



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월10일
(11) 등록번호 10-1447561
(24) 등록일자 2014년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/083 (2006.01) H01L 41/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0063313
(22) 출원일자 2013년06월03일
심사청구일자 2013년06월03일
(56) 선행기술조사문헌
KR101305271 B1*
W02010110423 A1*
W02012026055 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
류정호
경남 창원시 성산구 대암로 253, 111동 501호 (성주동, 일신대동프리빌리지아파트)
정대용
서울 종로구 성균관로14길 19, 102 (명륜1가, 리치캐슬)
(74) 대리인
김정수

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 노영철

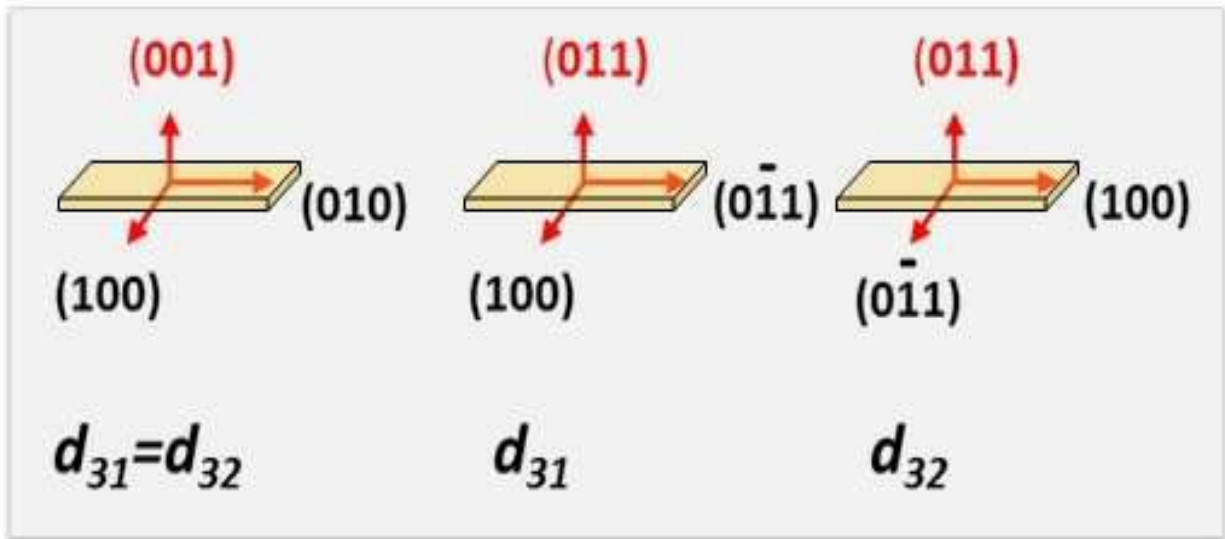
(54) 발명의 명칭 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 자왜(magnetostrictive) 소재로 이루어진 제1 층 및 상기 제1 층 상에 형성되며 단결정 압전(piezoelectric) 소재로 이루어진 제2 층을 포함하며 이루어지며, 상기 제2층의 압전 단결정의 <011> 방향은 제2 층의 두께방향과 일치하는 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체, 이를 포함하

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



여 이루어지는 유니모프 캔틸레버형 에너지 하베스트 소자 및 상기 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체의 제조방법에 대한 것이다. 본 발명에 따른 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체는 자왜 소재로 이루어진 제1 층 상에 압전 단결정 소재로 이루어진 제2 층을 적층함에 있어서 상기 압전 단결정의 <011> 방향을 층 두께 방향과 일치시킴으로써 <001> 방향으로 배향시킨 경우에 비해 높은 횡방향 압전 변형 상수(transverse piezoelectric strain constant) 및 전기-기계 결합계수(electromechanical coupling factor)를 가져 분극 방향과 변형 방향이 서로 수직을 이루는 31 모드 또는 32 모드로 작동시 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있는 에너지 하베스트 소자에 포함되어 사용될 수 있고, 자왜층 및 압전층을 구비함으로써 자기전기적 효과(magnetoelectric effect)와 압전 효과(piezoelectric effect)를 모두 발현할 수 있기 때문에 진동, 음파, 초음파, 자기장 등 다양한 외부 자극을 수용하여 휴대용 저전력 전자기기 및 무선 센서 네트워크 등의 기술 분야에서 고효율의 에너지 하베스팅 소자로서 유용하게 사용될 수 있으며, 상기 자기전기 복합재료 적층체의 기계적 공진 주파수가 외부 자기장의 주파수와 일치하도록 제작될 경우, 작은 세기의 외부 자기장으로부터 큰 전기신호를 얻을 수 있으며, 상기 자기전기 복합재료 적층체의 길이 및 두께를 적절히 조절하거나 상기 자기전기 복합재료 적층체에 부착되는 질량체(proof mass)를 적절히 선택함으로써 쉽게 공진 주파수제어가 가능하다는 장점을 가진다.

(72) 발명자

윤운하

경남 창원시 성산구 외리34번길 13, 107동 302호
(성주동, 한림푸르지오)

박동수

경남 창원시 성산구 대암로 22, 107동 902호 (남양동, 우성아파트)

김중우

경남 창원시 성산구 가음정동 재료연구소 아파트 406호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012041947

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 고효율Magnetocaloric 재료의개발및응용(3/3)

기 여 율 25/100

주관기관 한국기계연구원부설재료연구소

연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 PNK3430

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 주요사업

연구과제명 나노구조자기-전기복합재료의다차원구조제어(1/3)

기 여 율 25/100

주관기관 한국기계연구원부설재료연구소

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345170765

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원

연구과제명 비균일 핵생성을 이용한 저온에서의 고결정성 세라믹 막의 성장

기 여 율 50/100

주관기관 인하대학교

연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

자왜(magnetostrictive) 소재로 이루어진 제1 층 및 상기 제1 층 상에 형성되며 단결정 압전(piezoelectric) 소재로 이루어진 제2 층을 포함하며 이루어지며, 상기 제2층의 압전 단결정의 <011> 방향은 제2 층의 두께방향과 일치하되, 상기 단결정은 복합 페로브스카이트 결정 구조를 가지는 능면정계 완화형 강유전체(rhombohedral relaxor ferroelectrics) 단결정인 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 자왜 소재는 강자성 금속, 페라이트계 세라믹스, 자왜 합금 또는 자성 형상기억 합금인 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 강자성 금속은 Ni, Co 또는 Fe인 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 페라이트계 세라믹스는 Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 또는 바륨페라이트인 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 자왜 합금은 Terfenol-D, Gafenol, Samfenol-D 또는 Metglas인 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 자성 형상 기억 합금은 Ni_2MnGa 합금, NiMnIn 합금, NiCoMnIn 합금, FePd 합금, FeNiGa 합금 또는 CoNiGa 합금인 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서, 제2 층의 단결정 압전 소재는 31 모드 또는 32 모드로 기계적 변형을 전기적 에너지로 변환하는 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체.

청구항 11

제10항에 있어서, 제2 층의 단결정 압전 소재는 $d_{31} \neq d_{32}$ 인 면내 이방성(in-plane anisotropy)을 가지는 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체.

청구항 12

제1항 내지 제6항, 제10항 및 제11항 중 어느 한 항의 자기전기 복합재료 적층체를 포함하여 이루어지는 유니모프 캔틸레버형 에너지 하베스트 소자.

