(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2015-142137
(P2015-142137A)
(43)公開日　平成27年8月3日(2015.8.3)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01L 41/37	***(2013.01)***	H01L	41/37	4G031
H01L 41/09	***(2006.01)***	H01L	41/09	
H01L 41/113	***(2006.01)***	H01L	41/113	
H01L 41/47	***(2013.01)***	H01L	41/47	
H01L 41/20	***(2006.01)***	H01L	41/20	

審査請求 有　請求項の数 19　ＯＬ　（全 23 頁）　最終頁に続く

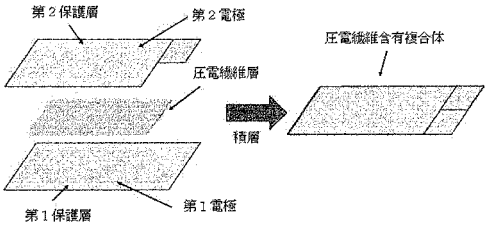
(21)出願番号　特願2015-13427(P2015-13427)
(22)出願日　平成27年1月27日(2015.1.27)
(31)優先権主張番号　10-2014-0010569
(32)優先日　平成26年1月28日(2014.1.28)
(33)優先権主張国　韓国(KR)

(71)出願人　501384562
コリア　インスティチュート　オブ　マシナリー　アンド　マテリアルズ
大韓民国　テジョン　３０５－６００　ユソン－ク　ジャン－ドン　１７１
(74)代理人　110000729
特許業務法人　ユニアス国際特許事務所
(72)発明者　リュ、チョンホ
大韓民国　キョンサンナム－ド、チャンウォン－シ、ソンサン－グ、デアム－ロ、２５３、１１１－ドン　１６０４－ホ、（ソンジュ－ドン、フリー　ビレッジ　アパートメント）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】単結晶圧電繊維含有複合体およびこれを含む磁気電気複合材料積層体

(57)【要約】　（修正有）
【課題】単結晶圧電繊維含有複合体及びこれを含む磁気電気複合材料積層体を提供する。
【解決手段】圧電繊維含有複合体は、単結晶圧電素材からなり、単結晶の＜０１１＞方向が複合体の厚さ方向と一致し、かつ、単結晶の＜００１＞方向は複合体の長手方向と一致するように配列された圧電繊維を含む。磁気電気複合材料積層体は、圧電繊維含有複合体の一面又は両面にニッケル（Ｎｉ）又はメトグラス（Ｍｅｔｇｌａｓ）（ＦＥＢｉ　ａｌｌｏｙ）などの磁歪素材からなる磁歪層を備える。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
一面に第１電極が形成された第１保護層と、一面に第２電極が形成された第２保護層と、前記第１電極と前記第２電極との間に介在され、複合体の長手方向に配列された１つ以上の圧電繊維からなる圧電繊維層とを含む圧電繊維含有複合体であって、
前記圧電繊維は、単結晶圧電素材からなり、前記単結晶の＜０１１＞方向が複合体の厚さ方向と一致し、前記単結晶の＜００１＞方向は複合体の長手方向と一致することを特徴とする、圧電繊維含有複合体。
【請求項２】
前記単結晶圧電素材がペロブスカイト(Perovskite)結晶構造または複合ペロブスカイト結晶構造を持つことを特徴とする、請求項１に記載の圧電繊維含有複合体。
【請求項３】
前記複合ペロブスカイト結晶構造を持つ単結晶圧電素材が下記化学式１）または２）で表されることを特徴とする、請求項２に記載の圧電繊維含有複合体。
１）ｘＰｂ（Ａ１、Ａ２、…、Ｂ１、Ｂ２、…）O_3＋（１－ｘ）ＰｂＴｉO_3
２）ｘＰｂ（Ａ１、Ａ２、…、Ｂ１、Ｂ２、…）O_3＋（１－ｘ）Ｐｂ（Ｚｒ、Ｔｉ）O_3
（式中、ｘはモル分率であって０＜ｘ＜１であり、Ａ１、Ａ２、…はＺｎ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｌｕ、ＩｎおよびＳｃよりなる群から選ばれた一つ以上の元素であり、Ｂ１、Ｂ２、…はＮｂ、Ｔａ、ＭｏおよびＷよりなる群から選ばれた一つ以上の元素である。）
【請求項４】
前記複合ペロブスカイト結晶構造を持つ単結晶圧電素材が菱面体晶系(Rhombohedral)結晶構造を持つことを特徴とする、請求項２に記載の圧電繊維含有複合体。
【請求項５】
前記第１電極および前記第２電極が全面電極または交互配置電極（interdigitated electrode、ＩＤＥ）であることを特徴とする、請求項１～４のいずれか１項に記載の圧電繊維含有複合体。
【請求項６】
前記第１保護層および前記第２保護層がポリイミド（Polyimide、ＰＩ）、ポリエチレンナフタレート（Polyethylene naphthalate、ＰＥＮ）、ポリエチレンテレフタレート（Polyethylene terephthalate、ＰＥＴ）またはポリカーボネート（polycarbonate、ＰＣ）からなることを特徴とする、請求項１～５のいずれか１項に記載の圧電繊維含有複合体。
【請求項７】
（ａ）一面に第１電極が形成された第１保護層の前記第１電極上に、単結晶圧電素材からなり且つ前記単結晶の＜０１１＞方向が厚さ方向と一致し且つ前記単結晶の＜００１＞方向は長手方向と一致する圧電単結晶層を接合させる段階と、
（ｂ）前記圧電単結晶層を長手方向に切断し、１つ以上の圧電繊維からなる圧電繊維層を形成する段階と、
（ｃ）一面に第２電極が形成された第２保護層の前記第２電極と前記圧電繊維層とが接するように、圧電繊維層上に第２保護層を接合させる段階と、
（ｄ）前記圧電繊維に対して分極を行う段階とを含んでなる、圧電繊維含有複合体の製造方法。
【請求項８】
前記圧電繊維は、単結晶圧電素材からなり、前記単結晶の＜０１１＞方向が複合体の厚さ方向と一致し、前記単結晶の＜００１＞方向は複合体の長手方向と一致することを特徴とする、請求項７に記載の圧電繊維含有複合体の製造方法。
【請求項９】
前記第１電極および前記第２電極が全面電極または交互配置電極（interdigitated electrode、ＩＤＥ）であることを特徴とする、請求項７または８に記載の圧電繊維含有複合

体の製造方法。
【請求項１０】
前記第１保護層および前記第２保護層がポリイミド（Polyimide、ＰＩ）、ポリエチレンナフタレート（Polyethylene naphthalate、ＰＥＮ）、ポリエチレンテレフタレート（Polyethylene terephthalate、ＰＥＴ）またはポリカーボネート（polycarbonate、ＰＣ）からなることを特徴とする、請求項７～９のいずれか１項に記載の圧電繊維含有複合体の製造方法。
【請求項１１】
請求項１～６のいずれか１項に記載の圧電繊維含有複合体と、該複合体の一面または両面に備えられ、磁歪(magnetostrictive)素材からなる磁歪層とを含み、
前記圧電繊維は、単結晶圧電素材からなり、前記単結晶の＜０１１＞方向が前記複合体の厚さ方向と一致し、前記単結晶の＜００１＞方向は前記複合体の長手方向と一致することを特徴とする、磁気電気複合材料積層体。
【請求項１２】
前記磁歪素材が強磁性金属、フェライト系セラミックス、磁歪合金または磁性形状記憶合金であることを特徴とする、請求項１１に記載の磁気電気複合材料積層体。
【請求項１３】
前記強磁性金属がＮｉまたはＦｅであることを特徴とする、請求項１２に記載の磁気電気複合材料積層体。
【請求項１４】
前記フェライト系セラミックスがFe_3O_4、$NiFe_2O_4$、$MnFe_2O_4$、（Ｎｉ、Ｚｎ）Fe_2O_4、（Ｍｎ、Ｚｎ）Fe_2O_4、$CoFe_2O_4$、γ－Fe_2O_3またはバリウムフェライトであることを特徴とする、請求項１２に記載の磁気電気複合材料積層体。
【請求項１５】
前記磁歪合金がテルフェノール－Ｄ（Ｔｅｒｆｅｎｏｌ－Ｄ）、ガルフェノール（Ｇａｌｆｅｎｏｌ）、サムフェノール－Ｄ（Ｓａｍｆｅｎｏｌ－Ｄ）、メトグラス（Ｍｅｔｇｌａｓ）またはＦｅＣｏＢ合金であることを特徴とする、請求項１２に記載の磁気電気複合材料積層体。
【請求項１６】
前記磁性形状記憶合金がNi_2MnGa合金、ＮｉＭｎＩｎ合金、ＮｉＣｏＭｎＩｎ合金、ＦｅＰｄ合金、ＦｅＮｉＧａ合金またはＣｏＮｉＧａ合金であることを特徴とする、請求項１２に記載の磁気電気複合材料積層体。
【請求項１７】
磁気電気複合材料積層体の一側端の上面および下面の少なくとも一つに、永久磁石からなる質量体(Proof mass)をさらに含むことを特徴とする、請求項１１に記載の磁気電気複合材料積層体。
【請求項１８】
（ａ）磁歪素材からなる磁歪層を準備する段階と、
（ｂ）単結晶圧電素材からなり且つ前記単結晶の＜０１１＞方向が複合体の厚さ方向と一致し且つ前記単結晶の＜００１＞方向は複合体の長手方向と一致する圧電繊維を含む圧電繊維含有複合体を準備する段階と、
（ｃ）前記圧電繊維に対して分極を行う段階と、
（ｄ）前記圧電繊維含有複合体の一面または両面に前記磁歪層を積層する段階とを含んでなる、請求項１１～１７のいずれか１項に記載の磁気電気複合材料積層体の製造方法。
【請求項１９】
請求項１～６のいずれか１項に記載の圧電繊維含有複合体、または請求項１１～１７のいずれか１項に記載の磁気電気複合材料積層体を含んでなる圧電素子。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

