

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0049374

(43) 공개일자 2021년05월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 5/00 (2006.01) B82B 1/00 (2017.01)
C08J 9/00 (2006.01) C09D 123/06 (2006.01)
C09D 125/06 (2006.01) C09D 153/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C09D 5/00 (2019.08)
B82B 1/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0133606

(22) 출원일자 2019년10월25일

심사청구일자 2019년10월25일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박철민

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 제2공학관 217호

박찬호

경기도 용인시 기흥구 마북로 210, 104동 303호(마북동, 교동마을 마북 e편한세상)

(74) 대리인

김권석

전체 청구항 수 : 총 5 항

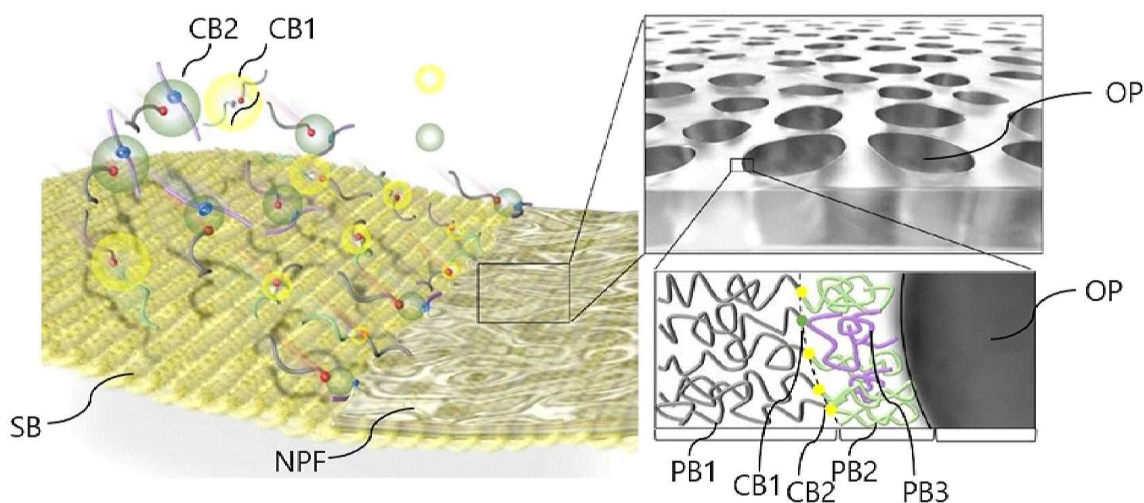
(54) 발명의 명칭 다공성 구조체, 이의 제조 방법 및 이를 이용하는 마찰전기 제너레이터

(57) 요약

본 발명은 다공성 구조체, 이의 제조 방법 및 이를 이용하는 마찰전기 나노제너레이터에 관한 것으로, 기공을 갖는 다공성 구조체는 적어도 하나 이상의 제 1 관능기를 갖는 제 1 고분자 블록 화합물들; 제 1 공중합체 화합물을 형성하도록 상기 제 1 고분자 블록 화합물들 중 일부의 제 1 고분자 블록 화합물의 상기 제 1 관능기에 결합

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1a



되는 제 2 관능기를 갖는 제 2 고분자 블록 화합물들; 및 제 2 공중합체 화합물을 형성하도록 상기 제 1 고분자 블록 화합물들 중 다른 일부의 제 1 고분자 블록 화합물의 상기 제 1 관능기에 결합되는 제 3 고분자 블록 화합물들을 포함하며, 상기 제 1 고분자 블록 화합물은 상기 다공성 구조체의 골격을 구성하며, 상기 기공은 상기 제 1 관능기와 상기 제 2 관능기간 제 1 화학 결합과 상기 제 1 관능기와 상기 제 3 고분자 블록 화합물 간 제 2 화학 결합 사이의 경쟁에 의해 형성되고, 상기 제 2 고분자 블록 화합물과 상기 제 3 고분자 블록 화합물이 상기 기공의 표면을 구성할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08J 9/0061 (2013.01)

C09D 123/06 (2013.01)

C09D 125/06 (2013.01)

C09D 153/00 (2013.01)

B82Y 30/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2019110101

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 (후속)사용자 상호작용 교류기반 디스플레이/센싱 소재 및

소자(3/3)(2017.3.1~2020.2.29)

기 여 율 1/2

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018111787

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 원천기술개발사업

연구과제명 [Ezbaro] (총괄/3세부)인공 공감각 일렉트로닉스 플랫폼 개발 (1단계)(2/3)

기 여 율 1/2

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2019.01.16 ~ 2020.01.15

명세서

청구범위

청구항 1

기공을 갖는 다공성 구조체로서,

적어도 하나 이상의 제 1 관능기를 갖는 제 1 고분자 블록 화합물들;

제 1 공중합체 화합물을 형성하도록 상기 제 1 고분자 블록 화합물들 중 일부의 제 1 고분자 블록 화합물의 상기 제 1 관능기에 결합되는 제 2 관능기를 갖는 제 2 고분자 블록 화합물들; 및

제 2 공중합체 화합물을 형성하도록 상기 제 1 고분자 블록 화합물들 중 다른 일부의 제 1 고분자 블록 화합물의 상기 제 1 관능기에 결합되는 제 3 고분자 블록 화합물들을 포함하며,

상기 제 1 고분자 블록 화합물은 상기 다공성 구조체의 골격을 구성하며,

상기 기공은 상기 제 1 관능기와 상기 제 2 관능기간 제 1 화학 결합과 상기 제 1 관능기와 상기 제 3 고분자 블록 화합물 간 제 2 화학 결합 사이의 경쟁에 의해 형성되고, 상기 제 2 고분자 블록 화합물과 상기 제 3 고분자 블록 화합물이 상기 기공의 표면을 구성하는 다공성 구조체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 화학 결합은 루이스 산/염기 상호 작용을 포함하고,

상기 제 2 화학 결합은 수소 결합을 포함하고,

상기 기공의 평균 직경은 10 nm 내지 200 nm 범위를 가지며,

상기 제 2 고분자 블록 화합물과 상기 제 3 고분자의 비율에 따라 조절되며

상기 제 2 고분자 블록 화합물과 상기 제 3 고분자의 비율은 0.01 내지 0.3 범위를 갖는 다공성 구조체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 관능기는 술폰산기(sulfonic acid group), 술폰화기(sulfonate group), 인산기(phosphate group), 황산기(sulfate group) 및 하이드록실기(hydroxyl group)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이고,

상기 제 2 관능기는 아민기(amine group)를 포함하는 다공성 구조체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 고분자 블록 화합물은 폴리스티렌, 신디오택틱폴리스티렌, 설퍼나이트 폴리스티렌, 및 설퍼나이트 실세스퀴옥산 중 어느 하나 이상을 포함하고,

상기 제 2 고분자 블록 화합물은 폴리에틸렌옥사이드(poly(ethylene oxide))를 포함하며,

상기 제 3 고분자 블록 화합물은 폴리-2-비닐-피리딘(P2VP), 피리미딘, 2-메틸 피리미딘, 4-메틸 피리미딘, 5-메틸 피리미딘, 4,6-디메틸 피리미딘, 4,6-디메톡시 피리미딘, 2-에틸 피리미딘, 4-에틸 피리미딘, 5-에틸 피리미딘, 4,6-디에틸 피리미딘, 2-메톡시 피리미딘, 4-메톡시 피리미딘, 5-메톡시 피리미딘, 2-에톡시 피리미딘,

4-에톡시 피리미딘, 5-에톡시 피리미딘 폴리아믹산, 및 폴리올레핀케톤 중 어느 하나 이상을 포함하는 다공성 구조체.

청구항 5

피처리체를 준비하는 단계;

제 1 고분자 블록 화합물, 제 2 고분자 블록 화합물 및 제 3 고분자 블록 화합물을 포함하는 3원 고분자 블렌드를 준비하는 단계; 및

상기 피처리체 상에 상기 3원 고분자 블렌드를 코팅하여 다공성 구조체의 기공을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 제 1 고분자 블록 화합물은 상기 다공성 구조체의 골격을 구성하며,

상기 기공은 상기 제 1 관능기와 상기 제 2 관능기 간 제 1 화학 결합과 상기 제 1 관능기와 상기 제 3 고분자 블록 화합물 간 제 2 화학 결합 사이의 경쟁에 의해 형성되고, 상기 제 2 고분자 블록 화합물과 상기 제 3 고분자 블록 화합물이 상기 기공의 표면을 구성하며,

상기 코팅은 회전 코팅(Spin coating), 담금 코팅(dip coating), 스프레이 코팅(spray coating), 막대 코팅(bar coating), 페인팅 코팅(painting coating) 중 어느 하나를 포함하는 다공성 구조체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신소재 기술에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 나노다공성 박막, 이의 제조 방법 및 이를 이용하는 마찰전기 제너레이터에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 화석 에너지의 고갈, 환경오염 및 늘어나는 에너지 수요량과 같은 에너지 관련 문제가 대두됨에 따라, 기존 에너지 발전 시스템에서 벗어난 대체 에너지 개발이 요구되고 있다. 이에 따라, 대체 에너지 기술로서 우리 주변에 존재하는 버려지는 에너지를 유용한 전기 에너지로 변환하는 에너지 하베스팅 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 상기 에너지 하베스팅 기술 중 마찰을 통하여 정전기를 유도하는 원리에 기반하여, 동력학적 에너지를 전기 에너지로 전환하는 소자에 대한 연구가 다각도로 이루어지고 있다.

[0004] 에너지 하베스터로서의 마찰전기 나노발전기(Triboelectric Nanogenerator: TENG)는 상대적인 마찰 분극을 가진 두 물질 사이에서 접촉 분리나 스침을 통해 소개된 마찰 대전과 정전기 사이의 결합 효과를 이용하여 기계적인 에너지를 전기로 전환시키는 장치로서, 다른 기존의 광전자 장치에 쉽게 적용할 수 있는 간단한 장치 아키텍처로 구성될 수 있다.

[0005] 상기 TENG와 관련하여, 최근 표면 전하 친화도에 따라 적절한 접촉 쌍(contact pair)을 선택할 수 있는 광범위한 재료에 대하여 연구가 진행되고 있다. 이는 특히 소규모 전기 발전기, 자가 전원 센서, 생체 적합성 장치, 소형 논리 장치 및 커패시터 및 배터리가 있는 하이브리드 전원 공급 장치를 포함하는 인간 대화형 전자 장치에 적합한 웨어러블 및 패치 가능 장치 분야에 이용될 수 있다. 구체적으로, 적절한 물질 선택 이외에도, 주어진 접촉 쌍을 갖는 상기 TENG의 성능을 더욱 향상시키기 위해서 물리적 및 화학적 표면 변형에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 예를 들면, 자기 조립 단층(self-assembled monolayer: SMA)의 처리 및 플라즈마 및 표면 금속 장식(decoration)과 같은 화학적 개질 경로가 효과적이며, 접촉 영역을 직접 증가시킬 수 있는 일반적인 물리적 방법은 주로 접촉 표면을 나노 구조화하는 것이다. 나노임프린팅, 전사 프린팅 및 자기 조립된 템플릿을 포함하는 다양한 하향식(top-down) 및 상향식(bottom-up) 패터닝 원리를 기반으로 다양한 정렬 또는 랜덤 토폴로지 나노 구조가 적용되고 있다.

