

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0138699
(43) 공개일자 2022년10월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/22 (2006.01) H01L 35/02 (2006.01)
H01L 35/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 35/22 (2013.01)
H01L 35/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0044701
(22) 출원일자 2021년04월06일
심사청구일자 2021년04월06일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
유정우
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
오인선
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김중선, 이형석

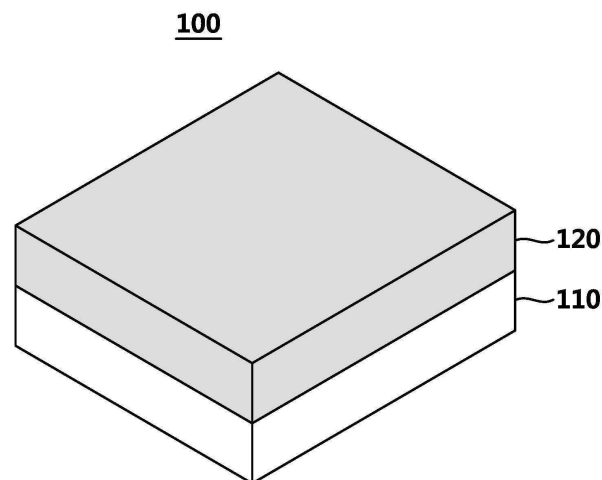
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 스핀 열전 소자 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 스핀 열전 소자에 관한 것으로, 전극; 및 상기 전극 상에 형성되며, $M_1[M_2(CN)_6]$ 로서 표시되는 자기절연체;를 포함하며, 상기 M_1 및 M_2 는 전이금속인 것을 특징으로 한다. $M_1[M_2(CN)_6]$ 로서 표시되는 자기절연체를 포함하여 열전도도가 낮고 열적 스펙트럼의 생성이 효과적으로 나타나 종래에 스핀열전소자에 주로 사용되어 오던 YIG(Yttrium iron garnet, $Y_3Fe_5O_{12}$)를 대체할 수 있다. 또한, 본 발명은 전해도금법을 이용하여 자기절연체를 상온에서 대면적으로 형성할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 35/34 (2021.01)

(72) 발명자

박정민

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

정현정

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

최대성

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

조준현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

진미진

경기도 용인시 수지구 대지로 139, 101동 204호 (죽전동, 동부센트레빌)

이재병

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711105411
과제번호	2017M3A7B4049172
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발(R&D)
연구과제명	에너지 발전 및 저장소재의 전하수송 및 나노 상변태 분석기술 개발
기 여 율	2/5
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1121008431
과제번호	2021R1A2C1008431
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	핵심연구(개인)
연구과제명	인위적 비중심대칭계에서의 다중 자유도 간의 상호결합과 변환
기 여 율	1/5
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.03.01 ~ 2025.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711121353
과제번호	2020M3F3A2A03082444
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	차세대지능형반도체기술개발(R&D)
연구과제명	스핀전하 변환의 비휘발성 제어와 스핀궤도 논리소자 개발
기 여 율	1/5
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1112012306
과제번호	2021R1C1C2012306
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	세종과학펠로우십
연구과제명	자성소재 스펙트럼 확장을 통한 새로운 스핀-열전소자의 기능성 및 효율 증대
기 여 율	1/5
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

전극; 및

상기 전극 상에 형성되며, $M_1[M_2(CN)_6]$ 로서 표시되는 자기절연체;를 포함하며,

상기 M_1 및 M_2 는 전이금속인 것인, 스핀 열전 소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 M_1 및 M_2 는 각각 독립적으로 Cr, V, Mo 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 전이금속인 것인, 스핀 열전 소자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 전극은 Cr, Pt, Pd, W, Au, Ag, Ge, Ni, Mo, Ti 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는 것인, 스핀 열전 소자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 자기절연체의 두께는 100 nm 내지 10 mm인 것인, 스핀 열전 소자.

청구항 5

반응부 내에 기준전극, 상대전극 및 작업전극을 제공하는 단계;

상기 반응부에 전해질을 주입하는 단계; 및

상기 작업전극에 전압을 인가하여 상기 작업전극의 표면에 $M_1[M_2(CN)_6]$ 로서 표시되는 자기절연체를 형성하는 단계;

상기 M_1 및 M_2 는 전이금속인 것인, 스핀 열전 소자의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 M_1 및 M_2 는 각각 독립적으로 Cr, V, Mo 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 전이금속인 것인, 스핀 열전 소자의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 작업전극은 Cr, Pt, Pd, W, Au, Ag, Ge, Ni, Mo, Ti 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는 것인, 스핀 열전 소자의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 자기절연체를 형성하는 단계는 상온에서 이루어지는 것인, 스핀 열전 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 스핀 열전 소자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 구체적으로, $M_1[M_2(CN)_6]$ 로서 표시되는 자기절연체를 포함하여 열전도도가 낮고 열적 스핀류의 생성이 효과적으로 나타나 종래에 스핀열전소자에 주로 사용되어 오던 YIG(Yttrium iron garnet, $Y_3Fe_5O_{12}$)를 대체할 수 있다. 또한, 본 발명은 전해도금법을 이용하여 자기절연체를 상온에서 대면적으로 형성할 수 있다.

배경 기술

[0002] 에너지 공급원에 대한 부족이 사회적 이슈로 떠오름에 따라 에너지를 수확하는 분야에 대한 연구가 많은 관심을 받고 있는데, 이 중 주위에 흔히 있는 열에너지로부터 에너지를 얻는 열전현상에 대한 연구가 진행되고 있다. 열전 현상이란 온도 차이에 의해 에너지가 발생하는 것이다.

[0003] 열전 소자의 구조로서 사용되는 박막형 열전 소자의 경우, 박막 표면/이면 간에서의 온도차 생성 및 유지가 곤란하다는 문제가 있다. 즉, 많은 발전 용도에서는 열전 자료를 갖는 박막 면에 수직인 방향으로 온도차 (온도구배)를 인가하여 열전 변환을 행하지만, 열전 반도체 박막의 두께가 얇아질수록 열 차단(열 저항)이 불충분해지는 점에서, 열전 반도체 박막의 표면과 이면 사이의 온도차를 유지하는 것이 어려워지거나, 온도차의 대부분이 열전 반도체 박막의 표면과 이면이 아니라 기판의 표면과 이면의 사이에 발생하여 효율적인 발전을 할 수 없다.

[0004] 열 차단 특성을 향상시키기 위해서, 열전 반도체막의 막 두께를 두껍게 하거나 열전 반도체의 열전도율을 작게 하는 방법을 생각할 수 있다. 막 두께를 두껍게 할 경우 열전대 구조를 도포 및 인쇄 프로세스 등으로 패터닝 및 제작하는 것이 곤란해져서 생산성이 악화되므로, 고변환 효율화와 저비용 생산성의 사이에서 트레이드오프(tradeoff)가 발생할 수 있다.

[0005] 또한, 열전도율이 작은 재료일수록 전기 전도율도 작은 경향이 있어, 종래의 열전 발전에는 열 전도율이 낮고 전기 전도율이 큰 열전 재료가 필요해지는 것을 생각하면, 전기 전도율과 열전도율 사이에도 트레이드오프가 발생하므로 열전도율의 저감에는 한계가 있다.

[0006] 한편, 자성 재료에 온도 구배를 인가하면, 전자 스핀(electron spin)의 흐름이 발생하는 스핀 제백 효과(spin Seebeck effect)에 대한 발견이 2008년 일본의 E. saito 교수에 의해 발표되었다. 이는 강자성/비강자성 층의 이층접합구조에서 일어나는 현상으로, 특정 자성 시스템 내에서 온도구배에 의해 기전력이 발생하는 현상이다. 구체적으로, 강자성 물질에 온도구배를 부여하면, 스핀제백효과에 의해 스핀류가 발생한다. 이때 스핀류는 전자의 스핀 흐름일 수도 있고, 격자의 스핀일 수 도 있다. 자기절연체의 경우에는 자유전자가 존재하지 않으므로 격자내의 스핀파동의 흐름으로 인한 순수 스핀류(Pure spin current)가 발생한다. 이때 발생된 순수 스핀류는 자기절연체에 접해있는 비강자성의 금속전극과의 계면에 도달하게 되고, 비강자성 금속의 자유전자에 스핀모멘텀이 전달되는 스핀주입현상이 일어나게 된다. 비강자성 금속전극 내부에서 역스핀홀 효과에 의해 스핀전류가 전하전류로 변환됨에 따라 전류를 외부로 취출 할 수 있다. 이에 의해 열로부터 전력을 취출하는 온도차 발전이 가능해진다.

[0007] 이러한 스핀 제백 효과를 이용하면, 열전대 모듈 구조를 사용한 종래형의 열전 변환 소자와 달리 복잡한 열전대

구조가 불필요하다. 또한, 전기 전도 부분(강자성 금속 전극)과 열전도 부분(강자성 자성체)을 독립적으로 설계할 수 있는 점에서, 전기 전도율이 크고(옴 손실이 작고) 열전도율이 작은(표면과 이면의 사이의 온도차를 유지하는 것이 가능한) 구조를 달성할 수 있다. 이러한 스핀 제백 효과를 이용한 열전 변환 소자에 있어서, 강자성 물질로서 일반적으로 YIG(Yttrium iron garnet, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)를 주로 사용해왔다.

