(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월10일
(11) 등록번호 10-1725333
(24) 등록일자 2017년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/113 (2006.01) *H01L 41/047* (2006.01)
H01L 41/083 (2006.01) *H01L 41/18* (2006.01)
H01L 41/22 (2006.01) *H01L 41/314* (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01L 41/113 (2013.01)
H01L 41/047 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0062789
(22) 출원일자 2016년05월23일
심사청구일자 2016년05월23일
(56) 선행기술조사문헌
KR101420053 B1*
KR101443135 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
윤순길
대전광역시 유성구 덕명로 26, 105동 2101호 (덕명동, 운암네오미아아파트)
최민주
경상북도 경주시 다불로 49, 106동 1504호 (용강동, 삼환나우빌)
(74) 대리인
김원준

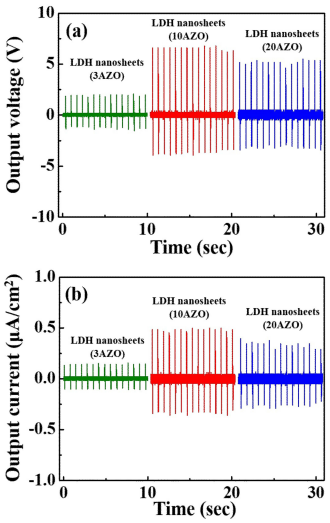
전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 노영철

(54) 발명의 명칭 **층상이중수산화물을 이용한 압전 에너지 하베스팅 소자**

(57) 요 약

본 발명은 나노 단위의 층상 구조에 의해 구현이 가능하여 유연성 기판 및 초소형 장치에 적용이 용이하고, 에너지 하베스팅 효율이 우수한 압전 에너지 하베스팅 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 제1전극층; 상기 제1전극층과 이격되어 위치한 제2전극층; 및 압전물질층으로서 상기 제1전극층과 제2전극층 사이에 위치하는 층상이중수산화물(LDH)층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자에 관한 것이다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
H01L 41/083 (2013.01)
H01L 41/18 (2013.01)
H01L 41/22 (2013.01)
H01L 41/314 (2013.01)
H02N 2/18 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1전극층; 상기 제1전극층과 이격되어 위치한 제2전극층; 및 제1전극층과 제2전극층 사이에 위치하는 압전물질층;을 포함하는 압전 에너지 하베스팅 소자에 있어서,

상기 압전물질층이 층상이중수산화물(LDH)층인 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 LDH층과 제2전극층 사이에 절연층이 추가로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 LDH층은 $[Zn_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}(CO_3^{2-})_{x/2}\cdot nH_2O$의 화학식을 갖는 Zn-Al LDH 나노시트층인 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자.

이때, x는 0보다 크고 1보다 작은 정수이고, n은 양의 정수임.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

Zn-Al LDH 나노시트층은

(A) 제1전극층 상에 AZO 박막을 형성하는 단계; 및

(B) 상기 AZO 박막을 탄산수에 침지하는 단계;

에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 AZO 박막 중 Al의 도핑량은 3~20at%인 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 Zn-Al LDH 나노시트층은 추가로 열처리된 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 LDH층에는 분극을 유도하기 위한 전기장이 추가로 인가되는 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노 단위의 층상 구조에 의해 구현이 가능하여 유연성 기판 및 초소형 장치에 적용이 용이하고, 에너지 하베스팅 효율이 우수한 압전 에너지 하베스팅 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 에너지 하베스팅 소자(energy harvesting devise)는 주변의 사용되지 못하고 버려지는 에너지를 끌어모아 전기에너지를 만드는 기술로, 압전(piezoelectric), 광전(photovolataic), 열전(thermoelectric) 등 다양한 원리에 의해 실현되는 소자이다. 가장 보편적인 친환경 에너지 하베스팅 소자는 광전 효과를 이용한 태양전지로, 무한한 에너지원인 태양광을 이용하는 에너지 발생장치로 큰 주목을 받고 있다. 그러나 태양전지는 이론적인 에너지 변환 효율의 최대값이 약 28%로 단일 소자로는 효율에 한계가 있고, 시간과 위치에 의존적인 특성이 있어 주변 기후나 지형에 따른 기술 적용에 제한이 있다. 최근의 엘니뇨 현상과 같이 태양전지에 의해 생성되는 전력을 감소시킬 수 있는 급격한 기상변화와 같은 문제들도 발생할 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해, 태양전지와 다른 에너지 하베스팅 소자와의 융·복합 소자설계를 통하여 이러한 제약을 해결하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 압전 에너지 하베스팅 소자는 주변의 미세진동이나 바람, 파도, 인간의 움직임과 같은 기계적 에너지를 전기 에너지로 변환하고 저장하는 것으로, 주변 기후나 지형에 따른 기술 적용의 제약이 없고 초소형 장치로 기술 구현이 가능하여 착용형(wearable) 기술 및 지속가능한(sustainable) 기술에서 특히 관심을 받고 있다. 압전 에너지 하베스팅 소자의 에너지 출력은 태양에너지에서만큼 크지 않을 수 있지만, 자연 조건, 보편성 및 유연성 특성과 같은 고유의 장점을 가지고 있으며, 온실효과로 대변되는 환경문제를 야기하지 않아 고유가 시대에 대처할 수 있는 대표적인 청정에너지 시스템 중 하나이다. 이러한 장점으로 인하여 압전 에너지 하베스팅 소자는 USN, 휴대기기, 마이크로전자 시스템 및 착용형 전자기기 등의 자체 소자 전원으로 유용하게 적용될 수 있으며, 이들을 플렉서블 박막 소자화 함으로써 그 사용처를 다변화할 수 있다. 또한 서로 상이한 에너지 변환 메커니즘을 갖는 태양전지와 압전소자의 융·복합 및 소자 설계를 통해 공간적·시간적인 제약 없이 구동이 가능한 고효율의 에너지 하베스팅 소자를 구현할 수 있다.

[0004] 층상이중수산화물(Layered Double Hydroxide, 이하 "LDH"라 칭함)은 양이온을 띤 층들 사이에 전하 균형을 이루는 음이온 층이 개재되어 약하게 결합하고 있는 특이한 구조를 갖는 층상 물질로, 일반식 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}\cdot yH_2O$로 표현될 수 있다. LDH는 조성을 조절하는 것이 용이하고 음이온 교환능이 있을 뿐 아니라, 흡착력, 생적합성(biocompatibility)과 안정성이 높다. 이러한 독특한 성질을 이용하여 촉매제, 이온교환제, 흡착제, 세라믹 전구체, 약품 전달체, 전극, 필름, 광학기억소자, 분리제 및 유-무기 나노혼합물의 합성 등의 광범위한 분야에서 활용되고 있다.