【０００１】
本発明は、圧電繊維含有複合体、その製造方法、前記圧電繊維含有複合体を含む磁気電気複合材料積層体、その製造方法、および前記圧電繊維含有複合体または磁気電気複合材料積層体を含んでなる圧電素子に係り、より詳しくは、特定の方向に配向された単結晶圧電繊維を含有する複合体、その製造方法、前記複合体を含む磁気電気複合材料積層体、その製造方法、および前記圧電繊維含有複合体または磁気電気複合材料積層体を含んでなる圧電素子に関する。
【背景技術】
【０００２】
圧電材料(piezoelectric materials)は、外部の応力を電気的信号に変換させるか或いは電気的入力を機械的出力に変換させる圧電効果を利用して、センサー、アクチュエータ、エネルギーハーベスティングデバイス(energy harvesting device)、超音波機器などに広く用いられている。
【０００３】
ところが、大部分の圧電材料は、セラミック材料であって、セラミック本然の特性上、脆性(brittleness)を持つため、様々な形状への適用および使用上の制限が問題となっている。
【０００４】
このため、高分子素材などの柔軟性基地に圧電セラミックからなる繊維(fiber)が含まれた構造を持つ複合体が研究されてきた。このような複合体の代表的な例としては、マクロファイバー複合体（Macro Fiber Composite、ＭＦＣ）を挙げることができる（特許文献１）。そして、前記ＭＦＣを用いて形成されるアクチュエータも知られている（特許文献２）。
【０００５】
しかし、このようなＭＦＣなどの圧電繊維複合体は、電極と圧電繊維との間に高分子マトリクスが存在するため、装置の制御および作動に対する予測および設計が容易ではないという問題点だけでなく、これを含む素子の駆動に高い作動電圧が要求されるという一層大きい問題点を持つ。
【０００６】
さらに、前記ＭＦＣなどの圧電繊維複合体は、セラミック圧電繊維素材を使用するため、圧電素材の結晶配向性に応じて変化する圧電特性の極大化を追求することができないという問題点を持つ。
【０００７】
よって、圧電繊維複合体の知られた利点をそのまま維持しながら前述の問題点も解消することにより、センサーやアクチュエータ、エネルギーハーベスティングデバイスなどの製造にも有用に使用できる複合材料に対する必要性が台頭している。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００８】
【特許文献１】国際公開公報ＷＯ01／３３６４８ Ａl
【特許文献２】韓国公開特許公報第１０－２０１０－００３３８２４号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明の目的は、圧電繊維含有複合体を含み、圧電効果を極大化するために分極方向に特定の結晶方向が配向された単結晶からなる圧電繊維を含む圧電繊維含有複合体およびその製造方法と、前記圧電繊維含有複合体を含み、前記複合体との相互作用によって既存に比べて大きく向上した磁気電気効果を達成するために前記圧電繊維含有複合体の一面または両面に接合され、磁歪素材からなる磁歪層を含む磁気電気複合材料積層体およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】
【００１０】
上記技術的課題を達成するために、本発明は、一面に第１電極が形成された第１保護層と、一面に第２電極が形成された第２保護層と、前記第１電極と前記第２電極との間に介在され、複合体の長手方向に配列された１つ以上の圧電繊維からなる圧電繊維層とを含む圧電繊維含有複合体であって、前記圧電繊維は、単結晶圧電素材からなり、前記単結晶の＜０１１＞方向が複合体の厚さ方向と一致し、前記単結晶の＜００１＞方向は複合体の長手方向と一致することを特徴とする、圧電繊維含有複合体を提供する。
【００１１】
また、本発明は、（ａ）一面に第１電極が形成された第１保護層の前記第１電極上に、単結晶圧電素材からなり且つ前記単結晶の＜０１１＞方向が厚さ方向と一致し且つ前記単結晶の＜００１＞方向は長手方向と一致する圧電単結晶層を接合させる段階と、（ｂ）前記圧電単結晶層を長手方向に切断し、１つ以上の圧電繊維からなる圧電繊維層を形成する段階と、（ｃ）一面に第２電極が形成された第２保護層の前記第２電極と前記圧電繊維層とが接するように圧電繊維層上に第２保護層を接合させる段階とを含んでなる、圧電繊維含有複合体の製造方法を提供する。
【００１２】
また、本発明は、前記圧電(piezoelectric)繊維含有複合体と、該複合体の一面または両面に備えられ、磁歪(magnetostrictive)素材からなる磁歪層とを含んでなり、前記圧電繊維は、単結晶圧電素材からなり、前記単結晶の＜０１１＞方向が前記複合体の厚さ方向と一致し、前記単結晶の＜００１＞方向は前記複合体の長手方向と一致することを特徴とする、磁気電気複合材料積層体を提供する。
【００１３】
また、本発明は、（ａ）磁歪素材からなる磁歪層を準備する段階と、（ｂ）単結晶圧電素材からなり、前記単結晶の＜０１１＞方向が前記複合体の厚さ方向と一致し、前記単結晶の＜００１＞方向は前記複合体の長手方向と一致する圧電繊維を含む圧電繊維含有複合体を準備する段階と、（ｃ）前記圧電繊維含有複合体の一面または両面に前記磁歪層を積層する段階とを含んでなる、磁気電気複合材料積層体の製造方法を提供する。
【００１４】
また、本発明は、前記圧電繊維含有複合体または前記磁気電気複合材料積層体を含んでなる圧電素子を提供する。
【発明の効果】
【００１５】
本発明に係る圧電繊維含有複合体は、単結晶圧電素材からなり且つ前記単結晶の＜０１１＞方向が前記複合体の厚さ方向と一致し且つ前記単結晶の＜００１＞方向は複合体の長手方向と一致するように配列された圧電繊維を含むことにより、圧電単結晶の特定の配向方向による優れた圧電変形特性および感知特性を利用することができ、特に、分極方向と変形方向とが互いに垂直をなす３２モードで作動するときは、一層さらに向上した圧電特性を達成することができるため、センサーおよびアクチュエータの用途だけでなく、機械的安定性に優れて機械的振動エネルギーに対するエネルギーハーベスティングデバイスとして有用に使用できる。
【００１６】
また、本発明に係る磁気電気複合材料積層体は、上述したような特性を持つ圧電繊維含有複合体の一面または両面にニッケル（Ｎｉ）またはメトグラス（Ｍｅｔｇｌａｓ）（ＦｅＢＳｉ ａｌｌｏｙ）などの磁歪素材からなる磁歪層を備えて、磁気電気複合材料として知られた既存の磁気電気複合材料と比較して大きく向上した磁気電気特性も同時に示すため、特に機械的振動および／または磁場の変化などの外部刺激に作用するエネルギーハーベスティングデバイスにおいて優れた性能を発揮することができる。
【００１７】
特に、本発明に係る磁気電気複合材料積層体が、電力線監視センサー駆動電源のための

エネルギーハーベスティングデバイスとして使用される場合、電力線の周辺に寄生する磁場および／または電力線の周辺の機械的振動エネルギーから電力を生産するエネルギーハーベスティング(energy harvesting)を介してセンサーに電力を供給することにより、周期的に電源を取り替えることなく、連続的かつ安定的に電力を供給して半永久的にセンサーノードを運用することができると同時に、センサーノードのライフサイクルの延長およびセンシングされるデータの信頼性の向上を図ることができるため、電力線遠隔監視システムなどＵＳＮに基づいたシステムの実用化を繰り上げることができる。

【図面の簡単な説明】

【００１８】

【図１】本発明に係る圧電繊維含有複合体の一例を示す模式図である。

【図２】本発明に係る圧電繊維含有複合体に形成される電極の形状の一例を示す模式図である。

【図３ａ－３ｂ】それぞれ本発明に係る磁気電気複合材料積層体の一例および他の一例を示す模式図である。

【図４】本発明に係る磁気電気複合材料積層体の別の一例を示す模式図である。

【図５】本発明に係る磁気電気複合材料積層体がセンサーに供給される電力の根源となる磁場形成環境を示す模式図である。

【図６】本発明に係る電力線監視センサー駆動電源用エネルギーハーベスティング磁気電気複合材料積層体を含んでなるセンサーノードの一実施例の構成を示すブロック図である。

【図７】本発明に係る電力線遠隔監視用センサーノードに含まれる電源供給部の一例の構成を示すブロック図である。

【図８】本発明に係る電力線遠隔監視用センサーノードを含む電力線遠隔監視システムの一実施例の構成を示すブロック図である。

【図９】実施例１で製造された圧電繊維複合体（ＳＦＣ）および商用マクロファイバー複合構造体（ＭＦＣ）を対象として電場印加による変形を測定した結果である。

【図１０】本発明の実施例１～４、７、８および比較例１～３で製造された磁気電気複合材料積層体の磁気電気効果(magnetoelectric effect)特性の測定のために使用された装備の模式図である。

【図１１】本発明の実施例１～４および比較例１～３で製造された磁気電気複合材料積層体の磁気電気効果特性測定時の試片と磁場方向の相対的な位置関係を示す模式図である。

【図１２】実施例１、実施例２および比較例１で製造された磁気電気複合材料積層体に対して直流磁場（H_{dc}）の大きさの変化による磁気電気電圧係数（α_{ME}）の変化を測定した結果である。

【図１３】実施例３、実施例４および比較例２で製造された磁気電気複合材料積層体に対して直流磁場（H_{dc}）の大きさの変化による磁気電気電圧係数（α_{ME}）の変化を測定した結果である。

【図１４】実施例１、実施例３および比較例３で製造された磁気電気複合材料積層体に対して直流磁場（H_{dc}）の大きさの変化による磁気電気電圧係数（α_{ME}）の変化を測定した結果である。