[0008] 하지만, YIG의 경우 대면적으로 합성하는 데에 한계가 있고, 고온 합성법 등의 높은 열처리가 요구되는 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 공개특허공보 KR 제10-2020-0071001호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 스핀 열전 소자에 대한 것으로, $\text{M}_1[\text{M}_2(\text{CN})_6]$ 로서 표시되는 자기절연체를 포함하여 열전도도가 낮고 열적 스핀류의 생성이 효과적으로 나타나 종래에 스핀열전소자에 주로 사용되어 오던 YIG(Yttrium iron garnet, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)를 대체할 수 있다. 또한, 본 발명은 전해도금법을 이용하여 자기절연체를 상온에서 대면적으로 형성할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 스핀 열전 소자는 전극; 및 상기 전극 상에 형성되며, $\text{M}_1[\text{M}_2(\text{CN})_6]$ 로서 표시되는 자기절연체;를 포함하며, 상기 M_1 및 M_2 는 전이금속인 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 M_1 및 M_2 는 각각 독립적으로 Cr, V, Mo 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 전이금속인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0013] 상기 전극은 Cr, Pt, Pd, W, Au, Ag, Ge, Ni, Mo, Ti 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0014] 상기 자기절연체의 두께는 100 nm 내지 10 mm인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0015] 본 발명의 스핀 열전 소자의 제조 방법은 반응부 내에 기준전극, 상대전극 및 작업전극을 제공하는 단계; 상기 반응부에 전해질을 주입하는 단계; 및 상기 작업전극에 전압을 인가하여 상기 작업전극의 표면에 $\text{M}_1[\text{M}_2(\text{CN})_6]$ 로서 표시되는 자기절연체를 형성하는 단계; 상기 M_1 및 M_2 는 전이금속인 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 M_1 및 M_2 는 각각 독립적으로 Cr, V, Mo 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 전이금속인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 상기 작업전극은 Cr, Pt, Pd, W, Au, Ag, Ge, Ni, Mo, Ti 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 상기 자기절연체를 형성하는 단계는 상온에서 이루어지는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한 예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 개시된 기술은 다음의 효과를 가질 수 있다. 다만, 특정 실시예가 다음의 효과를 전부 포함하여야 한다거나 다음의 효과만을 포함하여야 한다는 의미는 아니므로, 개시된 기술의 권리범위는 이에 의하여 제한되는 것으로 이해되어서는 아니 될 것이다.

- [0021] 전술한 본원의 과제 해결 수단에 의하면, 본원에 따른 스핀 열전 소자는 자기절연체로서 처음으로 프러시안 블루를 적용한 자기절연체를 개시한다. 상기 자기절연체는 열전도도가 낮고 열적 스핀류의 생성이 효과적으로 나타나기 때문에 반도체, 바이오, 광학, 가전, 컴퓨터, 발전기 등 다양한 분야에 적용할 수 있다.
- [0022] 상기 자기절연체는 열전도도가 낮기 때문에 높은 온도 구배를 유지하면서 열적으로 여기된 마그논을 효과적으로 전파할 수 있다. 또한, 탄소와 질소가 기본 구성성분이기 때문에 합성 단가가 낮고 다양한 전이금속을 도입하여 자성특성을 변이시킬 수 있어 사용 목적에 따라 다양한 소자에 적용할 수 있다.
- [0023] 종래에 스핀 열전 소자에 주로 사용되어 오던 YIG(Yttrium iron garnet, $Y_3Fe_5O_{12}$)를 형성하기 위해서는 1,000℃가 넘는 고온의 열처리가 필요하고, 대면적으로 형성하는 데에 한계가 있다. 본원의 자기절연체는 전해도금법으로 상온에서 형성할 수 있고, 상기 전극의 크기에 따라 대면적으로 용이하게 형성할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 스핀 열전 소자의 도면이다.
- 도 2는 본원의 일 구현예에 따른 스핀 열전 소자의 제조 방법의 순서도이다.
- 도 3은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 모식도이다.
- 도 4는 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 단면의 TEM(transmission electron microscope) 이미지이다.
- 도 5는 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 구조를 나타낸 그림이다.
- 도 6은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 XRD(X-ray diffraction) 그래프이다.
- 도 7은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 100K에서의 마그네틱 히스테리시스 그래프이다.
- 도 8은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 애럿 플롯(Arrott plot)이다.
- 도 9의 (a) 및 (b)는 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 자화도를 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 1 T의 자기장이 인가될 때의 zy 평면 각도에 따른 V_{LSSE} 를 나타낸 그래프이다.
- 도 11은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 자기장 크기에 따른 V_{LSSE} 를 나타낸 그래프이다.
- 도 12는 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 온도에 따른 ΔV_{LSSE} 를 나타낸 그래프이다.
- 도 13에 나타난 결과에 따르면, 자기절연체의 두께가 증가함에 따라 온도에 따른 ΔV_{LSSE} 피크가 낮아지는 것을 확인할 수 있다.
- 도 14는 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 주파수별 FMR(ferromagnetic resonance) 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 15는 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 공명장(resonance field, B_R)에 따른 주파수를 나타낸 그래프이다.
- 도 16은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 주파수에 따른 반치전폭(full width at half maximum, FWHM)의 그래프이다.
- 도 17은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자에서 자기절연체가 마이크로파에 의해 구동된 마그논 전파와 전극 층에서 변환된 전류를 도식적으로 나타낸 그림이다.
- 도 18은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 자기장에 따른 스핀 전압을 나타낸 그래프이다.
- 도 19는 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 자기절연체의 두께별 자기장에 따른 스핀 전압을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용한다. 제 1, 제 2등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0027] 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제 1 구성요소는 제 2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제 2 구성요소도 제 1 구성요소로 명명될 수 있다. "및/또는"이라는 용어는 복수의 관련된 기재된 항목들의 조합 또는 복수의 관련된 기재된 항목들 중의 어느 항목을 포함한다.
- [0028] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미가 있다.
- [0029] 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미가 있는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않아야 한다.
- [0030] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부제가 다른 부제 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제 사이에 또 다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0031] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0032] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0033] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0034] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B", 또는, "A 및 B"를 의미한다.
- [0035] 이하에서는 본원의 스핀 열전 소자 및 이의 제조 방법에 대하여 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본원은, 전극; 및 상기 전극 상에 형성되며, $M_1[M_2(CN)_6]$ 로서 표시되는 자기절연체;를 포함하며, 상기 M_1 및 M_2 는 전이금속인 스핀 열전 소자에 관한 것이다.
- [0038] 본원의 스핀 열전 소자는 자기절연체로서 처음으로 프리시안 블루를 적용한 자기절연체를 개시한다. 상기 자기절연체는 열전도도가 낮고 열적 스핀류의 생성이 효과적으로 나타나기 때문에 반도체, 바이오, 광학, 가전, 컴퓨터, 발전기 등 다양한 분야에 적용할 수 있다.
- [0039] 상기 자기절연체는 열전도도가 낮기 때문에 높은 온도 구배를 유지하면서 열적으로 여기된 마그논을 효과적으로 전파할 수 있다. 또한, 탄소와 질소가 기본 구성성분이기 때문에 합성 단가가 낮고 다양한 전이금속을 도입하여 자성특성을 변이시킬 수 있어 사용 목적에 따라 다양한 소자에 적용할 수 있다.
- [0040] 상기 M_1 및 M_2 는 각각 독립적으로 Cr, V, Mo 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 전이금속인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 상기 M_1 및 M_2 의 종류에 따라 큐리온도가 달라지며, 활용하고자 하는 목적에 따라 상기 M_1 및 M_2 를 조절하여 적절한 스핀 열전 효율을 달성할 수 있다.

- [0042] 상기 전극은 Cr, Pt, Pd, W, Au, Ag, Ge, Ni, Mo, Ti 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 상기 전극은 스핀홀 각(spin Hall angle)이 0.005 이상인 금속, 전자 흐름 방향에 따른 스핀모멘텀이 고정(locking)되었는 위상학적인 절연체(Topological insulator)(Bi₂Se₃ 등), 포텐셜 차이가 있는 계면이 형성되어 라시바-에델스테인 효과(Rashba Edelstein effect)가 크게 작용되는 시스템(Bi/Ag 등) 등을 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 스핀 열전 소자에 온도구배가 가해지면 상기 자기절연체에서 열적 스핀류 생성으로 인해 인접한 상기 전극에 스핀 전류가 주입된다. 이후, 주입된 스핀전류가 스핀홀 효과 또는 라시바-에델스테인 효과로 인해 전하전류로 변환되어 열전현상을 일으켜 작동한다.
- [0045] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 스핀 열전 소자의 도면이다.
- [0046] 도면을 참조하면, 스핀 열전 소자(100)는 전극(110) 상에 자기절연체(120)이 형성된 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 상기 자기절연체(120)은 태양광 또는 열원에 의해 생성되는 온도 구배로 인하여 발생하는 열에너지를 전기에너지로 변환하는 역할을 한다.
- [0048] 상기 자기절연체(120)은 온도 구배에 의해 스핀 제백 효과를 나타낼 수 있다.
- [0049] 상기 전극(110)은 상기 자기절연체(120)에 온도 구배에 의해 형성된 열에너지가 전기 에너지로 변환된 전력을 외부로 전달하는 역할을 할 수 있다.
- [0050] 상기 자기절연체(120)의 두께는 100 nm 내지 10 mm인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 상기 전극(110)의 두께는 백 플로우 커런트(back flow current)를 최소화 하면서 전력 전달의 저항을 최소화 하여 전력 효율이 최대화 되는 두께로 설계할 수 있다.
- [0053] 본원은 반응부 내에 기준전극, 상대전극 및 작업전극을 제공하는 단계; 상기 반응부에 전해질을 주입하는 단계; 및 상기 작업전극에 전압을 인가하여 상기 작업전극의 표면에 $M_1[M_2(CN)_6]$ 로서 표시되는 자기절연체를 형성하는 단계; 상기 M_1 및 M_2 는 전이금속인 스핀 열전 소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0054] 본원의 스핀 열전 소자의 제조 방법은 전해도금법을 이용하여 자기절연체를 형성하기 때문에 상온에서 대면적으로 자기절연체를 형성할 수 있다.
- [0055] 상기 전극 상에 자기절연체를 형성하는 방법은 전해도금법 외에 스핀 코팅법, 캐스트법, 랑뮤어-블로젯(Langmuir-Blodgett, LB)법, 잉크젯 프린팅법, 노즐 프린팅법, 슬롯 다이 코팅법, 닥터블레이드 코팅법, 스크린 프린팅법, 딥 코팅법, 그래비어 프린팅법, 리버스 오프셋 프린팅법, 스프레이 코팅법, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 방법에 의해 수행되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 도 2는 본원의 일 구현예에 따른 스핀 열전 소자의 제조 방법의 순서도이다.
- [0057] 먼저, 반응부 내에 기준전극, 상대전극 및 작업전극을 제공하여 준비한다(S100).
- [0058] 상기 반응부의 형상은 원통, 플레이트, 정육면체, 직육면체, 정다면체, 다각기둥 또는 구 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 상기 작업전극은 전극 반응에 직접 참가하여 반응을 일으키는 전극을 의미하며, 본 발명에서 사용되는 작업전극은 상기 전해질의 환원 반응을 일으키는 전극을 의미한다.
- [0060] 상기 작업전극은 Cr, Pt, Pd, W, Au, Ag, Ge, Ni, Mo, Ti 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 상기 작업전극의 형상은 삼각형, 사각형, 오각형 등 다각형, 원형, 타원형, 반원형, 구형, 반구형, 피라미드형, 원통형, 사면체형, 육면체형, 함몰형 또는 비정형일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 상기 작업전극은 바람직하게는 Cr인 것 일 수 있다. 상기 작업전극으로서 Pt, Pd 등을 사용할 경우, 전기분해 반응으로서 수소가 발생하는 촉매효과가 발현되기 때문에 적합하지 않을 수 있다.

