate, 이하 "PZT" 라 한다.)와 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, 이하 "PVDF"라고도 한다.)계 고분자가 있다. 특히, PVDF계 고분자의 경우에 있어서 PZT보다 가볍고, 또한 얇은 두께의 필름의 형태로 얻기 쉽기 때문에 압전, 초음파 등의 각종 센서나 음향기기(스피커, 마이크로폰 등)에 현재 많이 쓰이고 있다.
- <3> 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자의 결정구조로는  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - 그리고  $\delta$ -형 결정이 존재하는데, 이 중 압전성에 가장 큰 영향을 주는 결정은 C-F 쌍극자(dipole)가 한쪽으로 배열된  $\beta$ -형이다. 따라서 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 필름이 높은 압전성을 가지려면, 시료 내에  $\beta$ -결정의 함량을 최대화 하여야 한다.
- <4> 용융공정을 통하여 얻어진 PVDF 필름이  $\beta$ -형을 많이 갖도록 하는 연구를 살펴보면, 용융 후 급랭공정이나 연신공정을 거치기 때문에 이에 따른 부수적인 비용이 많이 소요되는 문제점을 갖고 있다. 또한 필름을 제조할 때 용매를 사용하여 용액주조하는 경우는  $\beta$ -형 결정의 함량이 크지 않을 뿐만 아니라 용액주조 후 용제를 제거하여야 하고 연신공정도 여전히 필요로 하는 문제점이 있다.
- <5> 상기 방법을 통해 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자가  $\beta$ -형을 가진다고 해서 바로 압전이나 초전센서로 사용할 수 없다. 왜냐하면 시료 내에  $\beta$ -결정이 무작위로 배열되어 있어 총 분극의 합은 영이 되기 때문이다. 따라서 시료 내의 C-F 쌍극자의 방향을 전체적으로 한쪽 방향으로 배열시키기 위해서는 시료에 높은 외부전장을 걸어주거나 코로나 처리를 하여야 한다. 이를 총칭해서 분극이라 한다.
- <6> 지금까지는 압전성과 초전성 센서로 쓰이고 있는 PVDF 상용제품은 모두 필름의 형태로 되어있기 때문에 다양한 모양이 요구되는 분야에 적용되기 어려움이 있고, 사용 중 조그마한 손상에도 센서 전체를 쓰지 못하는 경우가

많다. 또한 신축성이 작아서 동작 부위에 사용되기 어려우며, 피부와 같은 곳에 부착하여 사용할 경우 공기 투과성이 떨어져 피부의 상해를 가져올 수 있는 문제점이 있다. 또한, 이런 압전 및 초전 센서를 의류에 적용할 경우에는 착용 중 땀의 배출이 불가능하여 착용자가 불쾌감을 느낄 수 있고, 구김에 취약하다는 단점을 가지게 된다.

- <7> 이러한 단점을 줄이기 위해 본 발명자들은 여러 가지 연구를 행한 결과, PVDF계 고분자를 전기방사를 통해 나노섬유 웹 형태로 제조하여 기존의 PVDF 필름센서가 갖는 많은 문제점을 해결할 수 있는 방법을 개발하였다.
- <8> 특히 PVDF의 전기방사 용액에 염화칼슘(CaCl<sub>2</sub>)과 같은 금속염화물이나 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)와 같은 첨가제를 넣을 경우, 압전 특성이 현저히 커지는 것도 발견하였다. 또한 전기방사시 컬렉터(collector, 이하 집전체라 한다.)의 모양에 따라 나노섬유 웹의 모양이 결정되므로 2차원적인 시트상 웹(web)이외에 다양한 3차원 형태의 압전 센서의 제작이 가능하였다.
- <9> PVDF 압전필름 센서인 경우는 필름 전체가 하나의 연속체인 (solid body)이기 때문에 필름표면과 수직인 3-방향으로의 압축뿐만 아니라 필름표면과 평행한 1- 또는 2-방향(폭, 길이 방향)의 변형에 의해서도 3-방향으로의 두께가 변하므로 PVDF 압전필름 센서를 인체나 의복에 부착하여 사용하는 경우에 발생하는 전기적 신호가 어떤 방향에서의 외력에 의한 변형으로 생긴 것인지 알 수 없고 3-방향으로의 압력을 측정할 경우 1-과 2-방향으로의 변형이 발생하는 경우 정확한 3-방향의 압력을 측정할 수 없다.
- <10> 반면에 PVDF 나노섬유 웹은 PVDF 연신필름과는 달리 섬유가 특정한 배열방향이 없이 랜덤하게 서로 얽혀있기 때문에 외력이 웹의 표면과 평행한 1- 또는 2-방향으로 가하여지더라도 개개의 나노섬유의 길이 방향으로의 변형은 거의 없기 때문에 1- 및 2- 방향의 변형에 의한 전기적 신호의 발생이 거의 없는 반면에 웹의 수직방향인 3-방향으로의 외력에 의해서만 섬유의 직경의 변화가 일어나므로 PVDF의 나노웹으로 만들어지는 센서는 3-방향의 변형에 의한 전기적 신호를 선택적으로 발생할 수 있는 것이 매우 특이하다.
- <11> 그리고 나노섬유웹 사이의 기공들은 수분이나 공기의 통로가 되므로 이 나노웹의 상하부전극도 전도성 나노웹을 사용하는 경우에는 통풍성과 착용감의 저하가 없다.
- <12> 또한 전기방사 웹을 만들 때 고전압을 걸어주어야 하므로 전기방사과정에서 C-F 쌍극자의 외부전장방향으로의 선택적 배열이 동시에 일어나기 때문에 나노웹을 만든 후에 별도의 분극공정이 필요하지 않다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