청구항 13

제12항에 있어서, 길이 방향으로 d_{32} (<100> 방향)를 갖는 것을 특징으로 하는 유니모프 캔틸레버형 에너지 하베스트 소자.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 유니모프 캔틸레버형 에너지 하베스트 소자는 자유단 측에 설치되는 질량체(proof mass)를 더 포함하되, 상기 질량체는 상기 자기전기 복합재료 적층체의 제1 층의 하면 및 제2 층의 상면 중 적어도 한 곳 이상에 설치되는 것을 특징으로 하는 유니모프 캔틸레버형 에너지 하베스트 소자.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 질량체는 Sm계 영구자석, Nd계 영구자석, AlNiCo계 영구자석, 철(Fe), 니켈(Ni) 또는 세라믹 페라이트로 이루어진 것을 특징으로 하는 유니모프 캔틸레버형 에너지 하베스트 소자.

청구항 16

자왜(magnetostrictive) 소재로 이루어진 제1 층을 준비하는 단계;

복합 페로브스카이트 결정 구조를 가지는 능면정계 완화형 강유전체(rhombohedral relaxor ferroelectrics) 단결정 압전(piezoelectric) 소재로 이루어진 층으로서 상기 단결정의 <011> 방향은 층의 두께방향과 일치하는 제2 층을 준비하는 단계; 및

상기 제1 층 상에 제2 층을 적층하는 단계를 포함하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체의 일측단에 질량체(proof mass)를 설치하는 단계로서, 상기 제1 층의 하면 및 제2 층의 상면 중 한 곳 이상에 상기 질량체를 설치하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체의 제조방법.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, 상기 제1 층 상에 제2 층을 적층하는 단계는 에폭시를 이용한 접착에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체의 제조방법.

청구항 19

제16항 또는 제17항에 있어서, 상기 자왜 소재는 강자성 금속, 페라이트계 세라믹스, 자왜 합금 또는 자성 형상기억 합금인 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체의 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 강자성 금속은 Ni, Co 또는 Fe인 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체의 제조방법.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 페라이트계 세라믹스는 Fe_3O_4 , $NiFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $(Ni, Zn)Fe_2O_4$, $(Mn, Zn)Fe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $\gamma-Fe_2O_3$ 또는 바륨페라이트인 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체의 제조방법.

청구항 22

제19항에 있어서, 상기 자왜 합금은 Terfenol-D, Gafenol, Samfenol-D 또는 Metglas인 것을 특징으로 하는 에

너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체의 제조방법.

청구항 23

제19항에 있어서, 상기 자성 형상 기억 합금은 Ni_2MnGa 합금, NiMnIn 합금, NiCoMnIn 합금, FePd 합금, FeNiGa 합금 또는 CoNiGa 합금인 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체의 제조방법.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체, 이를 포함하여 이루어지는 유니모프 캔틸레버형 에너지 하베스트 소자 및 상기 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 자왜 소재로 이루어진 층과 단결정의 <011> 방향이 층 두께 방향과 일치하는 압전 단결정으로 이루어진 층을 포함하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체, 이를 포함하여 이루어지는 유니모프 캔틸레버형 에너지 하베스트 소자 및 상기 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체의 제조방법에 대한 것이다.

배경기술

[0002] 에너지 하베스팅(energy harvesting)이란 주변의 사용되지 못하고 버려지는 에너지들을 끌어 모아 전기 에너지로 변환하는 기술인데, 최근 저탄소 녹색성장의 시대 조류와 맞물려 온실 효과로 대표되는 환경 문제를 해결할 수 있고, 고유가 시대에 대처할 수 있는 대표적인 청정에너지 시스템 중 하나로서 주목받고 있다.

[0003] 이러한 에너지 하베스팅 기술은 압전 효과(piezoelectric), 광전 효과(photovoltaic effect), 열전 효과(thermoelectric effect) 등 다양한 원리에 의해 실현할 수 있으나, 그 중에서도 압전 특성을 가진 소재를 이용한 기술에 대한 연구가 가장 활발히 진행되고 있다.

[0004] 압전 에너지 하베스팅은 주변의 진동을 이용하여 전기 에너지를 저장하는 방식으로서 주변 기후나 지형에 따른 기술 적용의 제약이 없고, 초소형 장치로 기술 구현이 가능하다는 등의 다수의 장점을 가지고 있다.

[0005] 한편, 이러한 압전 특성을 이용한 에너지 하베스팅 기술을 구현하는 압전 에너지 하베스트 소자(Piezoelectric energy harvester)의 고성능화를 위한 종래의 연구는 소자의 형상의 변형이나 새로운 압전 소재의 개발 등에 치우쳐 있을 뿐, 기존 소재를 이용한 소자의 고성능화 또는 압전 소재에 분극을 일으키는 외부 자극의 다양화를 통한 소자의 고성능화에 대한 연구는 이뤄지지 않고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 기존에 압전 특성을 가진 것으로 알려진 소재를 사용하되 분극 방향으로 특정 방향이 배향된 단결정으로 이루어지는 압전층과 상기 압전층과 접합된 자왜 특성을 가지는 자왜층을 포함하는 복합재료 적층체를 에너지 하베스팅 소자에 사용함으로써 소자의 고성능화를 도모하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 자왜(magnetostrictive) 소재로 이루어진 제1 층 및 상기 제1 층

상에 형성되며 단결정 압전(piezoelectric) 소재로 이루어진 제2 층을 포함하며 이루어지며, 상기 제2층의 압전 단결정의 <011> 방향은 제2 층의 두께방향과 일치하는 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체를 제안한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체를 포함하여 이루어지는 유니모프 캔틸레버형 에너지 하베스트 소자를 제안한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 유니모프 캔틸레버형 에너지 하베스트 소자에서 길이 방향의 압전 단결정 배향을 <100> 방향, 즉 d_{32} 방향으로 배치하는 것을 특징으로 하는 소자를 제안한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체의 제조방법을 제안한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체는 자왜 소재로 이루어진 제1 층 상에 압전 단결정 소재로 이루어진 제2 층을 적층함에 있어서 상기 압전 단결정의 <011> 방향을 층 두께 방향과 일치시킴으로써 <001> 방향으로 배향시킨 경우에 비해 높은 횡방향 압전 변형 상수(transverse piezoelectric strain constant) 및 전기-기계 결합계수(electromechanical coupling factor)를 가져 분극 방향과 변형 방향이 서로 수직을 이루는 31 모드 또는 32 모드로 작동시 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있는 에너지 하베스트 소자에 포함되어 사용될 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명에 따른 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체는 자왜층 및 압전층을 구비함으로써 자기전기적 효과(magnetoelectric effect)와 압전 효과(piezoelectric effect)를 모두 발현할 수 있기 때문에 진동, 음파, 초음파, 자기장 등 다양한 외부 자극을 수용하여 휴대용 저전력 전자기기 및 무선 센서 네트워크 등의 기술 분야에서 고효율의 에너지 하베스팅 소자로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명에 따른 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체는 그 기계적 공진 주파수가 외부 자기장의 주파수와 일치하도록 제작될 경우, 작은 세기의 외부 자기장으로부터 큰 전기신호를 얻을 수 있으며, 상기 자기전기 복합재료 적층체의 길이 및 두께를 적절히 조절하거나 상기 자기전기 복합재료 적층체에 부착되는 질량체(proof mass)를 적절히 선택함으로써 쉽게 공진 주파수제어가 가능하다는 장점을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 단결정 압전 소재로 이루어지는 층의 결정 배향 방식을 나타내는 모식도이다.