[0005] 도 1은 층상이중수산화물의 구조를 보여주는 모식도이다. $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}$는 M^{2+} 또는 M^{3+}가 중심에 위치하고, 꼭지점에 OH^-가 위치한 팔면체의 구조를 가지며, 이들이 층상 구조를 이룬다. 팔면체의 중심이온이 M^{2+}가 아닌 M^{3+}로 교체되면서 층은 교체된 수에 해당하는 + 전하를 띠게 되고, 이로 인한 전하 불균형을 중화하기 위해 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}$의 층 사이에 음이온이 개재된다. + 전하를 띤 층과 층 사이에 개재된 음이온 사이의 정전기적 인력, 수소결합 등에 의해 층들은 약한 결합에 의한 다층 구조를 이루게 된다. 이러한 구조적인 특성을 고려하

면, LDH에 힘을 가하는 경우 쌍극자 모멘트를 유발하여 압전 특성을 나타낼 것으로 기대되나 아직 LDH의 압전 효과나, 이를 이용한 압전 에너지 하베스팅 소자에 대해서는 보고된 바 없다.

[0006] 등록특허 제10-1420053호는 나노시트 형태의 산화아연을 압전물질로 하여 발생한 전하를 저장하는 물질로서 LDH를 사용하는 것에 의해 다이오드의 연결이 없이도 직렬 연결 타입의 압전 에너지 발전 소자를 게시하였다. 도 2는 상기 압전 에너지 발전 소자의 구조를 보여주는 모식도로, 상기 등록특허는 LDH의 압전 특성을 이용한 것이 아니라, 별도의 압전 물질인 산화아연 나노시트를 필요로 한다는 점에서 본 발명과는 차이가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 등록특허 제10-1420053호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 기판의 형상이나 크기, 재질에 제한을 받지 않으므로 다양한 크기와 형상으로 제작이 가능하고 유연성 기판 및 초소형 장치에 적용할 수 있는 압전 에너지 하베스팅 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 온화한 조건에서 간단한 방법으로 제작이 가능한 단순한 구조의 압전 에너지 하베스팅 소자를 제공하는 것이다.

[0010] 또한 본 발명은 새로운 압전물질을 적용하여 압전 출력 효능이 우수하고, 융·복합 및 소자 설계를 통해 고효율의 에너지 하베스팅 소자를 구현할 수 있는 압전 에너지 하베스팅 소자를 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 제1전극층; 상기 제1전극층과 이격되어 위치한 제2전극층; 및 압전물질층으로서 상기 제1전극층과 제2전극층 사이에 위치하는 층상이중수산화물(LDH)층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자에 관한 것이다.

[0012] 본 발명의 압전 에너지 하베스팅 소자에서 제1전극층과 제2전극층은 각각 기판 상에 형성되는 것으로서 서로 같거나 다른 재질로 이루어져 있을 수 있으며, Pt, Au, Al, Cu, Ti 또는 상기 금속들의 합금, TiN, WN, In2O3:Sn(ITO), SnO2:F(FTO), SrTiO3 또는 LaNiO3로 이루어질 수 있다. 제1전극층과 제2전극층의 형성 방법과 재질에 따른 특성들은 이미 종래기술에 의해 널리 알려져 있으며 잘 정립되어 있으므로, 당업자라면 본 발명의 에너지 하베스팅 소자의 용도를 고려하여 적절히 선택하여 사용할 수 있을 것이므로 상세한 설명은 생략한다.

[0013] 본 발명의 압전 에너지 하베스팅 소자는 상기 LDH층과 제2전극층 사이에 절연층이 추가로 형성되어 있을 수 있다. 상기 절연층은 전자의 전위장벽 역할을 하여 제1전극층과 제2전극층 사이의 전류의 내부 누설을 방지하기 위한 것으로, 절연효과를 나타낼 수 있는 것이라면 어떤 것이든지 무방하다. 하기 실시예에서는 절연층으로 PDMS(PolyDiMethylSiloxane)를 사용한 예만을 기재하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며 에너지 하베스팅 소자에서 절연층으로 사용되고 있거나 사용될 수 있는 것이라면 어느 것이라도 무방하다.

[0014] 본 발명의 압전 에너지 하베스팅 소자는 압전 물질로서 층상이중수산화물(LDH)층을 포함한다. 도 1에 도시된 것과 같이 LDH는 팔면체 구조가 정렬된 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{q+}$의 층 사이에 전하균형을 위한 음이온이 정전기적 인력, 수소결합 등에 의해 약하게 결합된 구조를 갖기 때문에, LDH에 힘을 가하는 경우 쌍극자 모멘트를 유발하여 압전 특성을 나타낸다.

[0015] 상기 LDH층의 제조 방법에 대해서는 다양한 방법들이 종래기술에 의해 제안되어 왔다. 본 발명은 LDH가 갖는 공통적인 구조적 특성에 의한 압전 특성을 이용한 압전 에너지 하베스팅 소자에 의한 것이므로, 그 제조방법에 의해 한정되지 않는 것은 당연하다. 또한, LDH층을 이루는 금속의 종류나 전하균형 음이온에 의해 압전 효율에

차이가 있을 수는 있으나, 그 종류에 무관하게 모두 압전물질로서 사용이 가능하다. 따라서, 종래 방법에 의한 수열법이나 공침법을 이용하여 다양한 종류의 LDH층을 제1전극층과 제2전극층 사이에 형성하는 것에 의해 압전 에너지 하베스팅 소자를 제조할 수 있다.

[0016] 그럼에도 불구하고, 본 발명의 압전 에너지 하베스팅 소자에서 상기 LDH층이 $[Zn_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}(CO_3^{2-})_{x/2}\cdot nH_2O$의 화학식을 갖는 Zn-Al LDH 나노시트 층인 경우(이때, x는 0보다 크고 1보다 작은 정수이고, n은 양의 정수임.), 더욱 광범위한 분야에 적용이 가능하다. 이는 본 발명자들의 다른 출원 특허인 10-2016-0062075에 게시한 실시예의 방법에 의해 매우 온화한 조건에서 단시간에 LDH 나노시트층을 형성하는 것이 가능하기 때문이다.

[0017] 즉, 본 발명의 압전 에너지 하베스팅 소자에서 상기 LDH층은 하기 실시예에 기재한 바와 같이 (A) 제1전극층 상에 AZO 박막을 형성하는 단계; 및 (B) 상기 AZO 박막을 탄산수에 침지하는 단계;에 의해 제조되는 Zn-Al 나노시트층일 수 있다. 하기 실시예에서는 PET 기판 상에 형성된 AZO/Au/AZO 다층박막층을 제1전극층으로, 기판상에 형성된 ITO층을 제2전극층으로 사용하였다. AZO/Au/AZO 다층박막에서 하부 AZO 박막은 Au과 기판의 부착성을 향상시킨다. Zn-Al LDH 나노시트층은 AZO/Au/AZO 박막 중 전극 사용부분을 제외한 상부 AZO 박막을 단순히 탄산수에 침지하는 것에 의해 상온에서 형성할 수 있다.