【図１５】本発明の実施例１、２、７、８および比較例１で製造された磁気電気複合材料積層体に対して交流磁場（H_{ac}）の大きさの変化による磁気電気電圧係数（α_{ME}）の変化を測定した結果を示すグラフである。

【図１６】本発明の実施例５、実施例６および比較例４で製造された磁気電気複合材料積層体のエネルギーハーベスト特性の測定のために使用された装備の模式図である。

【図１７】本発明の実施例５、実施例６および比較例４で製造された磁気電気複合材料積層体に機械的振動または磁気的変化印加時の周波数変化による発生電圧の測定結果である。

【図１８ａ】本発明の実施例５で製造された磁気電気複合材料積層体に対して機械的振動および／または磁気的変化印加時の最大出力電圧を示す周波数で測定した開放回路電圧（

V_{OC}）の測定結果である。
【図１８ｂ】本発明の実施例６で製造された磁気電気複合材料積層体に対して機械的振動および／または磁気的変化印加時の最大出力電圧を示す周波数で測定した開放回路電圧（V_{OC}）の測定結果である。
【図１８ｃ】本発明の比較例４で製造された磁気電気複合材料積層体に対して機械的振動および／または磁気的変化印加時の最大出力電圧を示す周波数で測定した開放回路電圧（V_{OC}）の測定結果である。
【図１９】本発明の実施例５、実施例６および比較例４で製造された磁気電気複合材料積層体に対して磁場または機械的振動を単独で印加し、或いは磁場および機械的振動を同時に印加するときに発生する出力電力密度を測定した結果である。
【図２０】本発明の実施例５、実施例６および比較例４で製造された磁気電気複合材料積層体に対して直流磁場（H_{dc}）の大きさの変化による磁気電気電圧係数（α_{ME}）の変化を測定した結果である。
【図２１】本発明の実施例９～１２および比較例５で製造された磁気電気複合材料積層体のエネルギーハーベスト特性の測定のために使用された装備の模式図である。
【図２２】本発明の実施例９～１２および比較例５で製造されたそれぞれの磁気電気複合材料積層体が交流磁場（６０Ｈｚ、１．６Ｇ）の下で発生させた交流電圧波形を示すグラフである。
【図２３】本発明の実施例９～１２および比較例５で製造されたそれぞれの磁気電気複合材料複合体が交流磁場（６０Ｈｚ、１．６Ｇ）の下で発生させた交流電圧が整流された後、キャパシターに充電された電圧および電力密度を、負荷抵抗を変化させながら測定した結果を示すグラフである。
【図２４】本発明の実施例９で製造された磁気電気複合材料複合体によって発生した交流電力を整流した後、キャパシターに充電された直流電力を用いて商用高輝度ＬＥＤに対する点灯実験を行った結果を示す写真である。
【発明を実施するための形態】
【００１９】
以下、本発明を詳細に説明する。
【００２０】
本発明に係る圧電繊維含有複合体は、基本的に、保護層、電極および圧電繊維層を含み、前記圧電繊維は、単結晶圧電素材からなり、前記単結晶の＜０１１＞方向が複合体の厚さ方向と一致することを特徴とする。
【００２１】
また、前記圧電繊維の長手方向は前記単結晶の＜００１＞方向と一致することが好ましく、これにより、前記圧電繊維含有複合体を分極方向と変形方向が互いに垂直をなす３２モードで作動させることができるため、よりさらに向上した圧電特性を実現することができる。
【００２２】
参考として、本発明において、圧電繊維複合体は、圧電特性を有する素材からなる１つ以上の圧電繊維(fiber)が一定の方向に配列された状態で、高分子などからなる基地(matrix)によって取り囲まれて保護される構造を持つか、或いは前記一定の方向に配列された１つ以上の圧電繊維からなる層を挟んで、高分子などからなる保護層が積層された構造を持つ複合体を意味する。
【００２３】
このような圧電繊維複合体は、機械的または電気的原因などのいずれかの理由であれ、圧電繊維が破損することが発生しても複合体の作動には問題がないという利点を持つ。このような利点は、圧電繊維複合体に含まれた圧電繊維の個数が増加するほどより著しく現れる。これに対し、圧電繊維複合体に含まれた圧電繊維の個数が減少するほど圧電繊維層の有効面積が大きくなるため、力(force)または出力電力がさらに大きくなるという利点を持つことができる。

【００２４】
図１に示した積層体は、本発明に係る圧電繊維含有複合体の一例であって、一面に第１電極が形成された第１保護層と、一面に第２電極が形成された第２保護層と、前記第１電極と前記第２電極との間に介在され、複合体の長手方向に配列された１つ以上の圧電繊維からなる圧電繊維層とを含むことができ、この際、前記圧電繊維は、単結晶圧電素材からなり、前記単結晶の＜０１１＞方向が複合体の厚さ方向と一致し、前記単結晶の＜００１＞方向は複合体の長手方向と一致することを特徴とする。
【００２５】
この際、前記圧電繊維含有複合体に含まれた圧電繊維をなす単結晶圧電素材は、ペロブスカイト(Perovskite)結晶構造（RMO_3）または複合ペロブスカイト構造を持つことが好ましい。
【００２６】
前記複合ペロブスカイト構造を持つ単結晶は、下記の１）または２）の組成を持つことができる。
【００２７】
１）$xPb(A1、A2、\cdots、B1、B2、\cdots)O_3+(1-x)PbTiO_3$
２）$xPb(A1、A2、\cdots、B1、B2、\cdots)O_3+(1-x)Pb(Zr、Ti)O_3$
（但し、前記１）および２）において、ｘはモル分率であって０＜ｘ＜１であり、Ａ１、Ａ２、…はＺｎ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｌｕ、ＩｎおよびＳｃよりなる群から選ばれた一つ以上の元素であり、Ｂ１、Ｂ２、…はＮｂ、Ｔａ、ＭｏおよびＷよりなる群から選ばれた一つ以上の元素である。）
このような複合ペロブスカイト構造を持つ単結晶圧電素材の代表的な例としては、$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$（ＰＭＮ－ＰＴ）、$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Pb(Zr、Ti)O_3$（ＰＭＮ－ＰＺＴ）、$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$（ＰＺＮ－ＰＴ）などを挙げることができる。
【００２８】
より好ましくは、前記複合ペロブスカイト結晶構造を持つ単結晶は、$xPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-(1-x)PbTiO_3$（但し、前記化学式において、０＜ｘ＜０．３３）、$xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-(1-x)PbTiO_3$（但し、前記化学式において、０＜ｘ＜０．０８）などの菱面体晶系緩和型強誘電体(rhombohedral relaxor ferroelectrics)からなってもよいが、これは、菱面体晶系緩和型強誘電体を用いて圧電繊維を形成する場合、前記単結晶の＜０１１＞方向が圧電繊維含有複合体の厚さ方向と平行であるように単結晶の結晶方向を配向させると、単結晶を＜００１＞方向に配向させた場合に比べて高い横方向圧電変形定数(transverse piezoelectric strain constant)および電気機械結合係数(electromechanical coupling factor)をもって分極方向と変形方向とが互いに垂直をなすモード（３１モードまたは３２モード）で圧電素子を製作する場合、力、衝撃、振動などの外部応力を電気的信号に変化させるか或いは電気的入力を機械的出力に変換させる圧電効果を極大化することができる。
【００２９】
前記第１電極および第２電極は、銅（Ｃｕ）、銀（Ａｇ）、金（Ａｕ）、アルミニウム（Ａｌ）などの公知の電極素材を制限なく使用することができ、その形状においては図１に示した圧電繊維含有複合体の第１電極または第２電極のように全面電極の形状を持つことができるのはもとより、全面電極を備えた場合と同様に、優れた圧電特性および磁気電気特性を実現することが可能な電極であって、図２に示すように交互配置電極（interdigitated electrode、ＩＤＥ）も好ましい。
【００３０】
また、前記第１保護層および第２保護層は、高分子素材からなることが好ましいが、例えば、ポリイミド（Polyimide、ＰＩ）、ポリエチレンナフタレート（Polyethylene naphthalate、ＰＥＮ）、ポリエチレンテレフタレート（Polyethylene terephthalate、ＰＥ

Ｔ）またはポリカーボネート（polycarbonate、ＰＣ）などからなってもよい。

【００３１】

一方、詳しく上述した本発明に係る圧電繊維含有複合体は、（ａ）一面に第１電極が形成された第１保護層の前記第１電極上に、単結晶圧電素材からなり且つ前記単結晶の＜０１１＞方向が厚さ方向と一致し且つ単結晶の＜００１＞方向は長手方向と一致する圧電単結晶層を接合させる段階と、（ｂ）前記圧電単結晶層を長手方向に切断し、１つ以上の圧電繊維からなる圧電繊維層を形成する段階と、（ｃ）一面に第２電極が形成された第２保護層の前記第２電極と前記圧電繊維層とが接するように圧電繊維層上に第２保護層を接合させる段階、（ｄ）前記圧電繊維に対して分極を行う段階とを含んでなる製造方法によって形成できる。

【００３２】

しかし、本発明に係る圧電繊維含有複合体が前述の方法によってのみ製造できるのではなく、特に、圧電繊維層の形成は、前述した方法の他にも、圧電単結晶層を保護層に接合させる前に予め切断して保護層に各圧電繊維を接合させる方法、または押出／単結晶成長によって最初から繊維形状に製造された単結晶を保護層に接合させる方法によって行ってもよい。

【００３３】

次に、本発明に係る磁気電気複合材料積層体について詳細に説明する。

【００３４】

図３ａおよび図３ｂに示すように、本発明に係る磁気電気複合材料積層体は、圧電繊維含有複合体と、該複合体の一面または両面に備えられ、磁歪(magnetostrictive)素材からなる磁歪層とを含んでなるが、前記圧電繊維は、単結晶圧電素材からなり、前記単結晶の＜０１１＞方向が前記複合体の厚さ方向と一致し、前記単結晶の＜００１＞方向は複合体の長手方向と一致する。