[0006] 그러나, 대부분의 나노 구조를 형성하기 위한 종래의 공정들은 반응성 이온 및 플라즈마 공정을 이용하기 때문에, 제조 공정이 복잡하고, 제조 비용이 증가할 수 있다. 또한, 종래에는 에칭 후 공정을 통해서 나노 기공을

형성하므로, 이는 TENG의 재료 선택 범위를 제한할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 기공 형성 공정을 단순화하여 제조 공정이 간단하며, 제조 비용을 절감하고, 에칭 후 공정이 필요 없는 나노다공성 박막을 제공하는 것이다.
- [0009] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 전술한 이점을 갖는 나노다공성 박막의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는 전술한 이점을 갖는 나노다공성 박막을 이용하는 마찰전기 나노제너레이터를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 기공을 갖는 다공성 구조체로서, 적어도 하나 이상의 제 1 관능기를 갖는 제 1 고분자 블록 화합물들; 제 1 공중합체 화합물을 형성하도록 상기 제 1 고분자 블록 화합물들 중 일부의 제 1 고분자 블록 화합물의 상기 제 1 관능기에 결합되는 제 2 관능기를 갖는 제 2 고분자 블록 화합물들; 및 제 2 공중합체 화합물을 형성하도록 상기 제 1 고분자 블록 화합물들 중 다른 일부의 제 1 고분자 블록 화합물의 상기 제 1 관능기에 결합되는 제 3 고분자 블록 화합물들을 포함하며, 상기 제 1 고분자 블록 화합물은 상기 다공성 구조체의 골격을 구성하며, 상기 기공은 상기 제 1 관능기와 상기 제 2 관능기간 제 1 화학 결합과 상기 제 1 관능기와 상기 제 3 고분자 블록 화합물 간 제 2 화학 결합 사이의 경쟁에 의해 형성되고, 상기 제 2 고분자 블록 화합물과 상기 제 3 고분자 블록 화합물이 상기 기공의 표면을 구성하는 다공성 구조체가 제공될 수 있다. 상기 제 1 화학 결합은 루이스 산/염기 상호 작용을 포함하고, 상기 제 2 화학 결합은 수소 결합을 포함할 수 있다. 상기 기공의 평균 직경은 10 nm 내지 200 nm 범위를 가지며, 상기 제 2 고분자 블록 화합물과 상기 제 3 고분자의 비율에 따라 조절되며, 상기 제 2 고분자 블록 화합물과 상기 제 3 고분자의 비율은 0.01 내지 0.3 범위를 가질 수 있다. 상기 제 1 관능기는 술폰산기(sulfonic acid group), 술폰화기(sulfonate group), 인산기(phosphate group), 황산기(sulfate group) 및 하이드록실기(hydroxyl group)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, 상기 제 2 관능기는 아민기(amine group)를 포함할 수 있다.
- [0013] 일 실시예에서, 상기 제 1 고분자 블록 화합물은 폴리스티렌, 신디오택틱폴리스티렌, 설퍼나이트 폴리스티렌, 및 설퍼나이트 실세스퀴옥산 중 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 제 2 고분자 블록 화합물은 폴리에틸렌옥사이드(poly(ethylene oxide))를 포함하며, 상기 제 3 고분자 블록 화합물은 폴리-2-비닐-피리딘(P2VP), 피리미딘, 2-메틸 피리미딘, 4-메틸 피리미딘, 5-메틸 피리미딘, 4,6-디메틸 피리미딘, 4,6-디메톡시 피리미딘, 2-에틸 피리미딘, 4-에틸 피리미딘, 5-에틸 피리미딘, 4,6-디에틸 피리미딘, 2-메톡시 피리미딘, 4-메톡시 피리미딘, 5-메톡시 피리미딘, 2-에톡시 피리미딘, 4-에톡시 피리미딘, 5-에톡시 피리미딘 폴리아미산, 및 폴리올레핀케톤 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 피처리체를 준비하는 단계; 제 1 고분자 블록 화합물, 제 2 고분자 블록 화합물 및 제 3 고분자 블록 화합물을 포함하는 3원 고분자 블렌드를 준비하는 단계; 및 상기 피처리체 상에 상기 3원 고분자 블렌드를 코팅하여 다공성 구조체의 기공을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 제 1 고분자 블록 화합물은 상기 다공성 구조체의 골격을 구성하며, 상기 기공은 상기 제 1 관능기와 상기 제 2 관능기간 제 1 화학 결합과 상기 제 1 관능기와 상기 제 3 고분자 블록 화합물 간 제 2 화학 결합 사이의 경쟁에 의해 형성되고, 상기 제 2 고분자 블록 화합물과 상기 제 3 고분자 블록 화합물이 상기 기공의 표면을 구성하며, 상기 코팅은 회전 코팅(Spin coating), 담금 코팅(dip coating), 스프레이 코팅(spray coating), 막대 코팅(bar coating), 페인팅 코팅(painting coating) 중 어느 하나를 포함하는 다공성 구조체의 제조 방법이 제공될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 청구항 제1항에 개시된 다공성 구조체를 포함하는 마찰전기 제너레이터가 제공될 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 실시예에 따르면, 제 1 관능기를 포함하는 제 1 고분자 블록 화합물, 상기 제 1 관능기와 다른 제 2 관능기를 포함하는 제 2 고분자 블록 화합물 및 제 3 고분자 블록 화합물을 포함하는 나노다공성 박막에서 기공이 상기 제 1 관능기와 상기 제 2 관능기간 제 1 화학 결합과 상기 제 1 관능기와 상기 제 3 고분자 블록 화합물간 제 2 화학 결합사이의 경쟁에 의해 형성됨으로써, 기공 형성 공정을 단순화하여 제조 공정이 간단하며, 제조 비용을 절감할 수 있는 나노다공성 박막이 제공될 수 있다. 또한, 후 처리 공정에 의한 기판의 손상을 방지할 수 있으며, 기판의 재료 및 코팅 방법에 제한받지 않고 다양한 기판에 다양한 코팅 공정의 적용이 가능하다.
- [0018] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 전술한 이점을 나노다공성 박막의 제조 방법이 제공될 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 전술한 이점을 갖는 나노다공성 박막을 이용하는 마찰전기 나노제너레이터가 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1a과 도 1b는 본 발명의 실시예에 따른 나노다공성 박막의 구조를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 1c는 본 발명의 실시예에 따른 나노다공성 박막의 기공을 형성하는 화합 결합을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 2a는 본 발명의 실시예에 따른 나노다공성 박막의 단면을 보여주는 주사형 전자 현미경(field emission scanning electron microscope: FE-SEM) 이미지이다.
- 도 2b는 본 발명의 실시예에 따른 나노다공성 박막의 표면을 보여주는 태핑 모드 원자력 현미경(tapping mode atomic force microscopy: TM-AFM) 이미지이다.
- 도 2c는 도 2b의 이미지의 수심 곡선(depth profile)이다.
- 도 2d는 나노다공성 박막의 기공을 조절하는 고분자 블록 화합물의 중량 비율에 따른 기공 크기 및 도메인 크기를 나타내는 그래프이다.
- 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노다공성 박막의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이고, 도 3b는 도 3a의 제조 방법에 따른 나노다공성 박막의 FE-SEM 이미지이고, 도 3b는 도 3a의 제조 방법에 따른 나노다공성 박막의 개방 전압(open-circuit voltage) 값을 나타내는 도면이다.
- 도 4a는 본 발명의 실시예에 따른 나노다공성 박막을 이용하는 마찰전기 나노제너레이터의 사시도이고, 도 4b는 마찰전기 나노제너레이터를 이용하는 응용하는 예를 보여주는 도면이다.
- 도 5a는 나노다공성 박막의 기공을 조절하는 고분자 블록 화합물의 중량 비율에 따른 마찰전기 나노제너레이터의 개방 전압을 보여주는 도면이다.
- 도 5b는 나노다공성 박막의 기공을 조절하는 고분자 블록 화합물의 중량 비율에 따른 마찰전기 나노제너레이터의 단락 전류를 보여주는 도면이다.
- 도 5c는 나노다공성 박막의 기공을 조절하는 고분자 블록 화합물의 중량 비율에 따른 마찰전기 나노제너레이터의 출력 전력을 보여주는 도면이다.
- 도 5d는 나노다공성 박막을 이용하는 마찰전기 나노제너레이터에 의해 40개의 조명이 켜진 상태를 보여주는 도면이다.
- 도 5e는 접촉 횟수에 따른 나노다공성 박막을 이용하는 마찰전기 나노제너레이터의 개방 전압과 단락 전류를 보여주는 도면이다.
- 도 5f는 접촉 전의 나노다공성 박막과 50,000회 이상의 접촉 후의 나노다공성 박막의 FE-SEM 이미지이다.
- 도 6a는 본 발명의 실시예에 따른 나노다공성 박막의 표면 퍼텐셜(surface potential)을 보여주는 켈빈 프로브 포스 현미경(Kelvin Probe Force Microscopy: KPFM) 이미지이고, 도 6b는 명의 실시예에 따른 나노다공성 박막의 기공을 조절하는 고분자 블록 화합물의 변화에 따른 평균 접촉 포텐셜 차를 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 다양한 기판 상에 배치된 나노다공성 박막을 포함하는 마찰전기 나노제너레이터의 개방 전압의 향상 비

울을 나타내는 도면이다.

도 8은 평평한 폴리디메틸실록산(Polydimethyl siloxane: PDMS), 주름진(buckled) PDMS, 나노다공성 박막이 코팅된 주름진 PDMS의 개방 전압을 비교하는 도면이다.

도 9a는 손가락에 부착된 나노다공성 박막을 도시하는 도면이고, 도 9b는 나노다공성 박막이 코팅되지 않은 FET 테이프와 손가락 피부 사이의 개방 전압과 나노다공성 박막이 코팅된 FET 테이프와 손가락 피부 사이의 개방 전압을 비교하는 도면이다.

도 10a는 넓은 면적을 갖는 나노다공성 박막을 도시하는 도면이고, 도 10b는 나노다공성 박막의 면적 변화에 따른 개방 전압을 나타내는 도면이다.

도 11a는 그래핀이 코팅된 섬유 상에 코팅된 나노다공성 박막을 보여주는 도면이고, 도 11b는 나노다공성 박막이 코팅되지 않은 섬유 및 나노다공성 박막이 코팅된 섬유 사이의 개방 전압을 비교하는 도면이다.

도 12a는 나뭇잎 상에 코팅된 나노다공성 박막을 보여주는 도면이고, 도 12b는 나노다공성 박막이 코팅되지 않은 나뭇잎과 나노다공성 박막이 코팅된 섬유 사이의 개방 전압을 비교하는 도면이다.

도 13a는 전도성 직물 상에 코팅된 나노다공성 박막을 보여주는 도면이고, 도 13b는 나노다공성 박막이 코팅되지 전도성 직물과 나노다공성 박막이 코팅된 전도성 직물 사이의 개방 전압을 비교하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0023] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 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 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.
- [0024] 도면에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 또한, 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0025] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다. 또한, 본 명세서에서 단수로 기재되어 있다 하더라도, 문맥상 단수를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"이란 용어는 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0026] 본 명세서에서 기관 또는 다른 층 "상에(on)" 형성된 층에 대한 언급은 상기 기관 또는 다른 층의 바로 위에 형성된 층을 지칭하거나, 상기 기관 또는 다른 층 상에 형성된 중간 층 또는 중간 층들 상에 형성된 층을 지칭할 수도 있다. 또한, 당해 기술 분야에서 숙련된 자들에게 있어서, 다른 형상에 "인접하여(adjacent)" 배치된 구조 또는 형상은 상기 인접하는 형상에 중첩되거나 하부에 배치되는 부분을 가질 수도 있다.
- [0027] 본 명세서에서, "아래로(below)", "위로(above)", "상부의(upper)", "하부의(lower)", "수평의(horizontal)" 또는 "수직의(vertical)"와 같은 상대적 용어들은, 도면들 상에 도시된 바와 같이, 일 구성 부재, 층 또는 영역들이 다른 구성 부재, 층 또는 영역과 갖는 관계를 기술하기 위하여 사용될 수 있다. 이들 용어들은 도면들에 표시된 방향뿐만 아니라 소자의 다른 방향들도 포괄하는 것임을 이해하여야 한다.
- [0028] 이하에서, 본 발명의 실시예들은 본 발명의 이상적인 실시예들(및 중간 구조들)을 개략적으로 도시하는 단면도들을 참조하여 설명될 것이다. 이들 도면들에 있어서, 예를 들면, 부재들의 크기와 형상은 설명의 편의와 명확성을 위하여 과장될 수 있으며, 실제 구현 시, 도시된 형상의 변형들이 예상될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예는 본 명세서에 도시된 영역의 특정 형상에 제한된 것으로 해석되어서는 아니 된다. 또한, 도면의 부재들의 참조 부호는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부재를 지칭한다.
- [0029] 도 1a과 도 1b는 본 발명의 실시예에 따른 나노다공성 박막의 구조를 설명하기 위한 도면이고, 도 1c는 본 발명의 실시예에 따른 나노다공성 박막의 기공을 형성하는 화합 결합을 설명하기 위한 도면이다.
- [0030] 도 1a과 도 1b를 참조하면, 나노다공성 박막(NPF)은 기공(OP)을 갖는 다공성 구조체를 포함하며, 상기 다공성 구조체는 적어도 하나 이상의 제 1 관능기(FG1)를 갖는 제 1 고분자 블록 화합물들(PB1); 제 1 공중합체 화합물

을 형성하도록 상기 제 1 고분자 블록 화합물들 중 일부의 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)의 상기 제 1 관능기에 결합되는 제 2 관능기(FG2)를 갖는 제 2 고분자 블록 화합물(PB2)들; 및 제 2 공중합체 화합물을 형성하도록 제 1 고분자 블록 화합물들(PB1) 중 다른 일부의 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)의 제 1 관능기(FG1)에 결합되는 제 3 고분자 블록 화합물들(FG3)을 포함하며, 제 1 고분자 블록 화합물(PG1)은 상기 다공성 구조체의 골격을 구성하며, 기공(OP)은 제 1 관능기(FG1)와 제 2 관능기(FG2)간 제 1 화학 결합(CB1)과 제 1 관능기(FG2)와 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)간 제 2 화학 결합(CB2) 사이의 경쟁에 의해 형성되고, 제 2 고분자 블록 화합물(PB2)과 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)이 기공(OP)의 표면을 구성될 수 있다.