[0018] 이때 "탄산수"라 함은 단순히 전하 균형 음이온의 공급원으로서 물 속에 탄산유래의 CO_3^{2-}이 존재함을 의미하는 것으로, 별도의 탄산수 제조공정을 통하여 이산화탄소를 물에 용해시켜 제조해야 하는 것을 의미하는 것은 아니다. 별도로 이산화탄소를 물에 용해시키는 공정을 포함하지 않는다고 하더라도, DI수 또는 증류수를 공기 중에 방치하면 공기 중의 이산화탄소가 물에 용해되어 물 속에는 CO_3^{2-}이 존재하게 된다. 본 발명에서는 공기 중의 이산화탄소가 용해되어 존재하는 CO_3^{2-} 농도의 탄산수만으로도 충분하다. 따라서 "탄산수"로 기재하기는 하였으나, 실질적으로는 질소나 헬륨 가스 존재하에서 반응시키는 것이 아니라면, 단순히 AZO 박막을 공기 중에 놓여 있는 물에 침지하는 것만으로도 Zn-Al LDH 나노시트를 제조할 수 있는 것이다. 그러나 별도로 이산화탄소를 물에 가하여 용해시킨 탄산수를 사용할 수도 있음은 당연하다.

[0019] 상기 방법에 의해 압전물질층인 LDH층으로서 Zn-Al LDH 나노시트층을 형성하는 경우, 종래 기술에 의한 LDH층의 제조방법인 수열법이나 공침법이 고온 또는 강염기를 사용하기 때문에 전극층을 형성하는 기판의 종류가 제한되는 것에 반해 기판의 종류에 구애받지 않고 압전 에너지 하베스팅 소자를 제조하는 것이 가능하다. 즉, 강염기에 약한 유리기판은 물론, PET와 같이 열이나 화학물질에 약한 고분자 수지 소재의 유연성 기판을 이용한 압전 에너지 하베스팅 소자를 제조할 수 있다.

[0020] 이때, 상기 AZO 박막 중 Al의 도핑량은 압전 에너지 하베스팅 소자의 출력 특성에 영향을 미쳤으며, 하기 실시예에서는 10at% Al이 도핑된 AZO 박막으로 제조한 압전 에너지 하베스팅 소자가 최대 출력특성을 나타내었다. 상기 AZO 박막 중 Al 도핑량은 3~20at%인 것이, AZO 박막의 두께는 30~100nm인 것이 가장 바람직하였다.

[0021] 또한, 상기 방법에 의해 제조된 Zn-Al LDH 나노시트층은 생성된 그대로 압전 에너지 하베스팅 소자에 적용하였을 때 보다는, 열처리한 후 압전 에너지 하베스팅 소자에 적용하는 경우 출력 특성이 더욱 향상되었다. 열처리 온도는 100~150℃인 것이 바람직하였는데, 열처리 온도가 100℃보다 낮으면 열처리에 의한 압전 특성의 향상 효과가 미미하였으며, 열처리 온도가 150℃보다 높은 경우에는 LDH 구조 변형이 관측되었다.

[0022] 본 발명의 압전 에너지 하베스팅 소자의 LDH층에는 분극을 유도하기 위한 전기장이 인가될 수 있다. LDH층에 외부 전기장을 인가하면 쌍극자의 정렬에 의한 분극이 이루어져 전압 출력 및 전류밀도 출력을 크게 증가시켜 압전 에너지 하베스팅 소자의 성능을 향상시킬 수 있다. 전압 출력 및 전류밀도 출력은 박막에 인가되는 전기장의 세기에 비례하며, LDH의 종류, LDH층의 형성 조건 등에 따라 최적의 전기장 세기에 차이가 있을 수 있으나 20~100 kV/cm^2인 것이 바람직하다. 전기장의 세기가 20 kV/cm^2보다 작으면 분극에 의한 성능 향상 효과가 충분하지 않았으며, 전기장의 세기가 100 kV/cm^2정도에서 포화가 일어났다.

발명의 효과

[0023] 이상과 같이 본 발명의 압전 에너지 하베스팅 소자는 나노단위의 층상구조에 의해 구현이 가능하고, 유연성 기판에 형성되거나 초소형 장치에 사용이 가능하다. 뿐만 아니라 기판의 종류나 모양 등에 제한을 받지 않고 대

면적의 장치나 굴곡이 있는 장치로도 용이하게 제조할 있으므로 다양한 크기와 형상의 압전 에너지 하베스팅 소자를 제공할 수 있다.

[0024] 본 발명의 압전 에너지 하베스팅 소자는 또한 외부의 전기장에 의해 압전 전압 출력과 전류밀도의 출력이 증가하며, 상기 출력은 인가된 외부 전기장에 비례하므로 외부 전기장의 세기를 조절하는 것에 의해 출력의 조절이 가능하다.

[0025] 또한 본 발명의 압전 에너지 하베스팅 소자는 융·복합 및 소자 설계를 통해 고효율의 에너지 하베스팅 소자를 구현하는데 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 층상이중수산화물의 구조를 보여주는 모식도.

도 2는 종래기술에 의한 LDH층을 포함한 압전 에너지 발전 소자의 구조를 보여주는 모식도.

도 3은 본 발명의 일실시예에 의한 압전 에너지 하베스팅 소자의 모식도 및 실제 사진.

도 4는 본 발명의 일실시예에 의한 압전 에너지 하베스팅 소자의 전압 출력과 전류밀도 출력을 보여주는 그래프.

도 5는 열처리 전·후의 LDH 나노시트층을 포함한 압전 에너지 하베스팅 소자의 전압 출력과 전류밀도 출력을 보여주는 그래프.

도 6은 전압 출력과 전류밀도 출력에 대한 외부에 인가되는 전기장 및 힘의 세기의 영향을 보여주는 그래프.

도 7은 본 발명의 일실시예에 의한 압전 에너지 하베스팅 소자의 정접속과 엽접속 모드에서 측정된 전압 출력과 전류밀도 출력을 비교하여 보여주는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하 첨부된 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 도면과 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0028] **[실시예]**

[0029] **실시예 1 : 압전 에너지 하베스팅 소자의 제조**

[0030] 제조예 1 : LDH 나노시트를 포함한 압전 에너지 하베스팅 소자

[0031] PET 또는 유리 기판(2×2 ㎠)을 세척하고 질소가스를 사용하여 표면의 이물질을 제거하였다. 이후 rf sputtering 방법을 이용하여 AZO 박막을 상온에서 증착하였다. 증착 시 AZO 타겟(2 인치 직경)은 Al이 3~30 at% 도핑된 ZnO 타겟을 세라믹공정을 이용하여 1500℃에서 소결처리하여 사용하였다(순도 99.99%). 타겟에 인가되는 rf power는 100 W, 작업압력은 0.13Pa을 유지하였고, 증착속도는 약 1nm/min이었으며 sputtering gas로는 10 sccm(standard cc/min)의 Ar gas를 사용하였다. AZO 박막의 두께는 30nm가 되도록 하였다.

