



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0152747
(43) 공개일자 2022년11월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/317 (2013.01) H01L 41/18 (2006.01)
H01L 41/20 (2006.01) H01L 41/27 (2013.01)
H01L 41/43 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01L 41/317 (2013.01)
H01L 41/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0060047
(22) 출원일자 2021년05월10일
심사청구일자 2021년05월10일

(71) 출원인
동아대학교 산학협력단
부산광역시 사하구 낙동대로550번길 37, 동아대학교 내 (하단동)
(72) 발명자
양수철
부산광역시 강서구 명지오션시티11로 22, 108동 904호
노병일
부산광역시 부산진구 가야대로424번길 45, B동 301호
(74) 대리인
전용철

전체 청구항 수 : 총 12 항

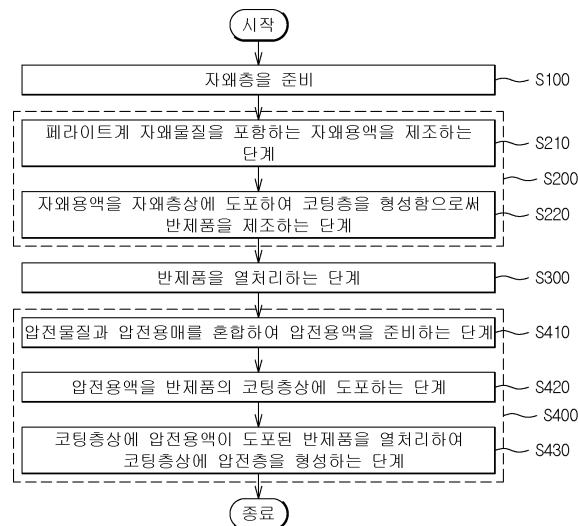
(54) 발명의 명칭 자기전기 복합체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 자기전기 복합체

(57) 요약

본 발명은 자기전기 복합체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 자기전기 복합체에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 자기전기 복합체의 제조방법은 자왜층을 준비하는 단계, 자왜층상에 페라이트계 자왜물질과 제1용매를 포함하는 자왜용액을 도포해 코팅층을 형성하여 반제품을 제조하는 단계, 코팅층의 표면전하와 비표면적이 증가되도록 반제품을 열처리하는 단계 및 코팅층상에 압전물질을 포함하는 압전용액을 도포하고, 도포된 압전용액을 열처리하여 압전물질의 정렬된 분극을 유도하면서 압전층을 형성하는 단계를 포함한다.

본 발명의 다른 실시예에 따른 자기전기 복합체는 자왜층, 자왜층상에 형성되고 페라이트계 자왜물질을 포함하며 접촉각이 1 내지 40° 인 코팅층 및 코팅층상에 형성되고, 코팅층의 표면전하에 의해 정렬된 분극이 유도된 압전물질을 포함하는 압전층을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 41/20 (2013.01)

H01L 41/27 (2013.01)

H01L 41/43 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711104270
과제번호	2019R1F1A105678613
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단(과학기술정보통신부)
연구사업명	기본연구
연구과제명	비접촉 헬스모니터링 목적의 자기전기 필름센서 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	동아대학교 산학협력단
연구기간	2019.06.01 ~ 2021.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

자왜층을 준비하는 단계;

상기 자왜층상에 페라이트계 자왜물질과 제1용매를 포함하는 자왜용액을 도포해 코팅층을 형성하여 반제품을 제조하는 단계;

상기 코팅층의 표면전하와 비표면적이 증가되도록 상기 반제품을 열처리하는 단계; 및

상기 코팅층상에 압전물질을 포함하는 압전용액을 도포하고, 도포된 상기 압전용액을 열처리하여 상기 압전물질의 정렬된 분극을 유도하면서 압전층을 형성하는 단계;를 포함하는 것

인 자기전기 복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 압전층을 형성하는 단계는

상기 압전물질과 제2용매를 혼합하여 압전물질의 농도가 5 초과 10wt% 이하인 상기 압전용액을 준비하는 단계;

상기 압전용액을 상기 코팅층상에 200 이상 400 μ m 미만의 두께로 도포하는 단계; 및

상기 코팅층상에 도포된 압전용액과 상기 코팅층을 50 이상 110 $^{\circ}$ C 미만에서 열처리하여 두께가 15 이상 60 μ m 미만인 상기 압전층을 형성하는 단계;를 포함하는 것

인 자기전기 복합체의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 반제품을 열처리하는 단계는

상기 반제품을 400 초과 700 $^{\circ}$ C 미만에서 열처리하여 상기 코팅층의 접촉각이 1 내지 40 $^{\circ}$ 가 되도록 하는 단계;인 것

인 자기전기 복합체의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 반제품을 열처리하는 단계는,

상기 반제품을 400 초과 700 $^{\circ}$ C 미만에서 열처리하여 상기 자왜층을 산화시켜 상기 자왜층과 상기 코팅층 사이에 반강자성을 갖는 산화층을 형성하는 단계;인 것

인 자기전기 복합체의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

교류 자기장 10e, 직류자기장 -1000 내지 10000e, 주파수 1kHz 조건에서 측정되는 자기전기 출력전압의 최대값이 350 내지 1250 μ V/cm $\cdot$ 0e인 자기전기 복합체를 제조하는 것

인 자기전기 복합체의 제조방법.

청구항 6

제 2항에 있어서, 상기 압전용액을 준비하는 단계는

폴리비닐리덴플로라이드, 폴리비닐리덴플로라이드-트리플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플로라이드-테트라플루오로

에틸렌 및 트리글리신설페이트 중에 선택되는 적어도 하나를 포함하는 상기 압전물질과 디메틸포름아마이드, 아세톤, 디메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈, 메틸에틸케톤, 디메틸아세트아마이드, 테트라하이드로퓨란, 헥사메틸포스포아미드 및 트리에틸포스페이트 중에 선택되는 적어도 하나를 포함하는 상기 제2용매를 혼합하여 압전용액을 준비하는 단계인 것

인 자기전기 복합체의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 페라이트계 자왜물질은 AFe_2O_4 의 형태를 갖는 것이며,

상기 A는 Co, Fe, Mn, Ni 및 Zn 중에 선택되는 적어도 하나인 것

인 자기전기 복합체의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 제1용매는 물과 알코올 중에 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것

인 자기전기 복합체의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 자왜층을 형성하는 단계는

강자성 금속, 페라이트계 세라믹스, 자왜 합금 및 자성 형상기억 합금 중에 선택되는 적어도 하나를 포함하는 상기 자왜층을 준비하는 단계인 것

인 자기전기 복합체의 제조방법.

청구항 10

자왜층;

상기 자왜층상에 형성되고 페라이트계 자왜물질을 포함하며 접촉각이 1 내지 40° 인 코팅층; 및

상기 코팅층상에 형성되고, 상기 코팅층의 표면전하에 의해 정렬된 분극이 유도된 압전물질을 포함하는 압전층;을 포함하는 것

인 자기전기 복합체.

청구항 11

제 10항에 있어서,

교류 자기장 10e, 직류자기장 -1000 내지 10000e, 주파수 1kHz 조건에서 측정되는 자기전기 출력전압의 최대값이 350 내지 $1250 \mu\text{V}/\text{cm} \cdot \text{Oe}$ 인 것

인 자기전기 복합체.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 자왜층과 상기 코팅층 사이에 상기 자왜층이 산화됨에 따라 형성되는 산화층;을 더 포함하는 것

인 자기전기 복합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자왜 특성과 압전 특성을 기반으로 한 자기전기 복합체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 자기전기 복합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자기전기 복합체는 자왜상과 압전상을 포함하여 외부자기장의 변화에 따라 자왜상에 자기 변형(magnetostriction)이 유도되고, 유도된 자기 변형에 의한 스트레인이 압전상에 전달되어 압전상에 기계적 응력이 가해짐으로써 출력전압을 얻을 수 있는 자기전기 특성을 갖는다.

[0003] 자기전기 복합체는 전술한 자기전기 특성으로 인해 에너지 하베스팅 디바이스, 고감도 자기장 센서, 액츄에이터, 메모리 디바이스 및 약물전달 시스템 등 다양한 분야에 적용되고 있다.

[0004] 이러한 자기전기 복합체의 하나로서, 압전성을 갖는 압전층과 압전층상에 적층되고 자왜 특성을 갖는 자왜층을 포함하여 적층구조를 갖는 자기전기 복합체가 이용되고 있다. 종래기술에 따른 적층구조를 갖는 자기전기 복합체는 주로 에폭시 접착제를 이용하여 압전층과 자왜층을 접착하여 제조되어 왔다.

[0005] 하지만, 종래기술에 따라 제조되는 적층구조를 갖는 자기전기 복합체는 에폭시 접착제를 이용함에 따라, 에폭시 접착제를 구비하기 위한 비용 및 에폭시 접착제의 도포와 경화를 하기 위한 공정이 수반되어야 할 뿐만 아니라, 도포된 에폭시 접착제가 경화되면 에폭시 접착제의 강도로 인해 자왜층의 자기 변형이 방해되고, 압전층으로의 스트레인 전달 손실이 발생하여 발생하는 출력 전압이 떨어지는 단점이 있었다.

[0006] 또한, 종래기술에 따른 자기전기 적층체는 자기전기 출력전압을 얻기 위해 압전상의 정렬된 분극의 유도가 필수적으로 요구되었고, 이에 따라 자기전기 적층체의 제조시 고전계를 인가하는 폴링 공정이 필수적으로 요구되어 공정이 복잡해지는 단점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1305271호, 2013.09.02.자 등록
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2018-0021457호, 2018.03.05.자 공개

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 자기전기 복합체의 제조시 에폭시 접착제를 이용하지 않을 뿐만 아니라 압전상의 정렬된 분극의 유도를 위한 폴링 공정이 필요로 하지 않도록 자왜층 상에 페라이트계 자왜물질을 포함하는 코팅층을 형성하여 반제품을 제조하고, 형성된 반제품을 열처리하며, 코팅층상에 압전층을 형성하여 자기전기 복합체를 제조하는 자기전기 복합체의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 자기전기 복합체를 제공하는 데 있다.

[0009] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 전술한 목적을 달성하기 위한, 본 발명의 일 실시예에 따른 자기전기 복합체의 제조방법은 자왜층을 준비하는 단계, 자왜층상에 페라이트계 자왜물질과 제1용매를 포함하는 자왜용액을 도포해 코팅층을 형성하여 반제품을 제조하는 단계, 코팅층의 표면전하와 비표면적이 증가되도록 반제품을 열처리하는 단계 및 코팅층상에 압전물질을 포함하는 압전용액을 도포하고, 도포된 압전용액을 열처리하여 압전물질의 정렬된 분극을 유도하면서 압전층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0011] 전술한 목적을 달성하기 위한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 자기전기 복합체는 자왜층, 자왜층상에 형성되고 페라이트계 자왜물질을 포함하며 접촉각이 1 내지 40° 인 코팅층 및 코팅층상에 형성되고, 코팅층의 표면전하에 의해 정렬된 분극이 유도된 압전물질을 포함하는 압전층을 포함한다.