[0031] 일 실시예에서, 나노다공성 박막(NPF)은 피처리체 기관(SB) 상에 형성될 수 있으며, 제 1 관능기(FG1)를 포함하는 제 1 고분자 블록 화합물(PB1), 제 1 관능기(FG1)와 다른 제 2 관능기(FG2)를 포함하는 제 2 고분자 블록 화합물(PB2) 및 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)을 포함할 수 있다. 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)은 나노다공성 박막의 골격을 구성하며, 제 2 고분자 블록 화합물(PB2)과 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)은 기공(OP)의 표면에 위치할 수 있다. 기공(OP)은 개기공을 포함할 수 있으며, 상기 개기공의 평균 직경은 10 nm 내지 200 nm 범위를 가질 수 있다. 기공(OP)의 평균 직경 크기는 제 2 고분자 블록 화합물과 제 3 고분자의 부피 비율에 따라 조절될 수 있다. 제 2 고분자 블록 화합물과 제 3 고분자의 상대 부피 비율에 의해 조절 가능한 개기공의 최대 평균 직경은 200 nm 이상을 넘지 않으며, 개기공의 평균 직경을 10 nm 이하로 조절하기 위해서는 제 2 고분자 블록 화합물과 제 3 고분자 블록 화합물 중 어느 하나의 부피 비율이 매우 크면 다른 하나의 부피 비율은 매우 작아져야(0에 수렴)하기 때문에 후술한 기공의 생성 원리에 의해 자발적으로 형성되기 어려울 수 있다. 제 2 고분자 블록 화합물(PB2)과 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)의 비율은 0.01 내지 0.3 범위를 가질 수 있다. 제 2 고분자 블록 화합물(PB2)과 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)의 비율이 0.01 이하인 경우, 즉, 제 2 고분자 블록 화합물(PB2)의 농도가 상대적으로 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)의 농도보다 낮은 경우, 마이셀 구조 형성의 우세하여 이를 통한 표면 거칠기의 차이 및 표면 포텐셜의 차이가 낮아져 후술할 마찰전기 나노제너레이터에 활용하는데 제한될 수 있다. 제 2 고분자 블록 화합물(PB2)과 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)의 비율이 0.3 이상인 경우, 즉, 제 2 고분자 블록 화합물(PB2)의 농도가 상대적으로 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)의 농도보다 높은 경우, 실린더 구조체의 형성이 우세하여 이로 인해 전체 구조의 기공 크기가 작아지게 되어 상대적으로 표면 포텐셜이 큰 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)이 작아져서 FOTS-SAM 처리된 기관과의 마찰 시 마찰 전기의 값이 작아질 수 있다.

[0033] 일 실시예에서, 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)은 폴리스티렌, 신디오택틱폴리스티렌, 설퍼나이트 폴리스티렌, 및 설퍼나이트 실세스퀴옥산 중 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 제 2 고분자 블록 화합물(PB2)은 폴리에틸렌옥사이드(poly(ethylene oxide))를 포함할 수 있다. 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)은 폴리-2-비닐-피리딘(P2VP), 피리미딘, 2-메틸 피리미딘, 4-메틸 피리미딘, 5-메틸 피리미딘, 4,6-디메틸 피리미딘, 4,6-디메톡시 피리미딘, 2-에틸 피리미딘, 4-에틸 피리미딘, 5-에틸 피리미딘, 4,6-디에틸 피리미딘, 2-메톡시 피리미딘, 4-메톡시 피리미딘, 5-메톡시 피리미딘, 2-에톡시 피리미딘, 4-에톡시 피리미딘, 5-에톡시 피리미딘 폴리아믹산, 및 폴리올레핀케톤 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0034] 일 실시예에서, 제 1 관능기(FG1)는 술폰산기(sulfonic acid group), 술폰화기(sulfonate group), 인산기(phosphate group), 황산기(sulfate group) 및 하이드록실기(hydroxyl group)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이고 제 2 관능기(FG2)는 1 차 아민기(amine group)를 포함할 수 있다. 제 3 관능기(FG3)는 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)의 피리딘 유닛의 2 차 아민기를 포함할 수 있다.

[0035] 제 1 관능기(FG1)와 제 2 관능기(FG2) 사이는 제 1 화학 결합(CB1)에 의해 결합될 수 있고, 제 1 관능기(FG1)와 제 3 고분자 블록 화합물(PB3) 사이의 결합은 제 2 화학 결합에 의해 형성될 수 있다. 제 1 화학 결합(CB1)은 루이스 산/염기 상호 작용을 포함하고, 제 2 화학 결합(CB2)은 수소 결합을 포함할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에서, 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)은 술폰화기(sulfonate group)를 포함하는 고분자일 수 있고, 제 2 고분자 블록 화합물(PB2)은 아민기(amine group)를 포함하는 고분자일 수 있으며, 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)은 벤젠 고리 중 탄소가 수소 결합에 용이한 질소 원자로 치환된 피리딘(pyridine)을 갖는 고분자일 수 있다. 바람직하게, 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)은 설퍼나이트 폴리스티렌(Sulfonated Polystyrene: SPS)일 수 있고, 제 2 고분자 블록 화합물(PB2)은 APEO(amine-terminated poly(ethylene oxide))일 수 있으며, 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)은 폴리-2-비닐피리딘(Poly(2-vinylpyridine): P2VP)일 수 있다.

- [0038] 기공 형성 공정을 단순화하여 또는 에칭 같은 후 처리 공정 없이도 빠른 원-스텝(one-step) 공정으로, 나노다공성 박막(NPF) 내에 자기 조립된 나노다공성의 원리에 대하여 설명하기로 한다.
- [0039] 본 발명은 제 1 고분자 블록 화합물(PB1), 제 2 고분자 블록 화합물(PB2) 및 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)의 초분자 조립체(supramolecular assembly)를 포함하는 3 원 고분자 용액 블렌드를 기반으로 한다. 3 원 고분자 블렌드에서 제 2 고분자 블록 화합물(PB2)는 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)과 제 2 고분자 블록 화합물(PB2)간 상호 작용과 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)과 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)간 상호 작용 사이의 경쟁을 통한 기공 발생 에이전트로서 작용하여, 자발적 나노 기공의 형성을 효과적으로 활성화시킬 수 있다. 따라서, 3 원 고분자 용액을 사용하는 원-스텝 공정은 추가 에칭 공정없이 소정 직경의 자기 조립된 정렬된 나노다공성을 갖는 얇은 대면적 박막을 생성할 수 있다.
- [0040] 구체적으로, 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)(예: SPS) 및 제 3 고분자 블록 화합물(PY3)(예: P2VP)은 수소 결합 시 자기조립(self-assembly)되어 코어-셸(또는 코로나(corona)) 구조의 구형 마이셀을 형성할 수 있다. 상기 코어-셸 구조는 구형 마이셀의 내부에 형성되는 코어층 및 코어층의 외부를 둘러싸는 셸층을 포함할 수 있다. 상기 구형 마이셀에서 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)는 형성되는 구형 마이셀의 백본을 구성할 수 있고, 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)는 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)과 수소 결합된 측쇄를 구성할 수 있다. 반면, 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)(예: SPS) 및 제 2 고분자 블록 화합물(PY2)(예: APEO)은 루이스 산/염기 상호 작용 시 자기조립(self-assembly)되어 실린더형 나노 구조체를 형성할 수 있다. 일 실시예에서 SPS:P2VP 조립체의 IMDS(inter material dividing surface)이 SPS:APEO 조립체의 IMDS 보다 클 수 있다.
- [0041] 이러한 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)(예: SPS) 및 제 3 고분자 블록 화합물(PY3)(예: P2VP)은 수소 결합 시 자기조립(self-assembly)되어 코어-셸(또는 코로나(corona)) 구조의 구형 마이셀을 형성하는 특징과 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)(예: SPS) 및 제 2 고분자 블록 화합물(PY2)(예: APEO)은 루이스 산/염기 상호 작용 시 자기조립(self-assembly)되어 실린더형 나노 구조체를 형성하는 특징에 의해서, 제 1 고분자 블록 화합물(PB1), 제 2 고분자 블록 화합물(PB2) 및 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)의 초분자 조립체(supramolecular assembly)를 포함하는 3 원 고분자 용액 블렌드를 피처리체 기판에 코팅하게 되면, 구형 마이셀 형성과 실린더형 나노 구조체의 형성이 상호 작용하게 자발적으로 박막 표면 내에 개기공이 형성될 수 있다.
- [0042] 즉, 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)(예: SPS) 및 제 3 고분자 블록 화합물(PY3)(예: P2VP)에 의해 자기 조립된 구형 마이셀의 곡률이 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)(예: SPS) 및 제 2 고분자 블록 화합물(PY2)(예: APEO)은 루이스 산/염기 상호 작용 시 자기조립(self-assembly)되어 실린더형 나노 구조체를 형성하려는 특징에 의해 감소됨으로써, 개방된 기공이 형성되는 될 수 있다.
- [0044] 도 2a는 본 발명의 실시예에 따른 나노다공성 박막의 단면을 보여주는 주사형 전자 현미경(field emission scanning electron microscope: FE-SEM) 이미지이다. 나노다공성 박막은 SPS:P2VP:APEO(0.7:0.15:0.15)의 3원 고분자 블렌드를 통해 제조되었다.
- [0045] 도 2a를 참조하면, 나노다공성 박막은 3 원 고분자 블렌드의 APEO에 의해 나노 기공이 형성되는 것을 알 수 있다. 얇은 SPS:P2VP 2원 박막에서는 밀집된 마이셀이 나타나지만, 3 원 고분자 블렌드에 의해 형성된 나노다공성 박막은 직경이 약 33 nm인 나노 기공이 나타난다.
- [0046] 도 2b는 본 발명의 실시예에 따른 나노다공성 박막의 표면을 보여주는 태핑 모드 원자력 현미경(tapping mode atomic force microscopy: TM-AFM) 이미지이고, 도 2c는 도 2b의 이미지의 수심 곡선(depth profile)이고, 도 2d는 나노다공성 박막의 기공을 조절하는 고분자 블록 화합물의 중량 비율에 따른 기공 크기 및 도메인 크기를 나타내는 그래프이다. 나노다공성 박막의 나노 기공을 조사하기 위해, 3원 고분자 블렌드에서 APEO 및 P2VP의 상대 량의 함수로서 두께가 약 70 nm 인 얇은 스핀 코팅된 필름을 제조하였다. 3 원 고분자 블렌드에서 SPS는 0.7의 고정 부피 분율을 갖고, APEO 및 P2VP의 상대 분율은 3 원 고분자 블렌드의 화학양론을 보장하기 위해 변화되었다. 나노 다공성 구조는 또한 투과 전자 현미경(TEM)을 통해 확인되며, 깊이 프로파일(depth profile) 분석은 TM-AFM 결과를 기반으로 한다. □
- [0047] 도 2b와 도 2d를 참조하면, SPS:P2VP(0.7:0.3)의 이원 고분자 블렌드가 각각 SPS 및 P2VP의 코어 및 코로나를 갖는 직경이 약 50 nm 인 마이셀로 구성된 초분자 나노 구조를 형성하는 것을 알 수 있다. 그러나, 소량의 APEO를 첨가하면 미세 다공성 필름이 나노 다공성 필름으로 변형될 수 있다. 3원 고분자 블렌드에서 APEO의 상대적 분율이 50 %(즉, SPS:P2VP:APEO (0.7 : 0.15 : 0.15))가 됨에 따라 나노 기공이 명확하게 나타난다. 3

원 고분자 블렌드에서 APEO의 양이 증가함에 따라 나노 기공이 더 작아지지만 더 밀집되게 형성된다.