【００３５】

本明細書において、磁気電気複合材料積層体は、２つ以上の互いに異なる素材がそれぞれの層としてラミネートされた構造を有し、磁気電気効果(Magnetoelectric(ME) effect)を示す個体を意味する。

【００３６】

前記磁気電気（ＭＥ）効果は、電界(electric field)を印加することにより磁化(magnetization)が誘発されるか、逆に磁界によって分極を誘導することができる特性のことをいう。このような磁気電気効果を示す素材としては、Cr_2O_3などの単相(single phase)物質、圧電特性を持つ粒子(particulate)状の素材と磁歪特性を持つ粒子(particulate)状の素材とを混ぜた複合材料や、本発明でのように磁歪特性を持つ素材と圧電特性を持つ素材を様々な連結構造を持つように混合した複合材料などがあるが、その中でも、積層構造の複合材料が他の種類の材料に比べて圧電素材と磁歪素材層間の強い弾性カップリング(elastic coupling)、簡単な製造工程、高い電気抵抗、容易な分極(poling)工程、高い磁気電気電圧係数（α_{ME}）などの様々な側面で利点を持つ。

【００３７】

本発明に係る磁気電気複合材料積層体において圧電特性を持つ構成は、圧電繊維含有複合体によって実現されるが、当該圧電繊維複合体は、前述した本発明に係る単結晶配向を制御した圧電繊維複合体であることが好ましい。

【００３８】

前記磁歪層をなす磁歪素材は、Ｎｉ、Ｆｅなどの強磁性金属、フェライト系セラミックス、磁歪合金、強磁性形状記憶合金（ferromagnetic shape memory alloy、ＦＳＭＡ）などから適切に選択することができる。

【００３９】

前記フェライト系セラミックスの具体的な例としては、一般式MFe_2O_4または$MFe_{12}O_{19}$（Ｍは１種以上の２価の金属イオン）で表されるスピネル(spinel)型またはマグネトプランバイト(magnetoplumbite)型フェライト或いは$M'_3Fe_5O_{12}$（Ｍ’

は３価の金属イオン）で表されるフェライトや、$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$で表されるリチウムフェライトが挙げられる。これらは優れた磁気特性を持つ磁性材料であって、本発明の磁歪材料として採用可能である。より具体的に、高い透磁率、低い保磁力および低損失が要求される軟磁性材料としてインダクター、トランスおよびフィルターの磁心、磁気ヘッドコア、磁気シールド材に使用されているFe_3O_4、$NiFe_2O_4$、$MnFe_2O_4$、（Ｎｉ、Ｚｎ）Fe_2O_4、（Ｍｎ、Ｚｎ）Fe_2O_4、$CoFe_2O_4$などのソフトフェライトは、磁歪素材として前記磁歪層に含まれて使用でき、永久磁石材料および高密度磁気記録材料として知られている、結晶磁気異方性の大きいγ－Fe_2O_3およびバリウムフェライトなども、磁歪素材として前記磁歪層に含まれて使用できる。

【００４０】

前記磁歪合金の具体的な例としては、テルビウム(terbium)－ジスプロシウム(dysprosium)－鉄合金（テルフェノール－Ｄ、Ｔｅｒｆｅｎｏｌ－Ｄ）、ガリウム－鉄合金（ガルフェノール、Ｇａｌｆｅｎｏｌ）、サマリウム(samarium)－ジスプロシウム－鉄合金（サムフェノール－Ｄ、Ｓａｍｆｅｎｏｌ－Ｄ）、ホウ素－珪素－鉄合金（メトグラス　２０６５ＳＡ１、Ｍｅｔｇｌａｓ　２０６５ＳＡ１）、鉄（Ｆｅ）－コバルト（Ｃｏ）－ホウ素（Ｂ）合金、ホウ素－珪素－炭素－鉄合金（メトグラス　２６０５ＳＣ、Ｍｅｔｇｌａｓ　２６０５ＳＣ）などを挙げることができる。

【００４１】

また、前記強磁性形状記憶合金の具体的な例としては、Ni_2MnGa合金、ＮｉＭｎＩｎ合金、ＮｉＣｏＭｎＩｎ合金、ＦｅＰｄ合金、ＦｅＮｉＧａ合金、ＣｏＮｉＧａ合金などを挙げることができる。

一方、本発明に係る磁気電気複合材料積層体は、上述した構成要素以外に、必要に応じて質量体(proof mass)をさらに含むことができる。具体的に、磁気電気複合材料積層体の一側端の上面および下面の少なくとも一方に設置される質量体をさらに含むことができ、このように一定の重量を有する質量体を設置することにより、エネルギーハーベスティングのための周波数調節、共振の際に振幅の増加による出力向上を図ることができる。

特に、本発明に係る磁気電気複合材料積層体を電力線監視センサー駆動電源のためのエネルギーハーベスティング素子として使用する場合、電力線の寄生磁場が、国家によって異なるが５０Ｈｚまたは６０Ｈｚの周波数を有することを考慮するとき、電力線監視センサー駆動電源用エネルギーハーベスティング磁気電気複合材料積層体は、共振／反共振周波数がこの寄生磁場の周波数に合わせられなければならず、これは磁気電気複合材料積層体の長さによって合わせられることもできるが、特定の設計長さにおける質量体の大きさ、付着位置によっても調節が可能である。

【００４２】

この際、前記質量体は、その材質が特に制限されないが、Ｓｍ系永久磁石、Ｎｄ系永久磁石、ＡｌＮｉＣｏ系永久磁石またはその他の磁性を有する材料（鉄、ニッケル、コバルト、磁性合金、セラミックペライトなど）などからなる場合、磁場の変化に応じてさらに敏感に反応するエネルギーハーベスティング素子を製作することができる。一方、前記質量体を磁気電気複合材料積層体に付着させる際に、その付着方法は特に限定されない。

【００４３】

次に、本発明に係る磁気電気複合材料積層体は、（ａ）磁歪素材からなる磁歪層を準備する段階と、（ｂ）単結晶圧電素材からなり且つ前記単結晶の＜０１１＞方向は複合体の厚さ方向と一致し且つ前記単結晶の＜００１＞方向は複合体の長手方向と一致する圧電繊維を含む圧電繊維含有複合体を準備する段階と、（ｃ）前記圧電繊維に対して分極を行う段階と、（ｄ）前記圧電繊維含有複合体の一面または両面に前記磁歪層を積層する段階とを含んで製造できる。

【００４４】

前記段階（ａ）は、それぞれ詳しく上述した磁歪素材を用いて磁歪層を製造する段階であって、本段階では、最終的に製造される磁気電気複合材料積層体の形状に合わせて当業界における公知の方法によってシート(sheet)状などの適切な形状を持つ磁歪層を製造す

る。
【００４５】
前記段階（ｂ）は、圧電繊維含有複合体を製造する段階であって、好ましくは、詳しく上述した本発明に係る圧電繊維含有複合体の製造方法によって本段階を行うことができる。
【００４６】
前記段階（ｃ）は、磁気電気複合材料積層体に圧電特性を与えるために、圧電繊維含有複合体に含まれた圧電繊維に対して分極(poling)を行う段階であって、例えば、圧電繊維の抗電界（coercive field、Ｅｃ）より高い電圧を常温または１００℃の温度で印加して本段階の分極を行うことができる。一方、本段階で行われる分極工程は、後述する段階（ｄ）の完了後に行わっても構わない。
【００４７】
また、前記段階（ｄ）は、準備された磁歪層および圧電繊維含有複合体を用いて磁気電気複合材料積層体を形成する段階であって、当業界における公知の方法によって圧電繊維含有複合体の一面または両面に前記磁歪層を積層することにより、本段階が完成できる。例えば、製造工程の容易性および経済性を考慮してエポキシなどの接着剤を用いて圧電繊維複合体の一面または両面に磁歪層を接合して複合材料積層体を形成することができる。
【００４８】
詳しく上述した本発明に係る圧電繊維含有複合体および磁気電気複合材料積層体は、それぞれ従来に比べて著しく向上した圧電特性および圧電特性／磁気電気特性をもってエネルギーハーベスティング素子(energy harvesting device)、センサー(sensor)、アクチュエータ(actuator)、トランスデューサー(transducer)、トランスフォーマー(transformer)、ソーナー(sonar)などの圧電素子の製造に有用に使用できる。
【００４９】
例えば、本発明に係る磁気電気複合材料積層体が、電力線監視センサー駆動電源のためのエネルギーハーベスティング素子として使用される場合、電力線の周辺に寄生する磁場および／または電力線の周辺の機械的振動エネルギーから電力を生産するエネルギーハーベスティング(energy harvesting)を介してセンサーに電力を供給することにより(図５)、周期的に電池(battery)などの電源を取り替えることなく、連続的かつ安定的に電力を供給して半永久的にセンサーノードを運用することができると同時に、センサーノードのライフサイクルの延長およびセンシングされるデータの信頼性の向上を図ることができるため、電力線遠隔監視システムなどＵＳＮに基づいたシステムの実用化を早めることができる。
【００５０】
上記に関連し、前記本発明に係る磁気電気複合材料積層体を電力線監視センサー駆動電源用エネルギーハーベスティング素子として含むセンサーノードについて説明する。
図６は前記センサーノードの一実施例の構成を示すブロック図である。図６を参照すると、前記センサーノード１０は、電源供給部１００と、電力線の温度、弛み、振動および電流の中から選ばれる少なくとも一つの物理量データを測定するセンサー部２００と、前記センサー部によって測定されたデータを処理および伝達する制御部３００と、前記制御部から伝達されたデータを無線で伝送する無線通信モジュール４００とを含むことができる。
【００５１】
前記電源供給部１００は、その一例を示した図７でのように、磁気電気複合材料積層体１０１、整流部１０２、および蓄電部１０３を含むことができる。
【００５２】
既に詳細に前述したことのある前記磁気電気複合材料積層体１０１は、電力線の周辺に形成された磁場または機械的振動エネルギーから交流（ＡＣ）電力を生産するエネルギーハーベスティングモジュールとしての役割を果たし、これにより生産される電力は整流部を介して整流された後、直流（ＤＣ）電力の形で蓄電部に供給されることにより、半永久