발명의 효과

- [0012] 상기한 구성에 의한 본 발명의 실시예에 따른 자기전기 복합체의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 자기전기 복합체는 하기와 같은 효과를 기대할 수 있다.
- [0013] 자기전기 복합체의 제조시 반제품을 열처리함에 따라 코팅층의 표면전하가 증가할 수 있고, 이에 따라 코팅층상에 형성되는 압전층이 코팅층의 표면전하에 의해 압전층의 정렬된 분극 유도가 이루어져 별도의 폴링공정이 수반되지 않아도 자기전기 출력전압을 나타낼 수 있다.
- [0014] 코팅층상에 압전용액을 도포하고 열처리하여 압전층을 형성함으로써 별도의 접착제 사용없이 자왜상과 압전상을 결합할 수 있고, 이에 따라, 자왜층과 코팅층이 자기변형하면 스트레인이 압전층에 효과적으로 전달될 수 있다.
- [0015] 자기전기 복합체의 제조시 반제품을 열처리함에 따라 코팅층의 비표면적이 증가하고, 이에 따라, 코팅층과 압전층의 접촉면적이 상대적으로 증가하여 코팅층과 압전층의 정전기적 상호작용이 보다 효과적으로 이루어질 수 있어 압전층의 정렬된 분극 유도가 더욱 효과적으로 이루어질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 자기전기 복합체의 제조방법의 순서를 나타낸 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 자기전기 복합체를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 3a와 3b는 시험예 1에 따른 자기 히스테리시스 곡선 측정결과를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 시험예 2에 따른 X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 5는 시험예 3에 따른 접촉각 측정 결과값을 나타낸 그래프이다.
- 도 6a 내지 6d는 시험예 3에 따른 접촉각 측정 결과와 주사전자현미경을 이용한 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 7은 시험예 4에 따른 접촉 이온빔 전자현미경/에너지분산분광기를 이용한 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 8은 시험예 5에 따른 적외선 분광 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 9는 시험예 5에 따른 X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 10a 내지 10c는 시험예 8에 따른 자기전기 출력전압 측정 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 한편, 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며, 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 자기전기 복합체의 제조방법은 본 발명의 다른 실시예에 따른 자기전기 복합체를 제조하기 위한 시계열적인 수행단계들을 포함한다.
- [0019] 설명의 편의를 위하여 본 발명의 실시예들에 따른 자기전기 복합체의 제조방법과 이에 의해 제조된 자기전기 복합체를 설명하는 데 있어서 실질적으로 동일한 구성요소는 도면부호를 일치시켜서 기재하고 반복 설명은 생략하도록 한다.
- [0020] 이하, 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예들에 따른 자기전기 복합체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 자기전기 복합체를 설명하도록 한다.
- [0021] 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 자기전기 복합체의 제조방법은 자왜층 준비단계(S100), 반제품 제조단계(S200), 열처리 단계(S300) 및 압전층 형성단계(S400)를 포함한다.
- [0022] 도 2를 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 자기전기 복합체(10)는 자왜층(100), 코팅층(200), 압전층(300) 및 산화층(400)을 포함한다.

- [0023] 먼저, 자왜층을 준비한다(S100).
- [0024] 자왜층 준비단계(S100)에서 준비되는 자왜층(100)은 강자성(ferromagnetism)을 가지고, 자화될 때 기계적 변형이 동반되는 자왜 특성(magnetostriction)을 갖는 물질을 포함하는 것이면 제한되지 않으며, 예를 들면 강자성 금속, 페라이트계 세라믹스, 자왜 합금 및 자성 형상기억 합금 중에 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0025] 여기서, 강자성 금속은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 철(Fe)을 포함할 수 있고, 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 및 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 포함할 수 있으며, 자왜합금은 Terfenol-D, Gafenol, Samfenol-D, Metglas 및 FeCoB를 포함할 수 있다.
- [0026] 바람직하게, 자왜층 준비단계(S100)에서 준비되는 자왜층(100)은 니켈(Ni)을 포함하는 것일 수 있다.
- [0027] 자왜층 준비단계(S100)는 소정 두께를 갖는 필름 형태의 자왜층(100)을 준비하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 자왜층 준비단계(S100)는 에칭단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0029] 에칭단계는 자왜층 준비단계(S100)에서 준비된 자왜층(100)을 에칭용액으로 처리하여 자왜층(100)에 존재할 수 있는 불순물을 제거하는 단계일 수 있다.
- [0030] 에칭단계는 자왜층 준비단계(S100)에서 준비된 자왜층(100)을 에칭용액에 소정시간동안 담지하여 자왜층(100)에 존재할 수 있는 불순물을 제거하는 단계일 수 있다.
- [0031] 에칭단계에서 에칭용액은 자왜층(100)의 불순물을 제거할 수 있는 것이면 제한되지 않으나, 불화수소(hydrofluoric acid), 과산화수소(hydrogen peroxide) 및 물을 포함할 수 있다.
- [0032] 자왜층 준비단계(S100)에서 준비되는 자왜층(100)이 니켈을 포함하는 경우 에칭단계는 자왜층(100)을 에칭용액에 처리하여 자왜층(100)에 존재할 수 있는 불순물인 산화니켈(NiO)을 제거하는 단계일 수 있다.
- [0033] 자왜층 준비단계(S100)에서 준비되는 자왜층(100)상에 페라이트계 자왜물질을 포함하는 코팅층(200)을 형성하여 반제품을 제조한다(S200).
- [0034] 반제품 제조단계(S200)에서 자왜층(100)상에 형성되는 코팅층(200)이 페라이트계 자왜물질을 포함하면 코팅층(200)이 음의 표면전하를 가져 후술할 압전층 형성단계(S400)에서 코팅층(200)상에 형성되는 압전층(300)과 코팅층(200)이 정전기적으로 상호작용할 수 있고, 이에 따라, 별도의 폴링공정을 수반하지 않아도 압전층(300)의 정렬된 분극이 유도될 수 있다.
- [0035] 반제품 제조단계(S20)에서 자왜층(100)상에 형성되는 코팅층(200)이 포함하는 페라이트계 자왜물질은 AFe_2O_4 의 형태를 갖는 것일 수 있다.
- [0036] 여기서, A는 코발트(Co), 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni) 및 아연(Zn) 중에 선택되는 하나를 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는 코발트일 수 있다.
- [0037] 코발트는 상대적으로 우수한 자기 특성을 갖는 것으로 알려져 있고, 이에 따라, A가 코발트이면 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)가 보다 우수한 자기 특성을 가질 수 있다.
- [0038] 한편, 압전층(300)에 포함되는 압전물질은 다양한 결정구조를 갖는 것으로 알려져 있고, 압전층(300)에 포함되는 압전물질의 정렬된 분극이 유도되면 압전물질의 결정성이 높아짐과 동시에 결정구조가 압전성(piezoelectric)이 상대적으로 높은 결정구조로 변환될 수 있다.
- [0039] 예를 들어, 압전물질인 폴리비닐리덴플로라이드는 알파상(α phase) 및 베타상(β phase)을 포함하는 복수 개의 결정상을 갖는 것으로 알려져 있고, 폴리비닐리덴플로라이드는 정렬된 분극이 유도되면 결정성이 높아짐과 동시에 결정구조가 상대적으로 높은 압전성을 갖는 베타상으로 변환될 수 있다.
- [0040] 즉, 압전층(300)에 포함되는 압전물질이 폴리비닐리덴플로라이드를 포함하는 경우 코팅층(200)과 압전층(300)이 정전기적으로 상호작용함에 따라 압전층(300)의 정렬된 분극이 유도되면 압전층(300)에 포함되는 압전물질의 결정성이 높아질 수 있고, 압전물질인 폴리비닐리덴플로라이드의 결정구조가 상대적으로 높은 압전성을 갖는 베타상으로 변환될 수 있다.

- [0041] 반제품 제조단계(S200)는 자왜용액 제조단계(S210)와 자왜용액 도포단계(S220)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0042] 자왜용액 제조단계(S210)는 페라이트계 자왜물질을 포함하는 자왜용액을 제조하는 단계일 수 있다.
- [0043] 자왜용액 제조단계(S210)는 페라이트계 자왜물질의 전구체와 제1용매를 혼합하여 페라이트계 자왜물질을 포함하는 자왜용액을 제조하는 단계일 수 있다.
- [0044] 예를 들어, 자왜용액 제조단계(S210)에서 제조되는 자왜용액이 CoFe_2O_4 의 형태를 갖는 페라이트계 자왜물질을 포함하는 경우 자왜용액 제조단계(S210)는 CoFe_2O_4 의 형태를 갖는 페라이트계 자왜물질의 전구체인 질산철9수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)과 질산코발트6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 제1용매인 2-메톡시에탄올(2-methoxy ethanol)과 혼합하여 CoFe_2O_4 의 형태를 갖는 페라이트계 자왜물질을 포함하는 자왜용액을 제조하는 단계일 수 있다.
- [0045] 자왜용액 제조단계(S210)에서 페라이트계 자왜물질의 전구체와 제1용매를 혼합하여 페라이트계 자왜물질을 포함하는 자왜용액을 제조할 때 제1용매는 페라이트계 자왜물질의 전구체를 손상시키지 않고 용해할 수 있는 용매이면 제한되지 않고, 예를 들어 물과 알코올(alcohol) 중에 선택되는 적어도 하나를 포함하는 용매일 수 있으며, 2-메톡시에탄올을 포함하는 것일 수 있다.
- [0046] 자왜용액 도포단계(S220)는 자왜용액 제조단계(S210)에서 제조된 자왜용액을 자왜층 준비단계(S100)에서 준비된 자왜층(100)상에 도포하여 코팅층(200)을 형성함으로써 반제품을 제조하는 단계일 수 있다.
- [0047] 자왜용액 도포단계(S220)는 자왜용액 제조단계(S210)에서 제조된 자왜용액을 자왜층 준비단계(S100)에서 준비된 자왜층(100)상에 도포하고, 도포된 자왜용액의 100 내지 250°C 에서 건조하여 코팅층(200)을 형성하는 단계일 수 있다.
- [0048] 반제품 제조단계(S200)에서 제조된 반제품을 열처리한다(S300).
- [0049] 열처리 단계(S300)에서 반제품 제조단계(S200)에서 제조된 반제품을 열처리하면 코팅층(200)의 표면전하가 증가할 수 있다.
- [0050] 열처리 단계(S300)에서 반제품 제조단계(S200)에서 제조된 반제품을 열처리하면 코팅층(200)의 결정성이 향상될 수 있고, 코팅층(200)의 결정성이 향상되면 코팅층(200)의 표면전하가 증가할 수 있다.
- [0051] 열처리 단계(S300)에서 반제품 제조단계(S200)에서 제조된 반제품을 열처리함으로써 코팅층(200)의 표면전하가 증가하면 후술할 압전층 형성단계(S400)에서 코팅층(200)상에 형성되는 압전층(300)과 코팅층(200)의 정전기적 상호작용이 상대적으로 더 원활하게 이루어질 수 있고, 이에 따라, 압전층(300)의 정렬된 분극이 상대적으로 더 효과적으로 유도될 수 있다.
- [0052] 반제품 제조단계(S200)에서 제조된 반제품의 코팅층(200)에는 제1용매가 잔존할 수 있고, 열처리 단계(S300)에서 반제품을 열처리하면 코팅층(200)에 잔존하는 제1용매가 증발되어 제거될 수 있다.
- [0053] 이 때, 코팅층(200)에 잔존하는 제1용매가 증발되어 제거되면서 코팅층(200)에 공극이 형성될 수 있고, 형성되는 공극에 의해 코팅층(200)의 표면이 거칠어짐에 따라 코팅층(200)의 비표면적이 증가할 수 있다.
- [0054] 즉, 열처리 단계(S300)에서 반제품을 열처리함으로써 코팅층(200)에 잔존하는 제1용매가 제거됨에 따라 코팅층(200)의 비표면적이 증가하면 코팅층(200)과 압전층(300)의 접촉면적이 상대적으로 증가하여 압전층(300)의 정렬된 분극이 더 효과적으로 유도될 수 있다.
- [0055] 또한, 열처리 단계(S300)에서 반제품 제조단계(S200)에서 제조된 반제품을 열처리하면 코팅층(200)에 포함되는 페라이트계 자왜물질의 결정립(crystal grain)이 성장함에 따라 코팅층(200)의 표면이 거칠어져 코팅층(200)의 비표면적이 증가할 수 있다.
- [0056] 즉, 열처리 단계(S300)에서 반제품을 열처리함으로써 코팅층(200)에 포함된 페라이트계 자왜물질의 결정립 성장에 의해 코팅층(200)의 비표면적이 증가하면 코팅층(200)과 압전층(300)의 접촉면적이 상대적으로 증가하여 압전층(300)의 정렬된 분극이 더 효과적으로 유도될 수 있다.
- [0057] 다만, 열처리 단계(S300)에서 코팅층(200)에 포함된 페라이트계 자왜물질의 결정립 성장이 과도하게 이루어지면 성장하는 결정립에 의해 코팅층(200)에 형성된 공극이 채워질 수 있고, 이에 따라, 코팅층(200)에 형성된 공극이 제거되어 코팅층(200)의 비표면적이 오히려 감소할 수 있다.