- [0048] 도 2c 및 도 2d를 참조하면, 깊이 프로파일 분석은 마이셀 어셈블리에서 발생하는 표면 볼록한 프로파일이 3 차 블렌드에서 APEO로 오목한 표면으로 변환되었음을 알 수 있다. SPS:P2VP:APEO(0.7:0.15:0.15)의 블렌드는 대략 15 nm의 최대 기공 깊이를 갖는 나노 다공성 구조를 생성한다.
- [0050] 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노다공성 박막의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이고, 도 3b는 도 3a의 제조 방법에 따른 나노다공성 박막의 FE-SEM 이미지이고, 도 3b는 도 3a의 제조 방법에 따른 나노다공성 박막의 개방 전압(open-circuit voltage) 값을 나타내는 도면이다.
- [0051] 나노다공성 박막의 제조 방법은 피처리체를 준비하는 단계, 제 1 화합물 블록, 제 2 화합물 블록 및 제 3 화합물 블록을 포함하는 3원 고분자 블렌드를 준비하는 단계; 및 상기 피처리체 상에 상기 3원 고분자 블렌드를 코팅하여 나노다공성 박막의 개기공을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 3 원 고분자 블렌드를 준비하는 단계는 제 1 고분자 블록 화합물(PB1), 제 2 화합물(PB2) 및 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)을 분산 용매와 함께 혼합하여 제 1 고분자 블록 화합물(PB1) 및 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)이 결합과 동시에 자기조립되는 구형 마이셀과 제 1 고분자 블록 화합물(PB1) 및 제 2 고분자 블록 화합물(PB2)이 결합과 동시에 자기조립되는 실린더형 나노 구조체를 포함하는 혼합 용액을 생성할 수 있다. 제 1 고분자 블록 화합물(PB1) 및 제 3 고분자 블록 화합물(PB3) 중 적어도 하나는 수소 결합이 가능한 관능기(functional group: FG)를 포함하는 고분자일 수 있다. 제 1 고분자 블록 화합물(PB1) 및 제 2 고분자 블록 화합물(PB2) 중 적어도 하나는 루이스 산/염기 결합이 가능한 관능기(functional group: FG)를 포함하는 고분자일 수 있다.
- [0053] 일 실시예에서, 상기 분산 용매는 지방족 또는 방향족 탄화수소(예를 들어, 헵탄, 톨루엔), 할로젠화 지방족 또는 방향족 탄화수소(예를 들어, 디클로로메탄, 브로모벤젠), 에테르(예를 들어, 디에틸 에테르), 물, 에탄올 및 메탄올 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 극성을 띄는 용매이면 본 발명은 이에 한정되지 아니한다. 바람직하게는, 상기 분산 용매는 벤젠 또는 메탄올일 수 있다. 상기 분산 용매 하에 혼합된 제 1 고분자 블록 화합물(PB1) 및 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)은 제 1 화합물(PB1) 및 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)에 포함된 상기 관능기(FG)에 의하여 수소 결합할 수 있다. 상기 분산 용매 하에 혼합된 제 1 화합물(PB1) 및 제 2 고분자 블록 화합물(PB2)은 제 1 고분자 블록 화합물(PB1) 및 제 2 고분자 블록 화합물(PB2)에 포함된 관능기(FG)에 의하여 루이스 산/염기 결합할 수 있다.
- [0054] 제 3 고분자 블록 화합물(PB1)은 제 1 고분자 블록 화합물(PB2)에 비하여 상기 분산 용매에서 용해도가 작은 고분자일 수 있다. 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)과 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)이 상기 분산 용매 하에서 수소 결합하는 경우, 상기 분산 용매와 친화도가 큰 제 1 고분자 블록 화합물(PB1)은 셀층에 포함될 수 있고, 상대적으로 상기 분산 용매와 친화도가 작은 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)은 코어층에 포함될 수 있다.
- [0055] 이때, 기공 특히 개기공의 크기는 제 2 고분자 블록 화합물(PB1)과 제 3 고분자 블록 화합물(PB3)의 부피 비율에 의해 조절될 수 있다.
- [0056] 일 실시예에서, 상기 코팅 단계는 회전 코팅(Spin coating), 담금 코팅(dip coating), 스프레이 코팅(spray coating), 막대 코팅(bar coating) 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 그러나 본 발명은 이들에 제한되지 않는다. 예컨대, 상기 코팅 단계는 프린팅, 진공여과, 함침 코팅, 도포 코팅을 포함할 수 있다.
- [0058] 도 3a를 참조하면, 또한 3 원 고분자 블렌드가 스핀, 바, 스프레이 및 딥 코팅과 같은 대부분의 습식 코팅 공정과 호환되어 빠른 습식 처리 가능한 나노다공성 박막을 생성하는 것이 가능하다.
- [0059] 도 3b와 도 3c를 참조하며, 4 개의 다른 코팅 공정에 의해 형성된 나노다공성 박막의 모든 대표적인 형태는 넓은 영역에 걸쳐 특징적인 나노 기공이 나타난다. 나노다공성 박막도 TENG에 성공적으로 채택될 수 있으며, TENG의 개방 회로 전압은 나노 구조로 인해 크게 개선될 수 있다. 딥 코팅에 의해 형성된 TENG의 개방 회로 전압이 다소 작은 향상의 이유는 다른 코팅 방법에 의해 형성된 것보다 나노다공성 박막이 훨씬 더 얇기 때문이다.
- [0061] 본 발명의 또 다른 실시예에서, 전술한 나노다공성 박막(NPF)을 이용하는 마찰전기 나노제너레이터가 제공될 수

있다. 상기 마찰전기 나노제너레이터 내에서 나노다공성 박막(NPF)은 마찰을 발생시키기 위한 마찰 물질층으로 사용될 수 있다. 상기 마찰전기 나노제너레이터는 상기 마찰 물질층을 접촉하는 동작 방법에 따라 구분되는 수직 마찰 모드(vertical contact-separation mode), 슬라이딩 마찰 모드(lateral sliding mode), 싱글 전극 모드(single-electrode mode) 및 프리스탠딩 마찰 모드(freestanding triboelectric-layer mode) 중 어느 하나의 모드로 동작하는 마찰전기 나노제너레이터로 구분될 수 있다.

[0063] 도 4a는 본 발명의 실시 예에 따른 나노다공성 박막을 이용하는 마찰전기 나노제너레이터의 사시도이고, 도 4b는 마찰전기 나노제너레이터를 이용하는 응용하는 예를 보여주는 도면이다.

[0064] 도 4a를 참조하면, 마찰전기 나노제너레이터(TENG)는 제 1 전극(electrode)에 형성된 전술한 나노다공성 박막(STENF)과 제 2 전극(electrode)에 형성되며 나노다공성 박막(STENF)과 대향하는 마찰 박막(FOTS-SAM)을 포함할 수 있다. 마찰 박막(FOTS-SAM)은 고분자층과 상기 고분자 층에 형성되는 자기조립단분자막(self-assembled monolayers: SAMs)를 포함할 수 있다. 더하여, 제 2 전극(electrode)과 마찰 박막(FOTS-SAM) 사이에 PDMS 층이 더 포함될 수 있다.

[0065] 상기 고분자층은 폴리머, 비금속 물질로 이루어질 수 있다. 예컨대, polydimethylsiloxane(PDMS), Polyethylene terephthalate, 폴리이미드와 같이 산소를 포함하는 폴리머, 실리콘 옥사이드, 알루미늄 옥사이드 같은 비금속 물질로 이루어질 수 있다.

[0066] 자기조립단분자막(SAMs)은 고체표면에 자발적으로 형성되는 유기단분자막으로서, 제 1 나노다공성 박막(PL1)의 표면에 결합하는 헤드 그룹과, 표면에 위치하는 작용기(terminal group)(또는 관능기)와, 상기 헤드 그룹과 상기 작용기를 연결하는 탄화수소 사슬(Hydrocarbon chain)을 포함할 수 있다. 상기 작용기의 다양한 선택을 통하여 여러가지 다른 성질의 자기조립단분자막을 형성할 수 있으며, 상기 작용기에 따라서 생성되는 마찰전기 에너지의 크기가 달라질 수 있다. 또한, 자기조립단분자막(SAMs)은 알칸산의 자기조립 단분자막, 유기황의 자기조립 단분자막 및 유기규소의 자기조립 단분자막 중 어느 하나일 수 있다.

[0067] 자기조립단분자막(SAMs)은 제 1 나노다공성 박막(PL1)의 산소와 결합하는 실란기 또는 실라놀기($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)인 헤드그룹과, 작용기(예: CH_3 , CF_3 , COOH , NH_2)와, 이들을 연결하는 탄소체인 탄화수소 및/또는 탄화불소를 포함할 수 있다. 예컨대, 자기조립단분자막(SAMs)은 실란기를 포함하는 탄화수소-실란일 수 있다. 예컨대, 자기조립단분자막(SAMs)은 (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES), n-Propyltriethoxysilane (PTES), (3,3,3-Trifluoropropyl)trimethoxysilane (FAS3), (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane (MTS) 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0068] 수직한 방향으로 외부 하중이 적용될 때, 이격되어 있던 서로 다른 두 물질(예: 나노다공성 박막(STENF)과 마찰 박막(FOTS-SAM))은 마찰하게 되며 각각의 표면에 양/음전하를 생성시킬 수 있다. 외부 하중이 제거되면, 전하를 띠는 각각의 표면이 다시 이격되어 하베스터 내부에 전위차를 생성할 수 있다. 이때, 소자 내부의 전하 평형을 유지하기 위해 외부 회로(또는 전기적 부하(load))를 통해 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 전자들이 이동하여 출력 전류를 생성할 수 있다. 상기 메커니즘을 기반으로 반복적인 외부 하중을 적용하여 지속적인 출력 생산이 가능할 수 있다.

[0069] 도 4b를 참조하면, 마찰전기 나노제너레이터(TENG)는 유연성을 가져서 손목 같은 피부 상에 형성될 수 있다. 그리고 다른 손을 이용하여 외부 하중을 마찰전기 나노제너레이터(TENG)에 가하여 출력 전류를 생성할 수 있다.

[0071] 전술한 본 발명의 마찰전기 나노제너레이터는 충전 가능한 전지(rechargeable battery), 전기 이중층 커패시터(electric double layer capacitor: EDLC), 메탈옥사이드 슈도(pseudo) 커패시터 또는 슈퍼커패시터와 같은 다른 전력 저장 장치와 용이하게 결합되어, 하이브리드 전력 공급 장치가 제공될 수 있다. 또한, 마찰전기 나노제너레이터는 광 전자 부품과 직접 통합되어, 센서, 발광 소자, 트랜지스터 및 비 휘발성 메모리와 같은 다양한 자가 발전 장치(self-powered device)를 제공할 수 있다. 본 발명에서 접촉(또는 마찰)시 기계적 안정성과 최대 출력 성능을 이끌어 낼 수 있는 적절한 마찰 물질의 쌍이 제공될 수 있다. 더욱이, 정전 유도는 화학적(chemically) 및/또는 위상적으로(topologically) 변형된 표면을 제공함으로써, 마찰전기 나노제너레이터는 향상될 수 있다. 예를 들어, 미세 패턴화된 피라미드 배열 및 나노 다공성/나노 와이어 박막과의 접촉 면적의 증가는 기공이 없는 박막과의 접촉 면적보다 출력 성능을 효율적으로 향상시킬 수 있다.

- [0073] 도 5a는 나노다공성 박막의 기공을 조절하는 고분자 블록 화합물의 중량 비율에 따른 마찰전기 나노제너레이터의 개방 전압을 보여주는 도면이다.
- [0074] 도 5a를 참조하면, 마찰전기 나노제너레이터의 개방 전압은 나노다공성 박막의 기공을 조절하는 고분자 블록 화합물(예: APEO)의 상대 비율이 0.15까지 증가하다가 이후 감소하는 경향이 나타난다. 이는 전술한 도 2d에 결과처럼 나노다공성 박막의 기공을 조절하는 고분자 블록 화합물에 의해 조절된 기공 크기 및 도메인 크기가 마찰전기 나노제너레이터의 개방 전압과 관련이 있기 때문이다. 구체적으로, 상기 마찰전기 나노제너레이터의 성능은 마찰 접촉 표면적에 의해 크게 영향을 받기 때문에 상기 마찰전기 나노제너레이터의 개방 회로 전압의 거동은 특히 기공 크기에 영향을 받는 접촉 면적의 증가에 달려 있다고 추측된다.
- [0075] 도 5b는 나노다공성 박막의 기공을 조절하는 고분자 블록 화합물의 중량 비율에 따른 마찰전기 나노제너레이터의 단락 전류를 보여주는 도면이다.
- [0076] 도 5b를 참조하면, 마찰전기 나노제너레이터의 단락 전류 값은 도 5a의 개방 회로 전압의 동작과 유사한 동작을 보여준다. 구체적으로, 마찰전기 나노제너레이터의 단락 전류는 나노다공성 박막의 기공을 조절하는 고분자 블록 화합물(예: APEO)의 상대 비율이 0.15까지 증가하다가 이후 감소하는 경향이 나타난다.
- [0077] 도 5c는 나노다공성 박막의 기공을 조절하는 고분자 블록 화합물의 중량 비율에 따른 마찰전기 나노제너레이터의 출력 전력을 보여주는 도면이다. 마찰전기 나노제너레이터의 출력 전력을 얻기 위해 $1k\Omega \sim 50M\Omega$ 의 외부 부하 저항에 따라 전압과 전류를 측정된 후 각 전압과 전류의 곱으로 전력 계산하였다.
- [0078] 도 5c를 참조하면, 마찰전기 나노제너레이터의 출력 전류는 도 5a 및 도 5b의 개방 전압과 단락 전류의 동작과 유사한 동작을 보여준다. 구체적으로, 마찰전기 나노제너레이터의 출력 전류는 나노다공성 박막의 기공을 조절하는 고분자 블록 화합물(예: APEO)의 상대 비율이 0.15까지 증가하다가 이후 감소하는 경향이 나타난다.
- [0080] 달성된 최대 출력 전력 값은 $12M\Omega$ 의 외부 부하 저항에서 SPS:P2VP:APEO (0.7:0.15:0.15)인 경우 대략 $231\mu W$ 이고, SPS:APEO(0.7:0.0:0.3)인 경우 대략 $56.9\mu W$, SPS:P2VP(0.7:0.3:0.0)인 경우 대략 $121\mu W$ 으로서, SPS:P2VP:APEO (0.7:0.15:0.15)가 SPS:APEO(0.7:0.0:0.3)과 SPS:P2VP(0.7:0.3:0.0)보다 각각 3.5 배와 2 배 더 높았다.
- [0081] 도 5d는 나노다공성 박막을 이용하는 마찰전기 나노제너레이터에 의해 40개의 조명이 켜진 상태를 보여주는 도면이다.
- [0082] 도 5d를 참조하면, SPS:P2VP:APEO(0.7:0.15:0.15)를 사용하는 마찰전기 나노제너레이터의 최대 출력 전력은 회로에 연결된 40 개의 기존 적색 발광 다이오드(LED)를 동시에 켤 수 있다.
- [0083] 도 5e는 접촉 횟수에 따른 나노다공성 박막을 이용하는 마찰전기 나노제너레이터의 개방 전압과 단락 전류를 보여주는 도면이고, 도 5f는 접촉 전의 나노다공성 박막과 50,000회 이상의 접촉 후의 나노다공성 박막의 FE-SEM 이미지이다.
- [0084] 도 5e 및 도 5f를 참조하면, 마찰전기 나노제너레이터는 개방형 전압과 단락 전류 모두에서 반복적인 50,000 회 이상 마찰 접촉에도 크게 열화되지 않고 매우 안정적임을 확인할 수 있다. 또한, 상기 마찰전기 나노제너레이터의 나노 다공성 구조가 반복적인 50,000 회 이상에서도 잘 유지되는 것을 알 수 있다.
- [0086] 도 6a는 본 발명의 실시예에 따른 나노다공성 박막의 표면 퍼텐셜(surface potential)을 보여주는 켈빈 프로브 포스 현미경(Kelvin Probe Force Microscopy: KPFM) 이미지도이고, 도 6b는 명의 실시예에 따른 나노다공성 박막의 기공을 조절하는 고분자 블록 화합물의 변화에 따른 평균 접촉 포텐셜 차(contact potential difference: CPD)를 나타내는 그래프이다. 태핑 모드에서 KPFM을 통해 나노 구조 형태에 따른 나노다공성 박막의 표면 전하 특성에 대한 조사가 이루어졌다. 마찰전기 나노제너레이터(FOTS-SAM, homopolymer, SPS/P2VP/APEO)의 두 표면 사이의 전기적 접촉, 그들의 페르미 레벨은 전자 터널링을 통한 전자 흐름에 의해 정렬되고, 시스템은 평형 상태에 도달한다. 페르미 에너지 레벨의 관점에서 두 층 사이의 큰 차이는 높은 정전기 전하 흐름을 생성한다. KPFM을 통해 측정된 CPD는 $CPD = (\Phi_{sample} - \Phi_{tip})/e$ 의 수학적식을 사용하여 샘플과 전도성 AFM 팁의 일 함수(Φ)와 차이를 평가할 수 있다. 여기서 Φ_{sample} 은 샘플 재료의 일 함수이고, Φ_{tip} 은 전도성 AFM 팁의 일 함