- <13> 본 발명은 폴리비닐리덴 플루오라이드를 별도의 분극과정 없이 β-결정으로 이루어진 나노섬유 웹을 제조하고 이를 제품에 적용하기 위하여 전극을 부착한 압전센서를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제 해결수단**

- <14> 상기한 과제를 해결하기 위하여, 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 용액에 금속할로겐화물을 첨가하여 제조된 용액을 전기방사하여 나노섬유 웹을 제조한다. 또한 전도성 고분자 용액을 전기방사하여 나노섬유 웹으로 이루어진 하부 전극을 제조하는 단계; 하부 전극 위에 상기의 나노섬유 웹을 제조하는 단계; 및 전도성 고분자 용액을 전기방사하여 나노섬유 웹으로 이루어진 상부 전극을 제조하는 단계를 포함하는 제조방법으로 압전형 나노섬유 셀을 제조한다.

**효과**

- <15> 기존의 압전성 재료로 널리 사용되고 있는 PZT와 PVDF계 필름을 대체할 수 있는 것으로서 β-결정의 함량이 높으면서 분극이 동시에 이루어지는 PVDF 나노섬유 웹을 제조할 수 있다. 또한 거의 모든 모양으로 형상화가 가능하며 β-결정을 얻으면서 분극까지의 공정이 한 번에 이루어질 수 있으며, 전도성 나노섬유 웹을 이용하면 전극 부착 공정까지도 한 번에 할 수 있어서 시간적, 경제적으로 기존 공정보다 유리하다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- <16> 본 발명의 적절한 실시형태에 따르면, 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 용액에 금속할로겐화물을 첨가하여 제조된 용액을 전기방사하여 나노섬유 웹을 제조하는 방법을 제공한다.

- <17> 본 발명의 다른 적절한 실시형태에 따르면, 상기 금속할로겐화물은 염화칼슘, 염화마그네슘, 요오드화칼륨, 염화철, 염화니켈 및 염화나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 한다.
- <18> 본 발명의 또 다른 적절한 실시형태에 따르면, 전도성 고분자 용액을 전기방사하여 나노섬유 웹으로 이루어진 하부 전극을 제조하는 단계; 상부 전극 위에 제 1항의 방법으로 나노섬유 웹을 제조하는 단계; 및 전도성 고분자 용액을 전기방사하여 나노섬유 웹으로 이루어진 상부 전극을 제조하는 단계를 포함하는 압전형 나노섬유 셀의 제조방법을 제공한다.
- <19> 본 발명의 다른 적절한 실시형태에 따르면, 상부 전극 및 하부 전극 사이에 제 1항의 나노섬유 웹을 포함하는 압전 센서를 제공한다.
- <20> 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.
- <21> 본 발명의 폴리비닐리덴 플루오라이드계 나노섬유 웹을 제조하는 방법은 다음과 같다.
- <22> 10~30g/100ml(폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자/유기용제) 용액에 금속할로겐화물을 첨가한 뒤 용매에 금속할로겐화물이 용해되기에 충분한 온도(60°C)와 충분한 시간의 교반을 가해주고 10~25kV의 고전압을 가하면서 일정 토출 속도로 집전체 위에 전기방사를 하였다. 이렇게 얻어진 나노섬유 웹의 금속할로겐화물을 제거시키기 위해 수세와 건조 과정을 거친다.
- <23> 이 나노섬유 웹에 있는 각 결정들의 함량을 비교하기 위하여 Bruker IFS 66V FT-IR의 FT-IR 스펙트럼과 1D X-선 회절곡선을 측정하고, 섬유들의 배열상태 및 직경을 알아보기 위해서 전자현미경(SEM)을 사용하였다.
- <24> 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드와 같은 VDF의 호모중합체와 VDF의 함량이 60 몰% 이상인 VDF 공중합체 고분자가 바람직하다. VDF 공중합체 고분자로는 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.
- <25> 사용할 수 있는 유기용제로는 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세틸아미드(DMAc), 디메틸설폭시드(DMSO), N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone, NMP), 헥사메틸포스포아미드(hexamethylphosphoramide, HMPA), 아세톤 또는 2-부타논(2-butanone)을 단독으로 사용하거나 이들의 혼합용제를 사용할 수 있다.
- <26> PVDF 또는 PVDF계 공중합체와 유기용제의 혼합비율은 5~30g/100ml(고분자/용매)인 것이 바람직하다.
- <27> 첨가될 수 있는 금속할로겐화물은 금속 양이온과 할로겐 음이온(F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)으로 이루어진 금속할로겐화물 또는 이들의 수화물 그리고 할로겐화 암모늄염 등을 포함할 수 있다. 금속할로겐화물은 0.1~50g/100ml(금속염/용매)을 사용하는 것이 바람직하다. 금속염이 50g 이상일 경우에는 양에 비례하여 전압의 크기도 커져야 하기 때문에 위험하고 비용이 커지며, 도전성이 생겨 압전 특성을 잃어버릴 수 있으며, 금속염의 용해성이 크지 않아 침전물이 발생되어 전기방사시 악영향을 끼칠 수 있다.
- <28> 상기 제조된 고분자 용액을 전기방사하여 본 발명의 나노섬유 웹을 제조할 수 있는데, 이는 고분자 용액에 고전압을 가하여 나노 크기의 직경을 가지는 섬유 웹을 제조하는 공정으로서 공지의 방법에 따라 실시할 수 있다. 기본적으로 정전기를 사용한 전기적 힘을 사용하고, 집전체에 모터와 같은 장치를 사용함으로써 기계적인 힘으로 연신의 효과도 줄 수 있다. 전기 방사시 중요한 요소로서 토출량, 전압, 용액의 농도, 전압이 가해지는 바늘과 집전체 사이의 거리, 집전체의 속도(원통일 경우), 바늘의 직경 등이 있는데, 이는 하기의 조건에 따라 실시할 수 있지만, 특별히 한정되지는 않는다.
- <29> 전기방사 시 고분자 용액의 농도는 5~30g/100ml(고분자/용매)인 것이 바람직하다. 또한 전기 방사시 5~50kV의 전압이 바람직하고, 용액의 토출속도는 0.1~5ml/hr의 범위로 할 수 있고, 바늘과 집전체의 거리는 5~20cm의 범위로 할 수 있다.
- <30> 고분자 용액의 농도가 30g/100ml(고분자/용매) 이상인 경우에는 처음부터 고분자의 용해성 때문에 제조하기가 까다롭고, 고분자 용액의 농도가 5g/100ml(고분자/용매) 이하인 경우에는 나노웹 형태가 나오지 않고 미세 용액 방울들이 흩뿌려지는 현상이 일어나 나노 섬유 웹을 얻지 못한다(줄-겔 전기방사가 이를 이용한다.). 또한 전압이 5kV이하의 경우에는 나노섬유 웹 자체가 형성되지 않으며 50kV 이상의 경우에는 방사 속도가 토출 속도보다 빨라져 바늘 안에서 용매가 증발, 고분자만이 남아 바늘이 막히게 된다. 바늘과 집전체와의 거리가 20cm 이상인