- [0058] 열처리 단계(S300)에서 반제품 제조단계(S200)에서 제조된 반제품을 열처리하면 코팅층(200)의 표면전하와 비표면적이 증가할 수 있고, 이에 따라, 열처리 단계(S300)에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)의 접촉각은 1 내지 40° 일 수 있다.
- [0059] 한편, 본 발명의 명세서 전반에 걸쳐 기재된 접촉각은 물에 대한 접촉각(water contact angle)을 의미하는 것일 수 있다.
- [0060] 열처리 단계(S300)에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)의 접촉각이 40° 를 초과하면 코팅층(200)의 표면전하와 비표면적이 충분히 향상되지 못한 것을 의미하는 것일 수 있고, 이에 따라, 코팅층(200)과 압전층(300)이 효과적으로 정전기적 상호작용을 이루지 못할 수 있다.
- [0061] 바람직하게, 열처리 단계(S300)에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)은 접촉각이 7 이상 35° 미만일 수 있다.
- [0062] 한편, 열처리 단계(S300)에서 반제품을 열처리하면 코팅층(200)의 표면전하와 비표면적이 증가할 수 있을 뿐만 아니라, 자왜층(100)이 산화되어 자왜층(100)과 코팅층(200) 사이에 산화층(400)이 형성될 수 있다.
- [0063] 열처리 단계(S300)에서 자왜층(100)과 코팅층(200) 사이에 산화층(400)이 형성됨에 따라, 본 발명의 다른 실시예에 따른 자기전기 복합체(10)는 산화층(400)을 포함할 수 있다.
- [0064] 산화층(400)은 열처리 단계(S300)에서 반제품이 열처리됨에 따라 자왜층(100)이 산화되어 형성되는 것일 수 있고, 반강자성(antiferromagnetism)을 갖는 것일 수 있다.
- [0065] 산화층(400)은 자왜층 준비단계(S100)에서 준비되는 자왜층(100)이 니켈을 포함하는 경우 산화니켈(Nickel Oxide, NiO)을 포함할 수 있다.
- [0066] 자왜층(100)이 강자성을 가지고 산화층(400)이 반강자성을 가지면 자왜층(100)과 산화층(400)의 계면에서 강자성을 갖는 자왜층(100)의 한 방향으로 정렬된 자기 스핀이 반강자성을 갖는 산화층(400)의 역으로 정렬된 자기 스핀의 일부를 같은 방향으로 정렬시킴으로써 교환 스프링 효과(exchange spring effect)가 발생할 수 있고, 교환 스프링 효과가 발생하면 반제품의 자기보자력(coercive force)이 작아지고 투자율(permeability)이 커질 수 있다.
- [0067] 즉, 자왜층(100)이 강자성을 가지고 산화층(400)이 반강자성을 가지면 열처리 단계(S300)에서 얻어지는 반제품의 자화가 상대적으로 더 낮은 직류전기장 범위에서 이루어질 수 있어 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 자기 특성이 향상될 수 있다.
- [0068] 열처리 단계(S300)는 반제품 제조단계(S200)에서 제조된 반제품을 400 초과 700℃ 미만에서 열처리하는 단계일 수 있다.
- [0069] 열처리 단계(S300)에서 반제품의 열처리 온도가 400℃ 이하이면 반제품의 열처리 온도가 낮아 열처리가 충분히 이루어지지 않아 코팅층(200)의 표면전하와 비표면적의 증가가 충분히 이루어지지 않을 수 있고, 자왜층(100)의 산화가 효과적으로 이루어지지 않아 산화층(400)의 형성이 원활하게 이루어지지 않을 수 있다.
- [0070] 열처리 단계(S300)에서 반제품의 열처리 온도가 700℃ 이상이면 반제품의 열처리 온도가 높아 코팅층(200)에 포함되는 페라이트계 자왜물질이 용융되어 자왜물질의 이온이 형성될 수 있고, 형성된 자왜물질의 이온이 코팅층(200)에 확산되어 코팅층(200)의 자기특성이 감소함에 따라 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 자기특성이 감소할 수 있다.
- [0071] 열처리 단계(S300)에서 반제품의 열처리 온도가 700℃ 이상이면 반제품의 열처리 온도가 높아 코팅층(200)에 포함되는 페라이트계 자왜물질의 결정립이 과도하게 성장하여 코팅층(200)에 형성된 공극이 제거될 수 있고, 이에 따라, 코팅층(200)의 비표면적이 감소할 수 있다.
- [0072] 또한, 열처리 단계(S300)에서 반제품의 열처리 온도가 700℃ 이상이면 반제품의 열처리 온도가 높아 산화층(400)이 과도하게 형성되어 자왜층(100) 대비 산화층(400)이 차지하는 비율이 높아져 반제품의 자기특성이 감소할 수 있다.
- [0073] 바람직하게, 열처리 단계(S300)는 반제품 제조단계(S200)에서 제조된 반제품을 400℃ 초과 600℃ 이하에서 열처리하는 단계일 수 있고, 500 내지 600℃에서 열처리하는 단계일 수 있다.
- [0074] 열처리 단계(S300)에서 반제품 제조단계(S200)에서 제조된 반제품의 열처리는 30분 내지 6시간동안 이루어지는 것일 수 있다.

- [0075] 반제품 제조단계(S200)에서 반제품 제조단계(S200)에서 제조된 반제품의 열처리 시간이 30분 미만이면 열처리 시간이 너무 짧아 산화층(400)의 형성이 충분히 이루어지지 않을 수 있고, 반제품을 열처리함으로써 코팅층(200)의 표면전하와 비표면적이 증가하는 효과가 떨어질 수 있다.
- [0076] 반제품 제조단계(S200)에서 반제품 제조단계(S200)에서 제조된 반제품의 열처리 시간이 6시간을 초과하면 열처리 시간이 충분하여 반제품을 열처리함으로써 코팅층(200)의 표면전하와 비표면적의 증가가 충분히 이루어져 더 이상의 열처리가 의미가 없을 수 있고, 열처리 시간이 너무 길어 산화층(400)이 과도하게 형성되어 반제품의 자기특성이 감소할 수 있다.
- [0077] 바람직하게, 열처리 단계(S300)에서 반제품 제조단계(S200)에서 제조된 반제품의 열처리는 1 내지 5시간동안 이루어지는 것일 수 있으며, 2 내지 4시간동안 이루어지는 것일 수 있다.
- [0078] 더욱 바람직하게, 열처리 단계(S300)에서 반제품 제조단계(S200)에서 제조된 반제품의 열처리는 2시간동안 이루어질 수 있다.
- [0079] 열처리 단계(S300)에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)상에 압전층(300)을 형성한다(S400).
- [0080] 압전층 형성단계(S400)는 열처리 단계(S300)에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)상에 압전 특성을 갖는 압전물질을 포함하는 압전층(300)을 형성하는 단계일 수 있다.
- [0081] 압전층 형성단계(S400)는 열처리 단계(S300)에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)상에 압전 특성을 갖는 압전물질을 포함하는 압전층(300)을 형성함으로써 자기전기 복합체(10)를 제조하는 단계일 수 있다.
- [0082] 압전층 형성단계(S400)는 압전용액 준비단계(S410), 압전용액 도포단계(S420) 및 압전용액 가열단계(S430)를 포함할 수 있다.
- [0083] 압전용액 준비단계(S410)는 압전물질과 제2용매를 혼합하여 압전용액을 준비하는 단계일 수 있다.
- [0084] 압전용액 준비단계(S410)에서 압전물질은 압전성을 갖는 물질을 포함하는 것이면 제한되지 않으나, 바람직하게는 압전성을 갖는 고분자를 포함하는 것일 수 있고, 예를 들어 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐리덴플로라이드-트리플루오로에틸렌(polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene, P(VDF-TrFE)), 폴리비닐리덴플로라이드-테트라플루오로에틸렌(polyvinylidene fluoride-tetrafluoroethylene, P(VDF-TeFE)) 및 트리글리신설페이트(Triglycine sulphate) 중에 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0085] 압전용액 준비단계(S410)에서 압전용액의 제조시 압전물질과 혼합되는 제2용매는 압전물질을 용해할 수 있는 것이면 제한되지 않으나, 바람직하게는 압전물질을 용해할 수 있는 극성용매(polar solvent)일 수 있고, 예를 들어 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF), 아세톤(acetone), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO), N-메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP), 메틸에틸케톤(Methyl Ethyl Ketone, MEK), 디메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide, DMAc), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 헥사메틸포스포르아미드(Hexamethylphosphoramide, HMPA) 및 트리에틸포스페이트(Triethyl phosphate) 중에 선택되는 하나를 포함하는 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 N-메틸피롤리돈(NMP)일 수 있다.
- [0086] 압전용액 준비단계(S410)는 압전물질과 제2용매를 혼합하여 압전물질의 농도가 5 초과 10wt% 이하인 압전용액을 준비하는 단계일 수 있다.
- [0087] 압전용액 준비단계(S410)에서 제조되는 압전용액의 농도가 5wt% 이하이면 압전물질의 농도가 너무 떨어져 압전용액 가열단계(S430)에서 제2용매의 증발이 너무 빨리 일어나 압전물질의 정렬된 분극유도가 충분히 일어나지 못할 수 있고, 압전용액에 포함되는 압전물질의 양이 너무 적어 압전층 형성단계(S400)에서 형성되는 압전층(300)의 압전성이 떨어질 수 있다.
- [0088] 압전용액 준비단계(S410)에서 제조되는 압전용액의 농도가 10wt%를 초과하면 압전물질의 농도가 너무 높아짐에 따라 압전용액의 점도가 너무 높아져 압전물질의 정렬된 분극유도가 이루어지기 어려울 수 있다.
- [0089] 압전용액 도포단계(S420)는 압전용액 준비단계(S410)에서 제조되는 압전용액을 열처리 단계(S300)에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)상에 도포하는 단계일 수 있다.
- [0090] 압전용액 도포단계(S420)에서 압전용액 준비단계(S410)에서 제조되는 압전용액이 반제품의 코팅층(200)상에 도포되면 압전용액에 포함된 압전물질이 코팅층(200)과 정전기적으로 상호작용을 할 수 있고, 이에 따라, 압전물

질의 정렬된 분극 상태가 유도될 수 있다.