[0032] AZO 박막 상에 dc sputtering 방법을 사용하여 in-situ로 Au 박막을 상온에서 10nm의 두께로 증착하였다. 증착 시 타겟은 직경 2인치의 Au 금속(순도 99.99%)을 사용하였으며, 타겟에 인가되는 dc power는 20 W, 작업압력은 0.39Pa을 유지하였고, 증착속도는 약 15nm/min이었으며 sputtering gas로는 10 sccm(standard cc/min)의 Ar gas를 사용하였다.

[0033] 이후, 상기 Au 박막층 상에 상기 AZO 박막 형성과 동일한 조건 하에서 동일한 방법으로 60nm 두께로 AZO 박막을 증착하여 AZO/Ag/AZO 다층박막을 완성하였다.

[0034] 상기 방법에 의해 제조된 AZO/Au/AZO 다층박막을 상온(23℃)의 DI수에 2시간동안 침지하여 LDH 나노시트가 성장되도록 하였다. 이때 노출된 영역을 하부전극으로 사용하기 위하여, 기판 중 0.5×0.5㎠는 LDH 나노시트가 성

장되지 않도록 물에 침지하지 않았다. 상기 방법에 의한 LDH 나노시트의 제조방법에 대해서는 별도의 특허로 출원하였으며(특허출원 10-2016-0062075, 2016년 05월 20일 출원), 생성된 LDH 나노시트는 $[Zn_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}(CO_3^{2-})_{x/2}\cdot nH_2O$의 화학식을 갖는다.(이때, x는 0보다 크고 1보다 작은 정수이고, n은 양의 정수임.) 제조된 나노시트의 특성에 대해서는 상기 특허에 상세히 기술하였다.

[0035] ITO가 코팅된 PET 기판(2×2 ㎠)의 ITO 층 상에 PDMS를 25 ㎛의 두께가 되도록 3500 rpm에서 30초간 스핀코팅하였다. 역시 ITO층을 상부전극으로 사용하기 위하여 0.5×0.5㎠ 영역에는 PDMS를 코팅하지 않았다. PDMS가 코팅된 ITO 전극층을 상기 방법에 의해 AZO/Au/AZO 다층박막 상에 성장시킨 Zn-Al LDH 나노시트와 결합한 후, 95℃에서 3시간 경화하여 접착하는 것에 의해 압전 에너지 하베스팅 소자를 제조하였다.

[0036] 제조예 2 : 열처리된 LDH 나노시트를 포함한 압전 에너지 하베스팅 소자

[0037] 제조예 1에서 성장된 LDH 나노시트를 150℃에서 1시간 열처리한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법에 의해 압전 에너지 하베스팅 소자를 제조하였다.

[0038] 도 3의 (a)는 상기 방법에 의해 제조한 압전 에너지 하베스팅 소자의 구조를 보여주는 모식도이며, (b)는 실제 제조된 압전 에너지 하베스팅 소자의 사진이다.

[0039] **실시예 2 : 압전 에너지 하베스팅 소자의 효능 평가**

[0040] 실시예 1에서 제조한 소자의 압전 출력 성능을 평가하였다. 참고로 3~20 at% Al이 도핑된 ZnO로 제조한, AZO/Au/AZO/PET 박막으로 이루어진 하부전극의 저항은 Al 도핑량과 무관하게 9.2×10^{-5} Ω·㎝였다. 출력 성능 평가는 low-noise current amplifier (SR 570, Stanford Research Systems)와 10 MΩ의 부하 저항을 갖는 oscilloscope (LT 354, Lecroy Waverunner)로 수행하였다. 측정 동안, 도 3의 (b)의 사진에서 볼 수 있듯이 수제작한 가압기(pushing machine)를 사용하여 0.5 Hz의 주기로 1cm × 1cm 영역의 발전기 표면에 0.5 MPa의 힘을 수직으로 가하였다.

[0041] 도 4와 도 5는 상기 방법에 의해 측정된 전압 출력과 전류밀도 출력을 보여주는 그래프이다. 구체적으로 도 4의 (a)와 (b)는 각각 제조예 2의 방법에 의해 제조된 압전 에너지 하베스팅 소자로서, Al 도핑량이 3, 10, 20at%인 AZO 박막(3AZO, 10AZO, 20AZO)의 전압 출력과 전류밀도 출력을 각각 나타낸다. 도 5의 (a)와 (b)는 10AZO 박막을 이용해 제조한 제조예 1과 제조예 2의 압전 에너지 하베스팅 소자의 전압 출력과 전류밀도 출력을 각각 비교하여 보여주는 그래프이다.

[0042] 도 4는 0.5MPa의 힘이 가해질 때 제조예 2의 압전 에너지 하베스팅 소자에 의해 얻어지는 최대 전압 출력과 전류밀도 출력은 10AZO박막 상에 성장된 Zn-Al 나노시트에 의한 것으로, 그 값은 각각 6.0V와 0.46 μA/㎠이었다. 이는 Gao 등(*J. Mater. Chem. A.* 3, 9965, 2015)에 의해 보고된 $BaTiO_3$ 박막에 기반한 압전 에너지 하베스팅 소자(피크 전압 6.5V, 피크 전류밀도 0.07 μA/㎠)에 비해 매우 우수한 성능을 나타내는 것이다.

[0043] 도 5는 제조예 1과 제조예 2의 방법에 의해 제조된 압전 에너지 하베스팅 소자의 성능을 보여주는 그래프로, 제조예의 에너지 하베스팅 소자가 더욱 우수한 출력 성능을 나타냄을 보여준다. 이는 LDH 나노시트의 열처리에 의해 층간 물이 제거되어 이온의 이동성이 증가하는 것과, 결정성이 증가함에 의한 것으로 사료된다. 특허출원 10-2016-0062075에 기재된 바와 같이, LDH 나노시트는 생성된 자체로는 다결정성을 나타내지만, 150℃에서 1시간 열처리 한 후에는 단결정성을 나타내었다.