경우에는 더욱 높은 전압이 필요하게 되고 5cm이하인 경우에는 용매가 잘 휘발하지 않거나 국부적으로만 나노섬유 웹이 형성되므로 유의하여야 한다.

- <31> 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자가 각종 용매에 용해된 상태에서 CaCl<sub>2</sub>나 MgCl<sub>2</sub> 등의 금속할로겐화물을 첨가하여 방사용액을 제조할 수 있는데, 추가적으로 탄소나노튜브(CNT)를 더 첨가하여 방사용액을 제조한 다음, 이를 전기방사하여 압전 특성이 뛰어난 나노섬유 웹을 제조할 수도 있다.
- <32> 전기방사시 용액에 첨가제를 사용하는 경우에 있어서도 클레이(clay)나 기타 무기염계의 경우는 PVDF 나노섬유 웹 내에서 불순물로 작용하여 물리적, 전기적 성질에 영향을 주거나 바늘을 막히게 할 수 있다. 하지만 본 발명에서 사용한 금속할로겐화물은 모두 극성용매에 용해되면서 수용성이므로 상기한 문제가 발생할 가능성이 낮다. 또한 나노섬유 웹 제조 후 간단한 수세과정으로 금속할로겐화물을 쉽게 제거할 수 있고, 금속할로겐화물은 쉽게 구할 수 있고 가격이 저렴하여 경제적으로도 다른 첨가제에 비해 유리하다.
- <33> 본 발명의 나노섬유 웹은 별다른 공정 없이도 β-결정을 가지고 있음을 적외선(IR) 스펙트럼 또는 X-선회절곡선으로 확인할 수 있고, 공정 중에 가해지는 고전압으로 인해 분극이 이루어질 수 있다. 즉, 센서로 사용할 경우 별다른 분극이나 연신 과정 없이도 높은 압전 특성과 공정 중 분극으로 인해 미세한 신호도 잘 감지할 수 있기 때문에 경제적, 시간적으로 유리하다.
- <34> 도 4는 압전 나노섬유 웹을 제조한 후에 상-하부 전극을 부착하는 과정없이 한 번에 압전형 나노섬유 셀을 제조하는 공정을 나타내는 개략도이다.
- <35> 압전형 나노섬유 셀은 전도성 고분자의 전기방사를 통하여 전도성 나노섬유 웹을 압전성 나노섬유 웹 위에 연속적으로 형성하여 제조함으로써, 실버페이스트를 도포하거나 전도성 필름을 피복하는 대신에 전기방사를 통하여 전극을 생성시킬 수 있다. 집전체 위에 전도성 물질(CNT, 금속염, 금속 분말 등)을 첨가한 고분자 용액이나 전도성 고분자 용액을 전기방사하여 전도성 나노 섬유 웹 형태의 하부 전극을 만들고, 그 위에 폴리비닐리덴 플루오라이드(또는 폴리비닐리덴 플루오라이드/염화할로겐화물)의 나노섬유 웹을 형성시키고, 다시 그 위에는 하부 전극을 만든 것과 동일한 방법으로 전도성 나노섬유 웹 상부 전극을 만들 수 있다. 이와 같은 방법은 압전 나노섬유 웹을 제조한 후에 상-하부 전극을 부착하는 과정없이 한 번에 압전 센서 시스템을 구성할 수 있다.
- <36> 상기 상부 전극 및 하부 전극을 제조하기 위하여 사용되는 고분자 용액은 폴리(3,4-에틸렌이옥시시오펜)와 폴리스티렌 술포네이트의 혼합물 또는 폴리피롤/폴리에틸렌옥사이드(PPy/PEO) 고분자를 용매 100ml당 5~20g 사용하여 제조할 수 있다. 또한 전도성을 높이기 위하여 0.1~20g의 탄소나노튜브, 금속분말, 도판체를 혼합할 수도 있다.
- <37> 본 발명의 PVDF 압전 나노섬유 웹을 사용하여 도 5 또는 도 6과 같은 압전센서를 제조할 수 있다. 도 5의 압전 센서는, 필름에 전극(전도성 테이프)를 부착시킨 뒤 그 위에 본 발명의 나노섬유 웹을 위치시킨 다음, 그 위에 다시 전극(전도성 테이프)를 부착시켜서 제조할 수 있다. 도 5의 압전 센서에서는 국부적인 영역에 외력을 가할 경우 압전성으로 인해 전류 또는 전압의 신호가 발생하고, 가까운 X, Y축의 전극을 통하여 가장 강한 신호가 전달되므로 이것을 신호처리 시스템을 통하여 분석하면, 외력을 받는 위치를 영상으로 표시할 수 있다. 또한 외력의 크기에 따라서 발생하는 신호의 크기도 달라지기 때문에 가해지는 힘을 계산하여 모니터 상에 2차원 영상으로 표현할 수 있다.
- <38> 도 6의 압전 센서는 크로스토크(cross talk)를 차단하기 위하여, X, Y축의 전극을 서로 통하지 않도록 배치시킨 뒤, 본 발명의 나노 섬유 웹을 도 6과 같이 재단하여 배치시켰다.
- <39> 상기의 압전 센서에서 나노 섬유 웹이 마모되거나 오염되는 것을 방지하기 위하여 적당한 고분자를 이용하여 나노섬유 웹을 용액코팅하거나 라미네이팅할 수 있다. 사용할 수 있는 재료로는 폴리에틸렌(PE), 폴리에스테르, 폴리아크릴, 폴리아미드(PI), 폴리염화비닐(PVC), 폴리아세테이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리 우레탄(PU), 폴리디메틸실록산(PDMS) 및 이에 과플로오르기를 측쇄로 가지거나 공중합체를 한 방오성 고분자의 필름 및 나노 섬유웹 등이 있다.
- <40> 나노섬유 웹 사이의 기공들은 수분이나 공기의 통로가 되므로 이 나노 웹의 상하부전극도 전도성 나노 웹을 사용하는 경우에는 통풍성과 착용감의 저하가 없는 것을 특징으로 하므로 신체 신호를 감지하거나 인체에 가해지는 외력을 감지할 수 있는 스마트 의류에도 적용 가능하다.
- <41> 본 발명의 PVDF 압전 나노섬유 웹을 사용하면, 센서의 경량화가 가능하게 되고 집전체의 형태에 따라 3차원적인 다양한 형태의 센서를 만들 수 있다. 또한 나노미터 수준의 직경을 가지고 있어 유연성이 매우 뛰어나서 반복적