- [0091] 압전용액 도포단계(S420)에서 압전용액 준비단계(S410)에서 제조되는 압전용액이 반제품의 코팅층(200)상에 도포되면 코팅층(200)이 음의 표면전하를 가짐에 따라 압전용액에 포함된 압전물질이 코팅층(200)과 정전기적 상호작용을 할 수 있고, 이에 따라, 압전물질의 정렬된 분극이 유도될 수 있다.
- [0092] 압전용액 도포단계(S420)는 압전용액 준비단계(S410)에서 제조되는 압전용액을 열처리 단계(S300)에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)상에 200 이상 400 μm 미만의 두께로 도포하는 단계일 수 있다.
- [0093] 압전용액 도포단계(S420)에서 반제품의 코팅층(200)상에 도포되는 압전용액의 두께가 200 μm 미만이면 압전용액 가열단계(S430)에서 열처리시 형성되는 압전층(300)의 두께가 너무 얇아져 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)로부터 신뢰성 있는 자기전기 출력전압을 얻기 어려울 수 있다.
- [0094] 압전용액 도포단계(S420)에서 반제품의 코팅층(200)상에 도포되는 압전용액의 두께가 400 μm 이상이면 도포된 압전용액의 두께가 너무 두꺼워 도포된 압전용액 중 코팅층(200)과 상대적으로 거리가 멀어 코팅층(200)과 정전기적 상호작용이 다소 이루어지지 않는 부분이 생길 수 있고, 도포된 압전용액 중 코팅층(200)과 정전기적 상호작용이 효과적으로 이루어지지 않는 부분에 포함되는 압전물질은 정렬된 분극 상태가 효과적으로 유도되지 않아 압전층 형성단계(S400)에서 제조되는 압전층(300)의 압전성이 떨어질 수 있다.
- [0095] 압전용액 가열단계(S430)는 압전용액 도포단계(S420)에서 얻어지는 코팅층(200)상에 압전용액이 도포된 반제품을 열처리하여 코팅층(200)상에 압전층(300)을 형성하는 단계일 수 있다.
- [0096] 압전용액 가열단계(S430)는 압전용액 도포단계(S420)에서 얻어지는 코팅층(200)상에 압전용액이 도포된 반제품을 열처리하여 코팅층(200)상에 압전층(300)을 형성함으로써 자기전기 복합체(10)를 제조하는 단계일 수 있다.
- [0097] 압전용액 가열단계(S430)는 압전용액 도포단계(S420)에서 얻어지는 압전용액이 도포된 반제품을 열처리하여 코팅층(200)상에 도포된 압전용액의 제2용매를 증발시켜 압전층(300)을 형성하는 단계일 수 있다.
- [0098] 압전용액 가열단계(S430)는 압전용액 도포단계(S420)에서 얻어지는 압전용액이 도포된 반제품을 열처리함으로써 반제품에 도포된 압전용액을 열처리하여 압전용액에 포함된 압전물질의 정렬된 분극을 유도하면서 압전층(300)을 형성하는 단계일 수 있다.
- [0099] 압전용액 가열단계(S430)에서 압전용액이 도포된 반제품을 열처리하면 코팅층(200)상에 도포된 압전용액에 포함된 압전물질에 열에너지가 가해져 압전물질의 정렬된 분극상태의 유도가 보다 활발하게 이루어질 수 있다.
- [0100] 이에 따라, 압전용액 가열단계(S430)에서 형성되는 압전층(300)은 코팅층(200)의 표면전하에 의해 정렬된 분극이 유도된 압전물질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0101] 한편, 압전용액 도포단계(S420)에서 반제품의 코팅층(200)상에 압전용액을 도포하면 코팅층(200)상에 도포된 압전용액에는 공극이 존재할 수 있고, 압전용액 가열단계(S430)에서 압전용액이 도포된 반제품을 열처리하면 제2용매가 증발하면서 압전물질이 수축하여 코팅층(200)상에 도포된 압전용액에 존재하는 공극이 제거되면서 압전층(300)이 형성될 수 있다.
- [0102] 압전용액 가열단계(S430)에서 코팅층(200)상에 도포된 압전용액의 제2용매가 증발하면서 압전층(300)이 형성될 때 압전용액에 존재하는 공극이 충분히 제거되지 못하고 압전층(300)에 잔존하게 되면 본 발명의 실시예에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 자기전기 특성이 감소할 수 있다.
- [0103] 압전용액 가열단계(S430)는 압전용액 도포단계(S420)에서 얻어지는 코팅층(200)상에 도포된 압전용액과 코팅층(200)을 50 이상 110 $^{\circ}\text{C}$ 미만에서 열처리하여 코팅층(200)상에 압전층(300)을 형성하는 단계일 수 있다.
- [0104] 압전용액 가열단계(S430)에서 열처리 온도가 50 $^{\circ}\text{C}$ 미만이면 코팅층(200)상에 도포된 압전용액에 포함된 압전물질에 가해지는 열에너지가 부족하여 압전물질의 정렬된 분극상태의 유도가 효과적으로 이루어지지 않을 수 있다.
- [0105] 또한, 압전용액 가열단계(S430)에서 열처리 온도가 50 $^{\circ}\text{C}$ 미만이면 제2용매의 증발속도가 너무 떨어져 압전용액에 존재하는 공극이 효과적으로 제거되지 않을 수 있고, 이에 따라, 형성되는 압전층(300)에 공극이 잔존할 수 있어 본 발명의 실시예에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 자기전기 특성이 감소할 수 있다.
- [0106] 압전용액 가열단계(S430)에서 열처리 온도가 110 $^{\circ}\text{C}$ 이상이면 도포된 압전용액에 포함된 제2용매의 증발속도가 너무 빨라 압전물질의 정렬된 분극상태가 충분히 유도되기 전에 제2용매의 증발이 완전히 이루어져 압전물질의

정렬된 분극상태가 충분히 유도되지 못하여 압전층 형성단계(S400)에서 제조되는 압전층(300)의 압전성이 떨어질 수 있다.

- [0107] 압전용액 가열단계(S430)는 압전용액 도포단계(S420)에서 얻어지는 코팅층(200)상에 압전용액이 도포된 반제품을 열처리하여 코팅층(200)상에 두께가 15 이상 60 μm 미만인 압전층(300)을 형성하는 단계일 수 있고, 20 이상 55 μm 미만인 압전층(300)을 형성하는 단계일 수 있으며, 22 이상 55 μm 미만인 압전층(300)을 형성하는 단계일 수 있고, 26 이상 55 μm 미만인 압전층(300)을 형성하는 단계일 수 있으며, 22 이상 33 μm 미만인 압전층(300)을 형성하는 단계일 수 있고, 26 이상 31 μm 미만인 압전층(300)을 형성하는 단계일 수 있다.
- [0108] 본 발명의 다른 실시예에 따른 자기전기 복합체의 제조방법은 별도의 폴링공정없이 충분한 자기전기 출력전압을 나타내는 자기전기 복합체(10)를 제조할 수 있다.
- [0109] 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)는 교류 자기장 10e(Oersted, 에르스텟), 직류자기장 -1000 내지 10000e, 주파수 1kHz 조건에서 자기전기 출력전압의 측정시 자기전기 출력전압의 최대값이 350 내지 1250 $\mu\text{V}/\text{cm} \cdot \text{Oe}$ 일 수 있다.
- [0110] 바람직하게, 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)는 교류 자기장 10e, 직류자기장 -1000 내지 10000e, 주파수 1kHz 조건에서 자기전기 출력전압의 측정시 자기전기 출력전압의 최대값이 375 초과 1250 $\mu\text{V}/\text{cm} \cdot \text{Oe}$ 미만일 수 있고, 더욱 바람직하게는 자기전기 출력전압의 최대값이 375 초과 1231 $\mu\text{V}/\text{cm} \cdot \text{Oe}$ 미만일 수 있으며, 467 이상 1231 $\mu\text{V}/\text{cm} \cdot \text{Oe}$ 미만일 수 있다.
- [0112] <실시예 1>
- [0113] 1.자왜층의 준비
- [0114] 먼저, 두께가 30 μm 인 필름 형태의 니켈(제조회사: MTI Korea)을 자왜층(100)으로 준비하였다. 준비된 자왜층(100)을 불화수소(제품번호: 33258, 제조회사: Alfa Aesar), 과산화수소(제품번호: 4104-4100, 제조회사: 대정화금) 및 탈이온수(deionized water)를 1:1:20으로 혼합하여 제조되는 에칭용액에 15분동안 담지하여 자왜층(100)에 존재할 수 있는 불순물을 제거하였다. 에칭용액으로부터 자왜층(100)을 꺼낸 후 탈이온수와 에탄올(ethanol)을 이용하여 세척하고 건조하였다.
- [0116] 2.반제품의 제조 및 열처리
- [0117] (1)자왜용액의 제조
- [0118] 자왜물질의 전구체인 질산철9수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 제품번호: 216828, 제조회사: Sigma-Aldrich) 2mmol과 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 제품번호: 239267, 제조회사: Sigma-Aldrich) 1mmol를 제1용매인 2-메톡시 에탄올(2-methoxy ethanol, 제품번호: 284467, 제조회사: Sigma-Aldrich)과 혼합하여 1시간동안 교반한 후 24시간동안 안정화(aging)하여 CoFe_2O_4 형태를 갖는 페라이트계 자왜물질을 포함하는 자왜용액을 제조하였다.
- [0120] (2)자왜용액의 도포
- [0121] (1)자왜용액의 제조에서 제조된 자왜용액을 1.자왜층의 준비에서 준비된 자왜층(100)에 도포하고, 200℃에서 건조하여 코팅층(200)을 제조함으로써 반제품을 제조하였다.
- [0123] (3)반제품의 열처리
- [0124] (2)자왜용액의 도포에서 얻어지는 반제품을 600℃에서 2시간동안 열처리하였다. 이 때, 반제품의 열처리는 전기 가열로를 이용하였다.
- [0126] 3.압전층의 형성