- [0063] 상기 기준전극은 전위 측정 시 단극 전위가 일정하여 기준이 될 수 있는 전극을 의미한다. 상기 기준전극은 Ag, Au, Pt, Cu, Al 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 상기 기준전극은 은/염화는 기준전극인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 상기 상대전극은 상기 작업전극 또는 상기 기준전극과 짝지어 전극반응을 일으키는 전극을 의미할 수 있다. 상기 상대전극은 Pt, Au, IrO₂, Cu, Al, Ag, Ni, C, 상기 기준전극 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 물질을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 상기 기준전극, 상기 상대전극 및 상기 작업전극의 형상 및 크기는 동일하거나 다르게 형성될 수 있다.
- [0067] 상기 기준전극, 상기 상대전극 및 상기 작업전극이 상기 반응부 내에 장착되는 위치에는 제한이 없으나, 상기 반응부의 내벽에 부착되는 것보다는 이격되어 배치되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 기준전극, 상기 상대전극 및 상기 작업전극 간의 거리에는 제한이 없다.
- [0068] 상기 작업전극에 기준전극 대비 0.5 V 내지 2 V의 전압을 부하하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0069] 상기 M₁ 및 M₂는 각각 독립적으로 Cr, V, Mo 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 전이금속인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0070] 상기 전해질은 CrCl₃, VCl₃, MoCl₃, K₃[Cr(CN)₆], Ca₃[V(CN)₆], K₃[Mo(CN)₆] 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 물질을 포함하는 것 일 수 있다.
- [0071] 상기 전해질의 농도는 1 mM 내지 10 M인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0072] 상기 자기절연체를 형성하는 단계는 상온에서 이루어지는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0073] 종래에 스핀 열전 소자에 주로 사용되어 오던 YIG(Yttrium iron garnet, Y₃Fe₅O₁₂)를 형성하기 위해서는 1,000℃가 넘는 고온의 열처리가 필요하고, 대면적으로 형성하는 데에 한계가 있다. 본원의 자기절연체는 전해도금법으로 상온에서 형성할 수 있고, 상기 전극의 크기에 따라 대면적으로 용이하게 형성할 수 있는 장점이 있다.
- [0075] 본원의 스핀 열전 소자의 제조 방법에 대하여, 본원의 스핀 열전 소자와 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 스핀 열전 소자에 기재된 내용은 본원의 스핀 열전 소자의 제조 방법에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0077] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

실시예 1

- [0078] 먼저, SiO₂(300 nm)/p-Si(500 μm) 기판 상에 10 nm 두께의 크롬(Cr)을 열 증착 방법으로 증착하여 작업전극을 준비하였다. 상기 작업전극, 기준전극(Ag/AgCl) 및 상대전극이 구비된 반응부 내에 5 mM의 K₃[Cr(CN)₆] 및 7.5 mM의 CrCl₃를 주입하였다. 상기 작업전극에 전압을 인가하여 상기 작업전극 상에 Cr^{II}[Cr^{III}(CN)₆]를 형성하여 스핀 열전 소자를 제조하였다.
- [0080] [평가]
- [0081] 1. 스핀 열전 소자의 자기절연체의 특성 분석
- [0082] 상기 실시예 1에서 제조한 스핀 열전 소자의 특성을 관찰하였고 그 결과를 도 3 내지 도 9로서 나타내었다.
- [0083] 도 3은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 모식도이다.

- [0084] 도 3을 참고하면, 상기 스핀 열전 소자에 수직 방향으로 온도 구배가 발생할 때 상기 자기절연체에서 마그논의 수직 전파를 생성하여 계면에서 열적으로 펌핑된 스핀 각 모멘트를 유도할 수 있다. 이어서, 전달된 수직 스핀 흐름은 역 스핀홀 효과(inverse spin Hall effect, ISHE)에 의해 세로 방향으로 전하 전류를 변환시킬 수 있다. 도 3에서 J_s 는 스핀 커런트 벡터이고, σ 는 전자의 스핀 분극 벡터이다.
- [0085] 도 4는 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 단면의 TEM(transmission electron microscope) 이미지이다.
- [0086] 도 4에 나타난 결과에 따르면, 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자간의 계면이 깔끔하게 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0087] 도 5는 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 구조를 나타낸 그림이다.
- [0088] 도 5를 참고하면, 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 자기절연체는 $Cr^{2+}(S=2, t_{2g}^3 e_g^1)$ 와 $Cr^{3+}(S=3/2, t_{2g}^3)$ 사이에 페리 자성 스핀 정렬이 있는 면 중심 입방체(face-centered-cubic, fcc)구조를 가지고 있다.
- [0089] 도 6은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 XRD(X-ray diffraction) 그래프이다.
- [0090] 도 6은 구체적으로, 자기절연체의 두께(1.4 μm , 2.5 μm)일 때의 XRD 그래프이다.
- [0091] 도 6에 나타난 결과에 따르면, 24.2° (220), 34.5° (400), 38.7° (420) 및 52.8° (600)에서 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0092] 도 7은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 100K에서의 마그네틱 히스테리시스 그래프이다.
- [0093] 도 7에 나타난 결과에 따르면, 상기 자기절연체의 보자력은 ~0.25 mT인 것을 확인할 수 있다.
- [0094] 도 8은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 애럿 플롯(Arrott plot)이다.
- [0095] 구체적으로, 도 8은 다양한 온도에서 B/M에 따른 M^2 를 나타낸 그래프이다.
- [0096] 도 8에 나타난 결과에 따르면, 본 실시예에 따라 제조된 자기절연체의 퀴리온도는 230K인 것을 확인할 수 있다.
- [0097] 도 9의 (a) 및 (b)는 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 자화도를 나타낸 그래프이다.
- [0098] 도 9의 (a) 및 (b)에 나타난 결과에 따르면, 상기 스핀 열전 소자는 Bloch $T^{3/2}$ 법칙에 따라 선형성이 나타나며, 기울기 값이 $2.6 \times 10^{-4} K^{-3/2}$ 이다. 이는 $Ni(7.5 \times 10^{-6} K^{-3/2})$ 및 $YIG(5.8 \times 10^{-5} K^{-3/2})$ 보다 더 큰 값이다. 따라서, 낮은 파동 벡터를 가진 마그논의 여기가 상기 자기절연체에서 효과적으로 나타날 수 있다.
- [0100] **2. 스핀 열전 소자의 특성 분석**
- [0101] 상기 실시예 1 에서 제조한 스핀 열전 소자에 온도 구배 후의 특성을 측정하기 위해, 상기 스핀 열전 소자 상에 $Al_2O_3(130\text{ nm})$ /파릴렌(400 nm)를 형성하고, Au 층을 형성한 후, 특성을 관찰하였고 그 결과를 도 10 내지 도 16 으로서 나타내었다.
- [0102] 도 10은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 1 T의 자기장이 인가될 때의 zy 평면 각도에 따른 V_{LSSE} 를 나타낸 그래프이다.
- [0103] 도 10에 나타난 결과에 따르면, V_{LSSE} 가 사인파동 함수로 나타나며, 온도구배되는 방향과 자기장의 방향이 수직일 때 가장 큰 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0104] 도 11은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 자기장 크기에 따른 V_{LSSE} 를 나타낸 그래프이다.
- [0105] 도 11에 나타난 결과에 따르면, 낮은 보자력과 300 mT에서 거의 포화되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 가열 전 류값이 증가함에 따라 V_{LSSE} 가 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0106] 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 각각의 층의 열전도도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1로서 나타

내었다.

표 1

	κ (W/mK)	두께	ΔT_{10mA} (K)	ΔT_{15mA} (K)	ΔT_{20mA} (K)
$T_{Au} - T_{system}$		20 nm	2.16	4.91	10.18
Al_2O_3	30	130 nm	0.00098	0.0022	0.0046
파릴렌	0.082	400 nm	1.1	2.5	5.2
자기절연체(Cr-PBA)	2.2	1.4 μm	0.15	0.34	0.72
Cr(전극)	93.9	10 nm	0.000024	0.000055	0.00011
SiO_2	1.4	300 nm	0.049	0.11	0.23
Si	150	500 μm	0.76	1.72	3.57

스핀 제백 계수(S_{LSSE})는 하기 수학적 식 1을 이용하여 구할 수 있다.

수학적 식 1

$$S_{LSSE} = \frac{E_{ISHE}}{\nabla T} = \left(\frac{\Delta V_{LSSE}}{L} \right) / \left(\frac{\Delta T}{d} \right)$$

상기 수학적 식 1에서, S_{LSSE} 는 스핀 제백 계수, E_{ISHE} 는 역스핀홀에 따른 전기장, ∇T 는 구배된 온도, ΔV_{LSSE} 는 V_{LSSE} 의 변화량, L 은 전압 프로브 간의 거리, d 는 자기절연층의 두께이다.

상기 ∇T 는 푸리에 법칙($q_x = -\kappa (dT/dx)$)를 이용하여 구할 수 있다.

도 11은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 자기절연체의 두께에 따른 스핀 제백 계수(S_{LSSE})를 나타낸 그래프이다.

도 11에 나타난 결과에 따르면, 상기 자기절연체의 두께가 1.4 μm 일 때, 스핀 제백 계수가 18.2 nV/K인 것을 확인할 수 있다. 또한, 상기 자기절연체의 두께가 증가함에 따라 상기 스핀 제백 계수가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

도 12는 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 온도에 따른 ΔV_{LSSE} 를 나타낸 그래프이다.

구체적으로, 도 12의 ΔV_{LSSE} 는 하기 수학적 식 2로서 나타낼 수 있다.

수학적 식 2

$$\Delta V_{LSSE} = [V_{LSSE}(+B_y) - V_{LSSE}(-B_y)], (B_y = 0.5T)$$

도 12에 나타난 결과에 따르면, 60K에서 ΔV_{LSSE} 가 가장 높은 것을 확인할 수 있다. 온도가 감소함에 따라, 여기된 마그논은 Bloch $T^{3/2}$ 법칙에 따라 점점 감소하는 반면, 마그논 특성 길이(magnon characteristic length, ξ)는 증가한다. 원자 스핀 모델에서, 마그논은 마그논 특성 길이보다 작을 때 여기할 수 있다. 즉, 온도가 감소함에 따라 마그논 특성 길이가 증가하여 ΔV_{LSSE} 를 증가시킨다.

