



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0134160
(43) 공개일자 2019년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01F 41/32 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
H01F 10/20 (2006.01) H01F 10/32 (2006.01)
H01L 35/02 (2006.01) H01L 35/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01F 41/325 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0059443

(22) 출원일자 2018년05월25일

심사청구일자 2018년05월25일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

이기석

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

장민선

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

옥혜진

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 무한

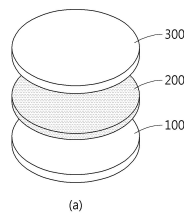
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 플렉서블 하이브리드 시트 및 이의 제조방법

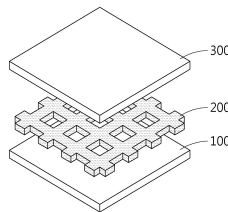
(57) 요약

본 발명은 플렉서블 하이브리드 시트 및 이의 제조 방법과 이를 포함하는 플렉서블 스핀 열전 소자에 관한 것으로, 이트륨 및 철을 포함하는 페리 자성 물질 및 탄성 중합체 고분자를 포함하는 제1 페리 자성 시트, 상기 제1 페리 자성 시트 상에 형성되는 페라이트 강자성 물질을 포함하는 강자성 중간층, 이트륨 및 철을 포함하는 페리 자성 물질과 탄성 중합체 고분자를 포함하는 제2 페리 자성 시트를 포함한다.

대표도 - 도1



(a)



(b)

(52) CPC특허분류

C08L 67/02 (2013.01)
C08L 83/04 (2013.01)
H01F 10/20 (2013.01)
H01F 10/3209 (2013.01)
H01L 35/02 (2013.01)
H01L 35/12 (2013.01)
C08K 2003/2275 (2013.01)
C08K 2201/01 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711064620
부처명	과학기술정보통신부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	Super-magnet 디자인을 위한 Multi-functional 전산모사 방법
기 여 율	1/1
주관기관	울산과학기술원
연구기간	2018.02.01 ~ 2019.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

이트륨 및 철을 포함하는 페리 자성 물질 및 탄성 중합체 고분자를 포함하는 제1 페리 자성 시트;
 상기 제1 페리 자성 시트 상에 형성되는 페라이트 강자성 물질을 포함하는 강자성 중간층;
 이트륨 및 철을 포함하는 페리 자성 물질과 탄성 중합체 고분자를 포함하는 제2 페리 자성 시트; 를 포함하는,
 플렉서블 하이브리드 시트.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 제1 페리 자성 시트 및 제2 페리 자성 시트의 상기 페리 자성 물질은,
 YIG($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, Yttrium Iron Garnet)를 포함하는 것인,
 플렉서블 하이브리드 시트.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 제1 페리 자성 시트 및 제2 페리 자성 시트의 상기 페리 자성 물질과 상기 탄성 중합체 고분자의
 중량비는, 1 : 1 내지 3 : 1 인 것인,
 플렉서블 하이브리드 시트.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 페라이트 강자성 물질은,
 바륨(Ba)계 화합물, 네오디뮴(Nd)계 화합물 및 스트론튬(Sr)계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나
 이상을 포함하는 것인,
 플렉서블 하이브리드 시트.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 페라이트 강자성 물질과 상기 탄성 중합체 고분자의 중량비는, 1 : 4내지 1 : 6 인 것인,
 플렉서블 하이브리드 시트.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 탄성 중합체 고분자는,
 PDMS(polydimethylsiloxane) 또는 PET를 포함하는 것인,
 플렉서블 하이브리드 시트.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 강자성 중간층은,
PDMS(polydimethylsiloxane) 또는 PET를 포함하는 고분자 를 더 포함하는 것인,
플렉서블 하이브리드 시트.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 강자성 중간층은,
상기 제1 페리 자성 시트 상에 형성되며, 페라이트 물질을 포함하는 강자성 물질이 PVC 를 포함하는 그물 시트 상에 일정한 간격으로 배치된 것인,
플렉서블 하이브리드 시트.