도 2는 본원 발명에 따른 자기전기 복합재료 적층체 및 질량체(proof mass)를 포함하는 유니모프 캔틸레버형 에너지 하베스트 소자의 모식도이다.

도 3은 본원 실시예 1-2 및 비교예 1에서 제조되는 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체의 모식도이다.

도 4는 본원 실시예 3-4 및 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버의 자기전기 효과(magnetoelectric effect) 특성 측정을 위해 사용된 장비의 모식도이다.

도 5는 본원 실시예 3-4 및 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버를 대상으로 굽힘모드(flexural mode)로 교류 자기장(H_{ac})의 크기 변화에 따른 자기전기 전압 계수(α_{ME})의 변화를 측정된 결과이다.

도 6(a)는 본원 실시예 3-4 및 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버를 대상으로 굽힘모드(flexural mode)로 교류 자기장(H_{ac})의 주파수 변화에 따른 자기전기 전압 계수(α_{ME})의 변화를 측정된 결과이고, 도 6(b)는 본원 실시예 3-4 및 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버에 대해 굽힘모드(flexural mode)로 교류 자기장 주파수 변화에 따른 임피던스($|Z|$) 변화를 측정된 결과이다.

도 7는 본원 실시예 3-4 및 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버의 에너지 하베스트 특성 측정을 위해 사용된 장비의 모식도이다.

도 8은 본원 실시예 3-4 및 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버 각각에 대해 최대 출력 전압을 나타내는 주파수에서 측정된 개방 회로 전압(V_{oc}) 측정 결과이다.

도 9(a) 및 도 9(b)는 각각 본원 실시예 3-4 및 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버 각각에 대해 부하 저

항의 변화에 따른 전압 및 전력 변화를 측정할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0015]

본 발명에 따른 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체는, i) 자왜(magnetostrictive) 소재로 이루어진 제1 층 및 ii) 상기 제1 층 상에 형성되며 단결정 압전(piezoelectric) 소재로 이루어진 제2 층을 포함하여 이루어진다. 그리고, 상기 제2 층을 이루는 압전 단결정의 <011> 방향은 제2 층의 두께방향과 일치한다.

[0016]

본 발명에 있어서 자기전기 복합재료 적층체란, 2 이상의 서로 다른 소재가 각각의 층으로서 라미네이트(laminate)된 구조를 가지며, 자기전기 효과(Magnetoelectric(ME) effect)를 나타내는 개체를 의미한다.

[0017]

상기 자기전기(ME) 효과는 전기(electric field)를 인가함에 따라 자화(magnetization)가 유발되거나, 반대로 자계(magnetic field)에 의해 편극(polarization)을 유도할 수 있는 특성을 일컫는데, 이러한 자기전기 효과를 나타내는 소재로는 Cr_2O_3 등과 같은 단일상(single phase) 물질, 압전 특성을 가진 소재와 자왜 특성을 가진 소재를 섞거나 본 발명에서와 같이 자왜 특성(magnetostrictivity)을 가지는 소재와 압전 특성(piezoelectricity)을 가지는 소재를 교대로 적층한 복합재료 등이 있는데, 그 중에서도 적층구조의 복합재료가 다른 종류의 재료에 비해 층 간의 강한 탄성 커플링(elastic coupling), 간단한 제조 공정, 높은 전기 저항, 용이한 분극(poling) 공정, 높은 자기전기 전압 계수(α_{ME}) 등의 다양한 측면에서 장점을 가진다.

[0018]

본 발명에 따른 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체에서 제1 층을 이루는 자왜 소재는 Ni, Co, Fe 등의 강자성 금속, 페라이트계 세라믹스, 자왜 합금, 자성 형상기억 합금(magnetic shape memory alloy, MSMA) 등에서 적절히 선택할 수 있다.

[0019]

상기 페라이트계 세라믹스의 구체적인 예로서는, 일반식 MFe_2O_4 또는 $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ (M은 1종 이상의 2가의 금속 이온)으로 나타내는 스피넬(spinel)형 또는 마그네토폴럼바이트(magnetoplumbite)형 페라이트 혹은 $\text{M}'_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M'은 3가의 금속 이온)으로 나타내는 페라이트나, $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 로 나타내는 리튬페라이트가 있을 수 있고, 이들은 우수한 자기특성을 지닌 자성재료로서 본 발명의 자왜재료로 채택가능하다. 보다 구체적인 예로서는, 높은 투자율(透磁率)과 낮은 보자력(保磁力) 및 저손실이 요구되는 연자성 재료로서 인덕터, 트랜스 및 필터의 자심, 자기 헤드코어, 자기 실드재에 사용되고 있는 Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, CoFe_2O_4 등의 소프트 페라이트는 자왜 소재로서 상기 제1 층에 포함되어 사용될 수 있으며, 영구자석재료 및 고밀도 자기기록 재료로서 알려져 있으며 결정 자기 이방성이 큰 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 바륨페라이트 등도 자왜 소재로서 상기 제1 층에 포함되어 사용될 수 있다.

[0020]

상기 자왜 합금의 구체적인 예로는, 테르븀(terbium)-디스프로슘(dysprosium)-철(iron) 합금(Terfenol-D), 갈륨-철 합금(Gafenol), 사마륨(samarium)-디스프로슘-철 합금(Samfenol-D), 붕소(boron)-규소(silicon)-철 합금(Metglas 2605SA1), 붕소(boron)-규소(silicon)-탄소(carbon)-철 합금(Metglas 2605SC) 등을 들 수 있다.

[0021]

또한, 상기 자성 형상기억 합금의 구체적인 예로는, Ni_2MnGa 합금, NiMnIn 합금, NiCoMnIn 합금, FePd 합금, FeNiGa 합금, CoNiGa 합금 등을 들 수 있다.

[0022]

그리고, 본 발명에 따른 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체에서 제2 층을 이루는 단결정 압전 소재는 페로브스카이트(Perovskite) 결정구조(RMO_3) 또는 복합 페로브스카이트 구조를 가지는 것이 바람직하다.

[0023]

이때, 상기 복합 페로브스카이트 구조를 가지는 단결정은 아래의 1) 또는 2)의 조성을 가질 수 있다.

[0024]

1) $x\text{Pb}(A_1, A_2, \dots, B_1, B_2, \dots)\text{O}_3 + (1-x)\text{PbTiO}_3$

[0025]

2) $x\text{Pb}(A_1, A_2, \dots, B_1, B_2, \dots)\text{O}_3 + (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

[0026]

(단, 상기 1) 및 2)에 있어서, x는 몰 분율로서 $0 < x < 1$ 이고, $A_1, A_2, \dots$ 는, Zn, Mg, Ni, Lu, In 및 Sc로 이루어지는 군에서 선택된 하나 이상의 원소이고, $B_1, B_2, \dots$ 는, Nb, Ta, Mo 및 W로 이루어지는 군에서 선택된 하나

[0027]

이상의 원소임)