- [0127] 압전물질인 폴리비닐리덴플로라이드(제품번호: 182702, 제조회사: Sigma-Aldrich) 1g과 제2용매인 N-메틸피롤리돈(제품번호: 443778, 제조회사: Sigma-Aldrich) 9g을 30ml 바이알(vial)에 투입하고, 50℃에서 5시간동안 마그네틱바를 이용해 150rpm으로 혼합하여 압전물질의 농도가 10wt%인 압전용액을 제조하였다.
- [0128] 제조된 압전용액을 반제품의 코팅층(200) 상에 200 μ m의 두께로 도포하고, 코팅층(200)과 코팅층(200)상에 도포된 압전용액을 80℃에서 8시간동안 열처리하여 코팅층(200) 상에 압전층(300)을 형성하여 자기전기 복합체(10)를 제조하였다.
- [0130] <실시예 2>
- [0131] 실시예 1과 동일한 방법으로 자기전기 복합체(10)를 제조하였다. 단, 3.압전층의 형성에서 압전용액을 반제품의 코팅층(200) 상에 도포할 때 200 μ m의 두께로 도포하는 것 대신 300 μ m의 두께로 도포하였다.
- [0133] <실시예 3>
- [0134] 실시예 1과 동일한 방법으로 자기전기 복합체(10)를 제조하였다. 단, 3.압전층의 형성에서 압전용액을 80℃에서 8시간동안 열처리하는 것 대신 50℃에서 8시간동안 열처리하였다.
- [0136] <실시예 4>
- [0137] 실시예 1과 동일한 방법으로 자기전기 복합체(10)를 제조하였다. 단, 3.압전층의 형성에서 압전용액을 반제품의 코팅층(200) 상에 도포할 때 200 μ m의 두께로 도포하는 것 대신 300 μ m의 두께로 도포하였고, 압전용액을 80℃에서 8시간동안 열처리하는 것 대신 50℃에서 8시간동안 열처리하였다.
- [0139] <실시예 5>
- [0140] 실시예 1과 동일한 방법으로 자기전기 복합체(10)를 제조하였다. 단, (3)반제품의 열처리에서 반제품을 600℃에서 2시간동안 열처리하는 것 대신 500℃에서 2시간동안 열처리하였다.
- [0142] <실시예 6>
- [0143] 실시예 1과 동일한 방법으로 자기전기 복합체(10)를 제조하였다. 단, 3.압전층의 형성에서 압전용액을 제조할 때 압전물질의 농도가 10wt%인 압전용액을 제조하는 것 대신 압전물질의 농도가 7.5wt%인 압전용액을 제조하였다.
- [0145] <비교예 1>
- [0146] 실시예 1과 동일한 방법으로 자기전기 복합체(10)를 제조하였다. 단, 3.압전층의 형성에서 압전용액을 반제품의 코팅층(200) 상에 도포할 때 200 μ m의 두께로 도포하는 것 대신 400 μ m의 두께로 도포하였다.
- [0148] <비교예 2>
- [0149] 실시예 1과 동일한 방법으로 자기전기 복합체(10)를 제조하였다. 단, 압전용액을 80℃에서 8시간동안 열처리하는 것 대신 110℃에서 8시간동안 열처리하였다.
- [0151] <비교예 3>
- [0152] 실시예 1과 동일한 방법으로 자기전기 복합체(10)를 제조하였다. 단, 3.압전층의 형성에서 압전용액을 반제품의 코팅층(200) 상에 도포할 때 200 μ m의 두께로 도포하는 것 대신 300 μ m의 두께로 도포하였고, 압전용액을 80℃에

서 8시간동안 열처리하는 것 대신 110℃에서 8시간동안 열처리하였다.

[0154] <비교예 4>

[0155] 실시예 1과 동일한 방법으로 자기전기 복합체(10)를 제조하였다. 단, (3)반제품의 열처리에서 반제품을 600℃에서 2시간동안 열처리하는 것 대신 400℃에서 2시간동안 열처리하였다.

[0157] <비교예 5>

[0158] 실시예 1과 동일한 방법으로 자기전기 복합체(10)를 제조하였다. 단, (3)반제품의 열처리에서 반제품을 600℃에서 2시간동안 열처리하는 것 대신 700℃에서 2시간동안 열처리하였다.

[0160] <비교예 6>

[0161] 실시예 1과 동일한 방법으로 자기전기 복합체(10)를 제조하였다. 단, 3.압전층의 형성에서 압전용액을 제조할 때 압전물질의 농도가 10wt%인 압전용액을 제조하는 것 대신 압전물질의 농도가 5wt%인 압전용액을 제조하였다.

[0163] 실시예 1 내지 6과 비교예 1 내지 6에 따른 자기전기 복합체(10)의 제조 조건을 아래 표 1에 정리하였다.

표 1

[0164]

	반제품 열처리 온도(℃)	압전용액 도포두께(μm)	압전용액 농도(wt%)	압전용액 열처리 온도(℃)
실시예 1	600	200	10	80
실시예 2	600	300	10	80
실시예 3	600	200	10	50
실시예 4	600	300	10	50
실시예 5	500	200	10	80
실시예 6	600	200	7.5	80
비교예 1	600	400	10	80
비교예 2	600	200	10	110
비교예 3	600	300	10	110
비교예 4	400	200	10	80
비교예 5	700	200	10	80
비교예 6	600	200	5	80

[0165] 표 1에서, '반제품 열처리 온도'는 (3)반제품의 열처리에서 반제품이 열처리되는 온도를 의미하는 것이고, '압전용액 도포두께'는 3.압전층의 형성에서 압전용액이 도포되는 두께를 의미하는 것이며, '압전용액 농도'는 3.압전층의 형성에서 제조되는 압전용액의 압전물질 농도를 의미하는 것이고, '압전용액 열처리 온도'는 3.압전층의 형성에서 도포된 압전용액이 열처리되는 온도를 의미하는 것이다.

[0167] <시험예 1>

[0168] 시험예 1에서는 실시예 1, 5와 비교예 4, 5의 (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품의 자기특성을 분석하기 위해 자기히스테리시스 곡선 측정장비(모델명: Model 7407-S, 제조회사: Lake Shore Cryotronics Inc.)를 이용하여 자기 히스테리시스 곡선(magnetic hysteresis loop)을 측정하였다.

[0169] 더욱 자세하게, 시험예 1에서는 외부에서 인가되는 직류자기장의 세기를 -15000 내지 150000e로 변화시키면서 반제품의 자화도를 측정하였고, 이를 자기 히스테리시스 곡선으로 나타내었다.

[0170] 이 때, (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품이 아닌 1.자왜층의 준비에서 준비되는 자왜층(100)인 니켈의 자기 히스테리시스 곡선도 함께 측정하였다.

- [0171] 도 3a와 3b에 시험예 1에 따른 자기 히스테리시스 곡선 측정결과를 나타내었다.
- [0172] 도 3a와 3b는 자왜층(100)인 니켈과 실시예 1, 5와 비교예 4, 5에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 시험예 1에 따른 자기히스테리시스 곡선 측정결과를 나타낸 도면이다.
- [0173] 더욱 자세하게, 도 3a는 x축이 직류자기장의 세기이고 y축이 자화도인 좌표계에 실시예 1에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 자화도 측정결과(510)와, 실시예 5에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 자화도 측정결과(520)와, 비교예 4에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 자화도 측정결과(530)와, 비교예 5에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 자화도 측정결과(540) 및 자왜층(100)인 니켈의 자화도 측정결과(550)를 도시한 도면이다.
- [0174] 도 3b는 도 3a에 나타난 자기히스테리시스 곡선 측정결과에서 직류자기장의 세기가 -150 내지 1500e일 때에 대응되는 측정결과를 확대하여 나타낸 도면이다.
- [0175] 도 3a를 살펴보면, 니켈의 포화자화도가 가장 높은 것을 확인할 수 있고, 실시예 1, 5와 비교예 4, 5에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 포화자화도가 순수 니켈의 포화자화도에 비해 다소 떨어지는 것을 확인할 수 있으나, 떨어지는 정도가 그리 크지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0176] 다만, 비교예 5에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 포화자화도는 실시예 1, 5와 비교예 4에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 포화자화도보다 떨어지는 정도가 큰 것을 확인할 수 있다. 이는 산화층(400)이 과하게 형성되어 자왜층(100) 대비 산화층(400)이 형성된 비율이 너무 커진 것으로 인한 것일 수 있다.
- [0177] 도 3b를 살펴보면, 니켈과 비교예 4의 (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품에 비해 실시예 1, 5와 비교예 5의 (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품의 투자율(permeability)이 크고 자기보자력(coercive force)이 작은 것을 확인할 수 있는데 이는 니켈과 비교예 4에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품보다 실시예 1, 5와 비교예 5에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 자화가 더 원활하게 이루어질 수 있는 것을 확인할 수 있는 결과이다.
- [0178] 즉, 자왜층(100)인 니켈과 비교예 4의 (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품에 비해 실시예 1, 5와 비교예 5의 (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품의 자기 특성이 더 뛰어난 것을 확인할 수 있는 결과이다.
- [0180] <시험예 2>
- [0181] 시험예 2에서는 X선 회절 분석 장비(모델명: MiniFlex600, 제조회사: Rigaku)를 이용하여 실시예 1, 5와 비교예 4, 5의 (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품을 X선 회절(X-Ray Diffraction) 분석하였다.
- [0182] 이 때, (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품이 아닌 1. 자왜층의 준비에서 준비되는 자왜층(100)인 니켈의 X선 회절 분석도 함께 수행하였다.
- [0183] 분석 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0184] 도 4는 실시예 1, 5와 비교예 4, 5에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품과 니켈의 시험예 2에 따른 X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- [0185] 더욱 자세하게, 도 4는 니켈과 실시예 1에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 시험예 2에 따른 X선 회절 분석 결과(610), 실시예 5에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 시험예 2에 따른 X선 회절 분석 결과(620), 비교예 4에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 시험예 2에 따른 X선 회절 분석 결과(630), 비교예 5에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 시험예 2에 따른 X선 회절 분석 결과(640), 니켈의 시험예 2에 따른 X선 회절 분석 결과(650)를 나타낸 도면이다.
- [0186] 도 4를 참조하면, 반제품의 열처리 온도가 증가할 수록 산화 니켈에 대응되는 피크의 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 반제품의 열처리 온도가 증가할 수록 산화층(400)이 형성되는 정도가 커지는 것을 확인할 수 있는 결과이다.
- [0187] 또한, 실시예 1, 실시예 5, 비교예 5의 (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품의 X선 회절 분석 결과에서는 코발트 페라이트에 대응되는 피크를 확인할 수 있는 반면에 비교예 4의 (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품의 X선 회절 분석 결과를(630) 참조하면 코발트 페라이트에 대응되는 피크를 확인하기 어려운데, 이는 반제품의 열처리 온도가 낮으면 코팅층(200)의 결정성 향상이 효과적으로 이루어지지 않는 것을 확인할 수 있는 결과

이다.

[0189] <시험예 3>

[0190] 시험예 3에서는 실시예 1, 5와 비교예 4, 5의 (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)의 접촉각을 측정하고, 표면을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, 모델명: JSM-6700F, 제조회사: JEOL Ltd.)으로 분석하였다.

[0191] 시험예 3에서 접촉각의 측정은 접촉각 측정 장비(모델명: FM-40, 제조회사: KRUSS Ltd.)를 이용하였다.

[0192] 접촉각 측정 결과를 그래프로 도 5에 나타내었고, 접촉각 측정 결과와 주사전자현미경 측정 결과를 도 6a 내지 6d에 나타내었다.

[0193] 도 5를 참조하여 아래 표 2에 접촉각 측정 결과값을 정리하였다.

표 2

	실시예 1	실시예 5	비교예 4	비교예 5
접촉각(°)	7	27	35	11

[0195] 도 6a는 실시예 1의 (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)의 주사전자현미경 분석결과를 나타낸 도면이고, 도 6b는 실시예 5의 (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)의 주사전자현미경 분석결과를 나타낸 도면이며, 도 6c는 비교예 4의 (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)의 주사전자현미경 분석결과를 나타낸 도면이고, 도 6d는 비교예 5의 (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)의 주사전자현미경 분석결과를 나타낸 도면이다.