청구항 9

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 플렉서블 하이브리드 시트;
상기 플렉서블 하이브리드 시트의 제1 페리 자성 시트에 접촉하도록 형성되는 제1 전극층; 및
상기 제2 페리 자성 시트에 접촉하도록 형성되는 제2 전극층;을 포함하고,
상기 제1 전극층 및 제2 전극층은, 백금(Pt), 금(Au) 또는 둘 다를 포함하는,
플렉서블 스핀 열전 소자.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 제1 전극층 및 상기 제2 전극층 각각은,
도전성 와이어가 연결된 것인,
플렉서블 스핀 열전 소자.

청구항 11

제9항에 있어서,
상기 플렉서블 하이브리드 시트는,
상기 전극층으로부터 수직향(longitudinal) 방향 또는 가로지르는(transverse) 방향의 열 이동으로부터 전기를 생산하고,
외부자기장-프리인 것인,
플렉서블 스핀 열전 소자.

청구항 12

페라이트 물질을 포함하는 강자성체 입자, 이트륨 및 철을 포함하는 페리 자성체 입자 및 탄성 중합체 고분자 입자가 혼재하는 플렉서블 시트;
상기 플렉서블 시트의 상면에 형성되는 제1 전극층 및;
상기 플렉서블 시트의 하면에 형성되는 제2 전극층;을 포함하는,
플렉서블 스핀 열전 소자.

청구항 13

제1 페리 자성층을 포함하는 제1 페리 자성 시트를 형성하는 단계;

상기 제1 페리 자성 시트 상에 강자성 중간층을 포함하는 강자성 중간 시트를 형성하는 단계; 및

상기 강자성 중간 시트 상에 제2 페리 자성층을 포함하는 제2 페리 자성 시트를 형성하는 단계;

를 포함하는,

플렉서블 하이브리드 시트의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 제1 및 제2 페리 자성 시트를 형성하는 단계 및 상기 강자성 중간층을 형성하는 단계는,

산성 용매에 하나 이상의 금속 전구체를 투여하고 졸겔(sol-gel)법에 의해 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 형성하는 단계;

상기 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 1차 분쇄하는 단계;

상기 1차 분쇄된 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 1차 열처리하는 단계;

상기 1차 열처리된 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 2차 분쇄하는 단계;

상기 2차 분쇄된 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 프레싱하는 단계;

상기 프레싱한 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 3차 분쇄하는 단계; 및

상기 3차 분쇄된 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 2차 열처리하여 플렉서블한 제1 및 제2 페리 자성 시트 및 플렉서블한 강자성 중간층을 각각 준비하는 단계;

를 포함하고,

상기 제1 및 제2 페리 자성층은,

YIG($Y_3Fe_5O_{12}$, Yttrium Iron Garnet)를 포함하고,

상기 강자성 중간층은,

바륨(Ba)계 페라이트, 네오디뮴(Nd)계 페라이트 및 스트론튬(Sr)계 페라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

플렉서블 하이브리드 시트의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 산성 용매는 구연산(citric acid)을 포함하는 것인,

플렉서블 하이브리드 시트의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 1차 열처리하는 단계는 700 °C 내지 1000 °C 에서 하소(calcinations)하는 것이고,

상기 2차 열처리하는 단계는 1200 °C 내지 1600 °C 에서 소결(sintering)하는 것인,

플렉서블 하이브리드 시트의 제조방법.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 강자성 중간 시트를 형성하는 단계는,

산성 용매에 하나 이상의 금속 전구체를 투여하고 졸겔(sol-gel)법에 의해 고상 강자성 재료를 형성하는 단계;

암모니아 용액을 투입하는 단계;

상기 고상 강자성 재료를 1차 분쇄하는 단계;

상기 1차 분쇄된 고상 강자성 재료를 1차 열처리하는 단계;

상기 1차 열처리된 고상 강자성 재료를 2차 분쇄하는 단계;

상기 2차 분쇄된 고상 강자성 재료를 프레싱하는 단계;

상기 프레싱한 고상 강자성 재료를 3차 분쇄하는 단계; 및

상기 3차 분쇄된 고상 강자성 재료를 2차 열처리하여, PVC를 포함하는 그물 시트 상에 일정한 간격으로 배치하는 단계; 및

외부 자기장 인가 단계;

를 포함하는 것인,

플렉서블 하이브리드 시트의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 플렉서블 하이브리드 시트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 지속 가능한 사회를 향한 환경·에너지 문제의 대처가 점차 중요해지고 있는 가운데, 열전 변환 소자의 기대가 높아지고 있다. 열은 체온, 태양광, 엔진, 공업 배열 등 다양한 매체로부터 얻을 수 있는 가장 일반적인 에너지원이기 때문이다. 그로 인해, 저탄소 사회에 있어서 에너지 이용의 효율성 증대, 유비쿼터스 단말기, 센서 등에서의 급전과 같은 용도에 있어, 열전 소자는 향후 점점 더 중요해질 것으로 예상된다.