- [0028] 상기 복합 페로브스카이트 구조를 가지는 단결정 압전 소재의 대표적인 예로서는 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PMN-PZT), $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZN-PT) 등을 들 수 있다.
- [0029] 보다 바람직하게는, 상기 복합 페로브스카이트 결정 구조를 가지는 단결정은 $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-(1-x)PbTiO}_3$ (단, 상기 화학식에서 $0 < x < 0.33$ 임), $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-(1-x)PbTiO}_3$ (단, 상기 화학식에서 $0 < x < 0.08$ 임) 등과 같은 능면 정계 완화형 강유전체(rhombohedral relaxor ferroelectrics)로 이루어질 수 있는데, 이는 능면정계 완화형 강유전체를 이용해 본 발명에 따른 자기전기 복합재료 적층체에 포함되는 상기 제2 층을 형성할 경우, 상기 단결정의 $\langle 011 \rangle$ 방향이 제2 층의 두께 방향과 평행하도록 단결정의 결정 방향을 배향시키면 단결정을 $\langle 001 \rangle$ 방향으로 배향시킨 경우에 비해 높은 횡방향 압전 변형 상수(transverse piezoelectric strain constant) 및 전기-기계 결합계수(electromechanical coupling factor)를 가져 분극 방향과 변형 방향이 서로 수직을 이루는 31 모드 또는 32 모드로 작동시 보다 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있는 에너지 하베스트 소자를 설계할 수 있기 때문이다.
- [0030] 한편, 상기 제2 층의 두께 방향이 상기 단결정의 $\langle 011 \rangle$ 방향과 일치할 경우, 면내 이방성(in-plane anisotropy)이 강하게 나타나는데, PMN-PZT의 경우를 예로 들면 $d_{32} > -2d_{31}$ 의 관계를 가진다. 따라서, 상기 자기전기 복합재료 적층체를 이용해 보다 고성능의 유니모프(unimorph) 캔틸레버(cantilever)형 에너지 하베스트 소자를 구현하기 위해서는 도 1에 도시된 바와 같이 d_{32} 모드 즉, $\langle 100 \rangle$ 방향이 캔틸레버의 길이 방향과 일치하는 배향을 가지도록 제2 층을 적층하는 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명에 따른 자기전기 복합재료 적층체를 포함하여 제작되는 유니모프 캔틸레버형 에너지 하베스트 소자는, 상술한 자기전기 복합재료 적층체 외에 필요에 따라 질량체(proof mass)를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 도 2에 도시한 바와 같이, 상기 유니모프 캔틸레버형 에너지 하베스트 소자는 그 자유단 측에 상기 자기전기 복합재료 적층체의 제1 층의 하면 및 제2 층의 상면 중 적어도 한 곳 이상에 설치되는 질량체를 더 포함할 수 있으며, 이와 같이 일정 중량을 가지는 질량체를 설치함으로써 에너지 하베스터의 주파수의 조절, 공진 시 진폭의 증가를 통한 출력 향상을 도모할 수 있다. 이때, 상기 질량체는 그 재질이 특별히 제한되지 않으나, Sm계 영구자석, Nd계 영구자석, AlNiCo계 영구자석 또는 기타 자성을 가지는 재료(철, 니켈, 코발트, 자성 합금, 세라믹 페라이트 등) 등으로 이루어질 경우 자기장의 변화에 따라 더욱 민감하게 반응하는 에너지 하베스트 소자를 제작할 수 있다. 그리고, 상기 질량체를 자기전기 복합재료 적층체에 부착함에 있어서 그 부착방법 역시 특별히 제한되지 않는다.
- [0032] 한편, 상기 본 발명에 따른 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체는, (a) 자왜(magnetostrictive) 소재로 이루어진 제1 층을 준비하는 단계; (b) 단결정 압전(piezoelectric) 소재로 이루어진 층으로서 상기 단결정의 $\langle 011 \rangle$ 방향은 그 층의 두께방향과 일치하는 제2 층을 준비하는 단계; 및 (c) 상기 제1 층 상에 제2 층을 적층하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0033] 상기 (a) 단계 및 (b) 단계는 각각 상기에서 상세히 설명한 자왜 소재 또는 압전 단결정 소재를 이용하여 제1 층 또는 제2 층을 제조하는 단계로서, 최종적으로 제조되는 복합재료 적층체의 형상에 따라 제1 층 또는 제2 층을 시트(sheet)상 등의 적절한 형상으로 제조할 수 있는 당업계에서 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 (c) 단계는 이전 단계에서 준비된 제1 층 및 제2 층을 이용해 복합재료 적층체를 형성하는 단계로서 제1 층 상에 제2 층을 적층할 수 있는 당업계에서 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다. 예를 들면, 제1 층 상에 제2 층을 위치시킨 후 핫 프레스(hot press) 등을 통해 소결하여 복합재료 적층체를 형성하는 방법, 에폭시 등의 접착제를 이용해 제1 층 상에 제2 층을 접합하여 복합재료 적층체를 형성하는 방법 등이 가능한데, 제조 공정의 용이성 및 경제성 등을 고려할 때, 접착제를 이용한 적층방법이 바람직하다.
- [0035] 또한, 상기 (c) 단계를 수행한 후에 필요에 따라 상기 에너지 하베스트 소자용 자기전기 복합재료 적층체의 일 측단에 질량체(proof mass)를 설치하는 단계로서, 상기 제1 층의 하면 및 제2 층의 상면 중 한 곳 이상에 상기 질량체를 설치하는 단계를 추가로 수행할 수 있는데, 이와 같이 복합재료 적층체에 일단에 일정 중량을 가지는 질량체를 설치함으로써 에너지 하베스터의 주파수의 조절, 공진 시 진폭의 증가를 통한 출력 향상을 도모할 수 있다. 이때, 상기 질량체는 그 재질이 특별히 제한되지 않으나, Sm계 영구자석, Nd계 영구자석, AlNiCo계 영구

자석 또는 기타 자성을 가지는 재료(철, 니켈, 코발트, 자성 합금, 세라믹 페라이트 등) 등으로 이루어질 경우 자기장의 변화에 따라 더욱 민감하게 반응하는 에너지 하베스트 소자를 제작할 수 있다. 그리고, 상기 질량체를 자기전기 복합재료 적층체에 부착함에 있어서 그 부착방법 역시 특별히 제한되지 않는다.

[0036] 아래에서 본 발명에 대해 실시예를 기초로 하여 상세하게 설명한다. 제시된 실시예는 예시적인 것으로 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.

[0037] <실시예 1>

[0038] T자형 Ni 플레이트(99.9%, thickness of 0.5 mm, Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 위에, 두께 방향이 $[011]$ 로 배향되고, 횡방향 배향이 d_{32} 모드(길이 방향: $[100]$, 폭 방향: $[0\bar{1}1]$)이고, 16mm(길이)×6mm(폭)×0.3mm(두께)의 규격을 가지는 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PMN-PZT) 단결정(CPSC160-95, Ceracomp Co. Ltd., Cheonan, Korea)을 실버 에폭시(Ag-epoxy)를 이용해 접합하여 도 3에 도시된 형상을 가지는 자기전기 복합재료 적층체를 제조하였다.

[0039] 참고로, 본원 실시예 및 비교예에서 사용되는 PMN-PZT의 각종 전기기계적 물성은 아래 표 1에 기재한 바와 같다.