的にセンサーノードを運用することができるようにする。

【００５３】

前記整流部１０２は、前記磁気電気複合材料積層体から生産される交流電力を直流電力に変換させる手段であって、４つのダイオードからなるブリッジ(bridge)型整流器などを含んでなる。必要に応じて安定性を向上させるために、抵抗、インダクターおよびダイオードなどの電子素子から構成される安定回路を含むことができ、この際、前記各素子は、後述する蓄電部に充電される電荷量の損失が最小化されるように最大限高い効率を持つことが好ましい。

【００５４】

前記蓄電部１０３は、前記整流部で整流された電力が充電できるように、２次電池(secondary rechargeable battery)またはキャパシター(capacitor)から構成できる。

【００５５】

前記センサー部２００は、温度、弛み、振動、電流などの物理量をセンシングする役割を果たし、前記制御部３００は、前記センサー部で測定されたアナログ信号形態の物理量データをデジタルデータに変換させた後、これを該当センサーノードの位置情報と共に出力し、後述する無線通信モジュールに伝達する機能を行う。

【００５６】

前記無線通信モジュール４００は、前記制御部３００から伝達を受けた電力線の物理量関連データおよびセンサーノードの位置情報データを無線プロトコール（ブルートゥース(Bluetooth)（登録商標）、ＩＥＥＥ８０２．１５．４、Ｚｉｇｂｅｅ（登録商標）など）を用いて隣接のセンサーノードへ伝達する機能を行う。

【００５７】

以下では、前記センサーノードを備える電力線遠隔監視システムについて説明する。

【００５８】

図８は前述した電力線遠隔監視用センサーノードを含む電力線遠隔監視システムの一実施例の構成を示すブロック図である。図８を参照すると、本発明に係る電力線遠隔監視システムは、前述した電力線遠隔監視用センサーノード１０と、前記センサーノードが伝送した物理量データおよび位置情報を受信して保存する集計サーバー２０と、前記集計サーバーで受信した物理量データおよび位置情報に基づいて、異常が発生した位置または発生原因を分析する分析部３０とを含むことができる。

【００５９】

前記集計サーバー２０は、隣接するセンサーノード間の無線通信を介して伝達された電力線の物理量関連データおよびセンサーノードの位置情報データを受信して保存する役割を果たす。

【００６０】

前記分析部３０は、上記の伝送および保存過程を経て前記集計サーバー２０で受信した前記電力線の物理量関連データおよびセンサーノードの位置情報データに基づいて、問題が発生した位置または原因を分析することにより、電力線に発生した問題が迅速に解決できるようにする役割を果たす。

【実施例】

【００６１】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。これらの実施例は例示的なものに過ぎず、本発明の範囲を制限するためのものではない。

【００６２】

<実施例１>

厚さ方向が［０１１］に配向され、横方向配向がd_{32}モード（長手方向：［１００］、幅方向：［０－１１］本明細書では、数字の前のマイナス（－）は、数字上のバー（bar）表記を意味する。）である菱面体晶ペロブスカイト構造のＰＭＮ－ＰＺＴ単結晶板を約２００μｍの厚さを持つように機械的に加工した後、前記加工された圧電単結晶板を、一面に銅全面電極がメッキされたポリイミド（ＰＩ）フィルム上に接着させた後、前記圧

電単結晶板をＰＩフィルムの長手方向に切断して、幅約２００μｍの１つ以上の圧電単結晶繊維を含む圧電繊維層を形成した。その後、一面に銅全面電極がメッキされた別のＰＩフィルムをエポキシ樹脂を用いて圧電繊維層上に接着し、１ｋＶ／ｍｍの電場で分極過程(poling)を行うことにより、圧電繊維含有複合体を得た。

【００６３】

次に、厚さ約０．２５ｍｍのＮｉプレートを前記圧電繊維含有複合体の一面にエポキシを用いて接着することにより、図３ａに示した構造を持つ磁気電気複合材料積層体を得た。

【００６４】

<実施例２>

圧電繊維層の製造のために、厚さ方向が［０１１］に配向され、横方向配向がd_{31}モード（長手方向：［０－１１］、幅方向：［１００］）である菱面体晶ペロブスカイト構造のＰＭＮ－ＰＺＴ単結晶板を使用した以外は実施例１と同様にして、磁気電気複合材料積層体を製造した。

【００６５】

<実施例３>

圧電繊維含有複合体の両面にＮｉプレートを接合させた以外は実施例１と同様にして、図３ｂに示した構造を持つ磁気電気複合材料積層体を製造した。

【００６６】

<実施例４>

圧電繊維含有複合体の両面にＮｉプレートを接合させた以外は実施例２と同様にして、図３ｂに示した構造を持つ磁気電気複合材料積層体を製造した。

【００６７】

<実施例５>

圧電繊維含有複合体の一面に９０ｍｍ（長さ）×２０ｍｍ（幅）×０．２５ｍｍ（厚さ）のＮｉプレートを接合させた以外は実施例１と同様にして、図４に示した構造を持つ磁気電気複合材料積層体を製造した。

【００６８】

<実施例６>

圧電繊維含有複合体の一面に９０ｍｍ（長さ）×２０ｍｍ（幅）×０．２５ｍｍ（厚さ）のＮｉプレートを接合させた以外は実施例２と同様にして、図４に示した構造を持つ磁気電気複合材料積層体を製造した。

【００６９】

<実施例７>

銅全面電極の代わりに、銅からなるものであって隙間距離(gap distance)５００μｍの交互配置電極（ＩＤＥ）を使用する以外は、実施例１と同様にして、磁気電気複合材料複合体を得た。

【００７０】

<実施例８>

銅全面電極の代わりに、銅からなるものであって隙間距離(gap distance)５００μｍの交互配置電極（ＩＤＥ）を使用する以外は、実施例２と同様にして、磁気電気複合材料複合体を得た。

【００７１】

<実施例９～１２>

実施例１、２、７および８で製造された磁気電気複合材料複合体試片それぞれの一側端に質量体(proof mass)として２ｇの永久磁石を設置して電力線監視センサー駆動電源用エネルギーハーベスティング磁気電気複合材料複合体を得た。

【００７２】

<比較例１>

圧電繊維層の製造のために、厚さ方向が［００１］に配向された菱面体晶ペロブスカイト

構造のＰＭＮ－ＰＺＴ単結晶板を使用した以外は実施例１と同様にして磁気電気複合材料積層体を製造した。

【００７３】

<比較例２>

圧電繊維含有複合体の両面にＮｉプレートを接合させた以外は比較例１と同様にして、磁気電気複合材料積層体を製造した。

【００７４】

<比較例３>

圧電繊維含有複合体として商用マクロファイバー複合構造体（Macro Fiber Composite、ＭＦＣ）［Ｓｍａｒｔ Ｍａｔｅｒｉａｌ Ｃｏｒｐ．，ＵＳＡ］を使用した以外は実施例３と同様にして、磁気電気複合材料積層体を製造した。

【００７５】

<比較例４>

圧電繊維含有複合体の一面に９０ｍｍ（長さ）×２０ｍｍ（幅）×０．２５ｍｍ（厚さ）のＮｉプレートを接合させた以外は比較例１と同様にして、図４に示した構造を持つ磁気電気複合材料積層体を製造した。

【００７６】

<比較例５>

比較例１で製造された磁気電気複合材料複合体試片それぞれの一側端に質量体(proof mass)として２ｇの永久磁石を設置して電力線監視センサー駆動電源用エネルギーハーベスティング磁気電気複合材料複合体を得た。

【００７７】

<実験例１>実施例１で製造された圧電繊維含有複合体の電場印加による変形(strain)特性の観察

実施例１で製造された圧電繊維複合体および商用マクロファイバー複合構造体［Ｐ２ｔｙｐｅ、Ｓｍａｒｔ Ｍａｔｅｒｉａｌ Ｃｏｒｐ．，ＵＳＡ］を対象として、電場印加による長手方向の変形(longitudinal strain)およびその履歴を測定した。その結果を図９に示した。

【００７８】

図９によれば、１０００Ｖ／ｍｍの電場が印加されるときに測定された変形を基準として、実施例１で製造された圧電繊維複合体（ＳＦＣ）が既存のマクロファイバー複合構造体（ＭＦＣ）に比べて約３倍の大きさの変形を示し、しかも、－１５０Ｖ／ｍｍ～１０００Ｖ／ｍｍの範囲で電場の強さを変化させながら分極による変形履歴(hysteresis)の発生有無を考察した結果、変形履歴が事実上発生しないため、アクチュエータやセンサーなどとして従来の技術に比べて著しく向上した性能を発揮することができることを確認することができる。

【００７９】

<実験例２>実施例１～４および比較例１～３で製造された磁気電気複合材料積層体の磁気電気効果(magnetoelectric effect)特性の観察

実施例１～４および比較例１～３で製造された磁気電気複合材料積層体を対象として、直流磁場（H_{dc}）の大きさの変化による磁気電気電圧係数（α_{ME}＝ｄＥ／ｄＨ）の変化を測定した。