[0003] 열전 소자의 구조로 종래에는 Bi-Te계 재료를 이용한 열전 반도체의 소결체를 가공, 접합하여 열전대 모듈구조를 조립하는 벌크형 열전 변환 소자가 일반적이었지만, 최근에는 스핀터 등으로 기판상에 열전 반도체 박막을 성막하여 모듈을 제작하는 박막형 열전 소자의 개발도 진행되어 주목 받고 있다.

[0004] 한편, 최근에는, 외부 자기장이 형성된 자성 재료에 온도 구배를 인가하면, 스핀류 (spin current)흐름이 발생하는 스핀 제백 효과(spin Seebeck effect)가 발견되고 있다.

[0005] 이러한 열전 소자는 스핀터링법으로 성막한 강자성 금속막과 금속 전극으로 구성될 수 있는 데, 이 구성에 의하면, 강자성 금속막 면에 평행 및 수직한 방향의 온도 구배를 부여하면, 스핀 제백 효과에 의해 온도 구배에 따른 방향으로 스핀류가 유기(誘起)된다. 이 유기된 스핀류는 강자성 금속에 접하는 금속 전극에 있어 역 스핀 홀 효과에 의해 전류로서 외부에 취출할 수 있다. 이에 의해 열로부터 전력을 취출하는 온도차 발전이 가능해진다.

[0006] 이 스핀 제백 효과를 이용하면, 열전대 모듈 구조를 사용한 종래형의 열전 변환 소자와 달리 복잡한 열전대 구조가 불필요하므로, 상기한 구조 패터닝에 관한 과제는 해결되어 저비용으로 대면적화가 용이한 박막 열전 소자가 얻어질 수 있다. 또한, 스핀 제백 효과를 이용한 열전 변환 소자에서는, 전기 전도 부분(전극)과 열전도 부분(자성체)을 독립적으로 설계할 수 있는 점에서, 전기 전도율이 크고(옴 손실이 작고) 열전도율이 작은(표면과 이면의 사이의 온도차를 유지하는 것이 가능한) 구조를 달성하는 것이 가능해 질 수 있다.