[0044] 압전 특성을 향상시키기 위하여 제조예 2에서 10AZO 박막 상에 제조한 에너지 하베스팅 소자에 전기장을 가하여 분극을 유도하고, 전기장의 세기에 따른 전압 출력과 전류밀도 출력을 측정하여 도 6의 (a)에 도시하였다. 전압 출력과 전류밀도 출력은 인가되는 전기장의 세기가 증가함에 따라 약간 증가하여, 100kV/㎝의 전기장이 인가된 경우 전기장이 없을 때에 비하여 전압과 전류밀도 출력은 각각 6.0%와 7.0%가 증가하였다.

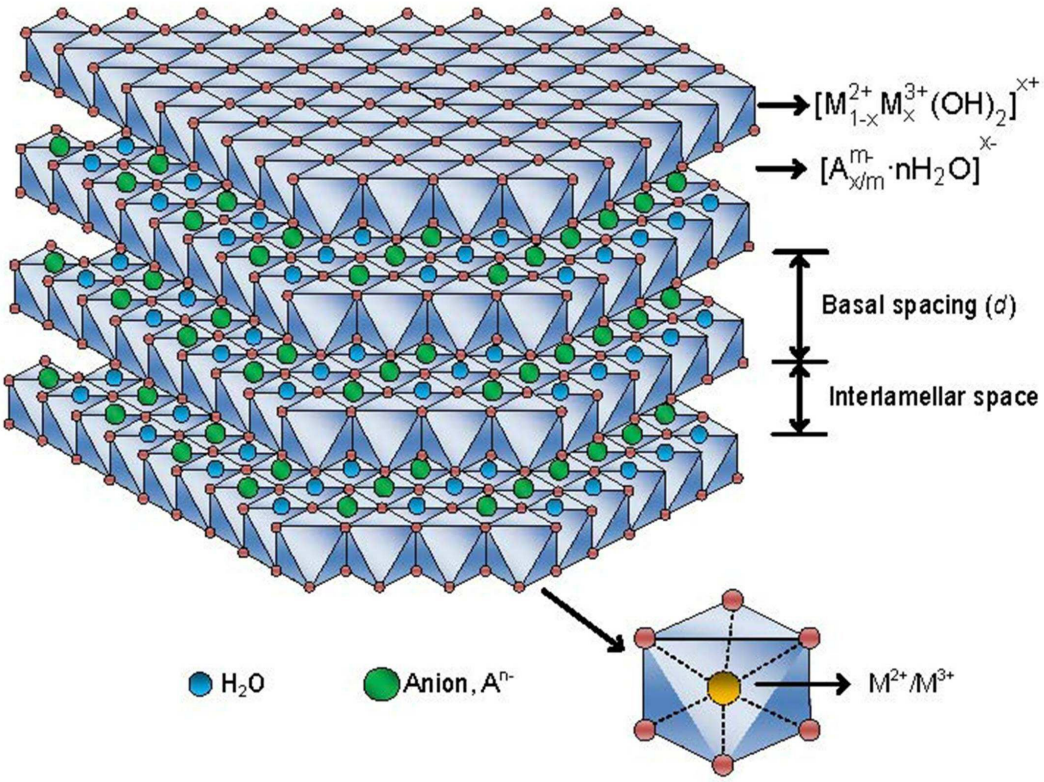
[0045] 도 6의 (b)는 압전 에너지 하베스팅 소자에 가해지는 힘의 세기에 따른 전압과 전류밀도 출력을 보여주는 그래

프이다. 피크 전압과 전류밀도는 인가된 힘이 0.1에서 0.3 MPa로 증가함에 따라 직선적으로 증가하며, 0.3 MPa보다 커지면 점차로 포화되는 양상을 나타내었다. 최대의 출력 전압과 전류밀도는 100kV/cm의 전기장과 0.5 MPa의 힘이 인가되었을 때로 각각 약 6.20V, 0.64 μA/cm^2였다.

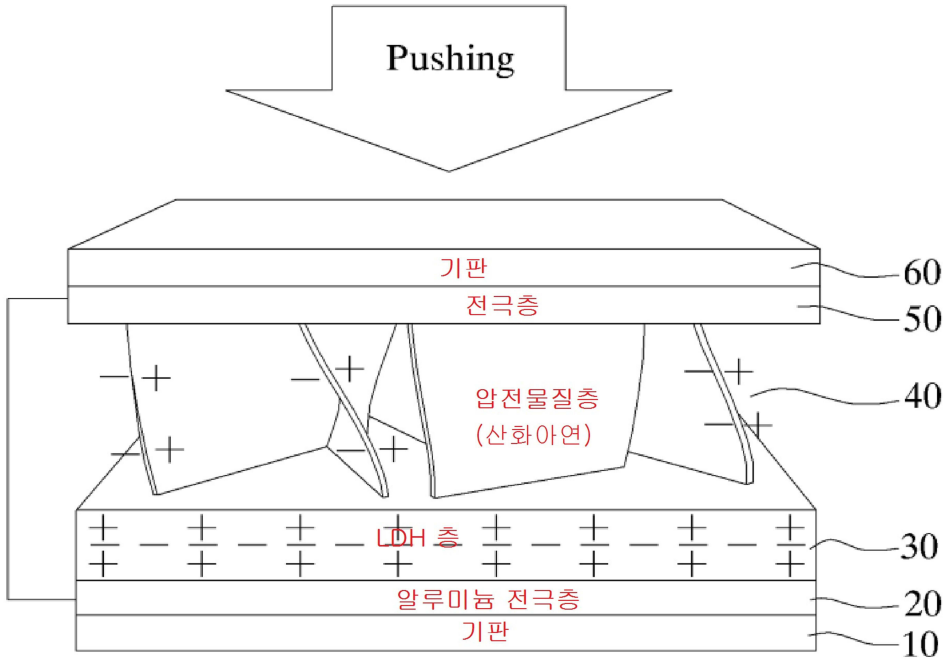
[0046] 또한 출력 전압과 전류의 유효성을 역접속(reverse connection) 모드에서 출력 시그널을 측정하는 switching polarity test에 의해 확인하였다. 도 7의 (a)와 (b)는 역접속 모드에서 측정된 전압 출력과 전류밀도 출력을 비교하여 보여주는 그래프로, 정접속과 역접속의 그래프가 정확히 역전된 것을 확인할 수 있다.