표 1

Electromechanical material parameters for $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ piezoelectric single crystal (CPSC160-95, Ceracomp Co. Ltd., Korea), $\rho = 7900 (\text{kg/m}^3)$.

	d_{31}	d_{32}	s_{11}	s_{22}	$\frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0}$	k_{31}	k_{32}	g_{31}	g_{32}
Orientation	(pC/N)	(pC/N)	(pm^2/N)	(pm^2/N)				10^{-3} (mV/N)	10^{-3} (mV/N)
<001> PMN-PZT	-905		69		7200	0.62		-14.20	
<011> PMN-PZT	599	-1850	17.68	110	3962	0.74	0.95	17	-52.73

[0040]

[0041] <실시예 2>

[0042] T자형 Ni 플레이트(99.9%, thickness of 0.5 mm, Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 위에, 두께 방향이 $[011]$ 로 배향되고, 횡방향 배향이 d_{31} 모드(길이 방향: $[0\bar{1}1]$, 폭 방향: $[100]$)이고, 16mm(길이)×6mm(폭)×0.3mm(두께)의 규격을 가지는 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PMN-PZT) 단결정(CPSC160-95, Ceracomp Co. Ltd., Cheonan, Korea)을 실버 에폭시(Ag-epoxy)를 이용해 접합하여 도 3에 도시된 형상을 가지는 자기전기 복합재료 적층체를 제조하였다.

[0043] <실시예 3>

- [0044] 상기 실시예 1에서 제조된 시편의 일측단은 테프론(Teflon) 고정체로 고정하고, 타측단은 3g의 질량체(proof mass)가 위치한 자유단으로 하여 유니모프형 캔틸레버를 제조하였다. 본 실시예에서 질량체는 탄소강을 이용하여 3 g의 무게를 가지도록 제작한 뒤 접착제를 이용하여 유니모프형 캔틸레버의 자유단 끝단에 부착하였다.
- [0045] <실시예 4>
- [0046] 상기 실시예 2에서 제조된 시편을 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 유니모프형 캔틸레버를 제조하였다.
- [0047] <비교예 1>
- [0048] T자형 Ni 플레이트(99.9%, thickness of 0.5 mm, Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 위에, 두께 방향이 [001]로 배향되고, 16mm(길이)×6mm(폭)×0.3mm(두께)의 규격을 가지는 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PMN-PZT) 단결정 (CPSC160-95, Ceracomp Co. Ltd., Cheonan, Korea)을 실버 에폭시(Ag-epoxy)를 이용해 접합하여 도 3에 도시된 형상을 가지는 자기전기 복합재료 적층체를 제조하였다.
- [0049] <비교예 2>
- [0050] 상기 비교예 1에서 제조된 시편을 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 유니모프형 캔틸레버를 제조하였다.
- [0051] <실험예 1> 실시예 3-4 및 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버의 자기전기 효과(magnetoelectric effect) 특성 관찰
- [0052] 실시예 3-4 및 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버를 대상으로 굽힘모드(flexural mode)로 직류 자기장 (H_{dc})의 크기 변화에 따른 자기전기 전압 계수 (α_{ME})의 변화를 측정하였다.
- [0053] 구체적으로, 본 측정실험을 위한 장비 모식도인 도 4에서 도시하는 바와 같이, 실시예 3-4 및 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버 각각을 헤름홀츠 코일 사이에 위치시킨 후, 한 쌍의 헤름홀츠 코일(Helmholtz coil)을 이용해 주파수 1 kHz, 자기장 크기 2 Oe의 교류 자기장을 걸어주고 직류 자기장의 크기를 달리하면서 록인 증폭기(lock-in amplifier) (SR-850, Stanford Research Systems, Inc., Sunnyvale, CA)를 사용해 시편의 전압 변화 즉, 분극 변화를 측정하여 이를 PMN-PZT의 두께 및 교류 자기장의 크기 변화로 나누어 자기전기 전압 계수 (α_{ME})를 얻었으며, 이에 따른 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0054] 도 5에 따르면, 각각의 캔틸레버에 있어서 α_{ME} 의 최대값은 직류 자기장 (H_{dc})이 약 100~120 Oe일 때 얻어지는 것을 알 수 있는데, 이러한 α_{ME} 의 최대값은 각 시편에서 자왜층인 Ni 플레이트의 실효 압전자기 계수(effective piezomagnetic coefficient, q_{ij}^{eff})가 최대값을 가질 때이다. 또한, α_{ME} 의 크기는 PMN-PZT 압전 단결정층의 결정 배향에 크게 좌우됨을 알 수 있다.
- [0055] 한편, 실시예 3에서 제조된 캔틸레버는 비교예 2에서 제조된 캔틸레버와 비교해 훨씬 더 큰 값의 α_{ME} 를 가지는 데, 이러한 결과는 다음과 같이 설명 가능하다.
- [0056] 즉, 실시예 3에서 제조된 캔틸레버 및 비교예 2에서 제조된 캔틸레버와 캔틸레버 모두 자왜 재료로서 동일하게 Ni 기판을 사용하기 때문에 하기 식에서 q_{ij} 가 양측에서 모두 동일하다고 볼 수 있으나, 실시예 3에서 제조된 캔틸레버가 PMN-PZT 단결정의 배향과 진동모드의 차이에 기인하는 d_{ij} 및 k_c 에 있어서 훨씬 큰 값을 가지기 때문에(상기 표 1 참조), 결과적으로 비교예 2에서 제조된 캔틸레버에 비해 훨씬 높은 α_{ME} 를 나타내게 되는 것으로 판단된다.

$$\alpha_{ME} = \frac{\partial}{\partial H} \sum_{ij} k_{ij} d_{ij}$$

[0057]

[0058]

(상기 식에서, k_c : 커플링 계수, q_{ij} : 자기전기 계수, d_{ij} : 압전 변형 계수임)

[0059]

또한, 실시예 3-4 및 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버를 대상으로 굽힘모드(flexural mode)로 교류 자기장(H_{ac})의 주파수 변화에 따른 자기전기 전압 계수(α_{ME})의 변화를 측정하였다.

[0060]

구체적으로, 직류 자기장 크기를 약 100 Oe으로 고정한 상태에서 교류 자기장의 주파수를 40Hz 내지 800 Hz의 범위에서 변경하면서 자기전기 전압 계수(α_{ME})의 변화를 측정하였으며, 이에 따른 결과를 도 6(a)에 나타내었다.

[0061]

도 6(a)에 따르면, 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 유니모프형 캔틸레버의 α_{ME} 는 약 380Hz의 공진(resonance) 주파수에서 각각 7.28 V/cm·Oe 및 2.68 V/cm·Oe의 최대치를 가지며, 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버의 α_{ME} 는 315 Hz의 공진 주파수에서 2.54 V/cm·Oe의 최대치를 나타낸다.

[0062]

이러한 측정 결과로부터, 실시예 3에서 제조된 유니모프형 캔틸레버는 실시예 4 및 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버에 비해 약 2배에 이르는 수치의 α_{ME} 를 가짐을 확인할 수 있다. 이는 <001> 방향으로 배향된 PMN-PZT 단결정은 횡방향 압전 특성에 있어서 등방성($d_{31} = d_{32}$)을 나타내나, <011> 방향으로 배향된 PMN-PZT 단결정은 횡방향 압전 특성에 있어서 강한 면내 이방성($d_{32} > -2d_{31}$)을 나타내기 때문으로 여겨진다.

[0063]

한편, 임피던스 분석기(4294A, Agilent Technologies, Inc., Palo Alto, CA)를 이용해 실시예 3-4 및 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버에 대해 교류 자기장 주파수 변화에 따른 임피던스(|Z|) 변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 6(b)에 나타내었다.

[0064]

도 6(a) 및 도 6(b)로부터 임피던스 반공진(anti-resonance) 주파수에서 α_{ME} 는 피크 값을 나타내는 것을 발견할 수 있으며, 이로부터 자기전자 복합재료 적층체의 임피던스 반공진 자기전기 커플링은 주파수 적층체의 전기 기계적 공진과 직결되어 있음을 알 수 있다.