[0007] 이와 같은 이점이 있는 스핀 제백 효과를 효과적으로 구현할 수 있는 신개념 열전 시트의 구현에 관한 필요가 대두되었으며, 최근에는 열전 시트를 플렉서블한 형태로 제조하는 연구에 대한 필요성 또한 존재해 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 이트륨 및 철을 포함하는 페리 자성 물질 및 탄성 중합체 고분자를 포함하는 제1 페리 자성 시트, 상기 제1 페리 자성 시트 상에 형성되는 페라이트 강자성 물질을 포함하는 강자성 중간층, 이트륨 및 철을 포함하는 페리 자성 물질과 탄성 중합체 고분자를 포함하는 제2 페리 자성 시트를 포함하는, 플렉서블 하이브리드 시트를 제공하는 것이다.
- [0009] 보다 구체적으로, 상기 플렉서블 하이브리드 시트는, 강자성을 갖는 하드 페라이트(hard ferrite)를 포함하는 중간층으로 포함하여, 외부 자기장 없이도 자성을 갖는 샌드위치 구조의 플렉서블 하이브리드 시트를 제공할 수 있다.
- [0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 플렉서블 하이브리드 시트는, 이트륨 및 철을 포함하는 페리 자성 물질 및 탄성 중합체 고분자를 포함하는 제1 페리 자성 시트, 상기 제1 페리 자성 시트 상에 형성되는 페라이트 강자성 물질을 포함하는 강자성 중간층, 이트륨 및 철을 포함하는 페리 자성 물질과 탄성 중합체 고분자를 포함하는 제2 페리 자성 시트를 포함한다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 페리 자성 시트 및 제2 페리 자성 시트의 상기 페리 자성 물질은, $YIG(Y_3Fe_5O_{12}$, Yttrium Iron Garnet)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 페리 자성 시트 및 제2 페리 자성 시트의 상기 페리 자성 물질과 상기 탄성 중합체 고분자의 중량비는, 1 : 1 내지 3 : 1인 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 페라이트 강자성 물질은, 바륨(Ba)계 화합물, 네오디뮴(Nd)계 화합물 및 스트론튬(Sr)계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 페라이트 강자성 물질과 상기 탄성 중합체 고분자의 중량비는, 1 : 4 내지 1 : 6 인 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄성 중합체 고분자는, PDMS(polydimethylsiloxane) 또는 PET를 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 강자성 중간층은, PDMS(polydimethylsiloxane) 또는 PET를 포함하는 고분자를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 강자성 중간층은, 상기 제1 페리 자성 시트 상에 형성되며, 페라이트 물질을 포함하는 강자성 물질이 PVC 를 포함하는 그물 시트 상에 일정한 간격으로 배치된 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 측면의 일 실시예에 따른, 플렉서블 스핀 열전 소자는, 상기 일 실시예에 따른 플렉서블 하이브리드 시트, 상기 플렉서블 하이브리드 시트의 제1 페리 자성 시트에 접촉하도록 형성되는 제1 전극층 및 상기 제2 페리 자성 시트에 접촉하도록 형성되는 제2 전극층을 포함하고, 상기 제1 전극층 및 제2 전극층은, 백금(Pt), 금(Au) 또는 둘 다를 포함한다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 전극층 및 상기 제2 전극층 각각은, 도전성 와이어가 연결된 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 플렉서블 하이브리드 시트는, 상기 전극층으로부터 수직향(longitudinal) 방향 또는 가로지르는(transverse) 방향의 열 이동으로부터 전기를 생산하고, 외부자기장-프리인 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 측면의 일 실시예에 따른, 플렉서블 스핀 열전 소자는, 페라이트 물질을 포함하는 강자성체 입자, 이트륨 및 철을 포함하는 페리 자성체 입자 및 탄성 중합체 고분자 입자가 혼재하는 플렉서블 시트, 상기 플렉서블 시트의 상면에 형성되는 제1 전극층 및 상기 플렉서블 시트의 하면에 형성되는 제2 전극층을 포함한다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 측면의 일 실시예에 따른 플렉서블 하이브리드 시트의 제조방법은, 제1 페리 자성층을 포함