도면

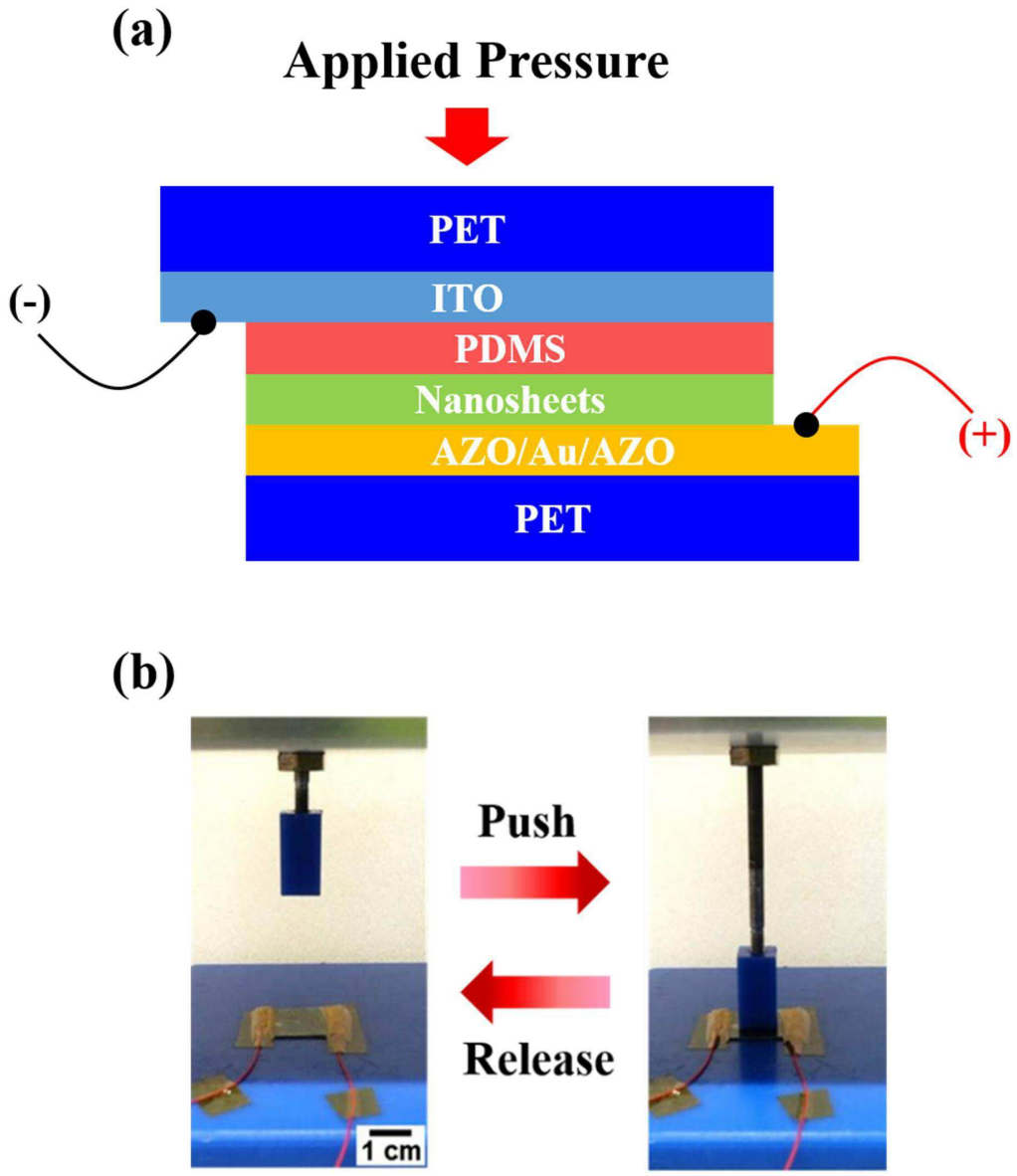
도면1



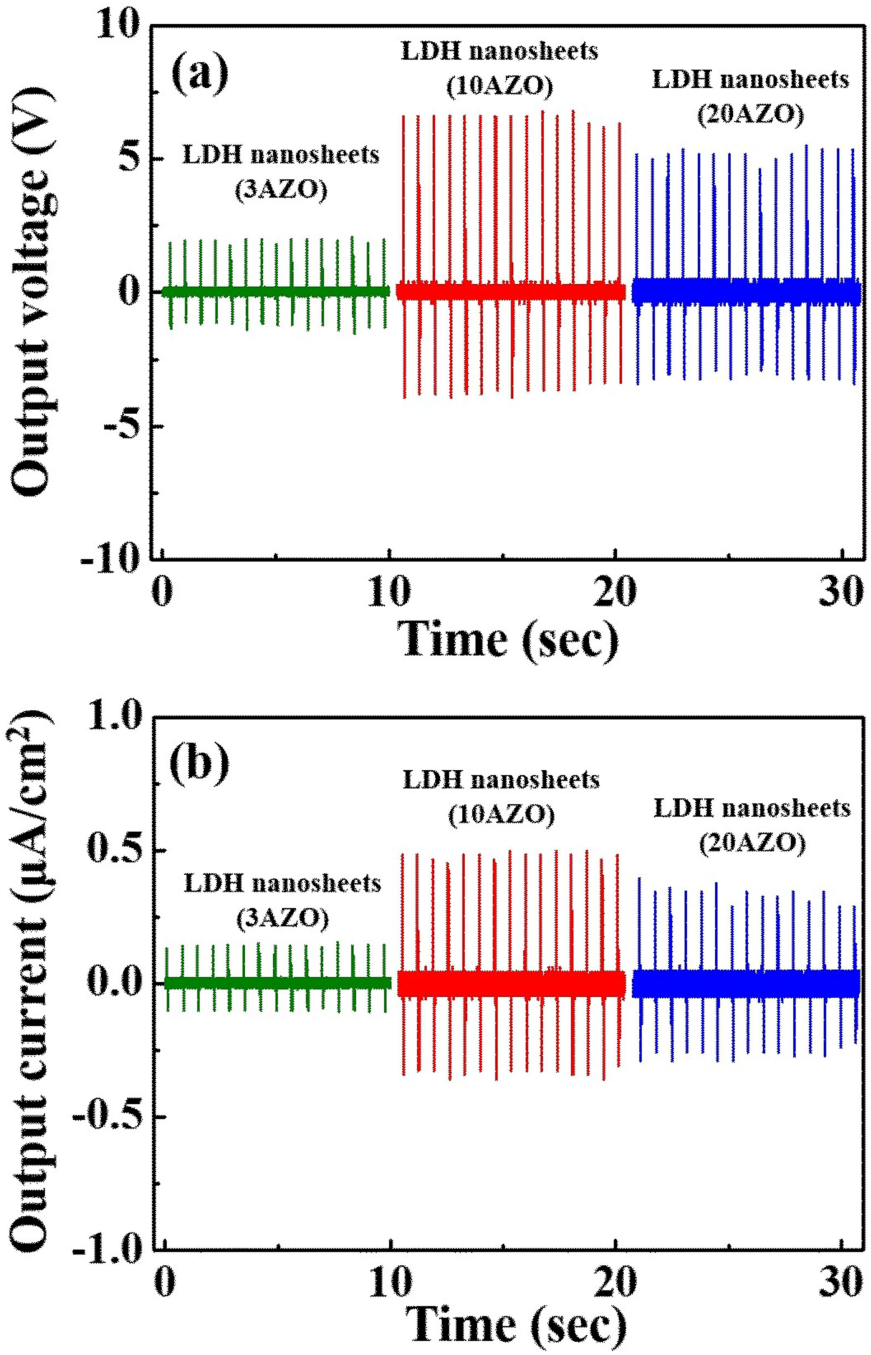
도면2