인 구김과 같은 피로에 대한 저항성이 기존의 필름형 압전센서에 비하여 매우 뛰어난 센서를 제조할 수 있다.

<42> 그러므로 본 발명의 나노섬유 웹을 이용하여 현재 압전성 재료가 사용되어지고 있는 음향기기, 센서 등의 분야는 물론, 필름 형태의 압전재료에서는 제한적인 분야 및 로봇에서의 액츄에이터, 인공근육과 인공 피부, 스마트 의류 등에서 사용할 수 있다.

<43> 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.

<44> **실시예**

<45> **실시예 1**

<46> DMAc와 아세톤(acetone)을 부피비 60:40으로 혼합하여 용제를 만든다. 아세톤을 혼합하는 이유는 DMAc 자체의 끓는점 자체가 높아 휘발이 안 된 상태로 전기방사를 할 경우, 나노섬유 웹에 용매가 남아 집전체 위에서 다시 PVDF가 용해되는 현상이 발생할 수 있기 때문이다. 이 혼합용제 100ml에 20g의 폴리비닐리덴 플루오라이드를 넣어 용해시키고 다시 0.75g의 염화칼슘(CaCl<sub>2</sub>)을 넣고 완전히 용해될 때까지 교반시켜준다. 이 때, 용해 시간이 오래 걸리면 60°C 정도의 열을 가해준다. 이를 주사기에 넣고 바늘을 부착시킨다. 바늘에는 고전압을 걸어주기 위한 전선을 부착시킨다. 바늘(23G) 아래로 15cm의 거리에 원통형 집전체를 두고, 접지를 시킨다.

<47> 용액의 토출속도가 1.7ml/hr가 되도록 주사기에 힘을 가해 눌러주고 바늘에는 19~20kV의 고전압을 걸어주어 집전체에 나노섬유 웹이 형성되도록 한다. 이 때, 이용한 총 용액의 양은 5ml이며 원통형 집전체의 속도는 1500rpm이다. 집전체에는 미리 종이나 알루미늄 호일을 감아서 전기방사 후 전자 현미경, X-ray 회절, FT-IR 실험이 용이하도록 하였다.

<48> 용액이 모두 전기방사 되면 나노섬유 웹을 물에 1시간 수세시키고 남아있는 수분을 제거하기 위해 100°C에서 3시간 이상 진공 건조시켰다. 이 후, 각 결정의 함량을 1D X-ray(도 1)와 FT-IR 스펙트럼(Bruker IFS 66V)(도 2)을 나타내었고, 주사전자현미경(SEM)사진을 도 3에 나타내었다.

<49> **실시예 2**

<50> 염화칼슘 대신에 0.75g의 염화마그네슘(MgCl<sub>2</sub>)을 넣은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 나노섬유 웹을 제조하였다. 제조된 나노섬유 웹의 FT-IR 스펙트럼을 도 2에 나타내었다.