하는 제1 페리 자성 시트를 형성하는 단계, 상기 제1 페리 자성 시트 상에 강자성 중간층을 포함하는 강자성 중간 시트를 형성하는 단계 및 상기 강자성 중간 시트 상에 제2 페리 자성층을 포함하는 제2 페리 자성 시트를 형성하는 단계를 포함한다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 및 제2 페리 자성 시트를 형성하는 단계 및 상기 강자성 중간층을 형성하는 단계는, 산성 용매에 하나 이상의 금속 전구체를 투여하고 졸겔(sol-gel)법에 의해 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 형성하는 단계, 상기 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 1차 분쇄하는 단계, 상기 1차 분쇄된 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 1차 열처리하는 단계, 상기 1차 열처리된 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 2차 분쇄하는 단계, 상기 2차 분쇄된 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 프레싱하는 단계, 상기 프레싱한 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 3차 분쇄하는 단계 및 상기 3차 분쇄된 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 2차 열처리하여 플렉서블한 제1 및 제2 페리 자성 시트 및 플렉서블한 강자성 중간층을 각각 준비하는 단계를 포함하고, 상기 제1 및 제2 페리 자성층은, $YIG(Y_3Fe_5O_{12})$, Yttrium Iron Garnet)를 포함하고, 상기 강자성 중간층은, 바륨(Ba)계 페라이트, 네오디뮴(Nd)계 페라이트, 및 스트론튬(Sr)계 페라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 산성 용매는 구연산(citric acid)을 포함하는 것일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 1차 열처리하는 단계는 700 °C 내지 1000 °C 에서 하소(calcinations)하는 것이고, 상기 2차 열처리하는 단계는 1200 °C 내지 1600 °C 에서 소결(sintering)하는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 강자성 중간 시트를 형성하는 단계는, 산성 용매에 하나 이상의 금속 전구체를 투여하고 졸겔(sol-gel)법에 의해 고상 강자성 재료를 형성하는 단계, 암모니아 용액을 투입하는 단계, 상기 고상 강자성 재료를 1차 분쇄하는 단계, 상기 1차 분쇄된 고상 강자성 재료를 1차 열처리하는 단계, 상기 1차 열처리된 고상 강자성 재료를 2차 분쇄하는 단계, 상기 2차 분쇄된 고상 강자성 재료를 프레싱하는 단계, 상기 프레싱한 고상 강자성 재료를 3차 분쇄하는 단계 및 상기 3차 분쇄된 고상 강자성 재료를 2차 열처리하여, PVC 를 포함하는 그물 시트 상에 일정한 간격으로 배치하는 단계 및 외부 자기장을 인가하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명은, 화학식 1로 표시되는 이트륨 및 철을 포함하는 페리 자성 물질 및 탄성 중합체 고분자를 포함하는 제1 페리 자성 시트, 상기 제1 페리 자성 시트 상에 형성되는 페라이트 강자성 물질을 포함하는 강자성 중간층, 이트륨 및 철을 포함하는 페리 자성 물질과 탄성 중합체 고분자를 포함하는 제2 페리 자성 시트를 포함하는, 플렉서블 하이브리드 시트를 제공할 수 있다.