[0065]

<실험예 2> 실시예 3-4 및 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버의 에너지 하베스트 특성 관찰

[0066]

실시예 3-4 및 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버의 에너지 하베스트 특성을 관찰하기 위해, 캔틸레버가 최대 전압을 나타내는 주파수에서 일정한 가속력으로 진동을 발생시키는 메커니컬 셰이커(model V406, LDS Ltd., Hertfordshire, UK), 필요로 하는 주파수와 크기를 가지는 전력을 공급하여 상기 셰이커를 구동시키는 전력 증폭기(model PA 25E, LDS Ltd., Hertfordshire, UK), 상기 셰이커에 의한 진동에 기인하여 캔틸레버로부터 발생하는 출력 전압을 모니터링하는 디지털 오실로스코프(Waveace 214, LeCroy Co., Chestnut Ridge, NY), 브릿지 정류회로 및 가변 부하 저항을 포함하는 에너지 하베스트 성능 측정 장치를 사용하였으며, 해당 장치의 모식도를 도 7에 나타내었다.

[0067]

상기 장치를 이용해 굽힘 모드(flexural mode)로 셰이커를 통해 0.7G의 일정한 가속력을 발생시키고, 질량체(proof mass)을 3g으로 하여 실시예 3-4 및 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버에 의한 에너지 하베스트 성능을 측정하였다.

[0068]

도 8은 최대 전압을 나타내는 주파수에서 측정한 개방 회로 전압(V_{oc})을 나타낸 것으로서 예상대로 실시예 3에서 제조된 유니모프형 캔틸레버, 실시예 4에서 제조된 유니모프형 캔틸레버, 비교예 2에서 제조된 유니모프형 캔틸레버의 순으로 높은 수치의 최고점 간 전압(peak to peak voltage, V_{p-p})을 나타내었다.

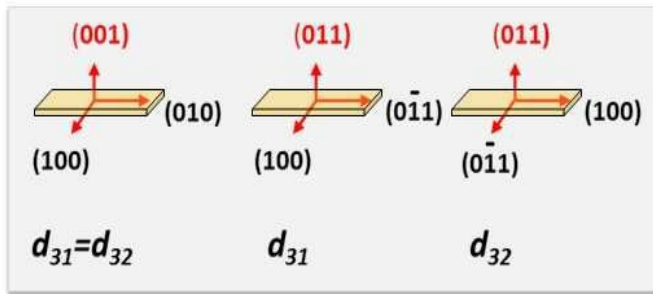
[0069]

도 9(a) 및 도 9(b)는 각각 부하 저항을 1MΩ까지 증가시키면서 측정한 전압 및 전력 측정 결과를 나타내는 결과로서 출력전압은 부하 저항의 증가에 따라 서서히 증가하며, 출력 전력 또한 부하 저항의 증가에 따라 변화하며 임피던스 정합이 이루어지는 지점에서 최대값을 나타냄을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 3에서 제조된 유니모프형 캔틸레버는 255Hz의 공진 주파수 및 0.7G 진동발생 가속도 조건 하에서 측정한 포화 출력 전력

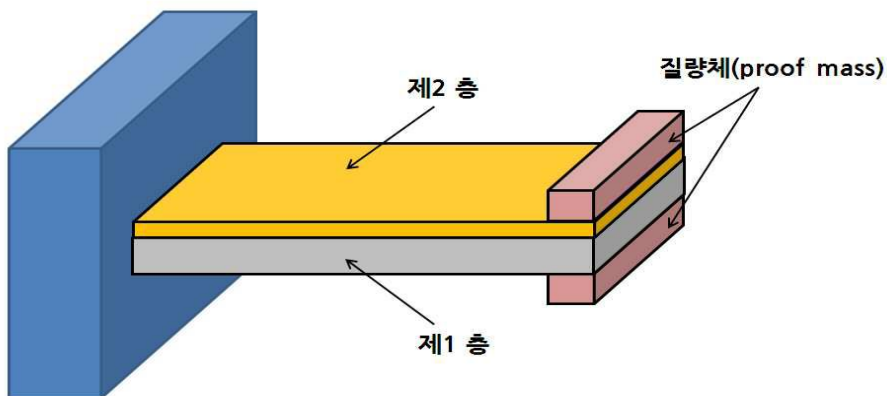
(saturated output power) 및 포화 전력 밀도(saturated power density)가 500~1000 kΩ의 부하 저항 범위 내에서 각각 약 1.31 mW 및 약 17.06 mW/cm³를 나타내는데, 이는 일반적으로 0.3 ~ 1mW 정도의 출력 전력을 가지며 압전 세라믹스를 포함하는 비슷한 규격의 다른 압전 에너지 하베스터에 비해 우수한 수치이다. 이와 같은 우수한 출력 특성은 압전 단결정 층의 결정 배향에 따른 뛰어난 압전 특성 및 면내 이방성에 기인한 것으로 사료된다.