수이고 e 는 전자 전하이다. 전자의 페르미 에너지는 $E_F = E_{vac} - \Phi_{sample}$ 을 사용하여 도출되는데, 여기서 E_F 는 전자의 페르미 에너지이고 E_{vac} 는 진공 레벨의 에너지이다. 전자 친화력이 높은 FOTS에서 예상되는 바와 같이 CPD의 음전위 값은 약 $-23.5mV$ 이다.

- [0087] 도 6a 및 도 6b를 참조하면, 약 $520mV$ 의 SPS:P2VP:APEO(0.7:0.15:0.15)의 나노다공성 박막에서 가장 큰 양의 CPD 값이 관찰된다. 그리고, 약 $543mV$ 의 FOTS-SAM 층과 함께 가장 큰 표면 전위차를 생성하였다.
- [0089] 도 7은 다양한 기판 상에 배치된 나노다공성 박막을 포함하는 마찰전기 나노제너레이터의 개방 전압의 향상 비율을 나타내는 도면이다.
- [0090] 도 7를 참조하면, 나노다공성 박막(STENF)은 산화물, 금속 및 중합체를 포함한 다양한 기판 상에 실험하였다. 나노다공성 박막(STENF)이 있거나 없는 마찰전기 나노제너레이터의 출력 전압의 향상 비율은 ITO(Indium-Tin-Oxide)에서 약 100 %까지 실질적으로 증가하였다.
- [0092] 다양한 종류의 습식 코팅 방법과 나노다공성 박막의 호환성을 보다 명확하게 설명하기 위해 도 8 내지 도 13b과 같이 다양한 습식 공정에 형성된 나노다공성 박막을 마찰전기 나노제너레이터에 적용하였다.
- [0093] 도 8은 평평한 폴리디메틸실록산(Polydimethyl siloxane: PDMS), 주름진(buckled) PDMS, 나노다공성 박막이 코팅된 주름진 PDMS의 개방 전압을 비교하는 도면이다. 나노다공성 박막은 SPS: P2VP:APEO(0.7:0.15:0.15)의 3 원 고분자 블렌드를 주름진 PDMS 상에 스핀 코팅함으로써 제작되었다.
- [0094] 도 8를 참조하면, 주름진 PDMS에서 형성된 나노다공성 박막을 이용하는 마찰전기 나노제너레이터의 개방 전압은 평평한 PDMS의 것보다 최대 2 배 더 크게 향상되었음을 관찰했다.
- [0095] 도 9a는 손가락에 부착된 나노다공성 박막을 도시하는 도면이고, 도 9b는 나노다공성 박막이 코팅되지 않은 FET 테이프와 손가락 피부 사이의 개방 전압과 나노다공성 박막이 코팅된 FET 테이프와 손가락 피부 사이의 개방 전압을 비교하는 도면이다.
- [0096] 도 9a와 도 9b를 참조하면, 얇은 나노다공성 박막이 스핀 코팅에 의해 아크릴 테이프(PET) 상에서 형성한 후, 사람의 손가락에 붙여서 마찰전기 나노제너레이터를 형성하여 마찰전기 나노제너레이터의 개방 전압을 측정하였다. 그 결과를 참조하면, 나노다공성 박막이 없는 것보다 약 3 배 높은 마찰전기 나노제너레이터의 우수한 마찰 전기 성능을 나타낸다.
- [0097] 도 10a는 넓은 면적을 갖는 나노다공성 박막을 도시하는 도면이고, 도 10b는 나노다공성 박막의 면적 변화에 따른 개방 전압을 나타내는 도면이다.
- [0098] 도 10a와 도 10b를 참조하면, A4 크기 PET 기판 상에 나노다공성 박막이 코팅되었다. PET에 대한 나노다공성 박막의 투과율 값은 순수한 PET의 투과율 값과 유사하다. 표면 면적을 크게 하기 위해서 대면적의 나노다공성 박막을 마찰전기 나노제너레이터에 적용하면 마찰전기 나노제너레이터의 개방 전압이 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0099] 도 11a는 그래핀이 코팅된 섬유 상에 코팅된 나노다공성 박막을 보여주는 도면이고, 도 11b는 나노다공성 박막이 코팅되지 않은 섬유 및 나노다공성 박막이 코팅된 섬유 사이의 개방 전압을 비교하는 도면이다.
- [0100] 도 11a와 도 11b를 참조하면, 웨어러블 전자 제품에 대한 적용하기 위해서 나노다공성 박막이 딥 코팅으로 전도성 섬유 상에 형성된다. 상기 전도성 섬유는 그래핀을 포함한다. 나노다공성 박막이 코팅된 섬유가 사람의 피부와 접촉하면 마찰 전기 전압이 생성되며, 순수 섬유의 개방 전압은 대략 평균 $0.01 V$ 이며 나노다공성 박막이 코팅된 섬유의 개방 전압은 $0.07 V$ 로 향상된다.
- [0101] 도 12a는 나뭇잎 상에 코팅된 나노다공성 박막을 보여주는 도면이고, 도 12b는 나노다공성 박막이 코팅되지 않은 나뭇잎과 나노다공성 박막이 코팅된 섬유 사이의 개방 전압을 비교하는 도면이다.
- [0102] 도 12a와 도 12b를 참조하면, 나노다공성 박막이 스프레이 코팅에 의해 나뭇잎 상에 형성될 수 있다. 나노다공성 박막 코팅된 나뭇잎이 Cu 플레이트와 접촉할 때, 나노다공성 박막이 없는 경우보다 최대 전압에서 대략 5 배 더 크게 개선된 개방 전압이 생성된다.
- [0103] 도 13a는 전도성 직물 상에 코팅된 나노다공성 박막을 보여주는 도면이고, 도 13b는 나노다공성 박막이 코팅되

지 전도성 직물과 나노다공성 박막이 코팅된 전도성 직물 사이의 개방 전압을 비교하는 도면이다.

[0104] 도 13a와 도 13b를 참조하면, 나노다공성 박막이 스프레이 코팅에 의해 직물상에 형성될 수 있다. 직물에 코팅된 나노다공성 박막이 피부와 접촉할 때, 나노다공성 박막이 없는 경우보다 개선된 개방 전압이 생성된다.

[0106] 전술한 바와 같이, 초분자 조립을 포함하는 간단한 3 원 폴리머 용액 블렌드를 기반으로 하는 원-스텝 빠른 습식 처리 공정을 사용하여 고성능 마찰전기 나노제너레이터(TENG)에 적합한 나노다공성 박막을 구현할 수 있다. 직경이 약 40 nm 인 자기 조립된 질서있는 나노 기공은 추가적인 에칭 공정없이 얇은 대면적 박막 상에 형성될 수 있다. 이는 초분자 APEO-SPS 상호 작용과 P2VP-SPS 상호 작용의 경쟁에 의해 형성될 수 있다. 또한, SPS와 P2VP의 이원 혼합에 APEO를 추가하여 자발적 나노 기공의 형성이 효율적으로 활성화되어 나노다공성 박막을 이용한 TENG를 구현하여 개방 전압과 전력 밀도를 그보다 약 1.5 배 및 2 배 높은 값으로 향상시킬 수 있다. 평면 상에 3 원 중합체 블렌드는 스핀 코팅, 막대 코팅, 스프레이 코팅 및 딥-코팅과 같은 다양한 습식 코팅 공정에 적합하여 고성능 나노다공성 박막을 생성될 수 있다. 또한, 상기 나노다공성 박막은 금속, 중합체 및 산화물과 같은 수많은 평평한 표면뿐만 아니라 주름진 표면 및 거친 표면, 직물 섬유, 천연 잎 및 넓은 면적의 직물을 포함하는 토폴로지 표면 상에 빠르게 생성될 수 있다. 간단한 3 원 폴리머 솔루션 블렌드를 기반으로 하는 비용 효율적이고 쉽게 액세스 할 수 있는 나노 구조화 방법은 향후 작용 가능하고 패치 가능한 나노 패턴 장치에 광범위하게 적용 가능하고 확장 가능하다.

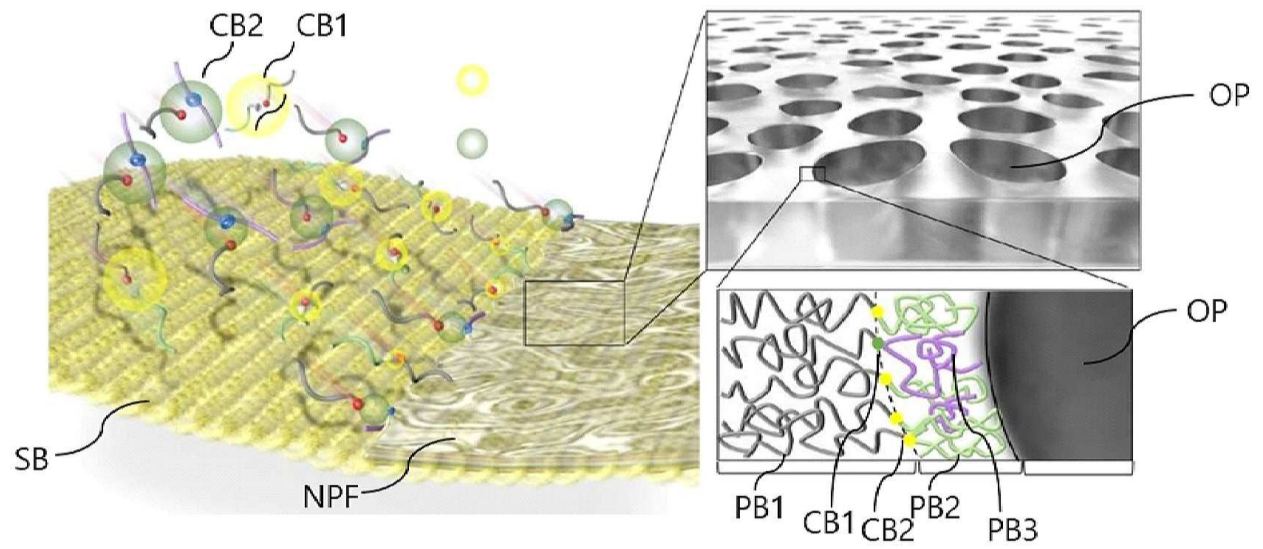
[0108] 상기한 설명에서 많은 사항이 구체적으로 기재되어 있으나, 그들은 발명의 범위를 한정하는 것이라기보다, 구체적인 실시예의 예시로서 해석되어야 하며, 다양한 변형이 가능할 수 있다. 때문에 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 의하여 정하여 질 것이 아니고 특허 청구범위에 기재된 기술적 사상에 의해 정하여져야 한다.