[0029] 보다 구체적으로는, 강자성을 갖는 중간층을 양 페리 자성 시트 사이에 끼워 넣으면서, 외부 자기장을 인가하지 않아도 자체 자화가 가능하여 거동할 수 있는 플렉서블한 성질을 갖는 하이브리드 시트를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 플렉서블 하이브리드 시트 구조를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 또 다른 측면의 일 실시예에 따라 제조된 플렉서블 하이브리드 시트 구조를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 또 다른 측면의 일 실시예에 따라 제조된 단일층의 플렉서블 하이브리드 시트의 단면도를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 플렉서블 하이브리드 시트를 구부렸을 때의 모습을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페리 자성 시트 및 강자성 중간층에 외부 자기장을 인가한 후의 잔류자화를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

- [0032] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0033] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0034] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0035] 구성 요소(element) 또는 층이 다른 요소 또는 층 "상에(on)", "에 연결된(connected to)", 또는 "에 결합된(coupled to)" 것으로서 나타낼 때, 이것이 직접적으로 다른 구성 요소 또는 층에 있을 수 있거나, 연결될 수 있거나 결합될 수 있거나 또는 간접 구성 요소 또는 층(intervening elements and layer)이 존재할 수 있는 것으로 이해될 수 있다.
- [0036] 이하, 본 발명의 플렉서블 하이브리드 시트 및 이의 제조방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 플렉서블 하이브리드 시트는, 이트륨 및 철을 포함하는 페리 자성 물질 및 탄성 중합체 고분자를 포함하는 제1 페리 자성 시트(100), 상기 제1 페리 자성 시트 상에 형성되는 페라이트 강자성 물질을 포함하는 강자성 중간층(200), 이트륨 및 철을 포함하는 페리 자성 물질과 탄성 중합체 고분자를 포함하는 제2 페리 자성 시트(300)를 포함한다.
- [0039] 일 측에 따른 때, 상기 플렉서블 하이브리드 시트는, 외부 자기장의 인가 없이도 잔류 자화를 가져서 거동이 가능한 강자성 중간층(200)을, 외부 자기장이 없으면 잔류 자화가 없어서 거동이 어려워 절연 기능을 갖는 제1 페리 자성 시트(100) 및 제2 페리 자성 시트(300) 사이에 끼워 넣은 샌드위치형 구조일 수 있다.
- [0040] 일 측에 따른 때, 상기 제1 및 제2 페리 자성 시트는, 스핀 제백 효과에 의해 열전 현상을 발생하는 소재일 수 있다.
- [0041] 일 측에 따른 때, 상기 이트륨 및 철을 포함하는 페리 자성 물질은 스핀 제백 효과를 구현하는 물질일 수 있다.
- [0042] 일 측에 따른 때, 상기 제1 및 제2 페리 자성 시트는 동일 또는 상이한 조성을 가질 수 있다.
- [0043] 일 측에 따른 때, 상기 제1 및 제2 페리 자성 시트는 플렉서블한 성질을 갖는 플렉서블한 페리 자성 시트로서, 물드의 형태에 따라 그 형상이 다양하게 제조될 수 있으며, 제조가 가능한 형태라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적인 일 예로서, 상기 제1 및 제2 페리 자성 시트는, 원판 형태, 그물 시트 형태, 육각형 형태, 사각형 형태 등 일 수 있다.
- [0044] 일 측에 따른 때, 상기 제1 및 제2 페리 자성 시트는 대단히 치밀한 조직의 페리 자성 물질로 형성될 수 있으며, 이로써, 플렉서블하면서도 높은 열전 효과를 구현 가능한 제1 및 제2 페리 자성 시트의 확보가 가능해질 수 있다.
- [0045] 일 측에 따른 때, 상기 제1 및 제2 페리 자성 시트는 우수한 페리 자성 특성을 보유하는 플렉서블한 소재를 제공하는 것일 수 있으며, 상기 플렉서블한 특징은 탄성 중합체 고분자 소재로부터 구현될 수 있다.
- [0046] 일 측에 따른 때, 상기 플렉서블한 특징을 구현하게 될 탄성 중합체 고분자 재료와 페리 자성 특성을 보유한 페리 자성 재료 파우더를 혼합하고, 분쇄, 프레스 및 열처리 하는 과정을 복수회 반복하는 등의 방식을 이용하여 제1 및 제2 페리 자성 시트를 구현할 수 있다.
- [0047] 일 측에 따른 때, 상기 페리 자성 물질은 파우더 재질로 형성하여 탄성 중합체 고분자와 혼합될 수 있으며, 액