【００８０】

具体的に、本測定実験のための装備模式図である図１０に示すように、実施例１～４および比較例１～３で製造された磁気電気複合材料積層体それぞれをヘルムホルツコイルの間に位置させるが、図１１の（ａ）に示すように磁場の方向と試片の長手方向が平行な方向（以下、「Ｄｉｒｅｃｔｉｏｎ１」という）および図１１の（ｂ）に示すように磁場の方向と試片の長手方向が垂直な方向（以下、「Ｄｉｒｅｃｔｉｏｎ２」という）に試片の位置方向を異ならせ、一対のヘルムホルツコイル(Helmholtz coil)を用いて周波数１ｋＨｚ、磁場の大きさ２Ｏｅの交流磁場をかけ、直流磁場の大きさを異ならせながらロックイ

ン増幅器(lock-in amplifier)（ＳＲ－８５０、Ｓｔａｎｆｏｒｄ Ｒｅｓｅａｒｃｈ Ｓｙｓｔｅｍｓ、Ｉｎｃ．、Ｓｕｎｎｙｖａｌｅ、ＣＡ）を用いて試片の電圧変化を測定し、これを圧電繊維の厚さ（電極間の距離）および交流磁場の大きさの変化で割って磁気電気電圧係数（α_{ME}）を得た。これによる結果を図１２～図１４に示した。

【００８１】

図１２および図１３より、α_{ME}の大きさはＰＭＮ－ＰＺＴ圧電単結晶層の結晶配向に大きく左右されることが分かる。具体的に、実施例１～４に示すように、０１１方向が複合体の厚さ方向と一致する単結晶を複合体に使用すると、比較例１または比較例２でのように００１方向が複合体の厚さ方向と一致する単結晶を使用した場合に比べて相対的に高い圧電定数g_{31}値とg_{32}値を用いることができるため、結果として優れた磁気電気特性を得ることができる。

【００８２】

また、図１４によれば、実施例１および実施例３で製造された磁気電気複合材料積層体は、商用マクロファイバー複合構造体を用いた磁気電気複合材料積層体（比較例３）と比較して、α_{ME}の最大値を基準として最大１０倍以上の高い磁気電気特性を示すことを確認することができる。このような結果は、実施例１および実施例３では圧電繊維として単結晶素材を使用するうえ、０１１方向が複合体の厚さ方向と一致するように単結晶配向させ、それにより横方向圧電特性（d_{32}またはg_{32}）において現れる大きい面内異方性を利用するためである。

【００８３】

<実験例３>実施例１、２、７、８および比較例１で製造された磁気電気複合材料積層体の磁気電気効果(magnetoelectric effect)特性の観察

本発明の実施例１、２、７、８および比較例１で製造された磁気電気複合材料積層体を対象として交流磁場（H_{ac}）の大きさの変化による磁気電気電圧係数（$\alpha_{ME}=dE/dH$）の変化を測定した。

【００８４】

具体的に、本測定実験のための装備模式図である図１０に示すように、実施例１、２、７、８および比較例１で製造された磁気電気複合材料積層体それぞれをヘルムホルツコイルの間に位置させるが、磁場の方向と試片の長手方向が平行な方向、および磁場の方向と試片の長手方向が垂直な方向に試片の位置方向を異ならせ、一対のヘルムホルツコイル(Helmholtz coil)を用いて交流磁場の大きさを異ならせながらロックイン増幅器(lock-in amplifier)（ＳＲ－８５０、Ｓｔａｎｆｏｒｄ Ｒｅｓｅａｒｃｈ Ｓｙｓｔｅｍｓ，Ｉｎｃ．，Ｓｕｎｎｙｖａｌｅ，ＣＡ）を用いて試片の電圧変化、すなわち分極変化を測定し、これを圧電繊維の厚さ（電極間の距離）および交流磁場の大きさの変化に分けて磁気電気電圧係数（α_{ME}）を得、これによる結果を図１５に示した。

【００８５】

図１５から、α_{ME}の大きさはＰＭＮ－ＰＺＴ圧電単結晶層の結晶配向に大きく左右されることが分かる。特に、本発明の実施例１および７で製造された磁気電気複合材料積層体は、圧電繊維として単結晶素材を使用するうえ、０１１方向が複合体の厚さ方向と一致するように単結晶配向させ、それにより横方向圧電特性（d_{32}またはg_{32}-）で現れる大きい面内異方性を利用するため、比較例１でのように００１方向が複合体の厚さ方向と一致する単結晶を使用した場合に比べて相対的に高い圧電定数g_{31}値とg_{32}値を用いることができるため、結果として優れた磁気電気特性を得ることができる。

【００８６】

<実験例４>実施例５、実施例６および比較例４で製造された磁気電気複合材料積層体の磁気電気特性およびエネルギーハーベスト特性の観察

実施例５、実施例６および比較例４で製造された磁気電気複合材料積層体のエネルギーハーベスト特性を観察するために、図１６に示すようにセットアップされた装置を用いて、実施例５、実施例６および比較例４で製造された磁気電気複合材料積層体の試片の一側端に質量体(proof mass)２ｇの永久磁石を設置した試片に対して、マグネチックシェーカ

ー（ＴＪ－２２、ＴＭＣ ｓｏｌｕｔｉｏｎ、ｄｙｎａｍｉｃ）で機械的振動（３０ｍＧ、Ｇ：重力加速度９．８ｍ／ｓｅｃ^{2}）を印加し、ヘルムホルツコイル(Helmholtz coil)で磁気的変化（１Ｏｅ）を印加しながら、最大電圧を示す共振周波数を測定し、当該共振周波数で時間の変化に応じて測定した開放回路電圧Ｖ$_{oc}$の様相を観察した。その結果を図１７および図１８に示した。

【００８７】

図１７によれば、機械的振動または磁気的変化を当該試片に印加するときに電圧が最大に到達する周波数は、機械的振動を加えた場合と磁気的変化を加えた場合とが互いに同一であることが分かる。図１７より、機械的共振と磁気的共振とが一致することを確認することができる。

【００８８】

また、図１８ａ～図１８ｃは、それぞれ実施例５、実施例６および比較例４で製造された試片に対して機械的振動または磁気的変化を加えるか、或いは機械的振動および磁気的変化を同時に加える場合に最大電圧が発生する共振周波数の下で時間の変化に伴って測定した開放回路電圧Ｖ$_{oc}$を示したものであって、予想とおり、厚さ方向が［０１１］に配向され、横方向配向がd_{32}モード（長手方向：［１００］、幅方向：［０－１１］）であるＰＭＮ－ＰＺＴ単結晶から製造された圧電繊維含有複合体を含んでなる実施例５の試片が最も高い数値のピーク間電圧（peak to peak voltage、Ｖ$_{p-p}$）を示した。

【００８９】

低い磁場（１Ｏｅ）および機械的振動（３０ｍＧ）からも、実施例５、実施例６および比較例４のいずれにおいて、磁場または機械的振動による数Ｖのエネルギーハーベスト特性を確認することができ、振動と磁場が同時に印加されたときに２種のエネルギーハーベスティングがオーバーラップしてさらに優れたエネルギーハーベスト特性を示した。

【００９０】

具体的に、実施例５、実施例６および比較例４で製造された磁気電気複合材料積層体に対して、磁場または機械的振動を単独で印加し、或いは磁場および機械的振動を同時に印加するときに発生する出力電力密度の測定結果を示す図１９から確認されるように、たとえ磁場により発生する電力密度は１～数μＷ／Ｏｅ^{2}ｃｍ^{3}程度であるが、振動刺激により発生する電力密度は数百μＷ／ｇ ｃｍ^{3}に達する程度であって、磁場による電力密度と振動刺激による電力密度は互いに大きく異なる。すなわち、単一の磁場刺激により得られる電力密度は、振動により得られる電力密度に比べて数百分の１に該当する程度に低い値を有する。

【００９１】

しかし、振動刺激が存在する状況で非常に微弱な磁場が同時に印加された場合、電力密度は振動刺激のみが存在する状況と比較して１．４～２倍程度増加することを確認することができる（実施例６の場合は０．３３７ｍＷ／ｍ^{3}から０．５７５ｍＷ／ｃｍ^{3}に増加し、実施例５の場合は１．２７４ｍＷ／ｃｍ^{3}から１．７９４ｍＷ／ｃｍ^{3}に増加し、比較例４の場合は０．３３４ｍＷ／ｃｍ^{3}から０．６２４ｍＷ／ｃｍ^{3}に増加する）。すなわち、本発明でのように、磁気電気（ＭＥ）複合体を構成したときに複合的な刺激が伴われる状況におけるエネルギーハーベスト特性は、単一刺激が加えられる場合に比べて著しく優れた効果を示すことができる。

【００９２】

一方、図２０は実施例５、実施例６および比較例４で製造された磁気電気複合材料積層体を対象として直流磁場Ｈ$_{dc}$の大きさの変化による磁気電気電圧係数α_{ME}の変化を測定した結果を示す。図２０によれば、実施例５で製造された試片が最大の磁気電気特性を示し、また、実施例５で製造された試片は、圧電繊維含有複合体の面積よりさらに大きい面積の磁歪層（Ｎｉプレート）を含むことにより、直流磁場が印加されていない状態でも非常に高い磁気電気特性値を維持する磁気バイアスされた磁気電気(Self biased ＭＥ)特性を示すが、これは、人為的に直流磁場を印加する必要がないため、素子システムを簡単化することができるという点で、大きな利点として作用する。

【００９３】

<実験例５>実施例９～１２および比較例５で製造された磁気電気複合材料積層体のエネルギーハーベスト特性の観察

本発明の実施例９～１２および比較例５で製造された磁気電気複合材料積層体の交流磁場からのエネルギーハーベスト特性を観察するために、図２１でのようにセットアップされた装置を用いて、韓国内に敷設された電力線の周辺から発生しうる交流磁場（６０Ｈｚ、１．６Ｇ）によるエネルギーハーベスト特性を観察した。