부호의 설명

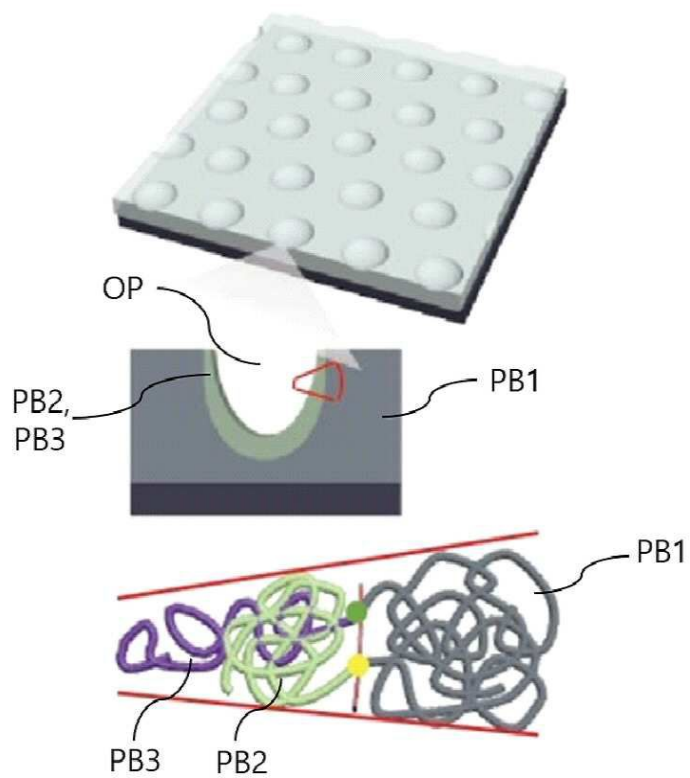
[0110] SB: 피처리체
NPF: 나노다공성 박막
CB1: 제 1 화학 결합
CB1: 제 2 화학 결합
PB1, PB2, PB3: 제 1 고분자 블록 화합물, 제 2 고분자 블록 화합물, 제 3 고분자 블록 화합물
FG1, FG2, FG3: 제 1 관능기, 제 2 관능기, 제 3 관능기
OP: 기공