<51> **비교예 1**

<52> 어떤 금속할로겐화물을 첨가하지 않고 실시예 1과 동일한 방법으로 전기방사를 하여 나노섬유 웹을 얻었다. 제조된 나노섬유 웹의 FT-IR 스펙트럼을 도 2에 나타내었다.

<53> 도 1은 실시예 1의 나노섬유 웹을 1D X-ray 실험을 통하여 얻은 스펙트럼을 나타낸 것이다. 지금까지 연구된 결과를 보면(B. Mohammadi, A. A. yousefi, and S. M. Bellah, *Polymer Testing*, **26**, 42 (2007) 참조) PVDF의 β-결정은 2θ=20.5° 와 2θ=36.3° 에서 나타나는데, 나노섬유 웹의 경우도 거의 비슷한 위치에서 회절피크가 나오므로, 나노섬유 웹의 결정은 대부분 β-결정임을 확인할 수 있다.

<54> 도 2는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 각 결정은 FT-IR 스펙트럼에서 각 기 고유의 피크(peak)에서 적외선(IR)을 흡수하는데 β-결정의 경우는 1280cm<sup>-1</sup>, γ-결정의 경우는 1232cm<sup>-1</sup>, α-결정의 경우는 765cm<sup>-1</sup>이다. 즉, 이 위치에서의 흡수 피크의 흡광도를 조사하면 각 결정의 함량을 알 수 있다.

<55> 금속할로겐화물이 첨가되지 않은 비교예 1의 경우(PVDF/DMAc/acetone= 20g/60ml/40ml)의 경우 α-결정(765cm<sup>-1</sup>)이 확실히 관찰되지만 β-결정(1280cm<sup>-1</sup>)의 피크의 경우는 약간의 봉우리만 보인다. 즉, 함량이 가장 많은 결정은 압전성이 없는 α-결정이라고 할 수 있다.

<56> 실시예 1의 염화칼슘(CaCl<sub>2</sub>)를 첨가시켜 제조한 나노섬유 웹의 경우(PVDF/CaCl<sub>2</sub>/DMAc/acetone=20g/0.75g/60ml/40ml), 1280cm<sup>-1</sup>의 β-결정 피크가 다른 피크에 비하여 확연히 크며, 따라서, CaCl<sub>2</sub>를 첨가하여 나노섬유 웹을 제조하면 압전성이 큰 β-결정을 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

<57> 실시예 2의 염화마그네슘( $MgCl_2$ )를 첨가시킨 경우에도(PVDF/ $MgCl_2$ /DMAc/acetone= 20g/0.75g/60ml/40ml)  $1280cm^{-1}$ 의 peak가 실시예 1( $CaCl_2$ )과 비교하여 작게 나타났지만 다른 결정의 피크보다는  $\beta$ -결정의 함량이 가장 많았다. 이를 토대로 다른 금속할로겐화물을 첨가했을 때에도  $\beta$ -결정의 크기를 증가시킬 수 있음을 예상할 수 있다.

<58> 도 3에서는 실시예 1에서 얻은 나노섬유 웹의 표면을 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰한 것이다. 만약 금속할로겐화물이 용해되지 않고 불균일하게 방사가 되었다면 나노섬유 가닥에서 비드가 관찰되어야 하지만 주사전자현미경 결과, 나노섬유 웹 안에는 비드가 관찰되지 않았다. 전기방사 시 염화칼슘( $CaCl_2$ )은 나노섬유에 균일하게 방사가 되며 형태에는 영향을 주지 않고 용매도 잘 휘발됨을 확인할 수 있다. 나노 섬유의 직경은 약 500 nm ~ 1  $\mu m$ 이었으며, 끊어짐 없이 장섬유형태를 띠고 있었다. 또한, 미세한 기공도 포함하고 있었다.

<59> **실시예 3 (압전형 나노섬유 셀의 제조)**

<60> 5중량% 비율로 도핑제로서 디(2-에틸헥실) 설푸서시네이트 소듐 염(di(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt) 23g, 피롤 단량체 3g, 암모니움 퍼설푸레이트(ammonium persulfate) 28.54g을 500ml의 물에서 반응, 건조시켜 얻은 폴리피롤(polypyrrole, PPY)와 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 각각 1.5g을 DMF 100ml에 용해시키고, 이 용매를 사용하여 최고 30kV의 고전압을 걸어주어 전도성 나노섬유 웹을 집전체 위에 형성되도록 하였다. 그 다음, 염화칼슘( $CaCl_2$ ) 0.75중량%(혼합용제 100ml당) 또는 탄소나노튜브(CNT) 0.05중량%(혼합용제(DMAc:acetone=60ml:40ml) 100ml당)를 혼합한 20중량%(혼합용제(DMAc:acetone=60ml:40ml) 100ml당)의 PVDF 용액을 실시예 1과 동일한 조건으로 전기방사를 하여 압전성 나노섬유 웹이 형성되도록 한다. 그 위에 상기 기재한 방법으로 다시 PEO/PPY의 전도성 나노섬유 웹을 다시 형성하여 압전형 나노섬유 웹 셀을 제조하였다.

<61> **실시예 4(압전 센서시스템의 제조)**

<62> 실시예 1에서 제조된 PVDF 나노섬유 웹을 사용하여 2D 어레이(array)형 압전 센서시스템을 도 5a 및 도 5b에 나타낸 것과 같이 구성하였다. 필름에 전극(전도성 테이프)을 부착시킨 뒤 그 위에 나노섬유 웹을 위치시키고 다시 앞선 전극의 수직 방향으로 전극을 다시 부착시켰다.