상 또는 콜로이드상 등의 재질의 페리 자성 물질은 본 발명에서 의도하고자 하는 수준의 페리 자성 특성을 효과적으로 구현하지 못할 수 있다.

- [0049] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 페리 자성 시트 및 제2 페리 자성 시트의 상기 페리 자성 물질은, YIG($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, Yttrium Iron Garnet)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0050] 일 측에 따를 때, 상기 YIG는 이트륨계 가넷형으로, 상대적으로 낮은 포화 자화 값을 갖기 때문에, 저주파에서 마이크로파에 이르기까지 비가역적 소자로서의 한계를 극복할 수 있다.
- [0051] 일 측에 따를 때, 상기 YIG는 하소 및 소결하는 온도에 따라 자기적 특성이 달라질 수 있으며, 이에 따른 특성을 강자성 공명 현상을 이용하여 조사할 수 있다.
- [0052] 일 측에 따를 때, 상기 YIG는 바람직하게는 나노 사이즈의 크기를 가질 수 있으며, 상기 나노 사이즈의 YIG 파우더는 표면적의 증대로 인하여, 페리 자성 효과를 극대화시킬 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 페리 자성 시트 및 제2 페리 자성 시트의 상기 페리 자성 물질과 상기 탄성 중합체 고분자의 중량비는, 1 : 1 내지 3 : 1 인 것일 수 있다.
- [0055] 일 측에 따를 때, 상기 페리 자성 물질의 중량이 상기 탄성 중합체 고분자의 중량 대비 1/2 미만일 경우, 페리 자성 물질의 양이 부족해서 페리 자성 특성이 낮아져 본 발명에서 의도하는 수준의 자성 특성의 구현이 어려울 수 있고, 상기 페리 자성 물질의 중량이 고분자 대비 3배를 초과할 경우 플렉서블한 특성이 부족하여, 효과적인 굽힘 특성의 구현이 어려운 문제가 생길 수 있고, 페리 자성 값이 감소하는 문제가 있을 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 페라이트 강자성 물질은, 바륨(Ba)계 화합물, 네오디뮴(Nd)계 화합물 및 스트론튬(Sr)계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0058] 일 측에 따를 때, 상기 페라이트 강자성 물질은, 외부 자기장을 인가한 후 자화 시킨 후 자기장을 제거하여도 잔류 자화값이 높으므로, 자발 자화를 나타내며, 자기적 포화와 자기 이력 현상을 나타낼 수 있다.
- [0059] 일 측에 따를 때, 상기 페라이트 강자성 물질은, 특별히 그 형태를 제한하지는 않으나 바람직하게는 분말 형태일 수 있으며, 압축성형으로 원하는 형태로 제조하고 고온에서 소결을 통해 제조될 수 있다.
- [0060] 일 측에 따를 때, 상기 페라이트 강자성 물질은, 액상 또는 콜로이드상 등의 재질일 경우, 본 발명에서 의도하고자 하는 수준의 강자성 특성을 효과적으로 구현하지 못할 수 있다.
- [0061] 일 측에 따를 때, 상기 페라이트 강자성 물질은, 육방정형을 나타내는 하드 페라이트일 수 있다.
- [0062] 일 측에 따를 때, 상기 페라이트 강자성 물질은, 바람직하게는 스트론튬(Sr)계 화합물일 수 있다.
- [0063] 일 측에 따를 때, 상기 스트론튬계 화합물의 이방성은 아주 미세한 입자의 재료 자체의 성질로 모든 것이 자화의 방향이 일정한 방향으로 가지런해 지도록 재료를 만들어 자화시켜 줄 때 강한 이방성 보자력을 가질 수 있으며, 착자를 할 때 쓰이는 부위에 따라 자력의 강도를 강하게 할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 페라이트 강자성 물질과 상기 탄성 중합체 고분자의 중량비는, 1 : 4 내지 1 : 6 인 것일 수 있다.
- [0066] 일 측에 따를 때, 상기 페라이트 강자성 물질의 중량이 상기 탄성 중합체 고분자의 중량 대비 1/6미만일 경우, 페라이트 강자성 물질의 양이 부족해서 외부 자기장의 인가 없이도 잔류 자화를 거동할 수 있는 강자성 특성이 낮아져 본 발명에서 의도하는 발명의 특성의 구현이 어려울 수 있고, 상기 페라이트 강자성 물질의 중량이 고분자 대비 1/4을 초과할 경우 플렉서블한 특성이 부족하여, 효과적인 굽힘 특성의 구현이 어려운 문제가 생길 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄성 중합체 고분자는, PDMS(polydimethylsiloxane) 또는 PET를 포함하는 것

일 수 있다.