도 13은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 자기절연체의 두께별 온도에 따른 ΔV_{LSSE} 를 나타낸 그래프이다.

도 13에 나타난 결과에 따르면, 자기절연체의 두께가 증가함에 따라 온도에 따른 ΔV_{LSSE} 피크가 낮아지는 것을 확인할 수 있다.

- [0120] 도 11 및 도 13에 나타난 결과를 참고하여, 적용하고자 하는 소자의 특징에 따라 자기절연체의 두께를 조절함으로써 스핀 열전 소자의 특징을 향상시킬 수 있다.
- [0121] 도 14는 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 주파수별 FMR(ferromagnetic resonance) 그래프를 나타낸 것이다.
- [0122] 도 15는 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 공명장(resonance field, B_R)에 따른 주파수를 나타낸 그래프이다.
- [0123] 도 16은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 주파수에 따른 반치전폭(full width at half maximum, FWHM)의 그래프이다.
- [0124] 도 14 내지 16 및 하기 수학적 3을 참고하여 길버트 감쇠상수(gilbert damping constant)를 구할 수 있다.

수학적 3

$$\Delta B = \Delta B_0 + \frac{4\pi\alpha_{eff}\nu}{\sqrt{3}\gamma}$$

[0125]

[0126] 상기 수학적 3에서, ΔB 는 선의 폭, α_{eff} 는 길버트 감쇠상수, ν 는 주파수, γ 는 자이로 자기 계수이다.

[0127] 실시예 1(자기절연체의 두께 1.4 μm)에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 길버트 감쇠 상수는 7.5×10^{-4} 인 것으로 측정되었다. 상기 스핀 열전 소자에서 상기 전극과 상기 자기절연체 간의 계면 사이에서 발생하는 스핀 각 모멘텀을 흡수하는 전극의 영향을 최소화했을 때의, 즉, 상기 자기절연체 고유의 길버트 감쇠 상수를 측정하기 위해 하기 수학적 4를 참고하였다.

수학적 4

$$\alpha_{eff} = \alpha_0 + \Delta\alpha = \alpha_0 + \frac{g\mu_B}{4\pi M_s d} g_{eff}^{\uparrow\downarrow}$$

[0128]

[0129] 상기 수학적 4에서, α_{eff} 는 길버트 감쇠 상수, α_0 은 고유 감쇠 상수, $\Delta\alpha$ 는 스핀 펌핑에 의한 추가적인 길버트 감쇠, g 는 electron g-factor, μ_B 는 보어 마그네톤, M_s 는 포화자화, d 는 자기절연체의 두께, $g_{eff}^{\uparrow\downarrow}$ 는 스핀 혼합 전도도이다.

[0130] 상기 수학적 4를 참고한 상기 자기절연체 고유의 길버트 감쇠 상수는 $(2.4 \pm 0.67) \times 10^{-4}$ 이고, $g_{eff}^{\uparrow\downarrow}$ 는 $(6.5 \pm 0.52) \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ 이다. 이는 종래에 자기절연체로서 주로 사용되던 YIG의 길버트 감쇠 상수와 유사한 값이다. 즉, 본원에 따라 제조된 스핀 열전 소자는 종래의 YIG를 대체할 수 있는 자기절연체를 개시하고 있는 것이다.

[0131] 또한, 본원의 스핀 열전 소자의 작은 길버트 감쇠 상수는 계면간의 적은 손실로 효과적으로 마그논을 생성할 수 있음을 의미한다.

[0133] 상기 실시예 1에 따라 제조한 스핀 열전 소자의 전극과 자기절연체 간의 계면에서 스핀 각 모멘텀이 전류로 변환되는 것을 확인하였고 그 결과를 도 17 내지 도 19로서 나타내었다.

[0134] 도 17은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자에서 자기절연체가 마이크로파에 의해 구동된 마그논 전파와 전극 층에서 변환된 전류를 도식적으로 나타낸 그림이다.

[0135] 도 18은 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 자기장에 따른 스핀 전압을 나타낸 그래프이다.

[0136] 도 18에 나타난 결과에 따르면, 스핀 전압은 필드 방향을 바꿀 때 극성을 바꾸는 것을 확인할 수 있다. 이는 자

기절연체에서 강자성 공명에 의해 발생된 마그논으로부터 스핀 전압이 발생하는 것을 의미한다.

[0137] 도 19는 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 자기절연체의 두께별 자기장에 따른 스핀 전압을 나타낸 그래프이다.

[0138] 도 19에 나타난 결과에 따르면, 자기절연체의 두께가 증가함에 따라 스핀 전압의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있다.

[0139] 도 18 및 19에 나타난 결과에 따르면, 본 실시예에 따라 제조된 스핀 열전 소자의 계면에서 스핀 펌핑과 자기절연체에서 마그논의 스핀 플로우가 효과적으로 생성되는 것을 확인할 수 있다.

[0140] 본원의 스핀 열전 소자는 프러시안 블루 박막을 자기절연체로서 적용하여 열전도도가 낮고 열적 스핀류의 생성이 효과적으로 나타난다. 특히, 종래에 자기절연체로서 주로 사용되던 YIG와 비교했을 때 유사한 스핀 열전 소자로서의 특성은 종래의 YIG를 대체할 수 있음을 의미한다. 더욱이, 종래의 YIG를 생성하기 위해서는 고온 합성법과 제조할 수 있는 크기에 한계가 있었으나, 본원의 스핀 열전 소자는 상온에서 대면적으로 합성할 수 있기 때문에 공정의 저가화 및 산업화에 용이하다. 나아가, 상기 자기절연체는 탄소와 질소가 기본 구성성분이기 때문에 합성 단가가 낮고 다양한 전이금속을 도입하여 자성특성을 변이시킬 수 있어 목적에 따라 다양한 소자에 적용할 수 있다.

[0142] 진술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0143] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