<63> 국부적인 영역에 외력을 가할 경우 압전성으로 인해 전류 또는 전압의 신호가 발생하고, 가까운 X, Y축의 전극을 통하여 가장 강한 신호가 전달되므로 이것을 신호처리 시스템을 통하여 분석하면 외력을 받은 위치를 영상으로 표시가능하다. 또한 외력의 크기에 따라서 발생하는 신호의 크기도 달라지기 때문에 가해지는 힘을 계산하여 모니터 상에 2D 영상으로 표현할 수 있다.

<64> **실시예 5(압전 센서시스템의 제조)**

<65> x, y축의 전극을 서로 전류가 통하지 않도록 배치시킨 뒤, 재단된 나노섬유 웹 조각을 그 위에 배치시켰다. 이는 실시예 4의 경우에 얽혀있는 나노섬유 웹으로 인하여 특정 전극의 주변 전극에서도 외력에 의한 신호가 생기는 크로스토크(cross talk)가 생기므로 이를 차단하기 위한 것이다. 이렇게 만든 센서를 도 6a 및 도 6b에 나타내었다.

<66> 실시예 4 및 실시예 5의 압전 센서시스템은 오염에 대비하여 방오성 고분자를 전기방사하거나 각종 천을 이용할 수도 있지만 여기서는 나노섬유 웹의 상, 하를 폴리에스테르 필름으로 사용하여 보호하였다.

<67> 도 7과 도 8은 실시예 4에 따라 만든 (2 x 2)형 센서시스템과 실시예 5에 따라 만든 (3 x 3)형 센서 시스템에 있어서, 신호처리장치의 1채널에는 ((+),(-)) 순서로 A, C를, 2채널에는 B, C를, 3채널에는 A, D, 4채널에는B, D를 연결하고, B와 D 채널이 교차하는 곳, K에 외력을 가했을 경우, 각 채널에서 나오는 전기신호를 신호처리기(4 채널증폭기, connector block, DAQ board로 이루어져 있음)와 소프트웨어(랩뷰, LabVIEW)를 이용하여 얻은 결과이다.

<68> 도 7 및 도 8에서는 외력이 가해진 채널에서 큰 전압이 측정되고 있으며 이 결과를 통하여 각종 촉감 센서와 외력 측정 장치를 구성할 수 있음을 보여준다. 또한 실시예 4의 센서 시스템처럼 전기방사 후 바로 구성한 시스템이 재단을 거친 웹을 이용한 센서 시스템보다 크로스토크가 약간 심하게 나타났다.

**산업이용 가능성**

<69> 기존의 압전성 재료로 널리 사용되고 있는 PZT와 폴리비닐리덴 플루오라이드계 필름을 대체할 수 있는 것으로

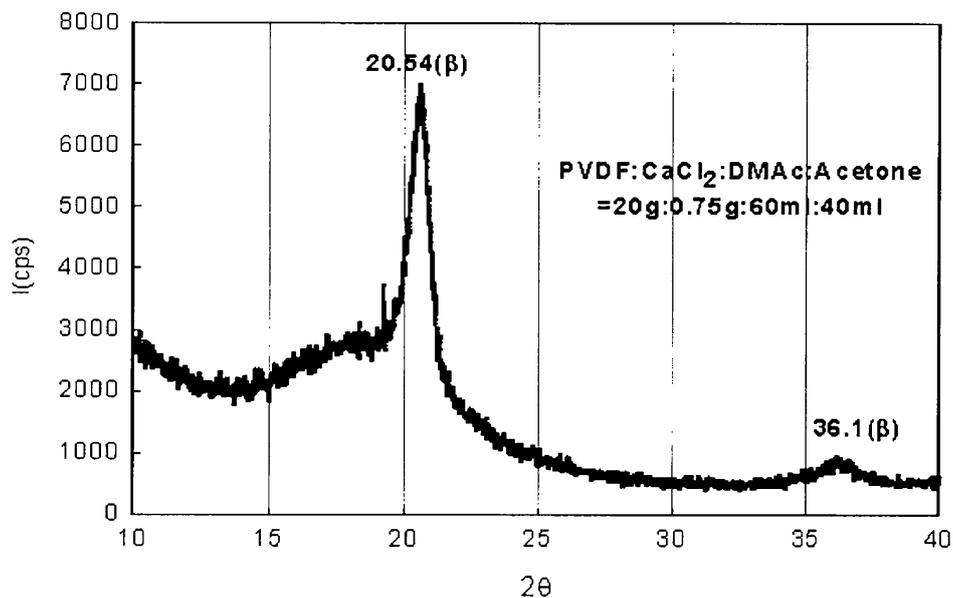
서  $\beta$ -결정의 함량이 높으면서 분극이 동시에 이루어지는 PVDF 나노섬유 웹을 제조할 수 있다. 거의 모든 모양으로 형상화가 가능하며  $\beta$ -결정을 얻으면서 분극까지의 공정이 한 번에 이루어질 수 있으며, 전도성 나노섬유 웹을 이용하면 전극 부착 공정까지도 한 번에 할 수 있어서 시간적, 경제적으로 기존 공정보다 유리하다. 또한 나노섬유 웹은 기공을 가지고 있어서 통풍성이 뛰어나고 가벼우며, 피부에 밀착이 가능하고 촉감이 좋으며, 웹의 특성상 한 부분이 손상을 받더라도 전체적 압전성에는 영향이 없다. 이러한 특성을 이용하면 음향기기, 센서 등의 분야는 물론, 필름 형태의 압전 재료에서는 제한적인 분야 및 로봇에서의 액츄에이터, 센서 시스템, 인공근육과 인공 피부 등의 제품을 제조할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