도면

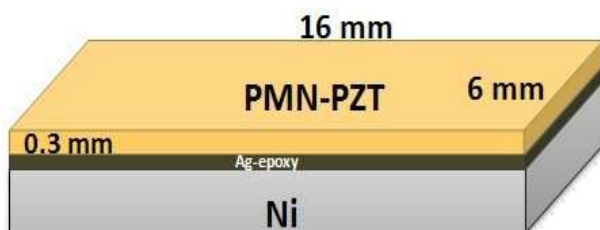
도면1



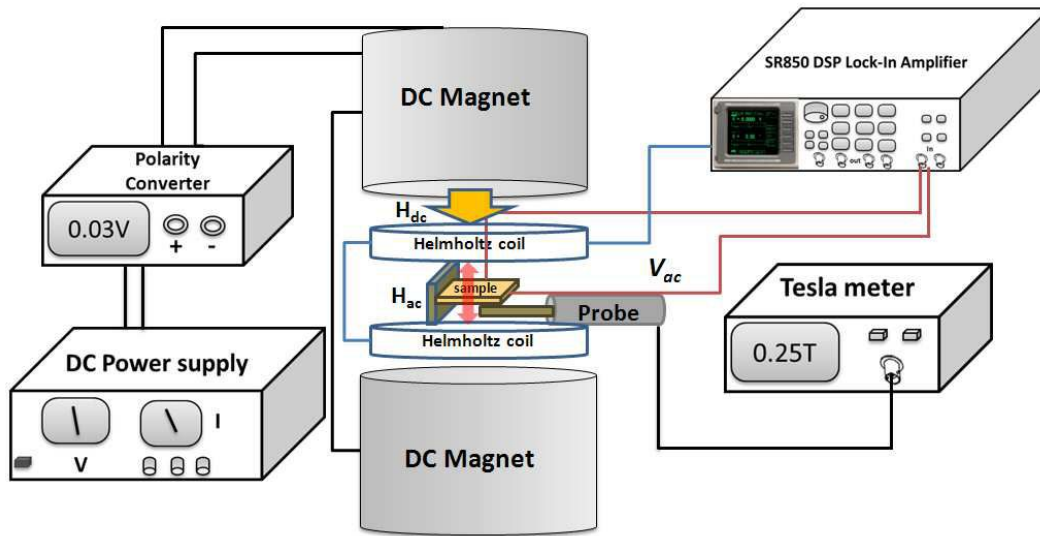
도면2



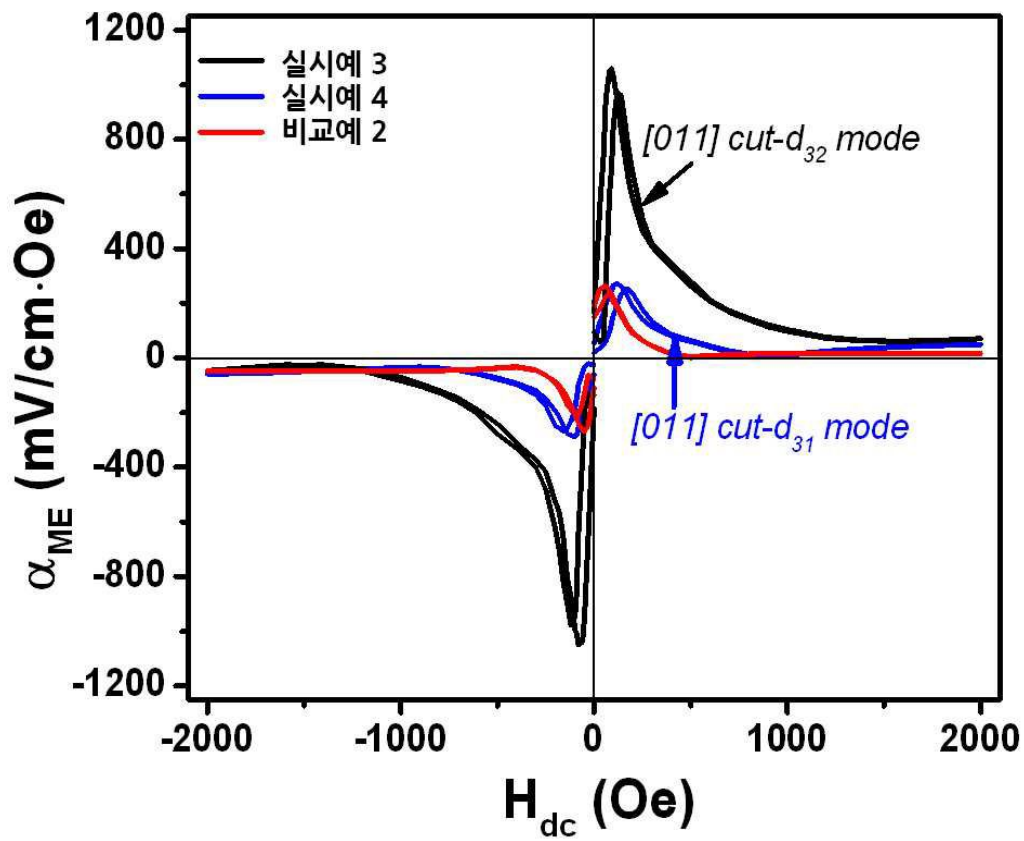
도면3



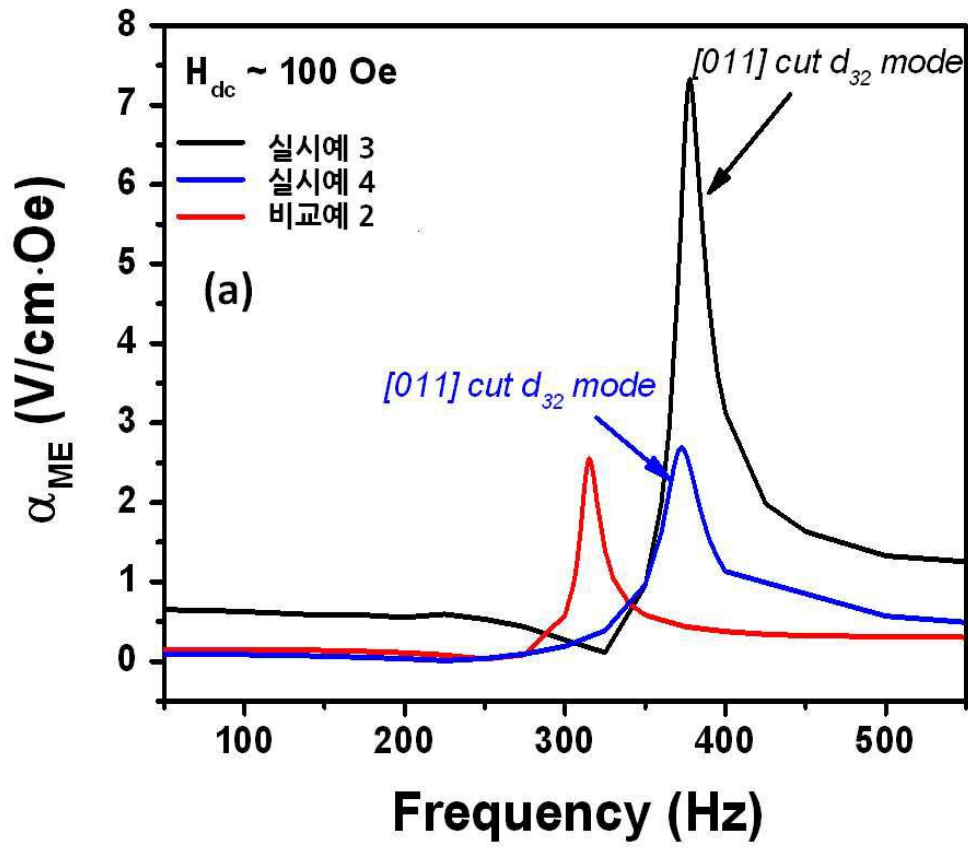
도면4