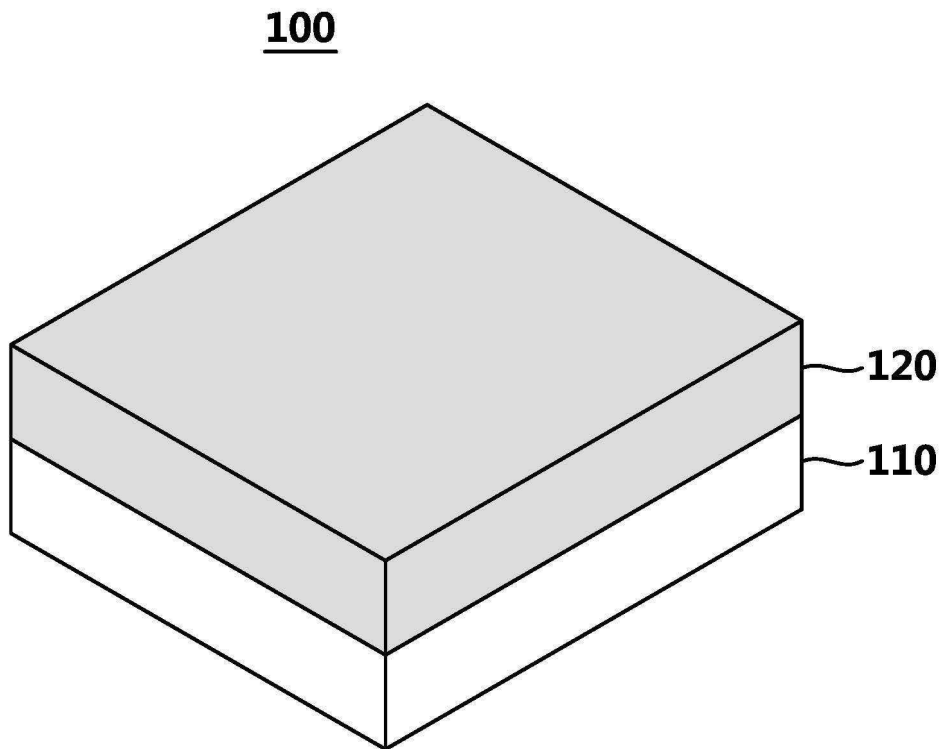
[0144] 100: 스핀 열전 소자

110: 전극

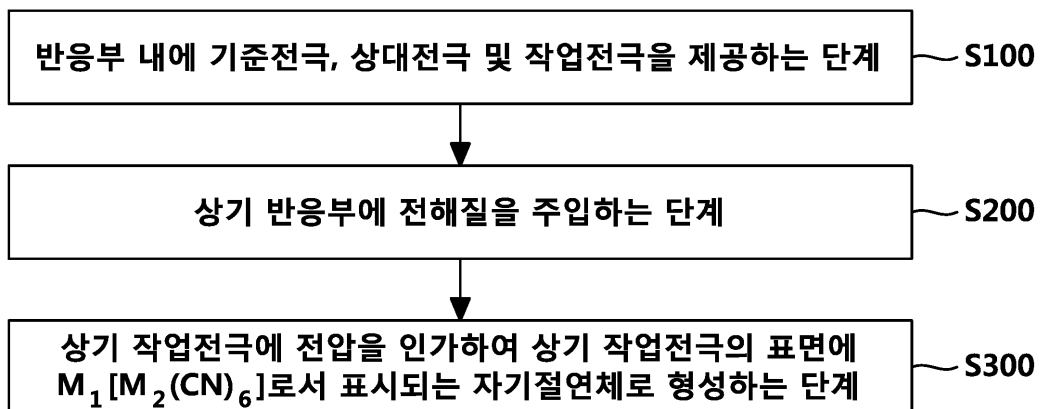
120: 자기절연체

도면

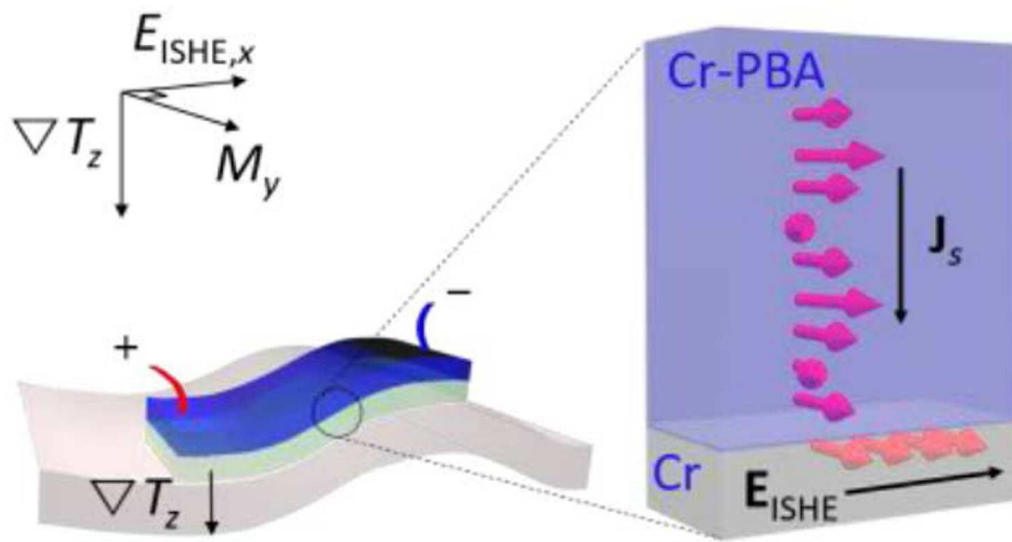
도면1



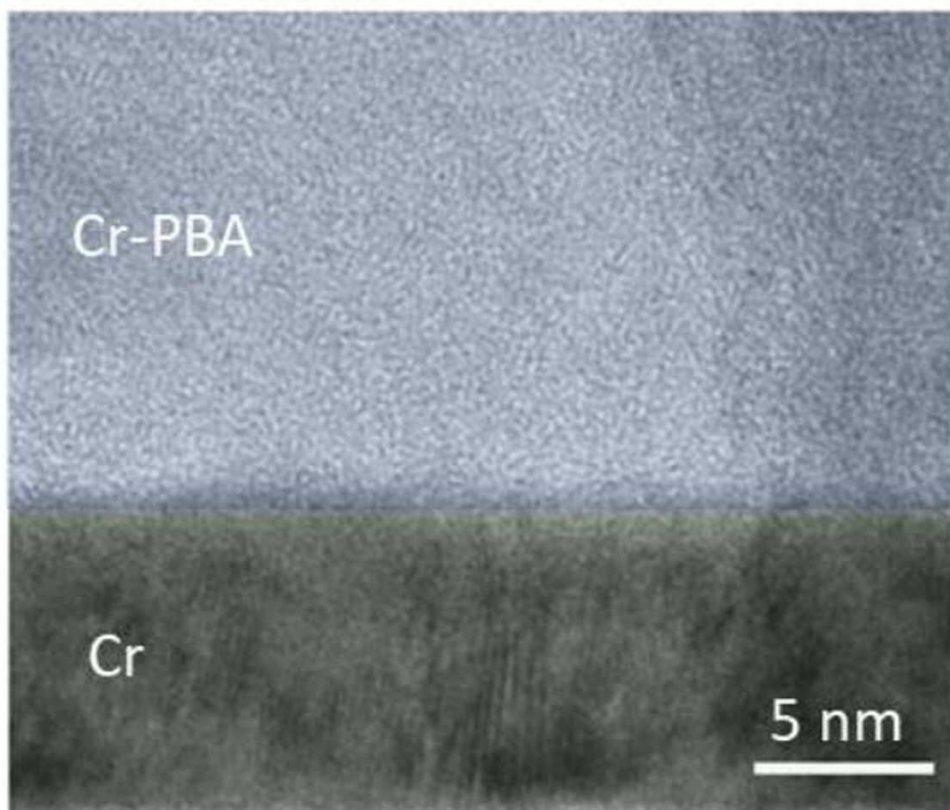
도면2