[0196] 먼저, 도 5와 표 2를 참조하면, 실시예 1, 5에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)의 접촉각이 비교예 4에 따른 코팅층(200)보다 작은 것을 확인할 수 있는데, 이는 실시예 1, 5에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)의 결정성 향상이 비교예 4에 따른 코팅층(200)보다 효과적으로 이루어져 실시예 1, 5에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)의 표면전하와 비표면적이 더 큰 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[0197] 또한, 실시예 1에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)의 접촉각이 비교예 5에 따른 코팅층(200)보다 더 작은 것을 확인할 수 있는데, 이는 반제품의 열처리 온도가 너무 높으면 코팅층(200)의 비표면적이 감소하는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[0198] 도 6a 내지 6d를 참조하면, 실시예 1, 5와 비교예 4에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)에 비해 비교예 5에 따른 제조방법에서 얻어지는 반제품의 코팅층(200)의 표면이 상대적으로 매끄러운 것을 확인할 수 있는데, 이는 반제품의 열처리 온도가 너무 높으면 코팅층(200)에 포함된 페라이트계 자왜물질의 결정립 성장에 의해 코팅층(200)의 공극이 채워져 코팅층(200)의 비표면적이 감소하는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[0200] <시험예 4>

[0201] 시험예 4에서는 실시예 1에 따른 제조방법의 (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품을 집속 이온빔 전자현미경/에너지분산분광기(FIB-SEM/EDS, 모델명: Scios2, 제조회사: Thermo Fisher Scientific)를 이용하여 분석하였다.

[0202] 집속 이온빔 전자현미경/에너지분산분광기를 이용하여 실시예 1에 따른 제조방법의 (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품을 분석한 결과를 도 7에 나타내었다.

[0203] 도 7을 참조하면, 반제품이 3층 구조를 갖는 것을 확인할 수 있는데, 집속 이온빔 전자현미경 분석결과와 에너지분산분광기 측정결과를 함께 고려하였을 때 전술한 3층 구조는 자왜층(100), 산화층(400) 및 코팅층(200)으로 구성되는 것으로 파악된다.

[0204] 이는 반제품을 열처리하면 자왜층(100)과 코팅층(200) 사이에 산화층(400)이 형성되는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

- [0206] <시험예 5>
- [0207] 시험예 5에서는 실시예 1, 실시예 6 및 비교예 6에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 적외선 분광 분석, X선 회절 분석, 시차주사열량 분석 및 열중량 분석을 수행하였고, 분석 결과를 이용하여 실시예 1, 6 및 비교예 6에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)에 포함된 압전층(300)의 베타상 분율과 결정화도(crystallinity)를 계산하였다.
- [0208] 시험예 5에서 적외선 분광 분석은 적외선 분광 분석기(모델명: Nicolet-380, 제조회사: Thermo Scientific Ltd)를 이용하였고, X선 회절 분석은 X선 회절 분석기(모델명: MiniFlex600, 제조회사: Rigaku)를 이용하였다.
- [0209] 또한, 시험예 5에서 시차주사열량 분석은 시차주사열량 분석기(모델명: Q 10, 제조회사: TA Instrument Inc.)를 이용하였고, 열중량 분석은 열중량 분석기(모델명: SETSYS Evolution TGA-DTA, 제조회사: SETARAM Instrumentation)를 이용하였다.
- [0210] 시험예 5에서 X선 회절 분석의 수행시 실시예 1, 실시예 6 및 비교예 6에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 X선 회절 분석 뿐만 아니라, 실시예 1의 (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품의 X선 회절 분석도 함께 수행하였다.
- [0211] 도 8은 시험예 5에 따른 적외선 분광 분석결과를 나타낸 도면이다.
- [0212] 더욱 자세하게는, 도 8은 시험예 5에 따른 실시예 1에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 적외선 분광 분석 결과(710)와, 실시예 6에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 적외선 분광 분석결과(720) 및 비교예 6에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 적외선 분광 분석결과(730)를 나타낸 도면이다.
- [0213] 도 9는 시험예 5에 따른 X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- [0214] 도 9는 실시예 1에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 X선 회절 분석 결과(810)와, 실시예 6에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 X선 회절 분석 결과(820)와, 비교예 6에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 시험예 5에 따른 X선 회절 분석 결과(830) 및 실시예 1의 (3)반제품의 열처리에서 얻어지는 반제품의 시험예 5에 따른 X선 회절 분석 결과(840)를 나타낸 도면이다.
- [0215] 한편, 실시예 1, 6 및 비교예 6에 따라 제조되는 압전층(300)은 폴리비닐리덴플로라이드를 압전물질로 포함하고 있어 시험예 5에 따른 적외선 분광 분석과 X선 회절 분석시 측정결과에 폴리비닐리덴플로라이드의 결정상인 알파상과 베타상에 대응되는 피크가 나타날 수 있다. 알파상과 베타상에 대응되는 피크의 위치를 도 8과 도 9에 표시하였다.
- [0216] 도 8과 도 9를 참조하면, 실시예 1, 6 및 비교예 6에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 압전층(300)은 모두 베타상을 포함하는 것을 확인할 수 있다.
- [0217] 시험예 5에 따른 적외선 분광 분석 결과와 아래 수학적 식 1을 참조하여 베타상의 분율인 $F(\beta)$ 를 계산하였다.

수학적 식 1

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{\left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}}\right) \times A_{\alpha} + A_{\beta}} \times 100\%$$

- [0218]
- [0219] 여기서, κ_{α} 는 α 상의 흡수 계수(absorption coefficient)이고, κ_{β} 는 β 상의 흡수 계수(absorption coefficient)이며, A_{α} 는 α 상의 흡광도(absorbance)이고, A_{β} 는 β 상의 흡광도(absorbance)이다.
- [0220] 시험예 5에 따른 시차주사열량 분석에 의해 측정되는 용해 엔탈피, 열중량 분석에 의해 측정되는 자기전기 복합체(10)에 포함된 압전층(300)의 질량 분율 및 아래 수학적 식 2를 이용하여 결정화도인 x_c 를 계산하였다.

수학식 2

$$x_c = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 \times f_p} \right) \times 100\%$$

[0221]

[0222]

여기서, x_c 는 결정화도이고, ΔH_f 는 압전층(300)에 포함되는 압전물질인 폴리비닐리덴플로라이드의 시차주사열량 계법으로 측정되는 용해 엔탈피(fusion enthalpy)이며, f_p 는 열중량 분석으로 측정되는 자기전기 복합체(10)에 포함된 압전층(300)의 질량 분율이다.

[0223]

또한, ΔH_f^0 는 100%의 결정화도를 갖는 폴리비닐리덴플로라이드의 엔탈피이고, 100%의 결정화도를 갖는 폴리비닐리덴플로라이드의 엔탈피는 104.6J/g인 것으로 알려져 있다.

[0224]

표 3에 시험예 5에 따른 시차주사열량 분석에 의해 측정되는 용해 엔탈피, 열중량 분석에 의해 측정되는 압전층(300)의 질량분율, 수학식 1에 의해 계산되는 베타상 분율 및 수학식 2에 의해 계산되는 결정화도를 정리하였다.

표 3

[0225]

	실시예 1	실시예 5	비교예 6
베타상 분율(%)	91.7	75.8	50.5
압전층의 질량분율	0.053	0.030	0.016
용해 엔탈피(J/g)	3.230	1.208	0.6303
결정화도(%)	58.32	38.53	37.70

[0226]

표 3을 참조하면, 비교예 6에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 압전층(300)의 베타상 분율과 결정화도가 가장 떨어지는 것을 확인할 수 있고, 이는 압전용액의 압전물질의 농도가 너무 낮으면 압전용액 가열단계(S430)에서 압전용액의 가열시 제2용매의 증발이 너무 빨리 일어나 압전물질의 정렬된 분극유도가 충분히 일어나지 못하는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[0228]

<시험예 6>

[0229]

시험예 6에서는 실시예 1 내지 4와 비교예 1 내지 3에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 적외선 분광 분석, 시차주사열량 분석 및 열중량 분석을 수행하였고, 분석 결과를 이용하여 실시예 1 내지 4와 비교예 1 내지 3에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)에 포함된 압전층(300)의 베타상 분율과 결정화도를 계산하였다.

[0230]

실시예 1 내지 4와 비교예 1 내지 3에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)에 포함된 압전층(300)의 베타상 분율은 시험예 6에 따른 적외선 분광 분석 결과와 수학식 1을 이용하여 계산하였다.

[0231]

시험예 6에서 적외선 분광 분석은 적외선 분광 분석기(모델명: Nicolet-380, 제조회사: Thermo Scientific Ltd)를 이용하였고, 시차주사열량 분석은 시차주사열량 분석기(모델명: Q 10, 제조회사: TA Instrument Inc.)를 이용하였으며, 열중량 분석은 열중량 분석기(모델명: SETSYS Evolution TGA-DTA, 제조회사: SETARAM Instrumentation)를 이용하였다.

[0232]

실시예 1 내지 4와 비교예 1 내지 3에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)에 포함된 압전층(300)의 결정화도는 시험예 6에 따른 시차주사열량 분석에 의해 측정되는 용해 엔탈피, 열중량 분석에 의해 측정되는 자기전기 복합체(10)에 포함된 압전층(300)의 질량분율 및 수학식 2를 이용하여 계산하였다.

[0233]

시험예 6에 따른 시차주사열량 분석에 의해 측정되는 용해 엔탈피, 열중량 분석에 의해 측정되는 압전층(300)의 질량분율, 수학식 1에 의해 계산되는 베타상 분율 및 수학식 2에 의해 계산되는 결정화도를 아래 표 4에 정리하였다.

표 4

	베타상 분율(%)	용해 엔탈피(J/g)	압전층의 질량분율	결정화도(%)
실시예 1	91.7	3.230	0.053	58.32
실시예 2	88.4	6.585	0.111	56.77
실시예 3	91.3	3.238	0.042	73.78
실시예 4	80.3	5.898	0.123	45.96
비교예 1	70.9	5.720	0.141	38.82
비교예 2	83.0	1.910	0.049	37.30
비교예 3	63.0	2.413	0.132	17.49

표 4를 참조하면, 실시예 1과 실시예 2에 따른 자기전기 복합체(10)의 압전층(300)의 베타상 분율과 결정성이 비교예 1에 따른 자기전기 복합체(10)의 압전층(300)보다 높은 것을 확인할 수 있는데, 이는 코팅층(200)상에 압전용액의 도포시 두께가 너무 두꺼우면 코팅층(200)에 의한 압전층(300)의 정렬된 분극 유도가 원활하게 이루어지지 않는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

또한, 실시예 1과 실시예 3에 따른 자기전기 복합체(10)의 압전층(300)의 베타상 분율과 결정성이 비교예 2에 따른 자기전기 복합체(10)의 압전층(300)보다 높은 것을 확인할 수 있는데 이는 압전용액의 열처리 온도가 너무 높으면 압전용액에 포함된 제2용매의 증발속도가 너무 빨라 압전물질의 정렬된 분극상태가 충분히 유도되기 전에 제2용매의 증발이 완전히 이루어져 압전물질의 정렬된 분극상태가 충분히 유도되지 못하는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

<시험예 7>

시험예 7에서는 실시예 1 내지 4와 비교예 1 내지 3에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 압전층(300)의 두께를 측정하였다.

두께 측정 결과를 아래 표 4에 정리하였다.

표 5

	압전층 두께(μm)
실시예 1	26
실시예 2	31
실시예 3	22
실시예 4	33
비교예 1	54
비교예 2	20
비교예 3	32

표 5를 참조하면, 코팅층(200)상에 도포되는 압전용액의 두께와 형성되는 압전층(300)의 두께가 거의 비례하는 것을 확인할 수 있다.

<시험예 8>

시험예 8에서는 실시예 1, 2와 비교예 1에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 자기장을 인가함에 따라 발생하는 자기전기 출력전압을 측정하였다.