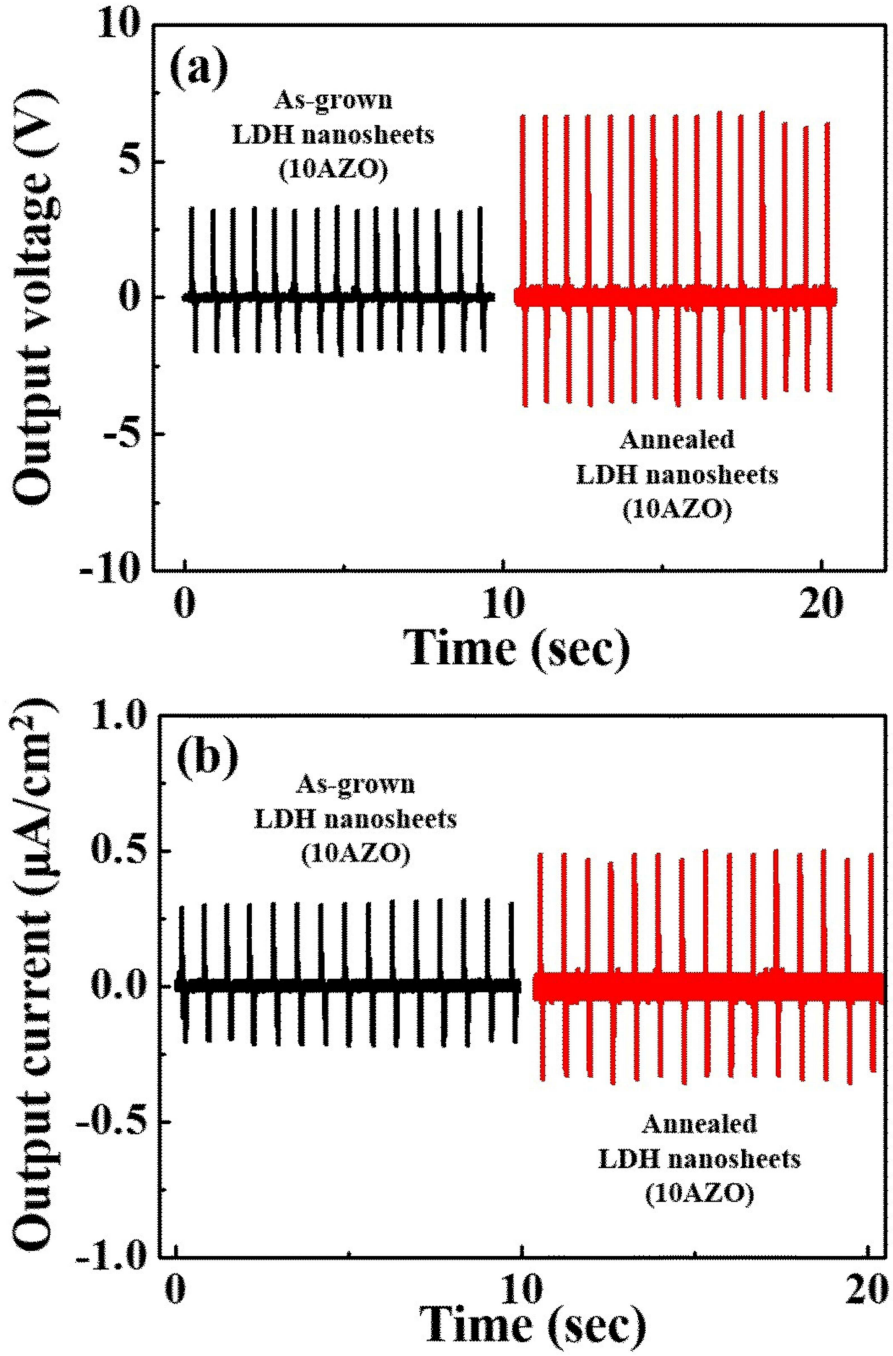
도면3


(a)
Applied Pressure
PET
ITO
PDMS
Nanosheets
AZO/Au/AZO
PET
(-)
(+)
(b)
Push
Release
1 cm