【００９４】

図２２は本発明の実施例９～１２および比較例５で製造されたそれぞれの磁気電気複合材料積層体が前記交流磁場の下で発生させた交流電圧波形を示すグラフであって、前記実験例３の結果から予想できるように、本発明の実施例９で製造された磁気電気複合材料積層体は、横方向圧電特性（d_{32}またはg_{32}）で現れる大きい面内異方性および全面電極の使用によって約１０V_{p-p}に達する最も高い数値のピーク間電圧（peak to peak voltage、V_{p-p}）を示した。

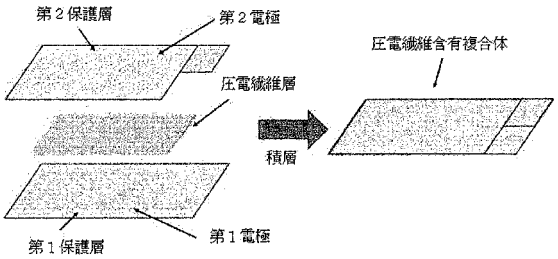
【００９５】

図２３は本発明の実施例９～１２および比較例５で製造されたそれぞれの磁気電気複合材料複合体が前記交流磁場の下で発生させた交流電圧が整流された後、キャパシターに充電された電圧および電力密度を、負荷抵抗を２００ＫΩまで増加させながら測定した結果である。図２３に示した測定結果と同様に、本発明の実施例９で製造された磁気電気複合材料積層体は、横方向圧電特性（d_{32}またはg_{32}）で現れる大きい面内異方性および全面電極の使用によって最も高い電圧および電力密度数値（比較例５に比べて１６００％向上）を示すことが分かる。

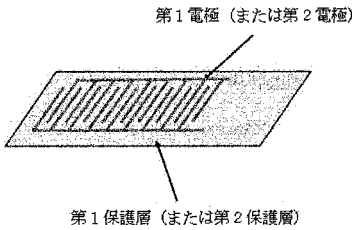
【００９６】

図２４は本発明の実施例９で製造された磁気電気複合材料複合体によって発生した交流電力を整流した後、キャパシターに充電された直流電力を用いて商用高輝度ＬＥＤに対する点灯実験を行った結果を示す写真である。図２５より、本発明に係る磁気電気複合材料複合体をエネルギーハーベスティング素子として用いる場合、ＵＳＮに基づいた電力線遠隔監視システムのセンサー駆動に必要な電力を十分に供給することができることを確認することができる。