시험예 8에서 자기장의 인가 방법은 실시예 1 내지 2와 비교예 1에 따른 자기전기 복합체(10)에 바이어스 자기장을 인가하되, 교류자기장과 비공명주파수를 각각 10e과 1kHz로 고정된 상태에서 직류자기장의 세기를 -1000 내지 10000e으로 변화시켰다.

도 10a, 10b 및 10c는 실시예 1 내지 2와 비교예 1에 따른 자기전기 복합체에 바이어스 자기장을 인가함에 따라 발생하는 자기전기 출력전압을 나타낸 그래프이다.

[0248] 도 10a 내지 10c를 참고하여, 실시예 1 내지 2와 비교예 1에 따른 자기전기 복합체(10)의 자기전기 출력전압의 세기의 최대값을 아래 표 6에 정리하였다.

표 6

	실시예 1	실시예 2	비교예 1
출력전압($\mu V/cm \cdot 0e$)	1230.6	467.9	375.3

[0249] 도 10a 내지 10c와 표 6을 참조하면, 실시예 1과 실시예 2에 따른 자기전기 복합체(10)의 출력전압이 비교예 1에 따른 자기전기 복합체(10)의 자기전기 출력전압보다 높은 것을 확인할 수 있다.

[0251] 이는 반제품의 코팅층(200)상에 압전용액의 도포시 도포되는 압전용액의 두께가 너무 두꺼우면 도포된 압전용액 중 코팅층(200)의 표면과 상대적으로 거리가 멀어 코팅층(200)과 정전기적 상호작용이 다소 이루어지지 않는 부분이 생길 수 있고 도포된 압전용액 중 코팅층(200)과 정전기적 상호작용이 효과적으로 이루어지지 않는 부분에 포함되는 압전물질은 정렬된 분극 상태가 효과적으로 유도되지 않아 압전층(300)의 압전성이 떨어지는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[0252] 즉, 자기전기 복합체(10)를 제조할 때 코팅층(200)상에 도포되는 압전용액의 두께가 두꺼우면 압전층(300)의 압전성이 떨어짐에 따라 제조되는 자기전기 복합체(10)의 자기전기 특성이 떨어지는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[0253] 또한, 도 10a 내지 10c를 참조하면, 실시예 1, 2와 비교예 1에 따른 자기전기 복합체(10)의 자기전기 출력전압 곡선의 기울기가 직류자기장 00e 인근, 더욱 자세하게는 -90 내지 900e 이내 범위에서 커지는 것을 확인할 수 있고, 자기전기 출력전압의 최대값이 직류자기장 00e 인근, 더욱 자세하게는 -30 내지 300e 범위에서 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0254] 이는 실시예 1, 2와 비교예 1에 따른 자기전기 복합체(10)가 직류 자기장이 인가되지 않아도 자기전기 출력전압을 얻을 수 있는 셀프바이어스(self-bias) 특성을 갖는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

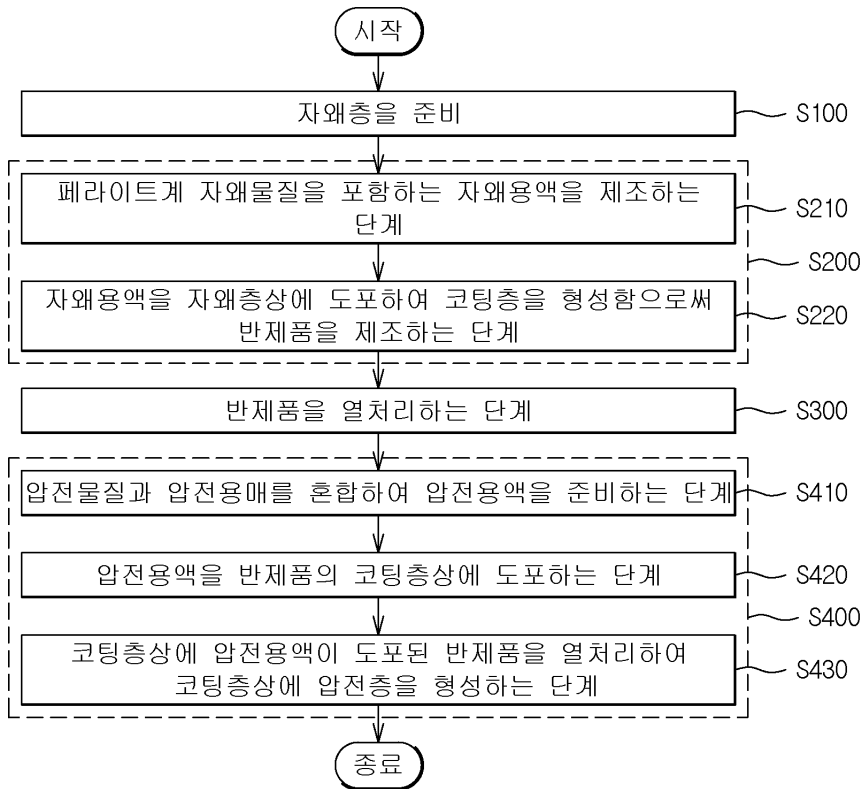
[0256] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

[0257] 10: 자기전기 복합체,
100: 자왜층, 200: 코팅층, 300: 압전층, 400: 산화층,
S100: 자왜층 준비단계,
S200: 반제품 제조단계,
S210: 자왜용액 제조단계, S220: 자왜용액 도포단계,
S300: 열처리 단계,
S400: 압전층 형성단계,
S410: 압전용액 준비단계,
S420: 압전용액 도포단계,
S430: 압전용액 가열단계.