도면

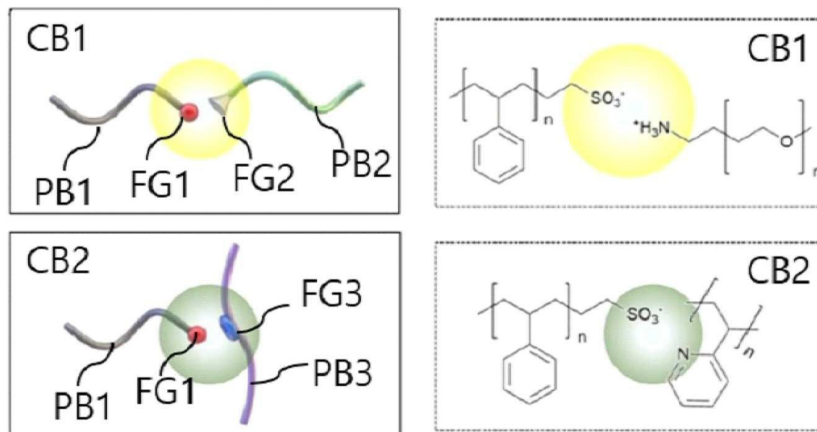
도면1a



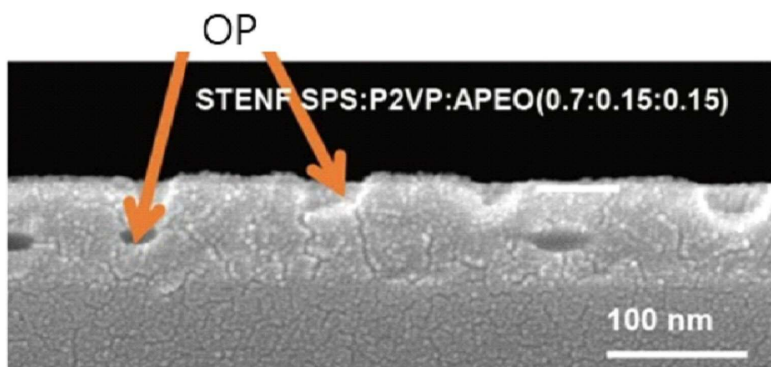
도면1b



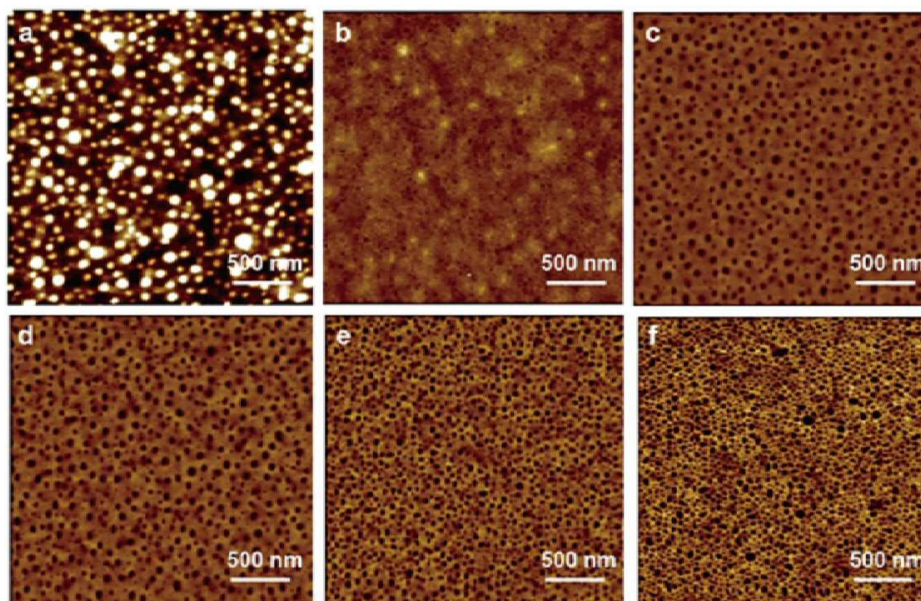
도면1c



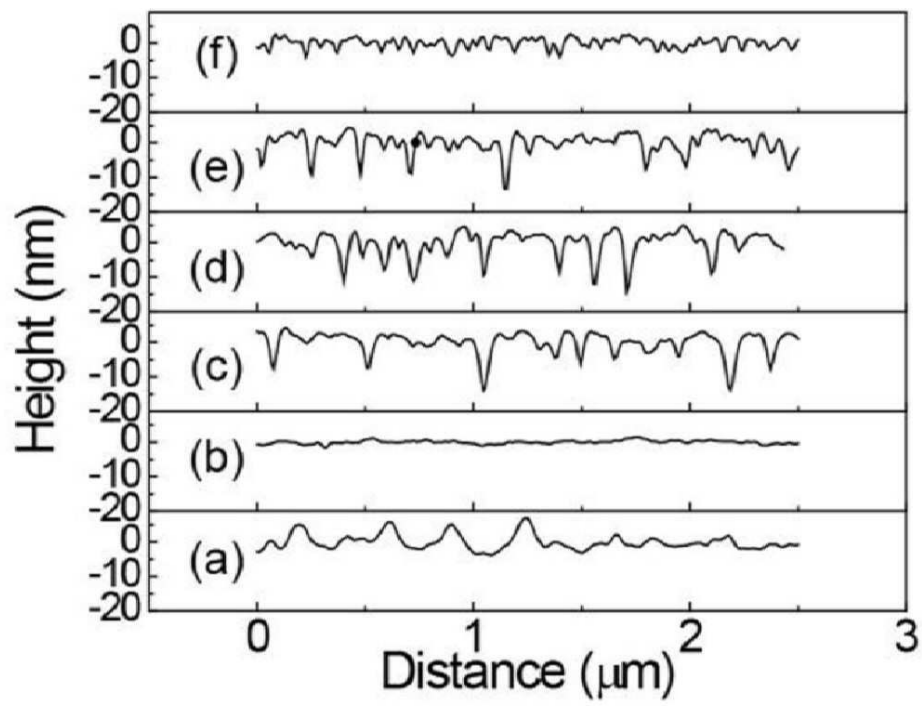
도면2a



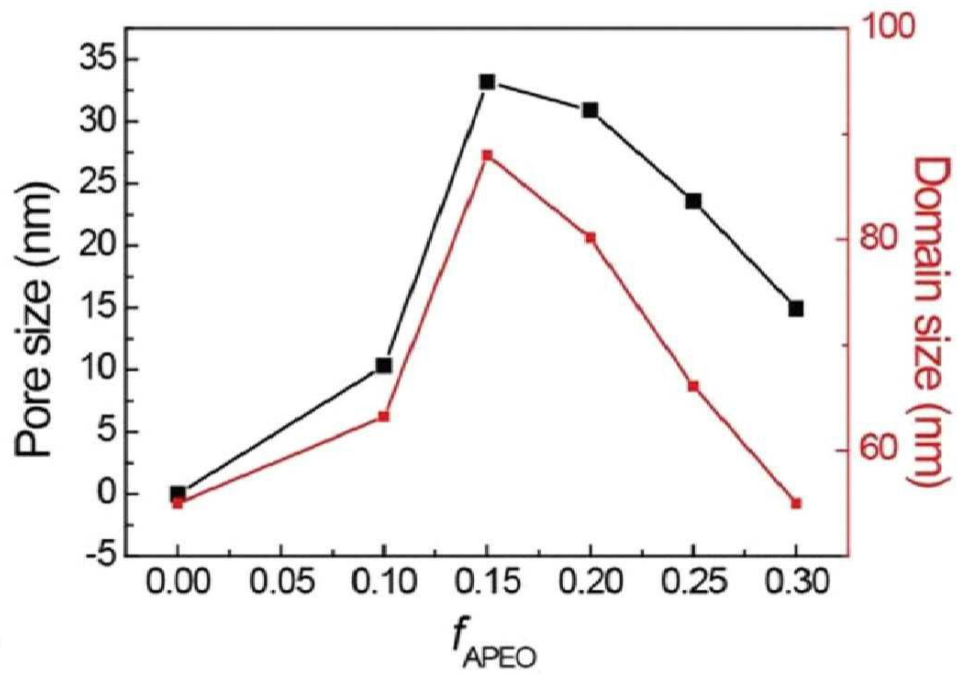
도면2b



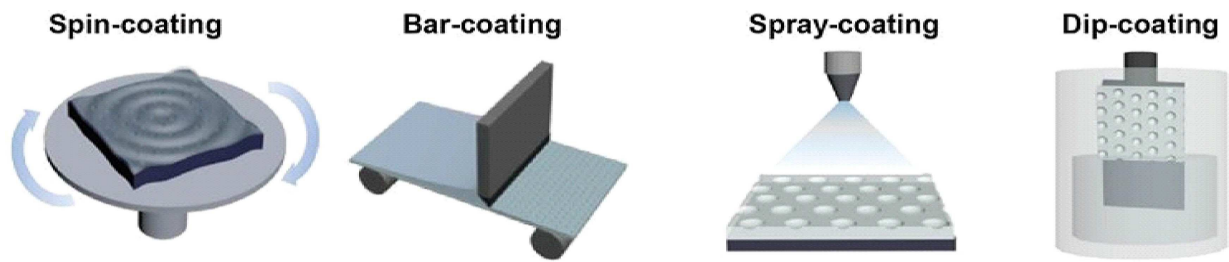
도면2c



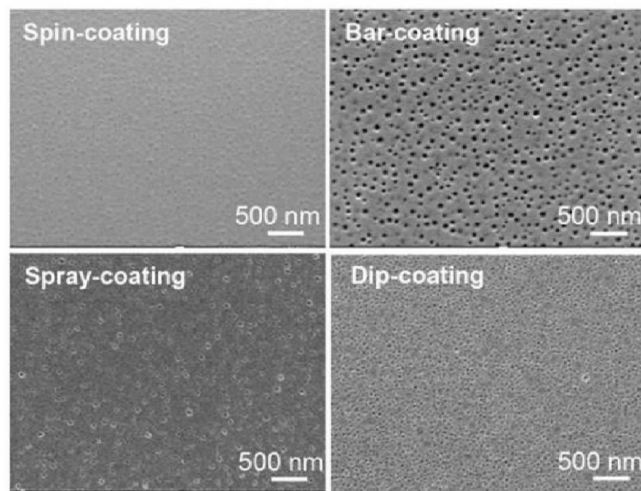
도면2d



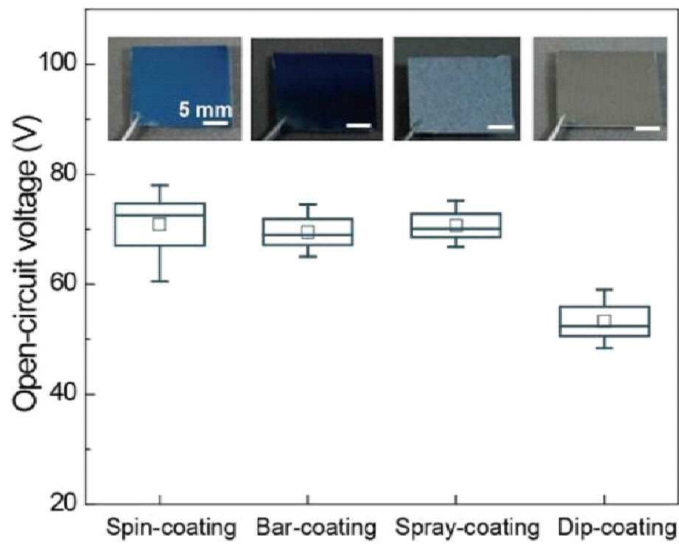
도면3a



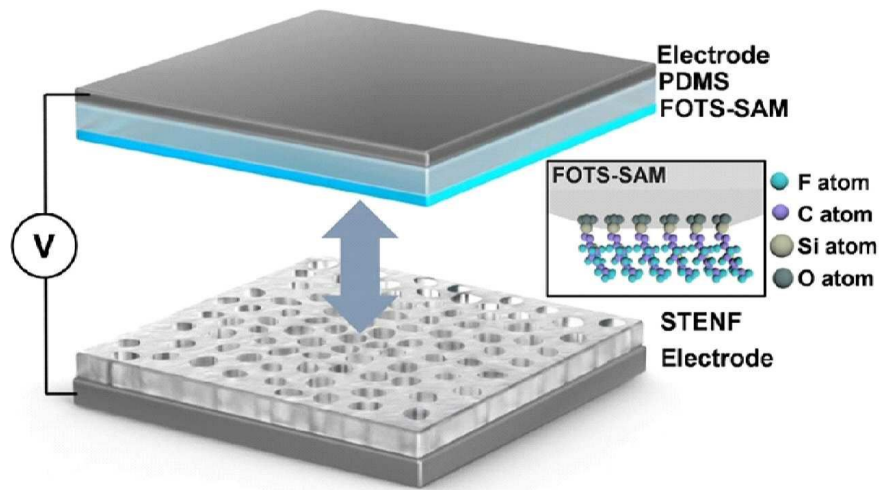
도면3b



도면3c



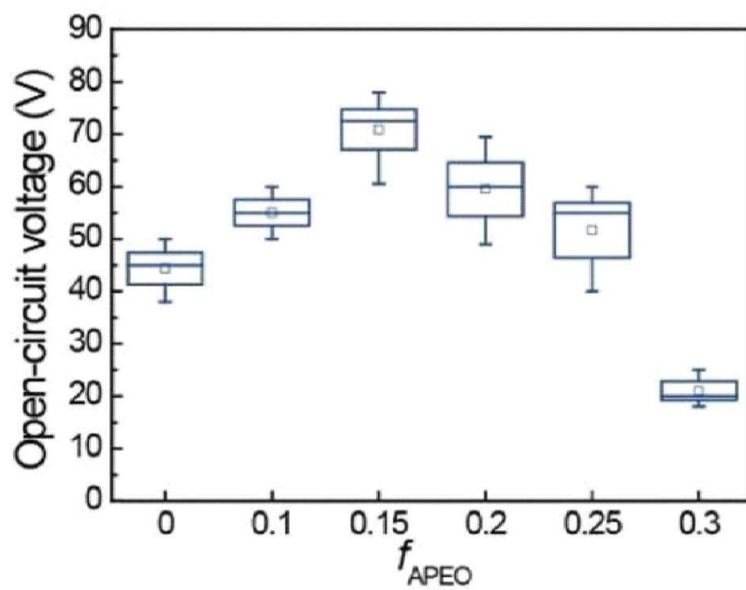
도면4a



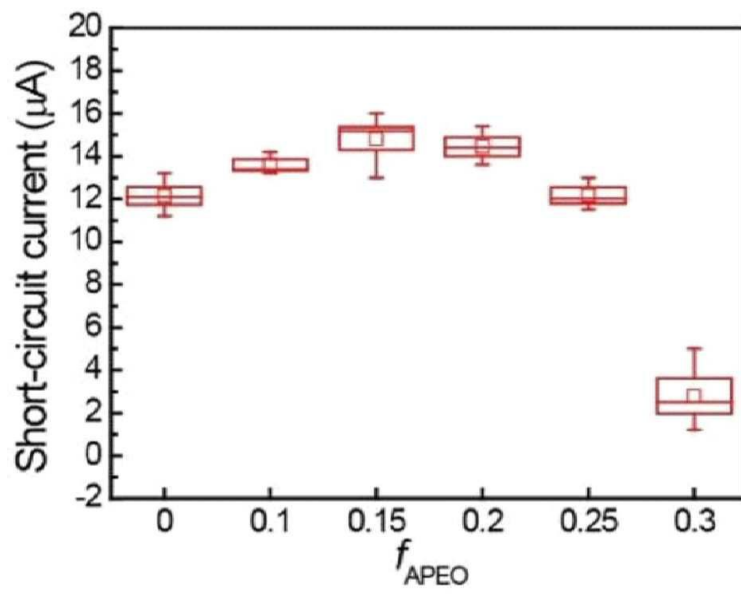
도면4b



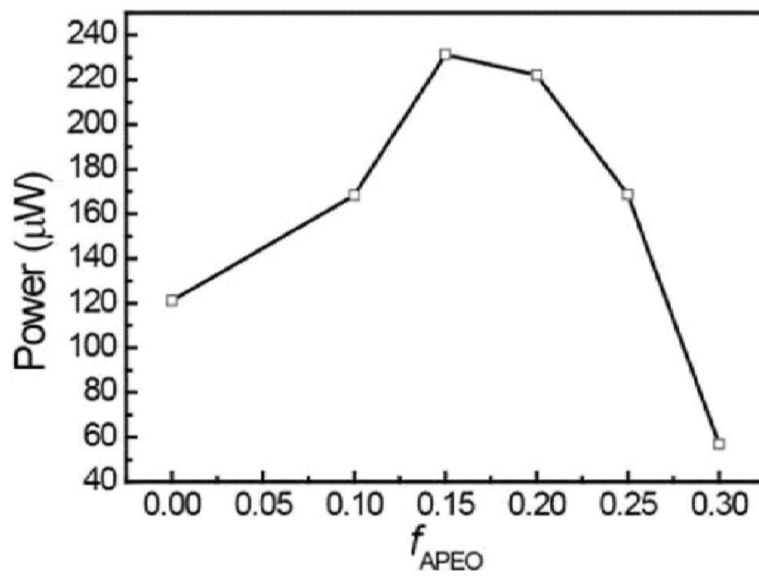
도면5a



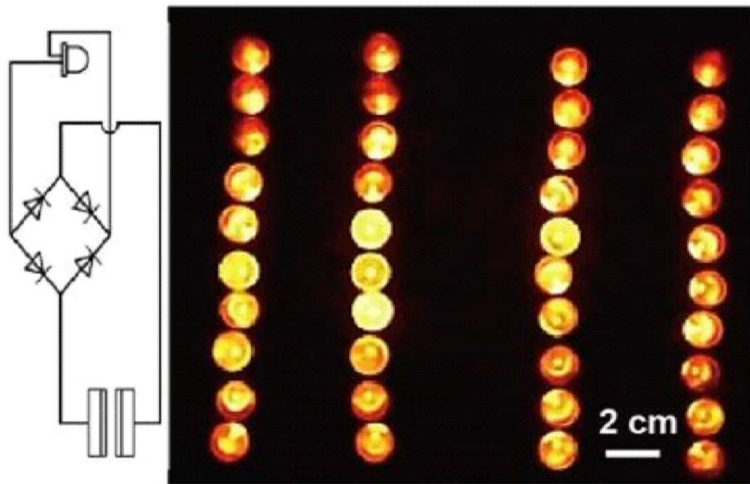
도면5b



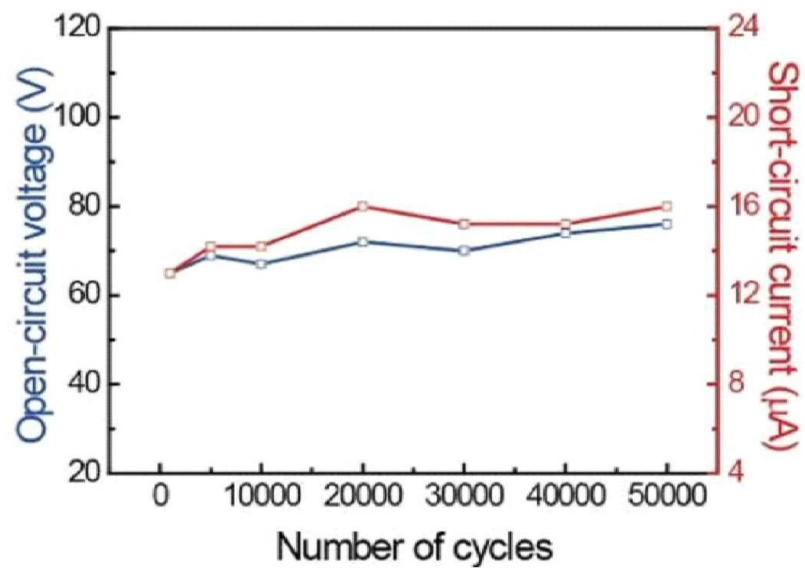
도면5c



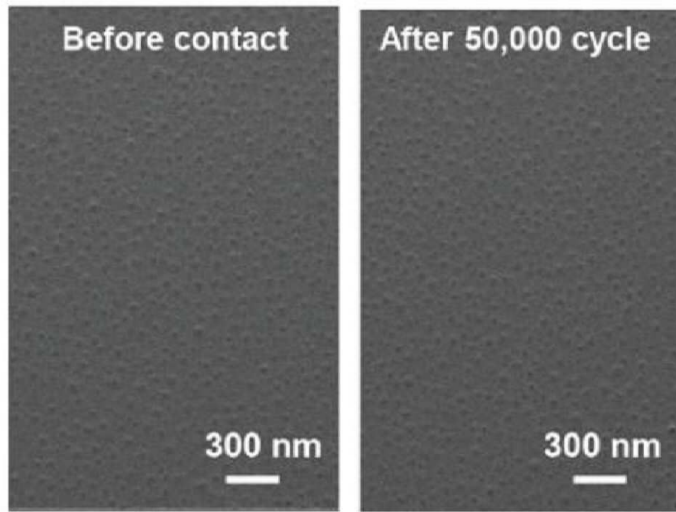
도면5d