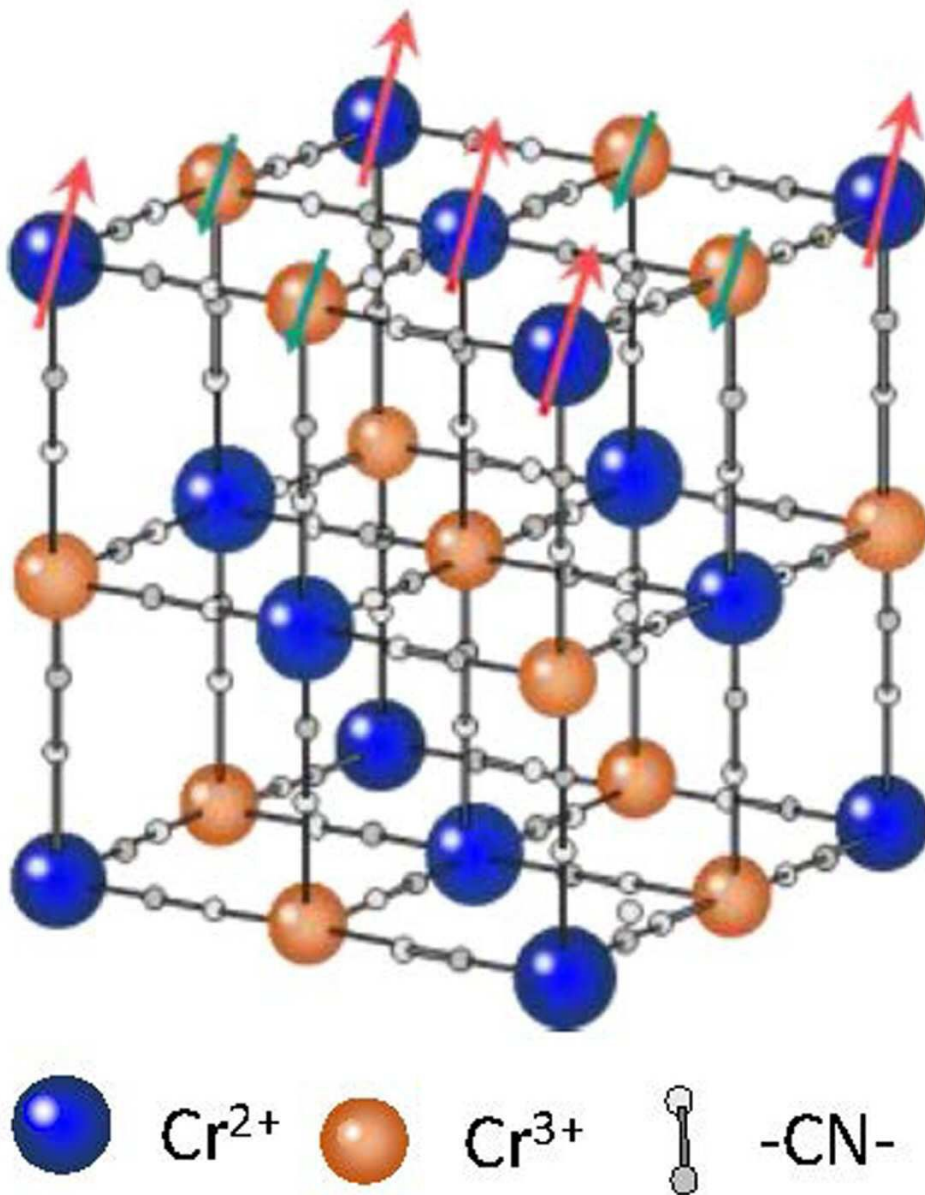
도면3



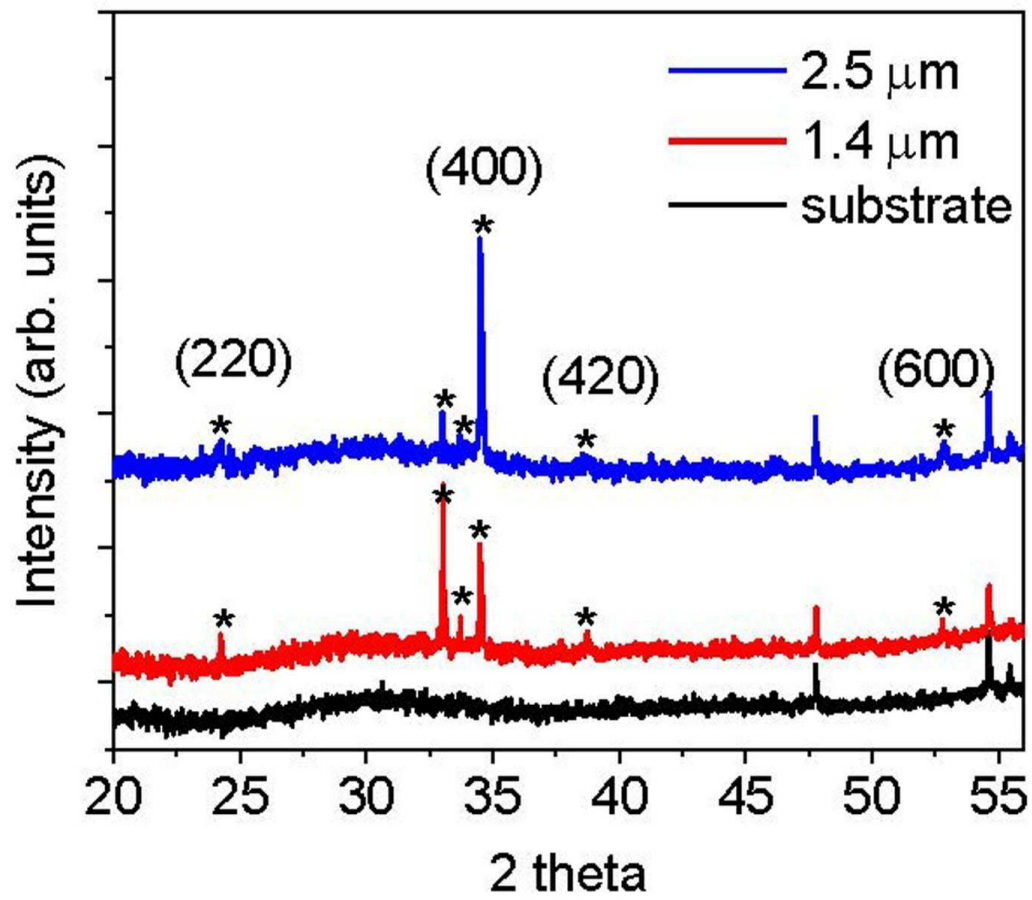
도면4



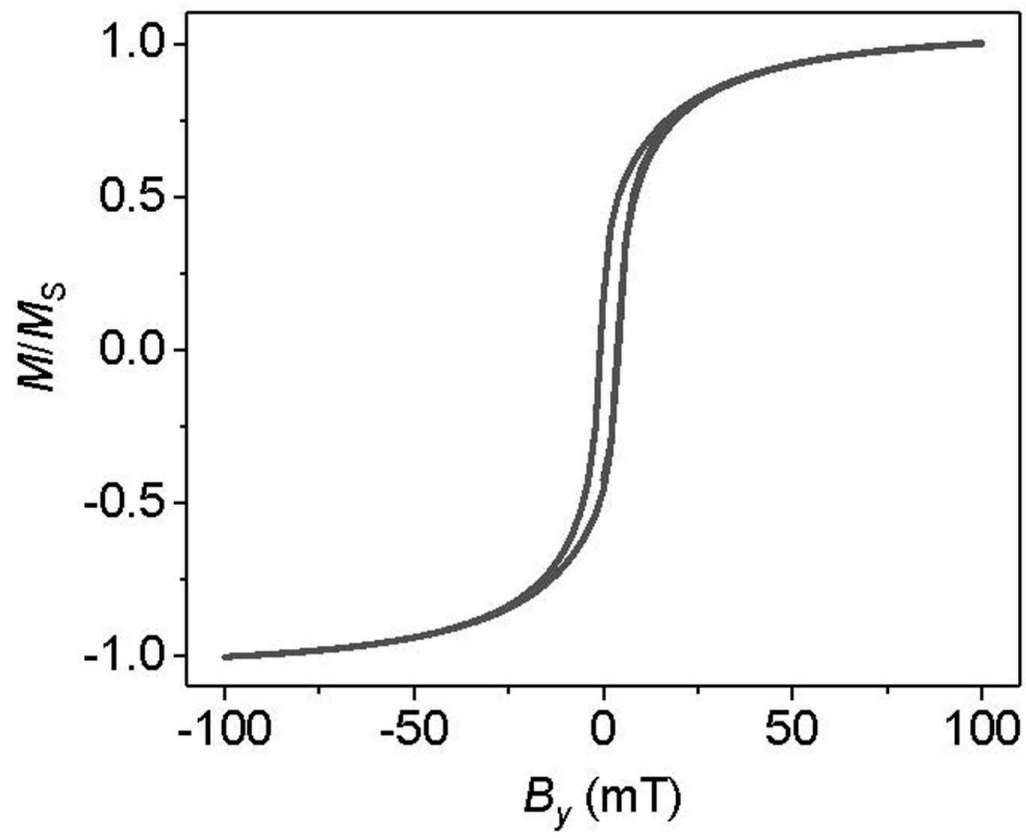
도면5



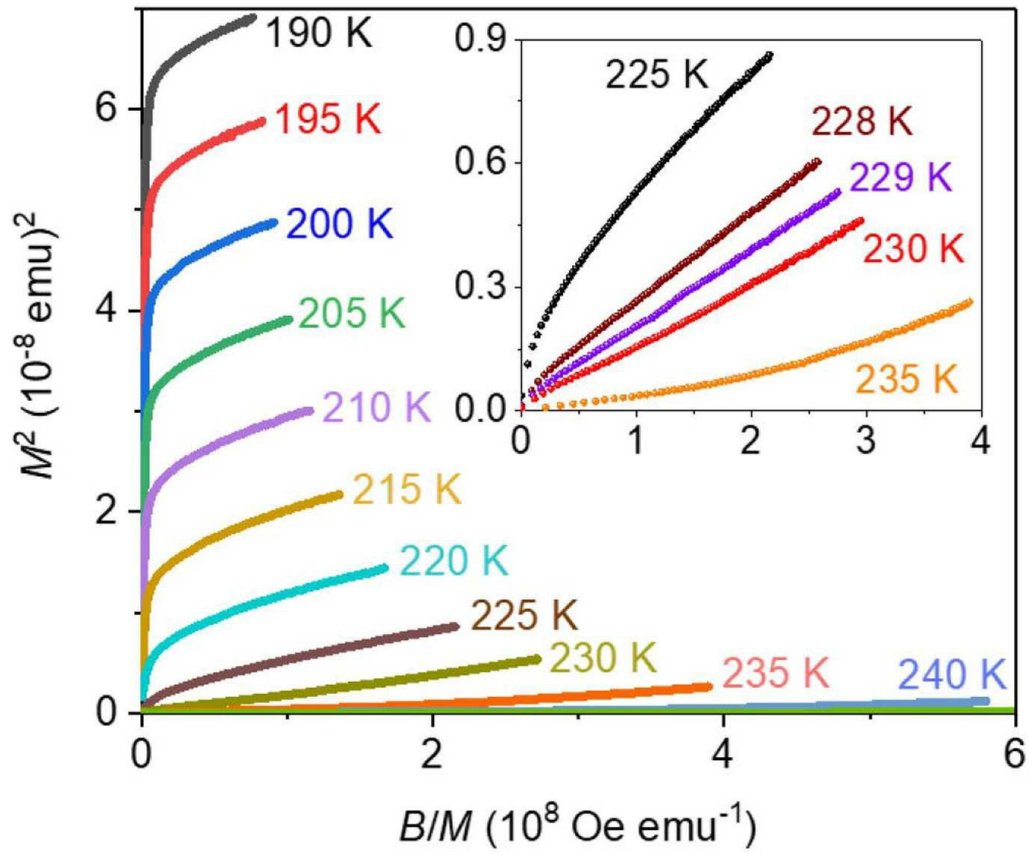
도면6



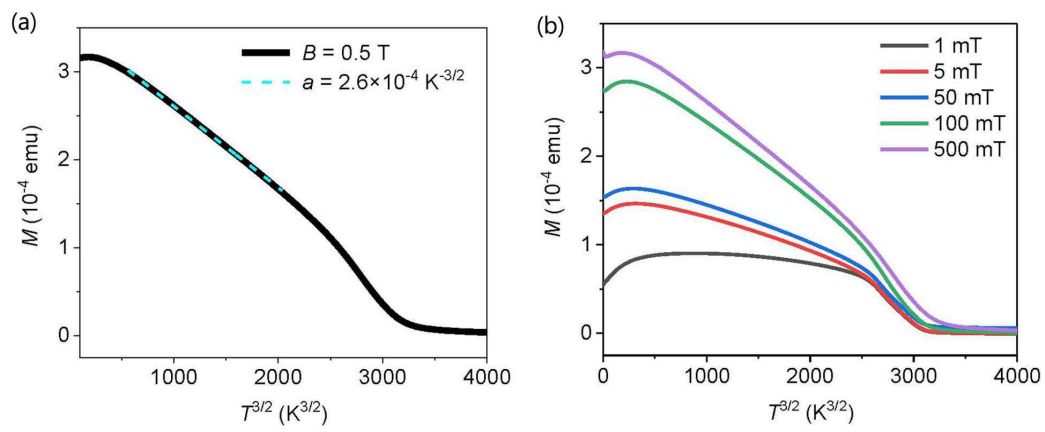
도면7