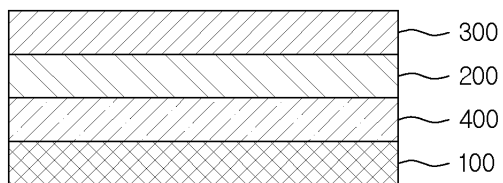
도면

도면1

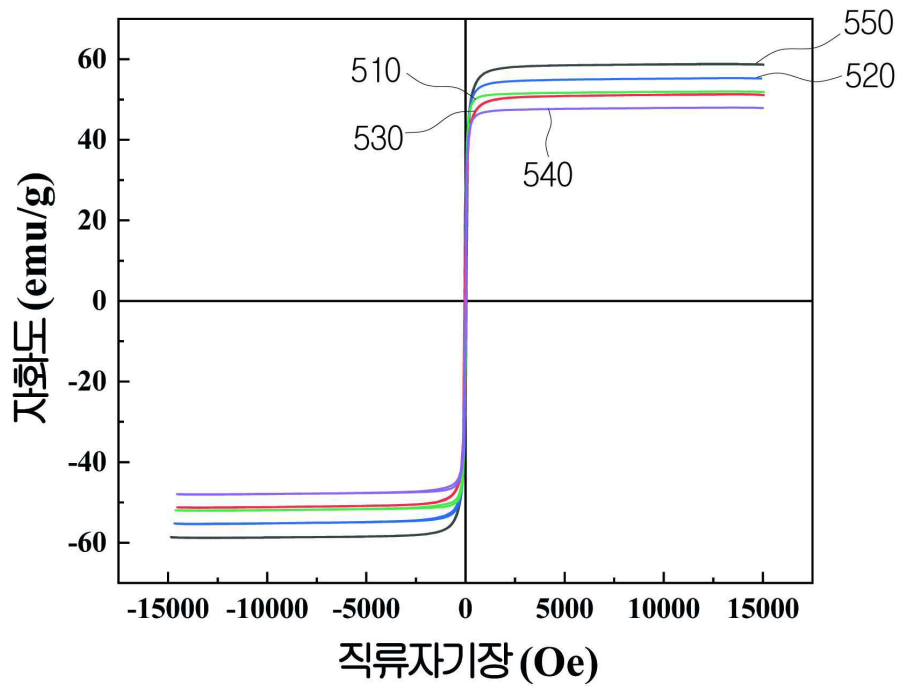


도면2

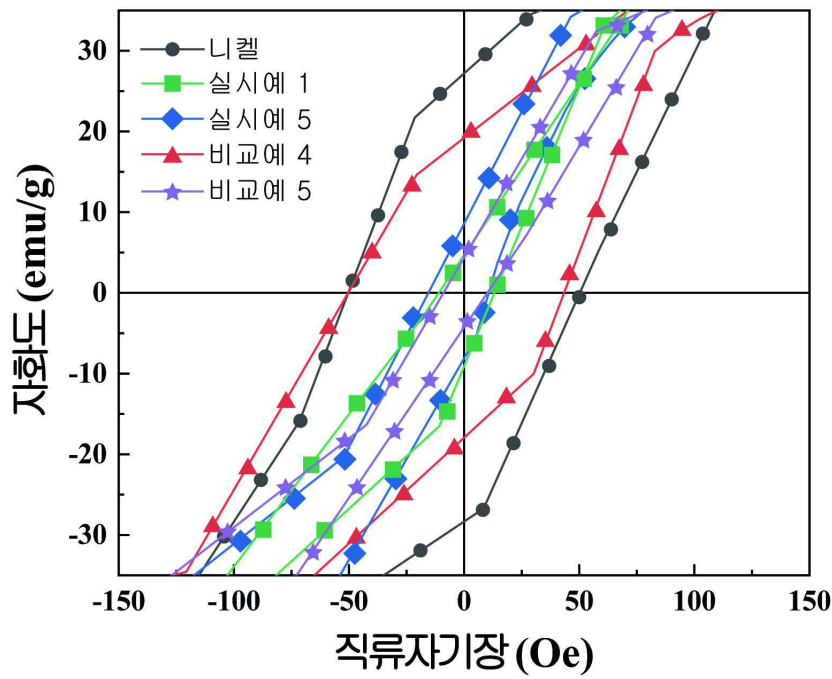
10



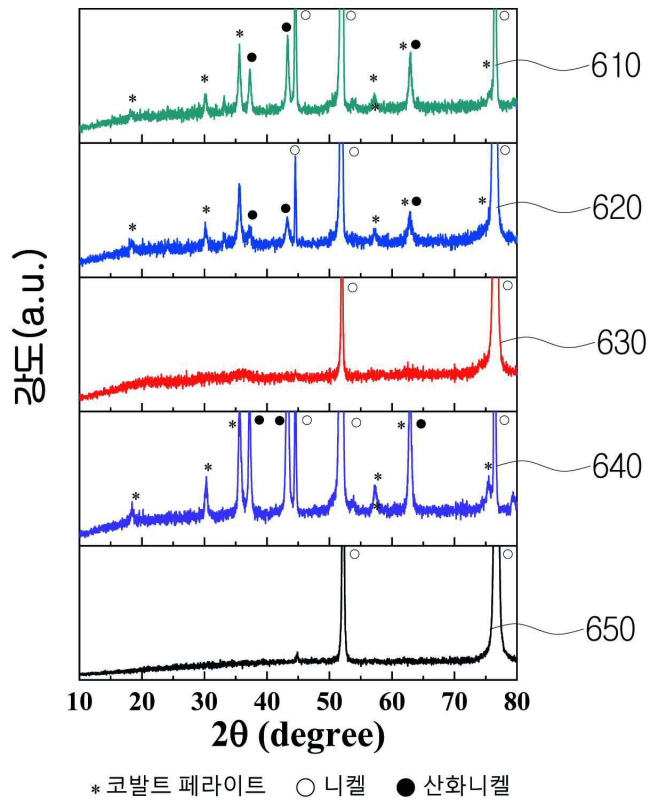
도면3a



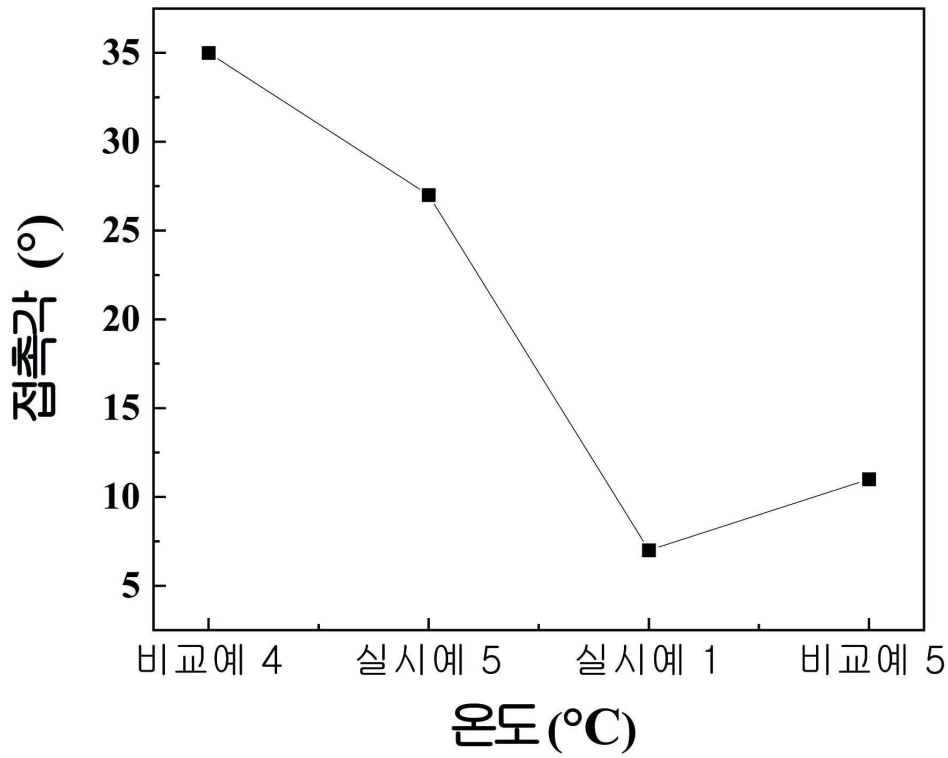
도면3b



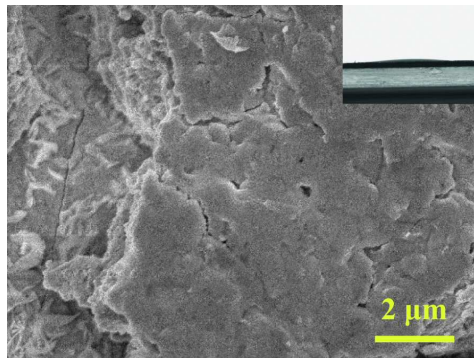
도면4



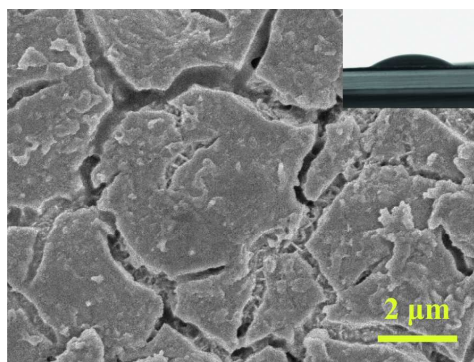
도면5



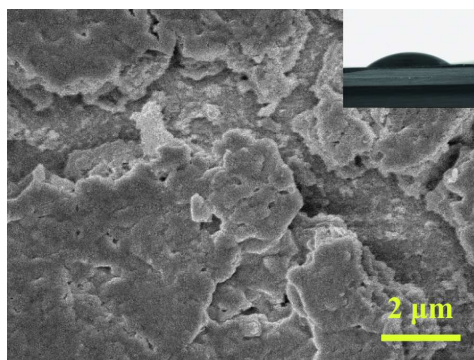
도면6a



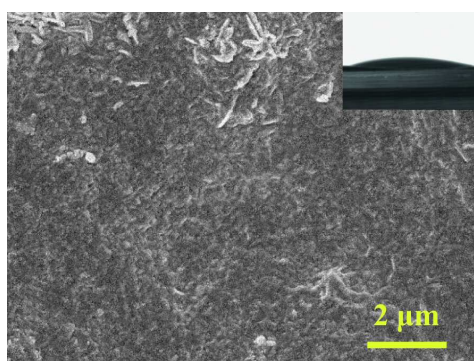
도면6b



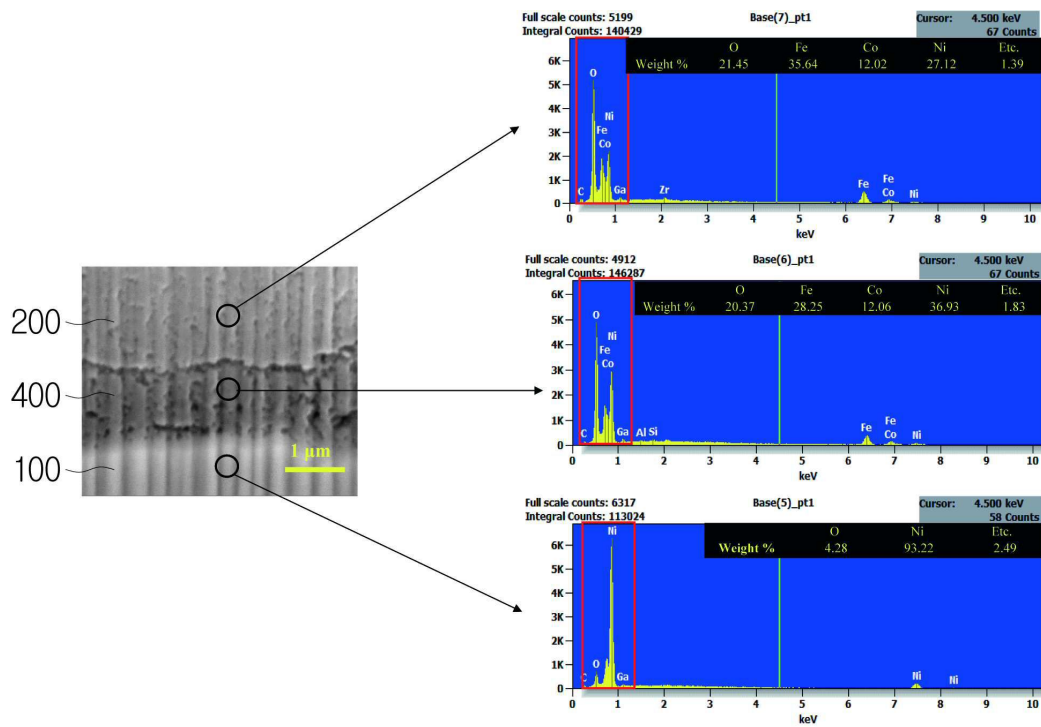
도면6c



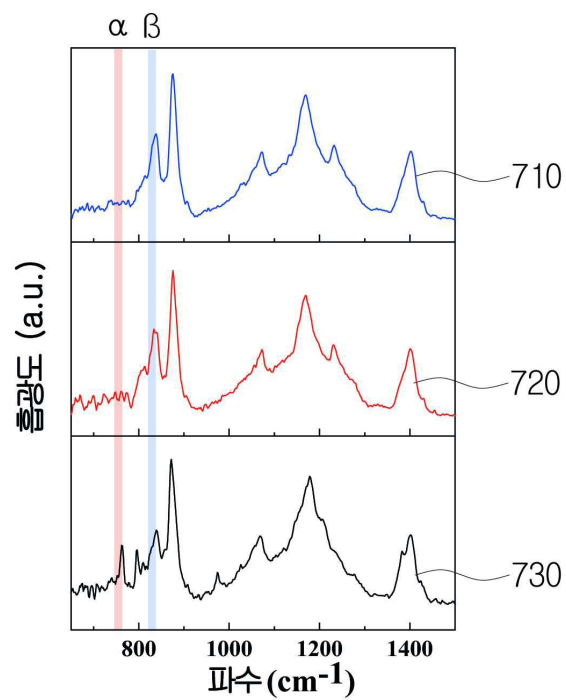
도면6d



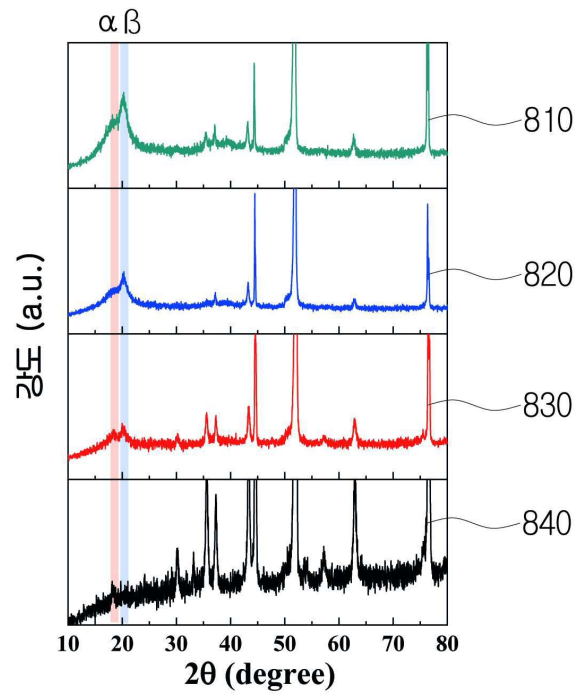
도면7



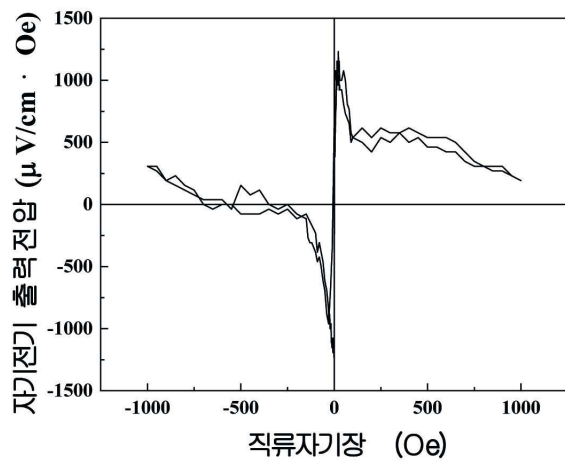
도면8



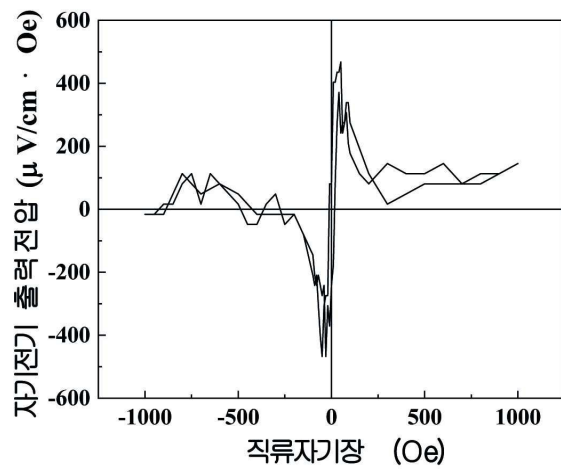
도면9



도면10a



도면10b



도면10c