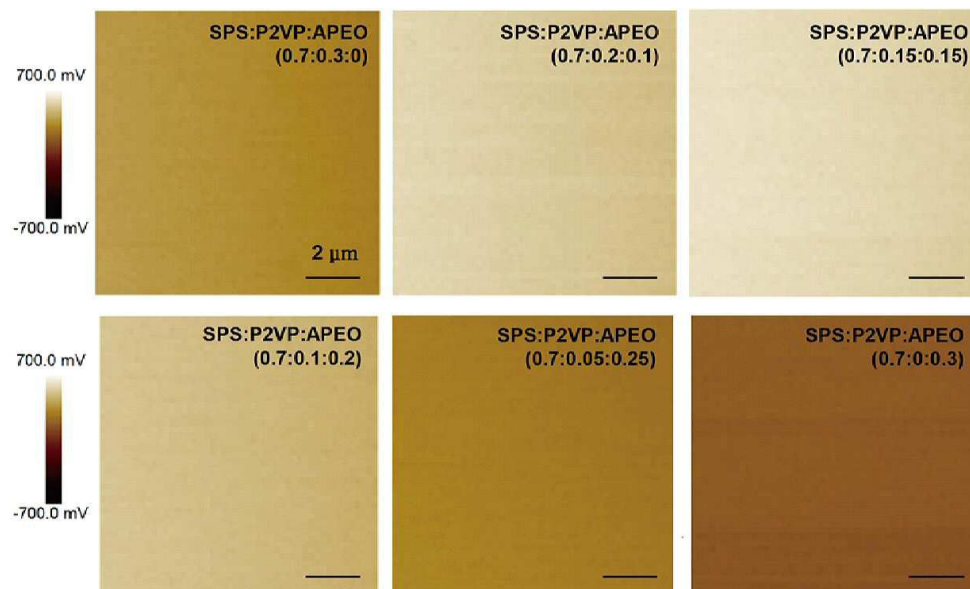
도면5e



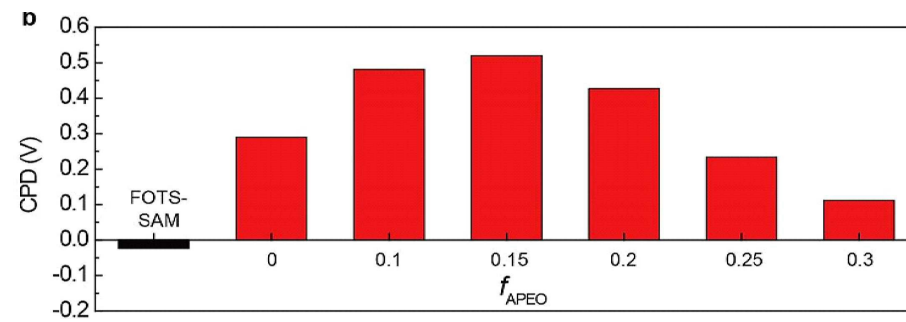
도면5f



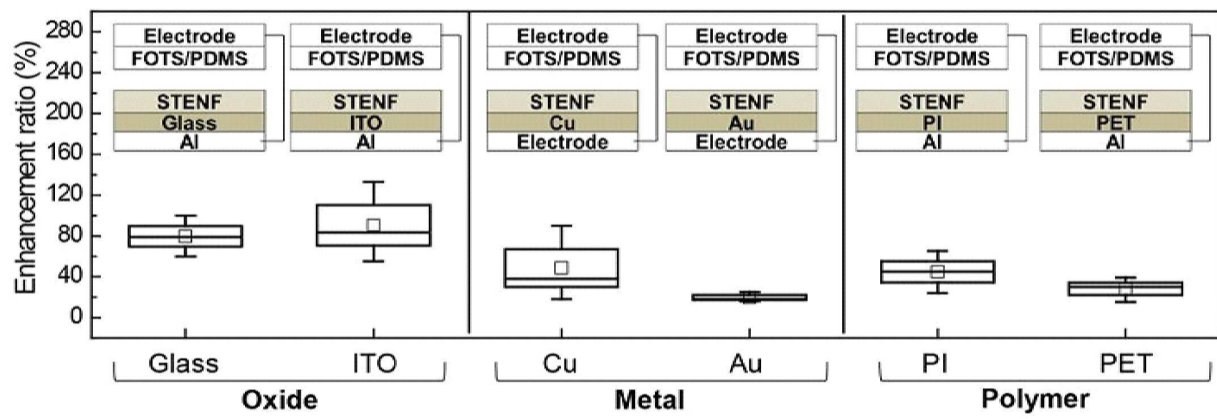
도면6a



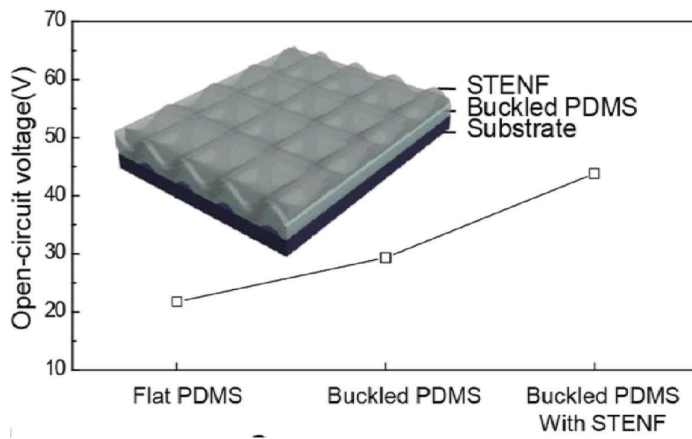
도면6b



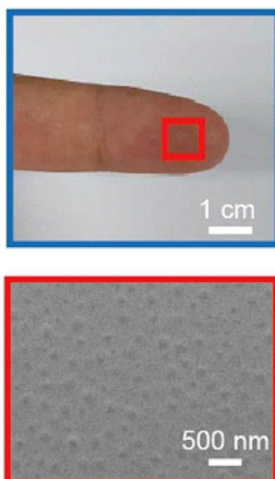
도면7



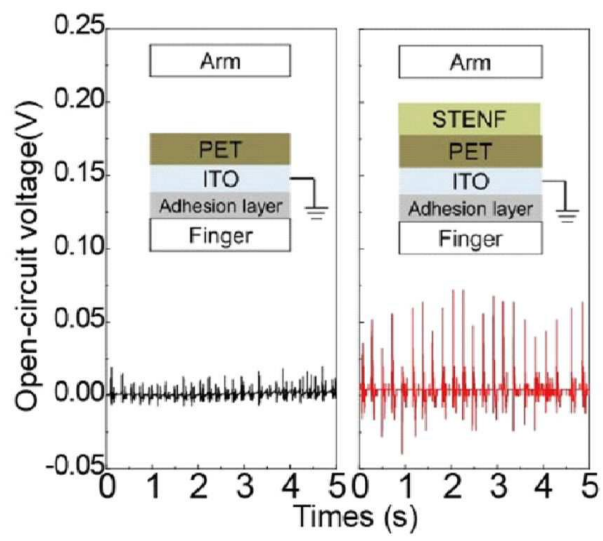
도면8



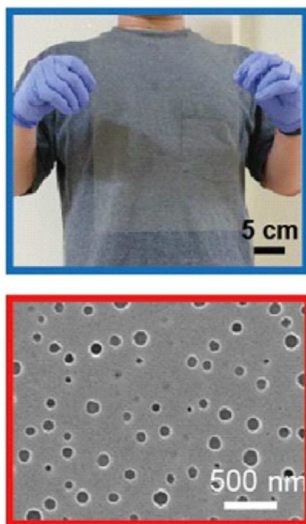
도면9a



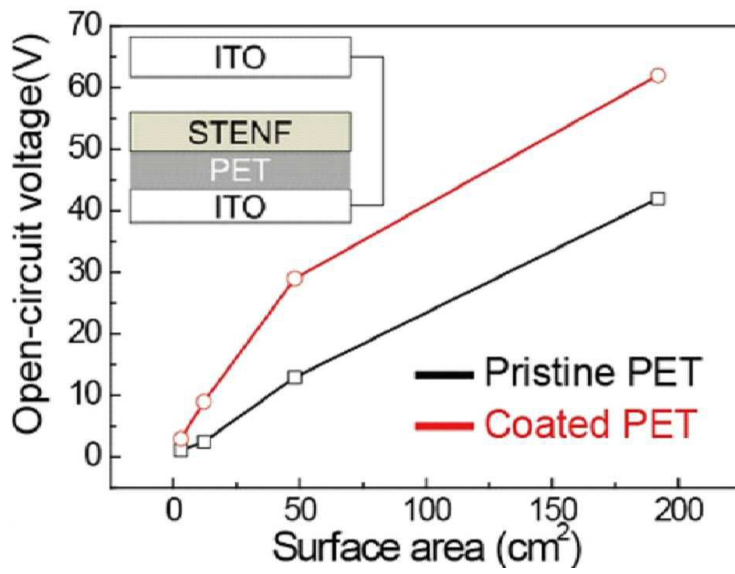
도면9b



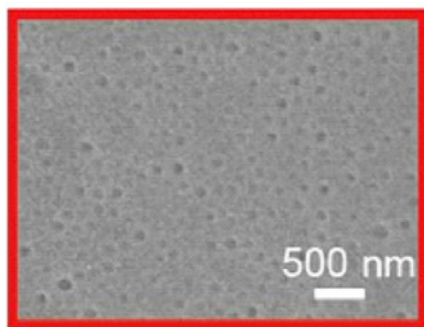
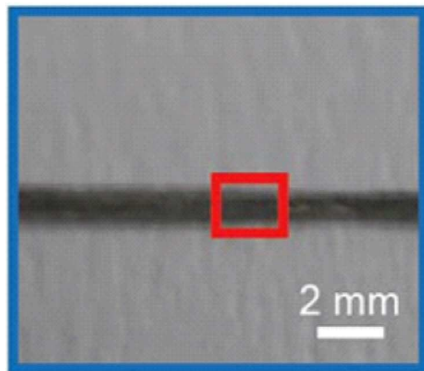
도면10a



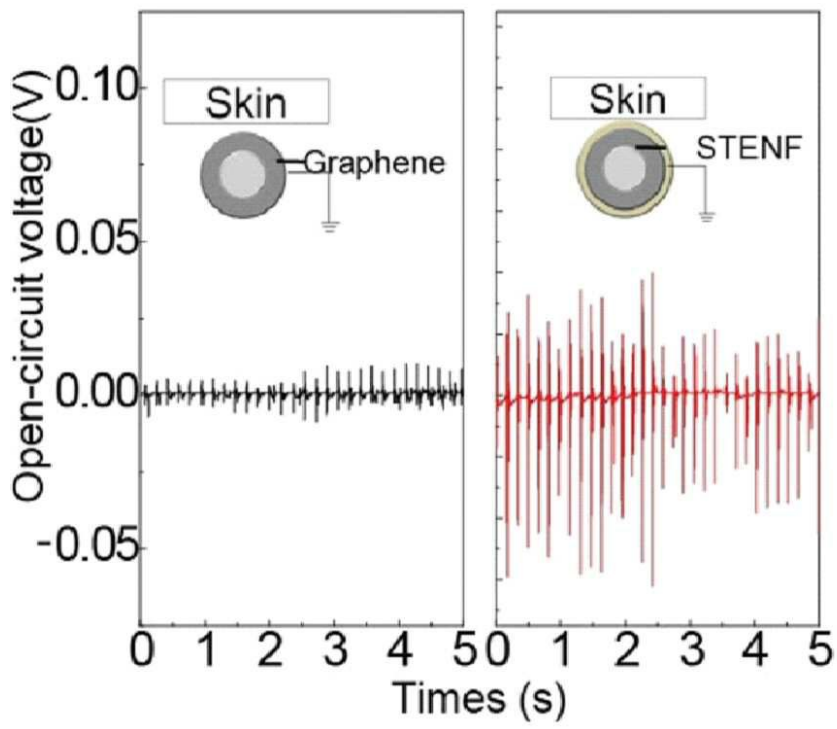
도면10b



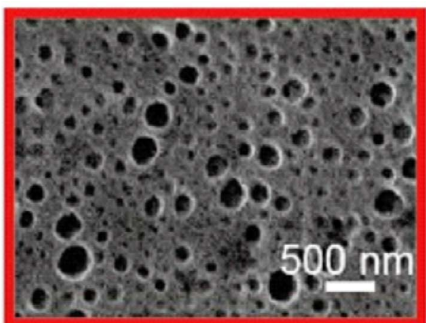
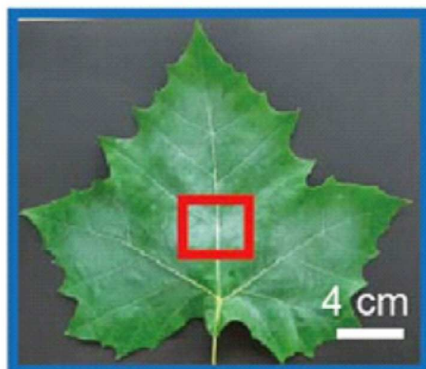
도면11a



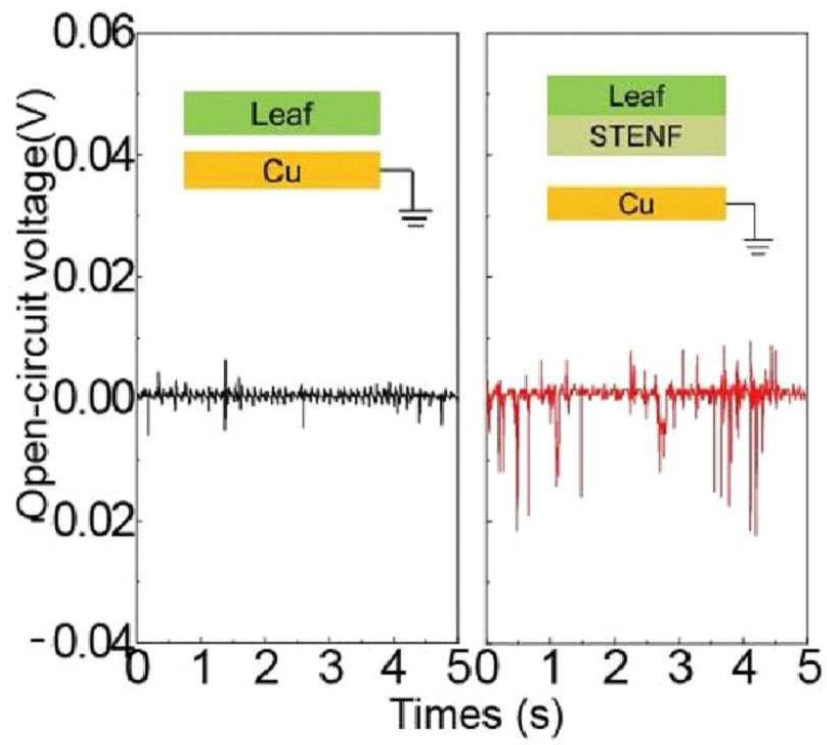
도면11b



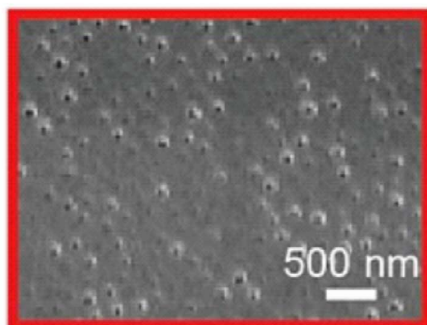
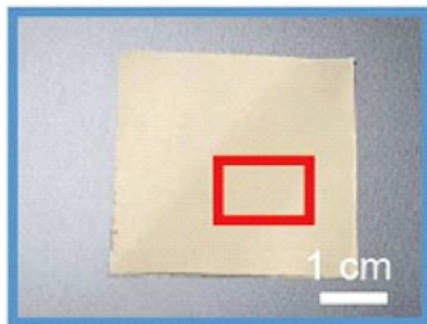
도면12a



도면12b



도면13a



도면13b