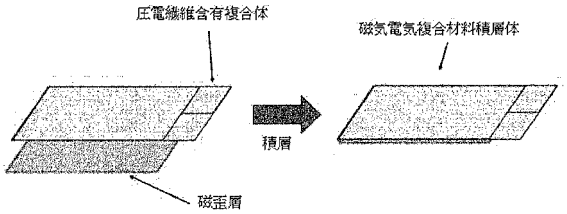
【図１】



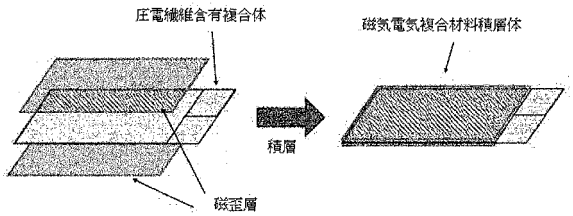
【図２】



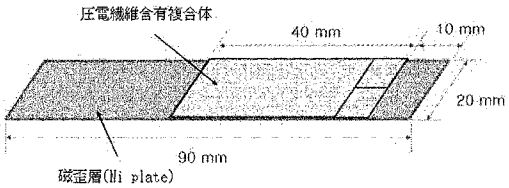
【図３ａ】



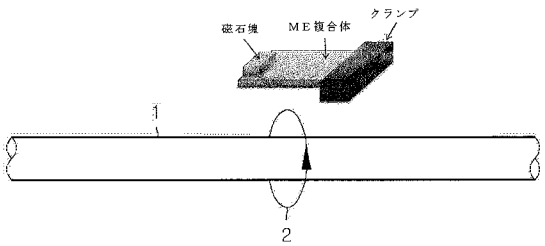
【図３ｂ】



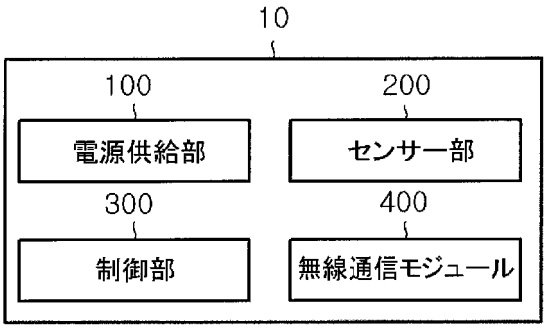
【図４】



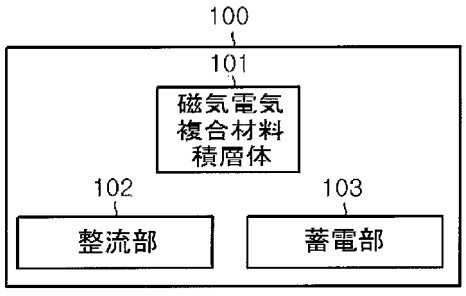
【図５】



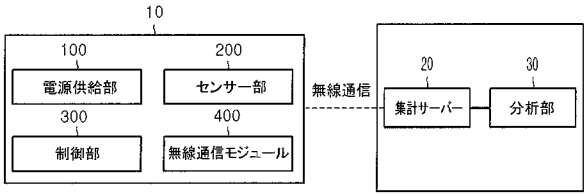
【図６】



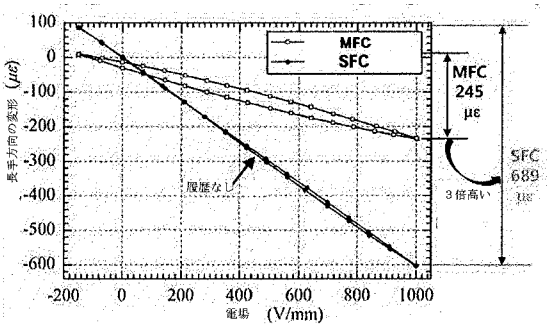
【図７】



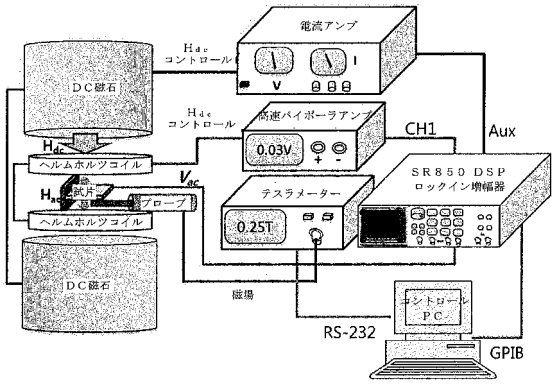
【図８】



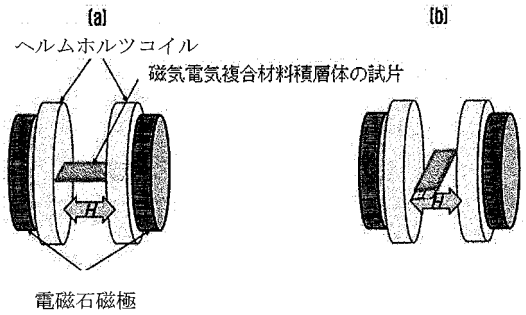
【図９】



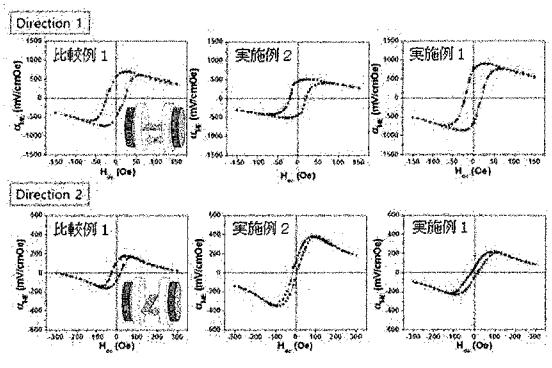
【図１０】



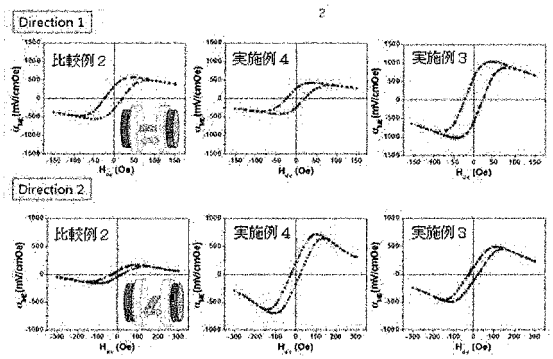
【図１１】



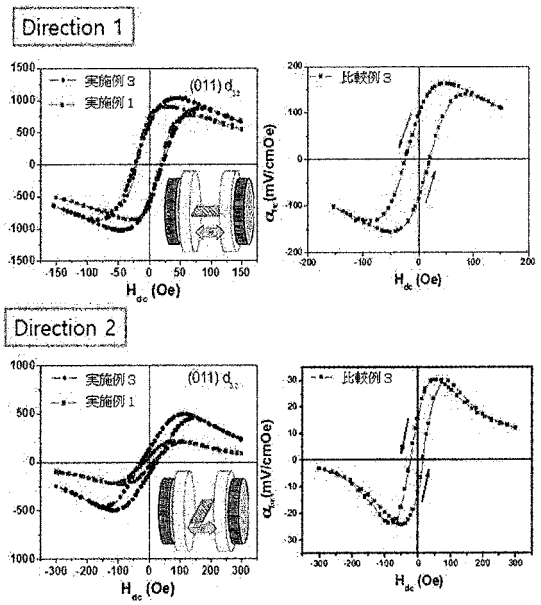
【図１２】



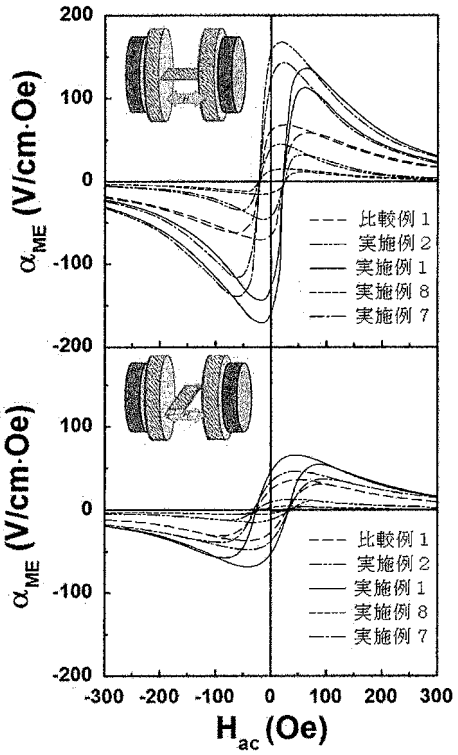
【図１３】



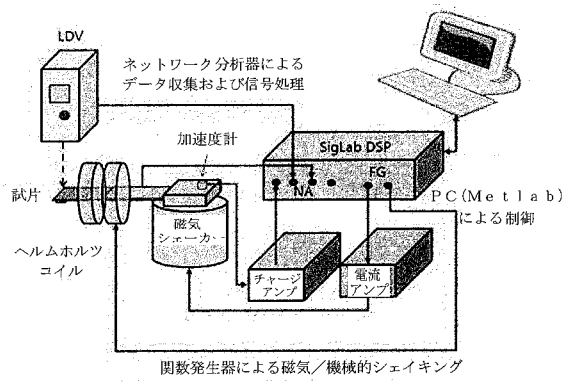
【図１４】



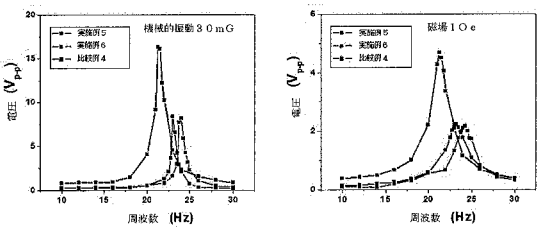
【図１５】



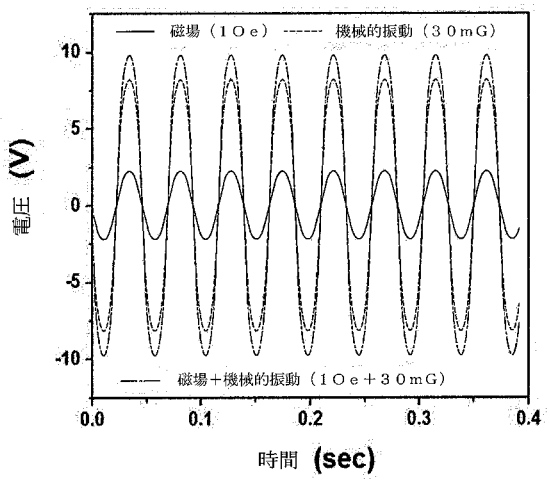
【図１６】



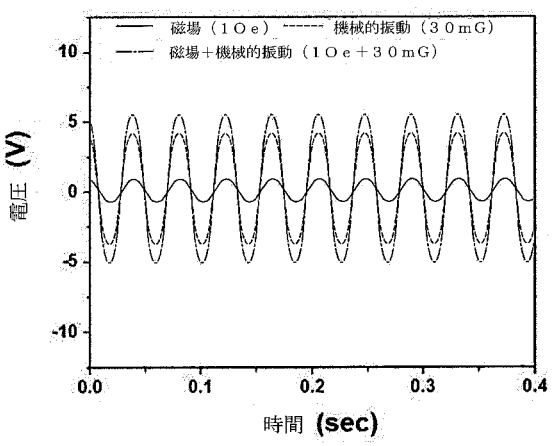
【図１７】



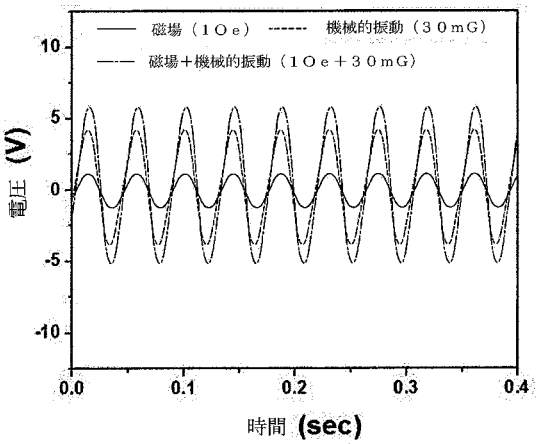
【図１８ａ】



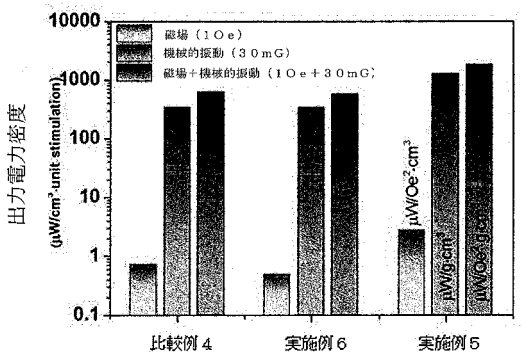
【図１８ｂ】



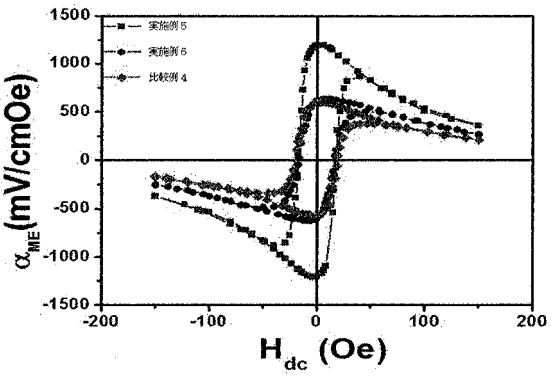
【図１８ｃ】



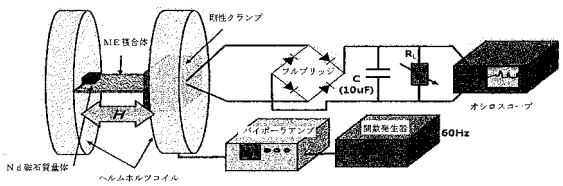
【図１９】



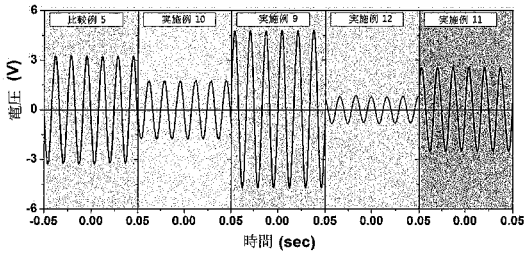
【図２０】



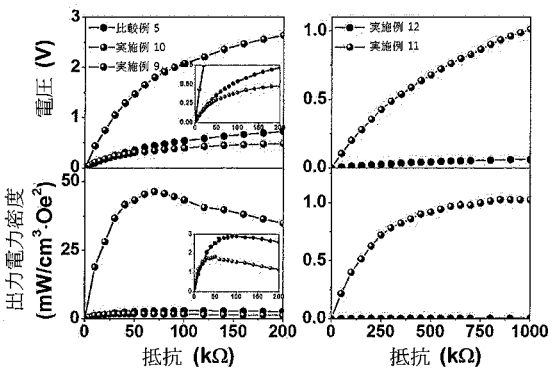
【図２１】



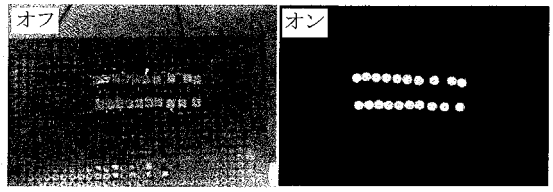
【図２２】


比較例 5
実施例 10
実施例 9
実施例 12
実施例 11
電圧 (V)
時間 (sec)

【図２３】


比較例 5
実施例 10
実施例 9
実施例 12
実施例 11
電圧 (V)
出力電力密度 (mW/cm³·Oe²)
抵抗 (kΩ)
抵抗 (kΩ)

【図２４】


オフ
オン

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
Ｈ０１Ｌ 41/18	*(2006.01)*	Ｈ０１Ｌ	41/18		
Ｃ０４Ｂ 35/493	*(2006.01)*	Ｃ０４Ｂ	35/49	Ｒ	

(72)発明者　パク、トン‐ソ
大韓民国　キョンサンナム‐ド、チャンウォン‐シ、ソンサン‐グ、グムチョン‐ロ　２３ボン‐ギル、１０‐２１、１０１‐ドン　１３０２‐ホ、（グム‐ドン、ハンリム　フルエバー　アパートメント）
(72)発明者　ユン、ウン‐ハ
大韓民国　キョンサンナム‐ド、チャンウォン‐シ、ソンサン‐グ、ウェリ‐ロ　３４ボン‐ギル、１３、１０７‐ドン　３０２‐ホ、（ソンジュ‐ドン、ハンリム　プルジオ　アパートメント）

Ｆターム(参考) 4G031 AA03　AA11　AA12　AA14　AA32　BA10　CA02　CA08