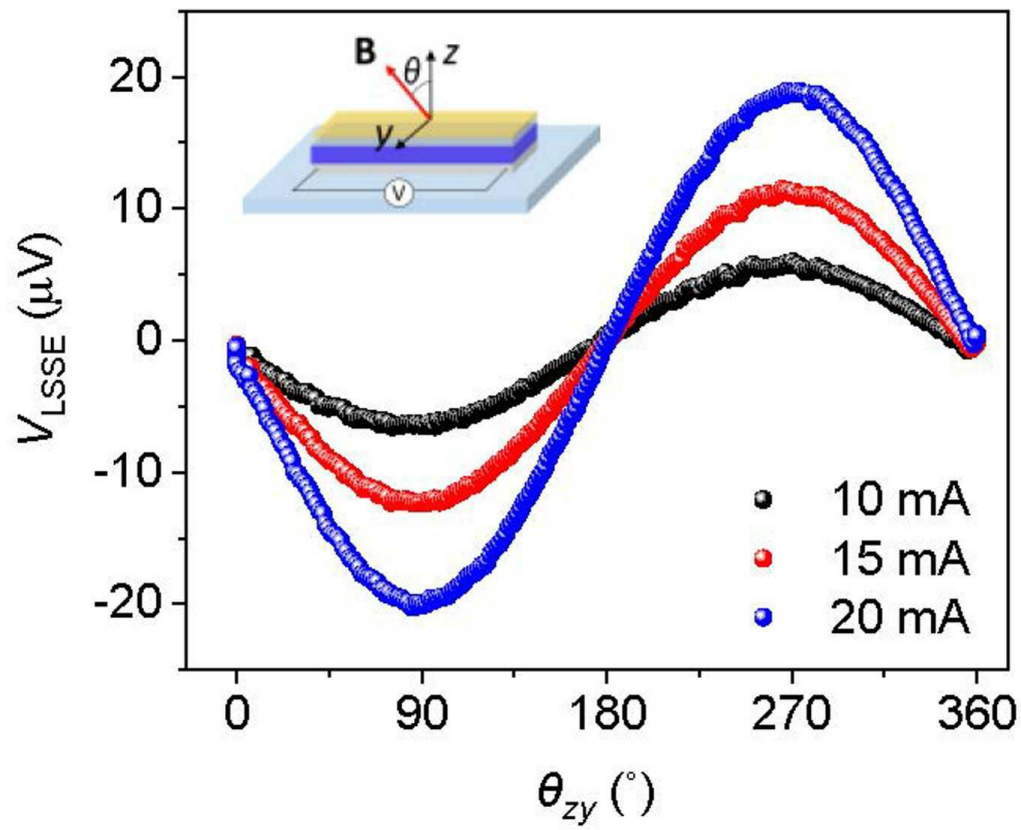
도면8



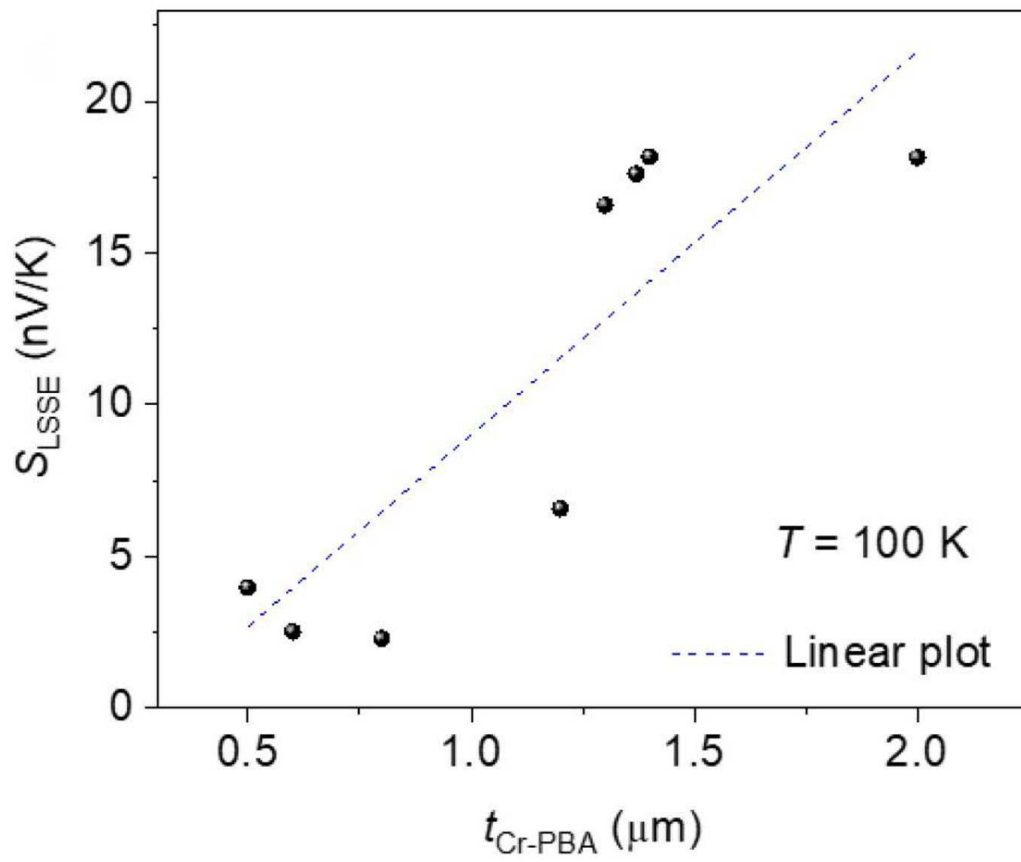
도면9



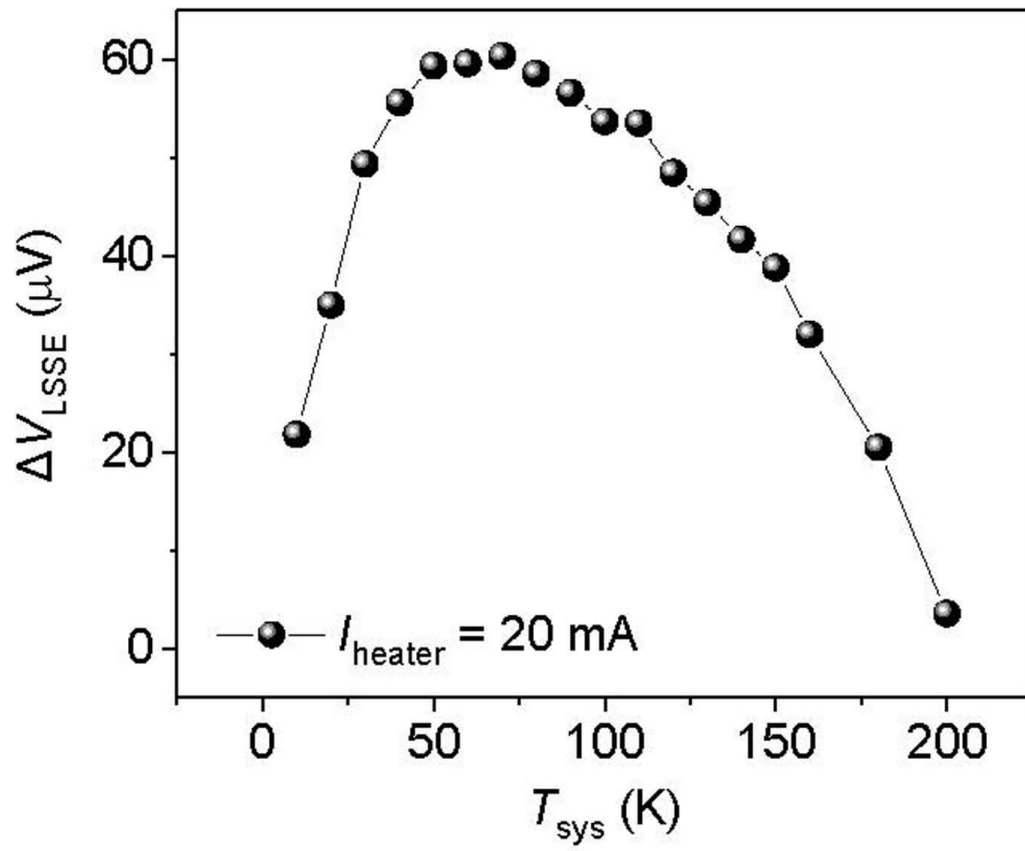
도면10



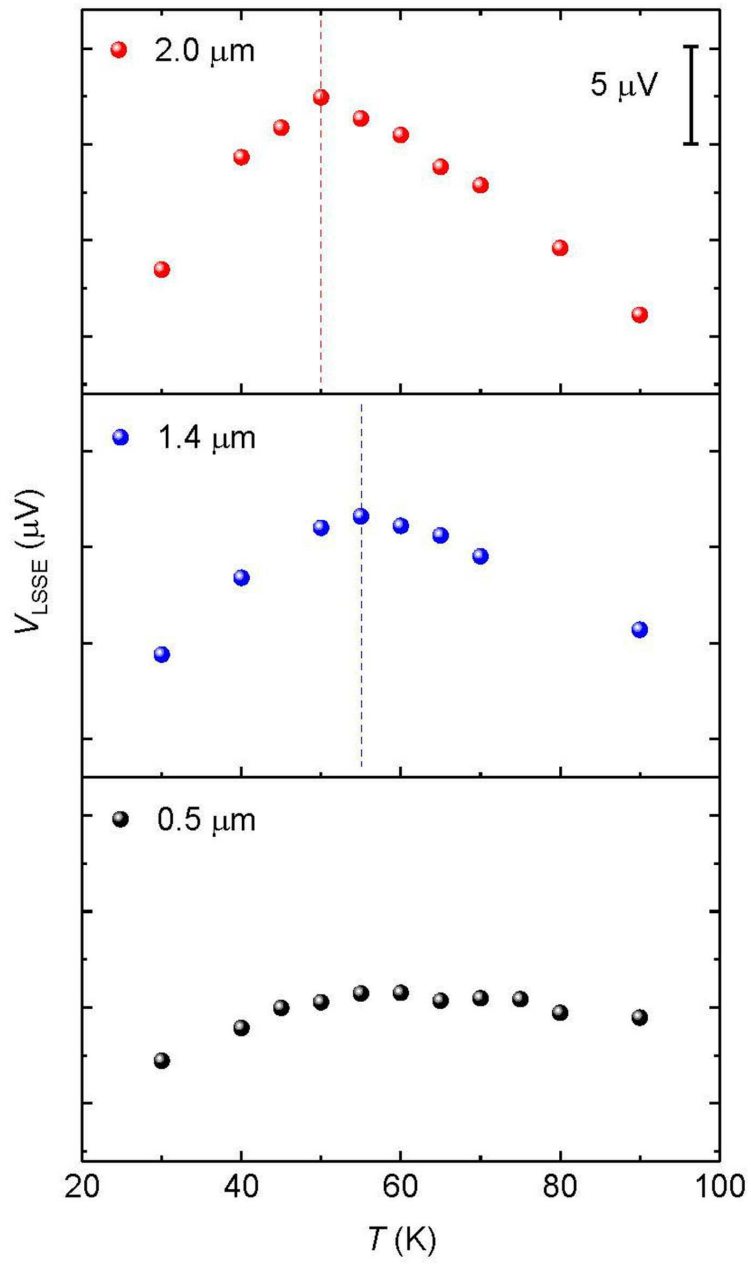
도면11



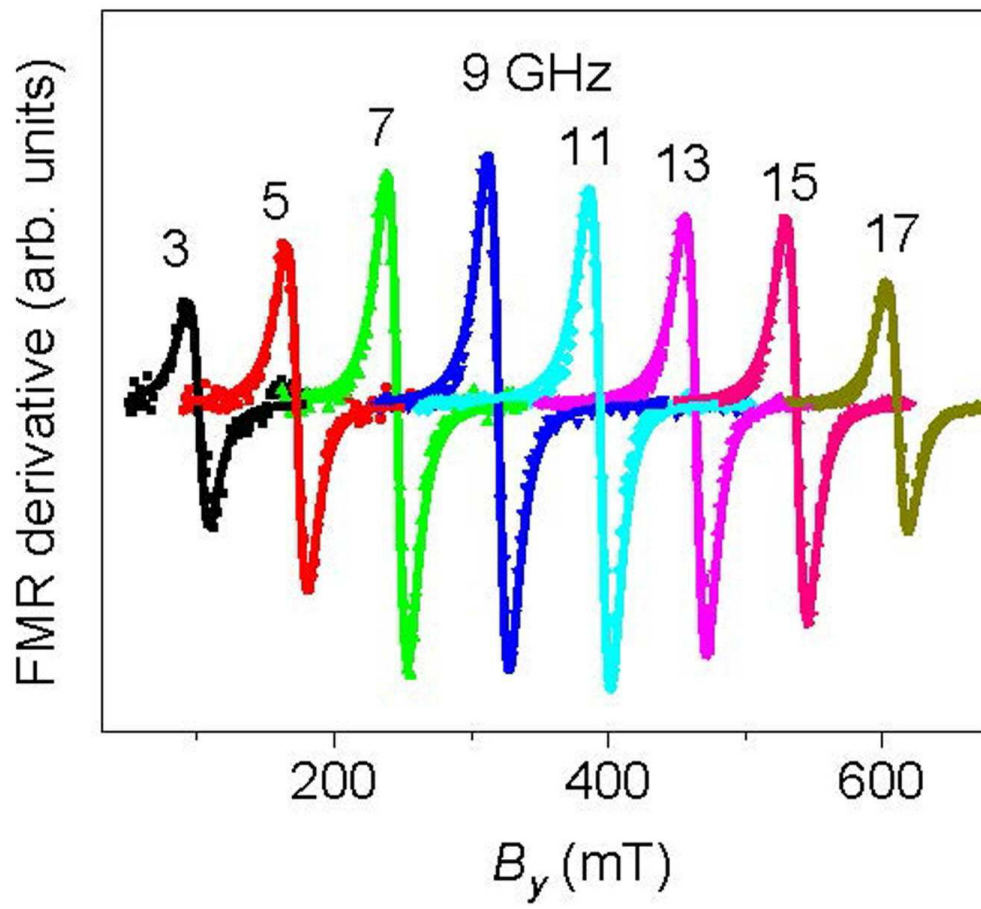