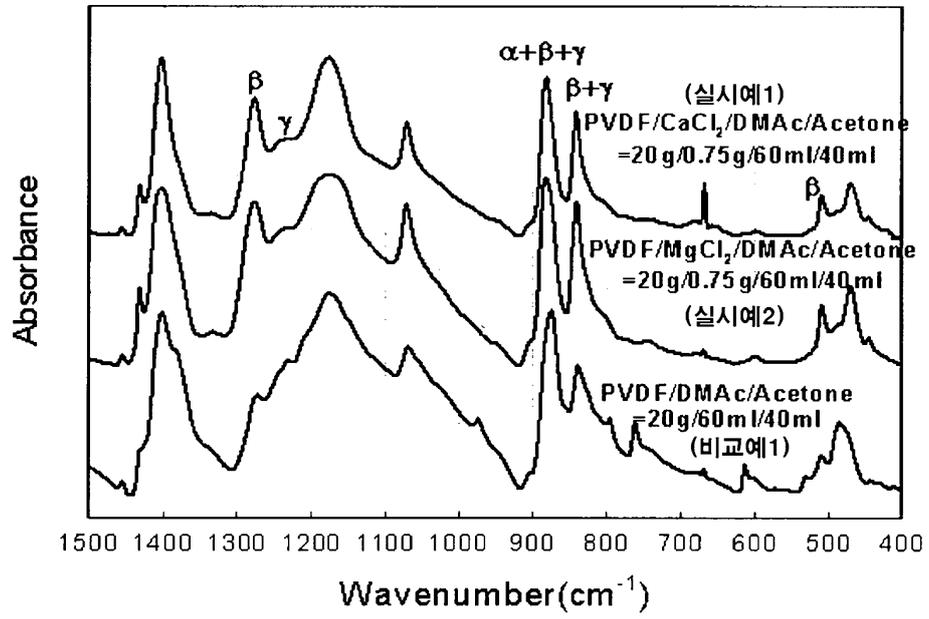
- <70> 도 1은 실시예 1의 나노섬유 웹의 1D X-ray 회절곡선을 나타낸 것이다.
- <71> 도 2는 실시예 1, 2 및 비교예 1의 FT-IR spectrum을 나타낸 것이다.
- <72> 도 3은 실시예 1의 나노섬유 웹의 전자주사현미경(SEM) 이미지이다. 전기 방사 결과, 비드는 관찰되지 않았고 미세한 기공들과 0.5 ~ 2  $\mu\text{m}$  직경을 가진 나노섬유가 관찰되었다.
- <73> 도 4는 전기방사만을 이용하여 센서 시스템을 구성하는 공정을 나타내는 개략도이다. 맨 아래에 전극의 역할을 하는 전도성 나노섬유 웹을 제조하고 그 위에 신호감지를 위한 압전성 나노섬유 웹을 제조, 다시 위에는 전극으로서 전도성 나노섬유 웹을 제조하는 방법을 나타낸 개략도이다.
- <74> 도 5a 및 도 5b는 실시예 1의 나노섬유 웹을 사용하여 제작한 실시예 4의 압전 센서의 구성도 및 사진이다. 각 전극간의 간격은 1cm이며, 이 때 사용한 전도성 테이프는 카본 블랙 수지를 이용하였다.
- <75> 도 6a 및 도 6b는 실시예 1의 나노섬유 웹을 사용하여 제작한 실시예 5의 압전 센서의 구성도 및 사진이다. 각 전극간의 간격은 1cm이며, 이 때 사용한 전도성 테이프는 카본 블랙 수지를 이용하였다.
- <76> 도 7은 실시예 4의 압전 센서에 신호처리기(DAQ board)를 연결한 후 소프트웨어를 사용하여 A와 C 채널이 교차하는 곳(K)에 외력을 가했을 때 측정되는 전압을 그래프로 나타낸 것이다. 외력을 받은 부분에 연결되어 있는 채널에서 가장 큰 전압이 측정되었다.
- <77> 도 8은 실시예 5의 압전 센서에 B와 D 채널이 교차하는 곳(K)에 외력을 가했을 때 측정되는 전압을 그래프로 나타낸 것이다. 외력을 받은 부분에 연결되어 있는 채널에서 가장 큰 전압이 측정되었다.