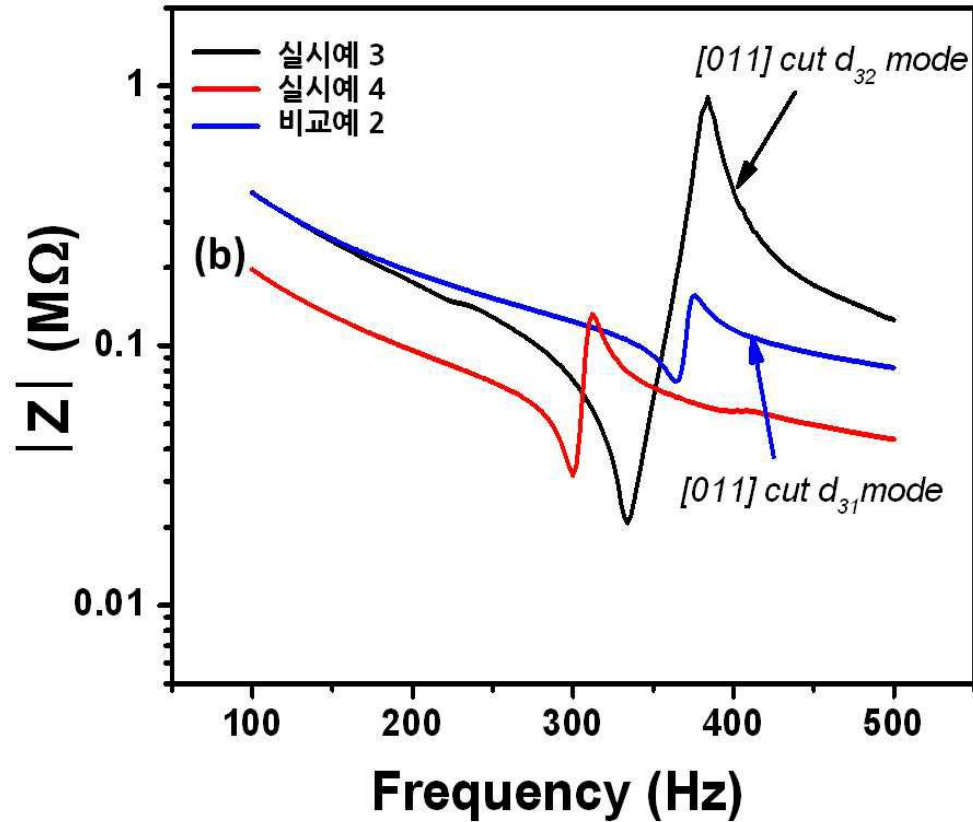
도면5



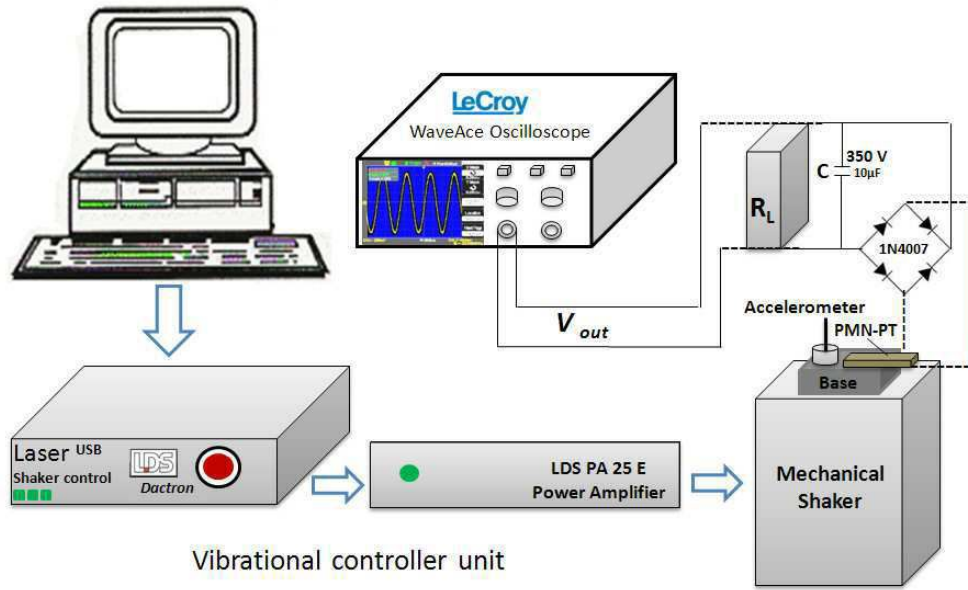
도면6a



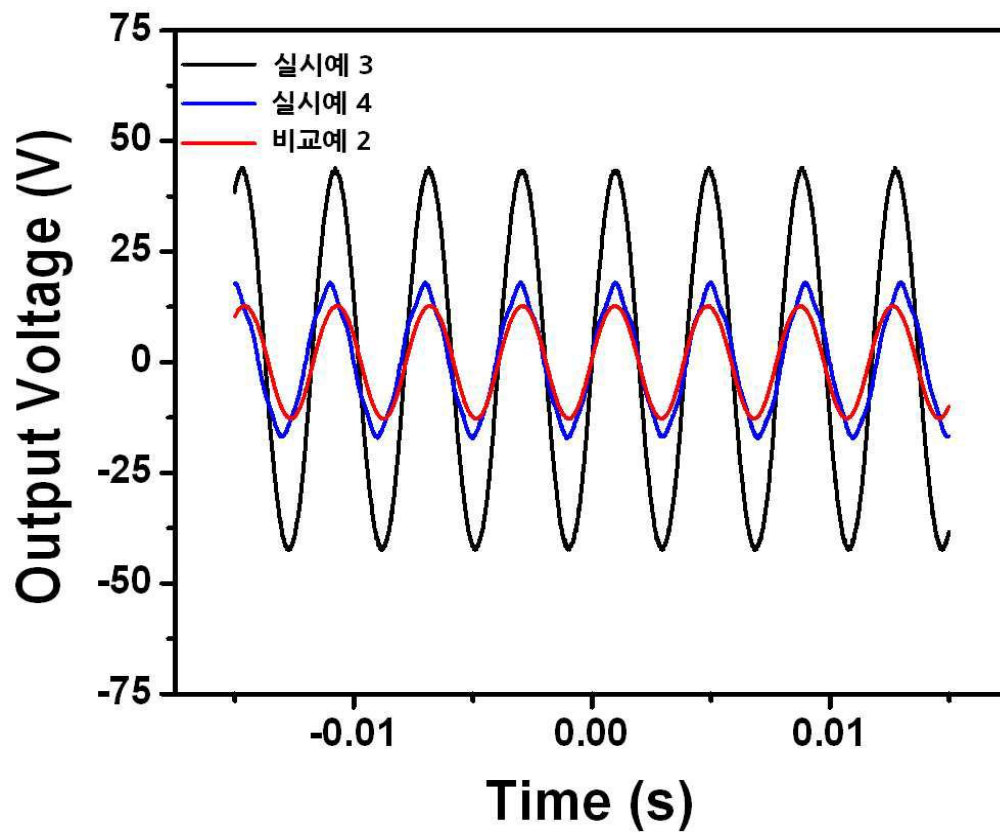
도면6b



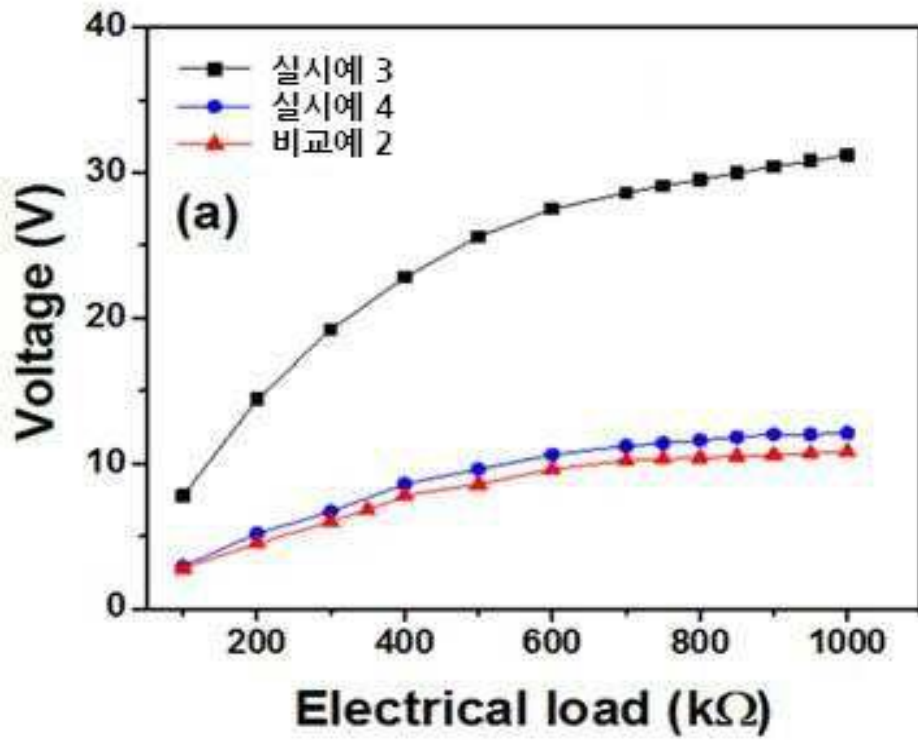
도면7



도면8



도면9a



도면9b