도면12



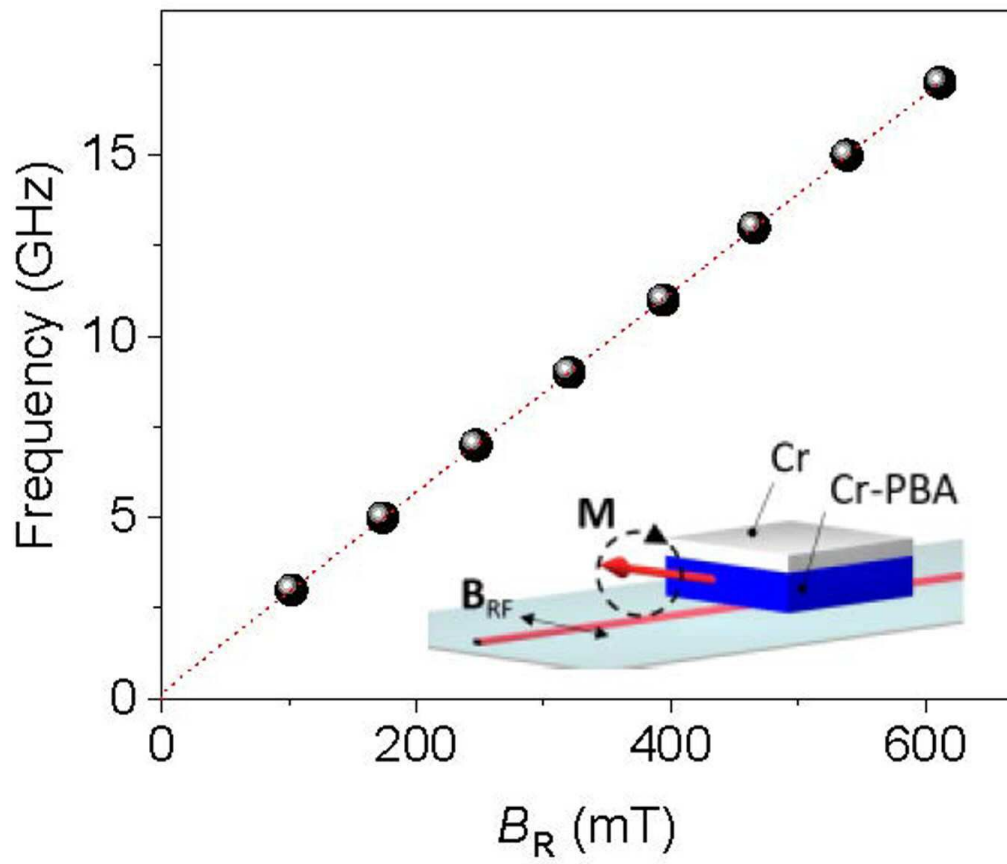
도면13



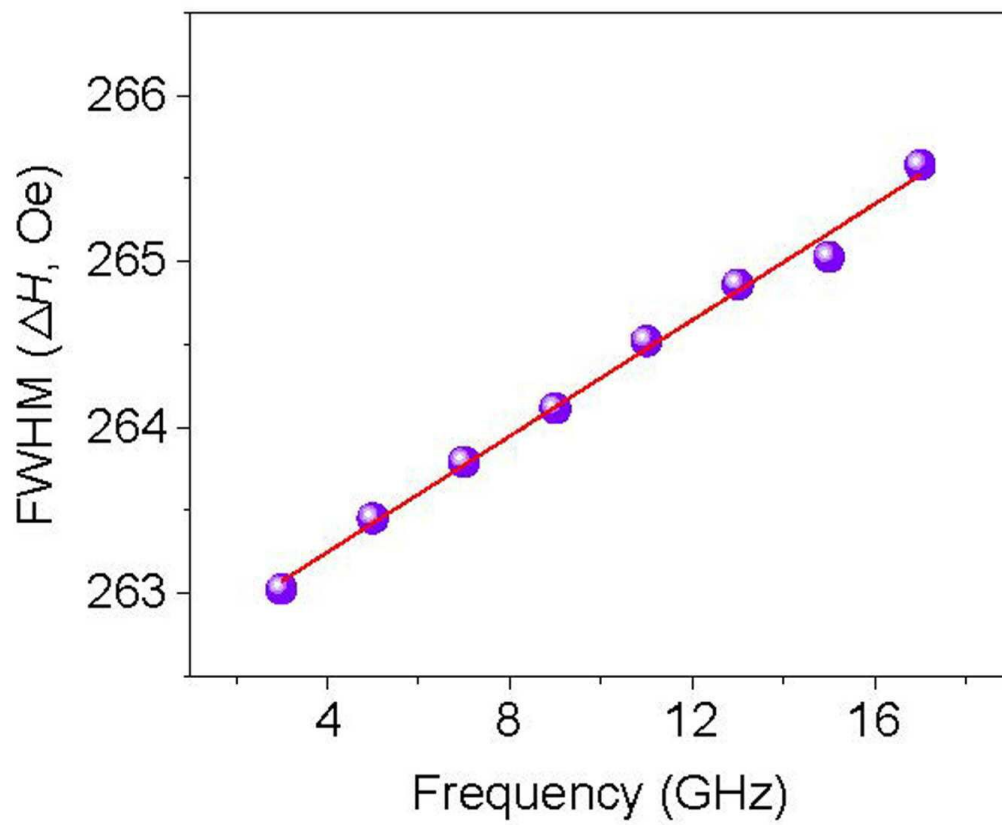
도면14



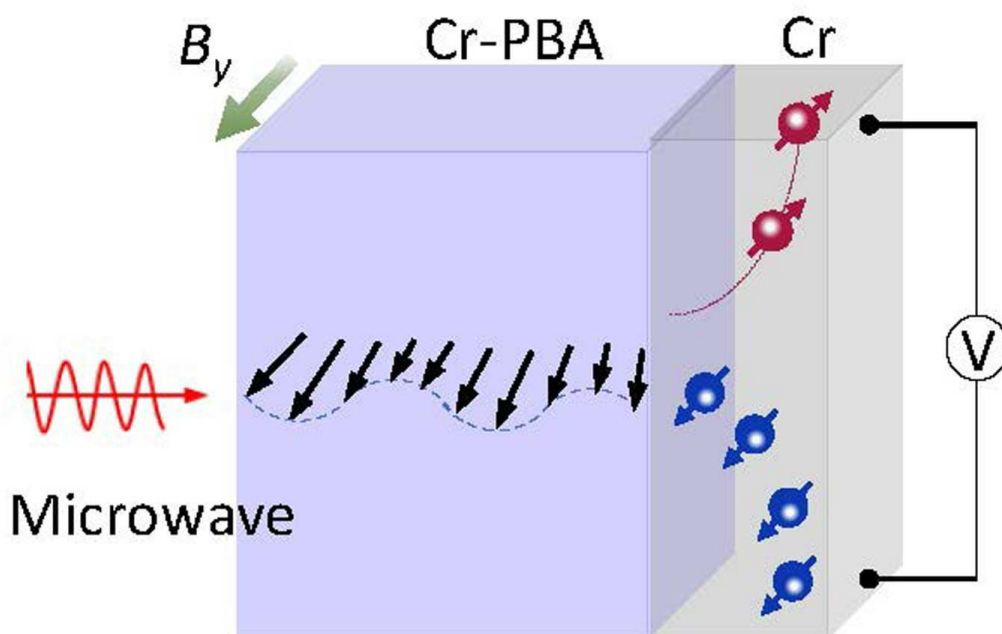
도면15



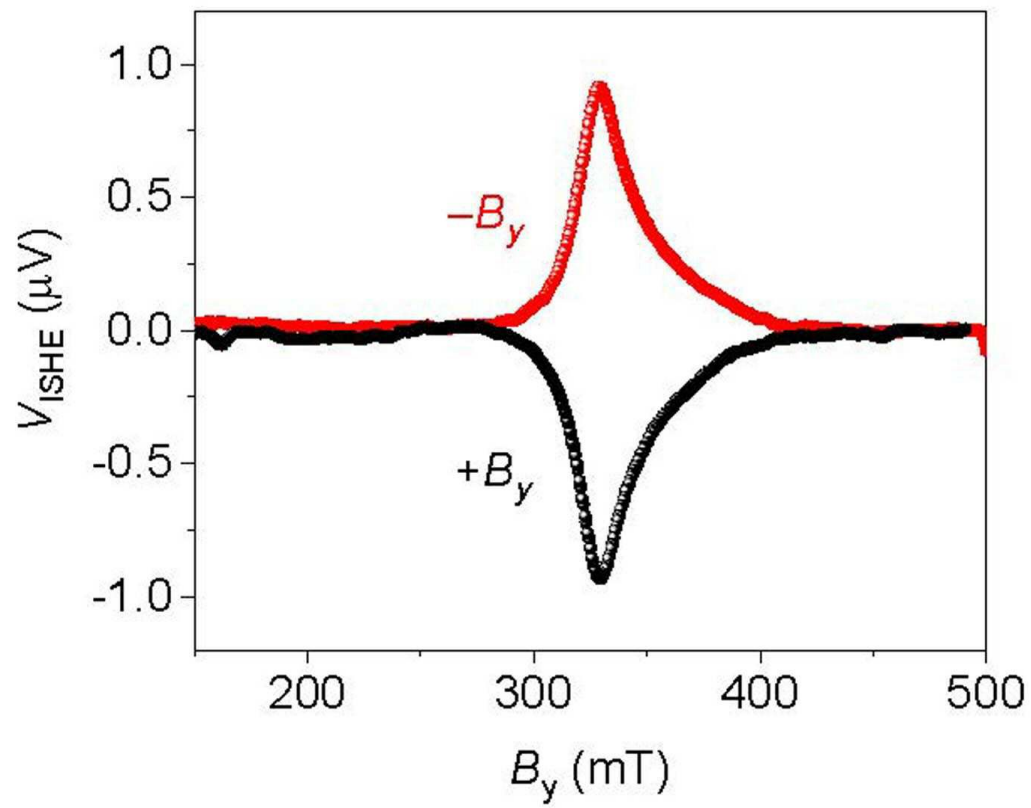
도면16



도면17



도면18



도면19