**도면**

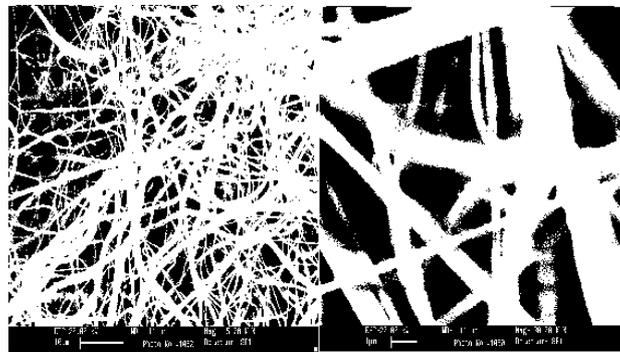
**도면1**



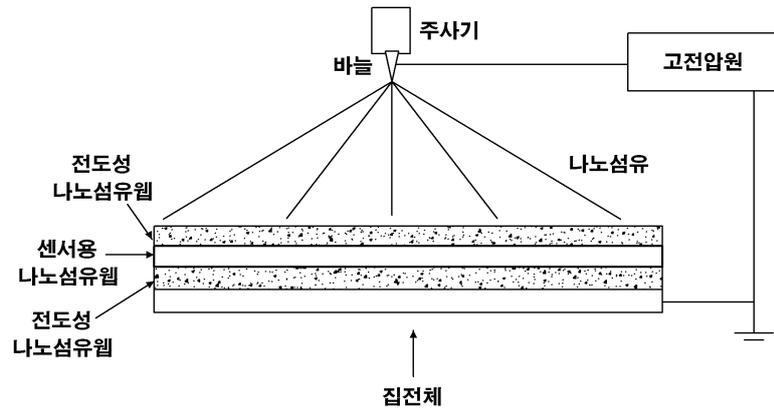
도면2



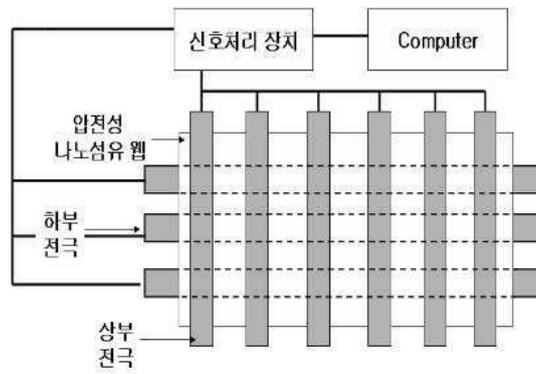
도면3



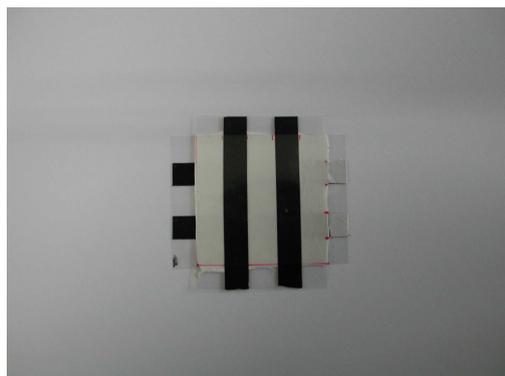
도면4



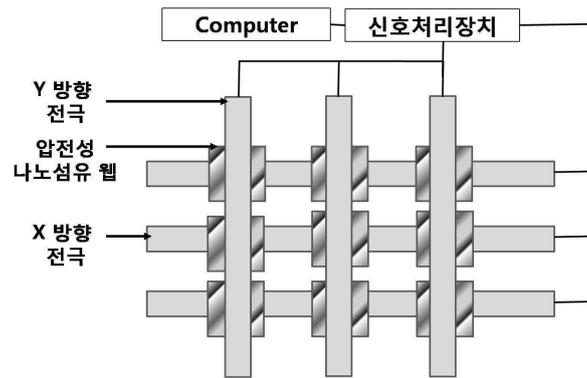
도면5a



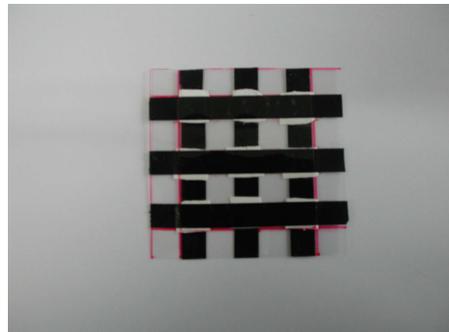
도면5b



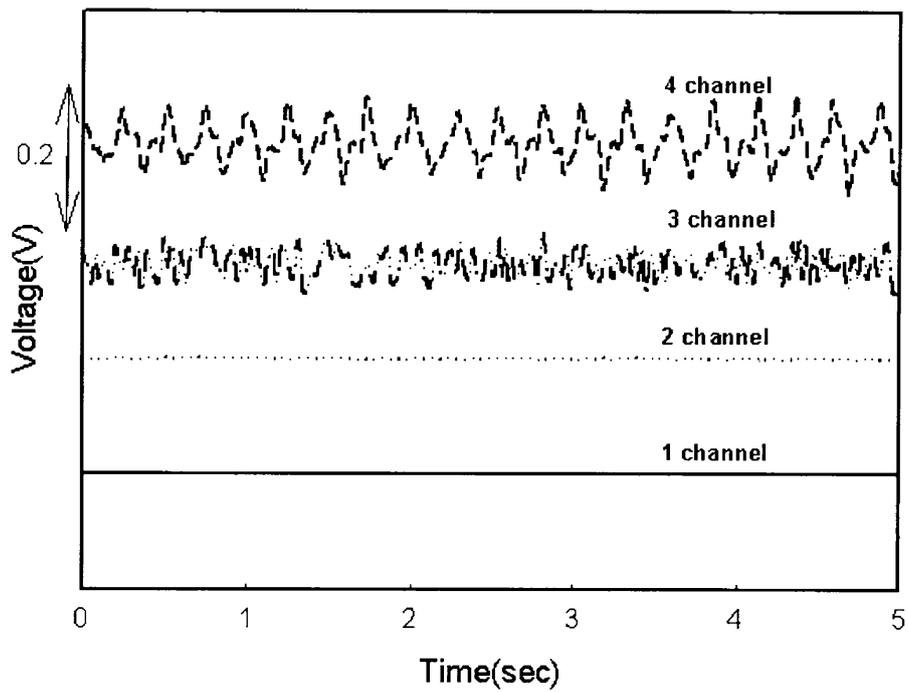
도면6a



도면6b



도면7



도면8