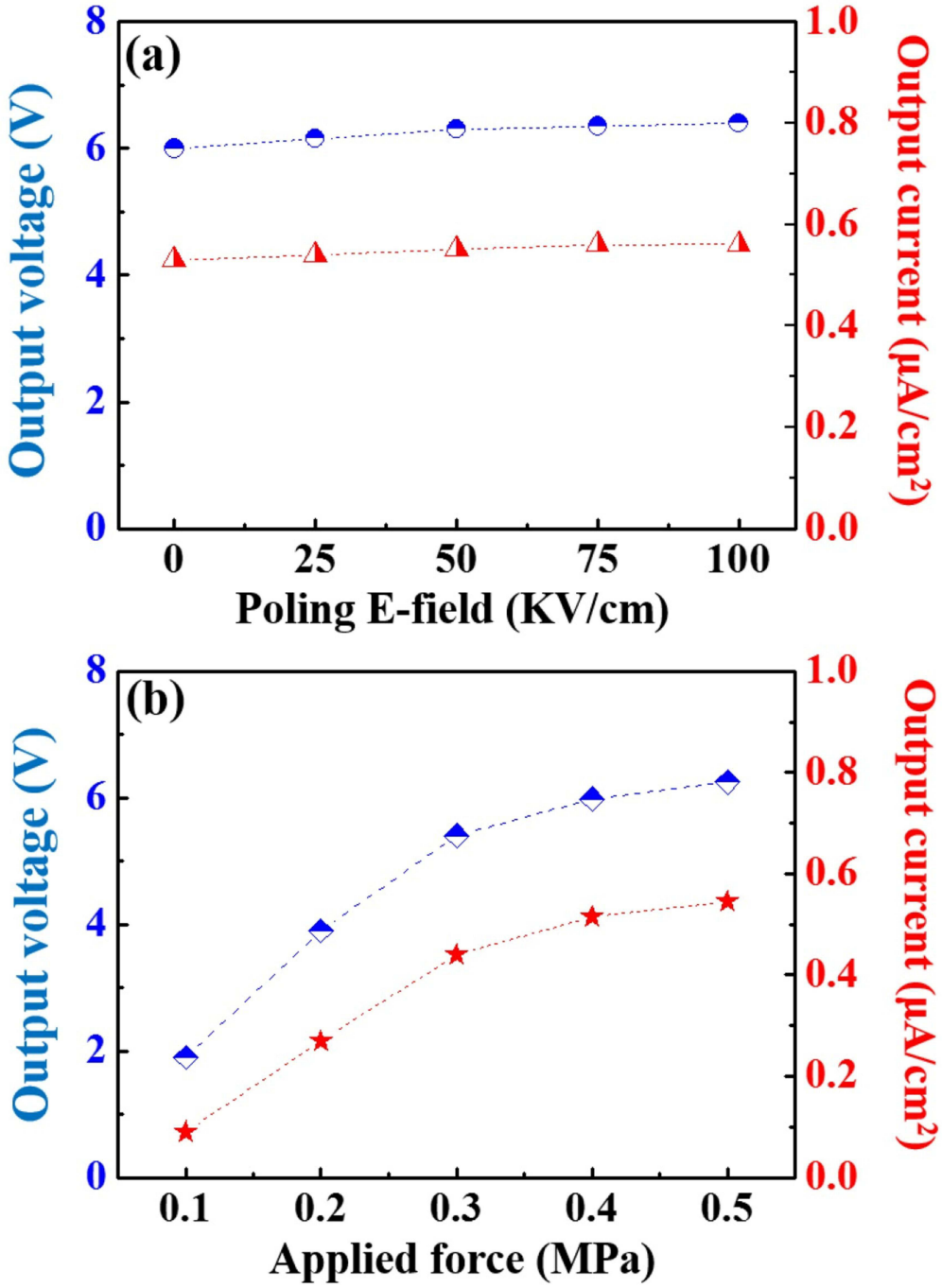
도면4


(a)
LDH nanosheets
(3AZO)
LDH nanosheets
(10AZO)
LDH nanosheets
(20AZO)
Output voltage (V)
Time (sec)
10
5
0
-5
-10
0
10
20
30
(b)
LDH nanosheets
(3AZO)
LDH nanosheets
(10AZO)
LDH nanosheets
(20AZO)
Output current (μA/cm²)
Time (sec)
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
0
10
20
30

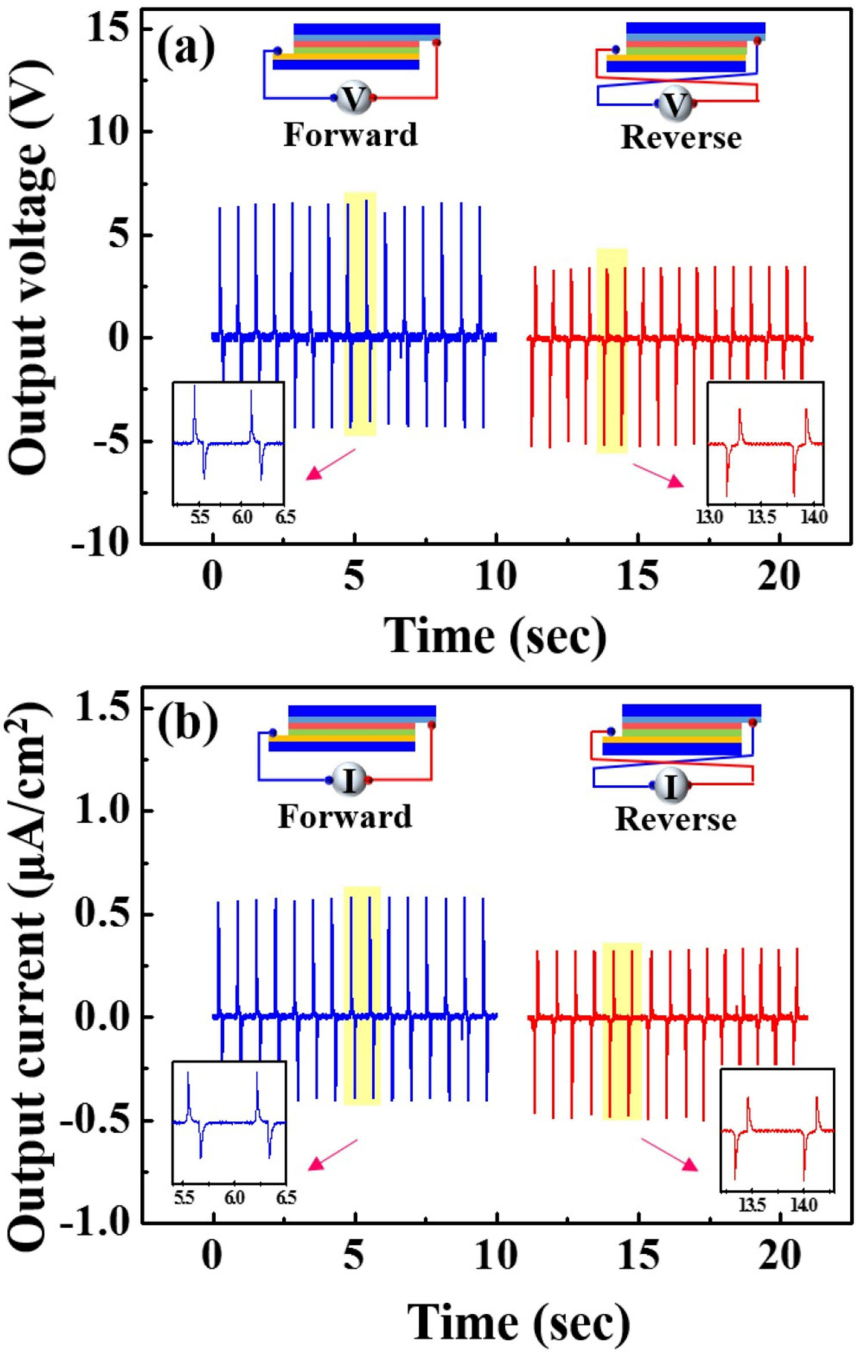
도면5


(a)
As-grown
LDH nanosheets
(10AZO)
Annealed
LDH nanosheets
(10AZO)
Output voltage (V)
Time (sec)
10
5
0
-5
-10
0
10
20
(b)
As-grown
LDH nanosheets
(10AZO)
Annealed
LDH nanosheets
(10AZO)
Output current (μA/cm²)
Time (sec)
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
0
10
20

도면6


(a)
Output voltage (V)
Output current (μA/cm²)
Poling E-field (KV/cm)
0
25
50
75
100
0
2
4
6
8
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
(b)
Output voltage (V)
Output current (μA/cm²)
Applied force (MPa)
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5

도면7


(a)
Forward
Reverse
V
Output voltage (V)
Time (sec)
(b)
Forward
Reverse
I
Output current (μA/cm²)
Time (sec)