- [0070] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 강자성 중간층은, PDMS(polydimethylsiloxane) 또는 PET를 포함하는 고분자를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0071] 일 측에 따를 때, 상기 탄성 중합체 고분자는, 페리 자성 물질 또는 페라이트 강자성 물질과 잘 혼합될 수 있는 성분일 수 있고, 플렉서블한 특성을 구현할 수 있는 소재라면 특별히 한정하지 않으나, 일 예로서 상기 탄성 중합체 고분자는 PDMS(polydimethylsiloxane) 또는 PET 를 포함할 수 있다.
- [0073] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 강자성 중간층은, 상기 제1 페리 자성 시트 상에 형성되며, 페라이트 물질을 포함하는 강자성 물질이 PVC 를 포함하는 그물 시트 상에 일정한 간격으로 배치된 것일 수 있다.
- [0074] 일 측에 따를 때, 상기 강자성 중간층은, 하드 페라이트인 강자성 물질이 휘어질 수 있으며, 그물형 구조를 갖는 PVC 소재의 그물 시트 상에 일정한 간격으로 배치된 것일 수 있으며, 바람직하게는 상기 강자성 물질은 박음법을 이용하여 배치된 것일 수 있다.
- [0075] 일 측에 따를 때, PVC 소재의 그물 시트 상에 강자성 물질이 배치된 상기 강자성 중간층은, 전술한 제1 및 제2 페리 자성 시트의 중간에 샌드위치 형태로 삽입될 수 있으며, 이와 같은 구조의 플렉서블 하이브리드 시트는, 미량의 강자성 물질만으로도 외부 자기장 없이 잔류 자화를 효과적으로 거동시킬 수 있으며, 중간층의 그물 시트 구조로 인하여, 더 잘 휘어지는 특성을 보일 수 있고, 통풍에 용이할 수 있다.
- [0077] 본 발명의 또 다른 측면의 일 실시예에 따른, 플렉서블 스핀 열전 소자는, 상기 일 실시예에 따른 플렉서블 하이브리드 시트, 상기 플렉서블 하이브리드 시트의 제1 페리 자성 시트에 접촉하도록 형성되는 제1 전극층 및 상기 제2 페리 자성 시트에 접촉하도록 형성되는 제2 전극층을 포함하고, 상기 제1 전극층 및 제2 전극층은, 백금(Pt), 금(Au) 또는 둘 다를 포함한다.
- [0078] 일 측에 따를 때, 상기 전극층의 소재는 특별히 제한되지는 않으나, 적절한 정도의 플렉서블한 특징과 전도성을 함께 보유한 금속일 수 있다.
- [0079] 일 측에 따를 때, 상기 전극층은 다양한 형태로 제조 가능하나, 경우에 따라, 제1 및 제2 페리 자성 시트와는 달리 두께 또는 길이의 한정이 필요할 수 있으며, 바람직하게는 두께가 5 nm 내지 20 nm일 수 있다.
- [0080] 일 측에 따를 때, 상기 전극층은 제1 및 제2 페리 자성 시트 상에 수 나노미터 사이즈의 매우 얇은 두께로 형성될 수 있으며, 이 때 상기 두께가 5 nm 미만일 경우 전극의 내부 저항이 증가하여, 전류가 감소하여 원하는 효율을 얻을 수 없는 문제가 생길 수 있고, 20 nm 초과인 경우, 전극 내부에서 back-flow current (원하는 방향 대비 반대 방향으로 흐르는 전류)가 발생하여, 전류 생성이 낮아져, 효율이 감소하는 문제가 생길 수 있다.
- [0081] 일 측에 따를 때, 상기 전극층의 두께는 12 nm 내지 18 nm 인 것이 바람직할 수 있다.
- [0082] 일 측에 따를 때, 상기 전극층은, 길이가 6mm 이상인 것일 수 있다. 이 때, 상기 길이라 함은 전극층의 일 단부에서 타 단부까지의 가장 먼 직선 거리를 의미할 수 있다. 스핀 제백 효과는 스핀 전류의 생성과 흐름과 관련이 있는 현상이다. 페리 자성 중간층 내부에서 스핀 업, 다운 전자의 축적에 의한 스핀 전류가 발생하고, 전극층에서 역스핀 홀 효과(ISHE)로 인해 스핀 전류가 기전류로 변환될 때의 최소 길이가 6 mm이기 때문에, 상기 전극부의 길이가 6 mm 미만일 경우 스핀 전류의 흐름과 기전류로 변환되는 과정에 문제가 발생할 수 있다.
- [0084] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 전극층 및 상기 제2 전극층 각각은, 도전성 와이어가 연결된 것일 수 있다.
- [0085] 일 측에 따를 때, 상기 도전성 와이어를 통해 제1 및 제2 페리 자성시트에서 스핀 제백 효과를 통해 생산된 전류가 외부로 흘러나갈 수 있다.
- [0086] 일 측에 따를 때, 상기 도전성 와이어는 도전성 물질이라면 그 소재가 특별히 제한되지 않으나, 구리, 철 등을 포함하는 것일 수 있다.

- [0088] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 플렉서블 하이브리드 시트는, 상기 전극층으로부터 수직한(longitudinal) 방향 또는 가로지르는(transverse) 방향의 열 이동으로부터 전기를 생산하고, 외부자기장-프리인 것일 수 있다.
- [0089] 일 측에 따를 때, 상기 열의 이동으로부터 온도의 구배가 형성되고, 온도의 구배로부터 본 발명의 제1 및 제2 페리 자성 시트는 스핀 제백 효과를 이용하여 전기를 생산할 수 있고, 전극층을 통해 발생한 기전력에 의해 생산된 전류를 공급할 수 있다.
- [0090] 일 측에 따를 때, 상기 플렉서블 하이브리드 시트는, 상기 전술한 바와 같이 스핀 제백 효과에 의해 생산된 전기에 의하여, 추후 추가적으로 외부 자기장의 인가 없이도 자기적 성질을 가질 수 있다.
- [0091] 일 측에 따를 때, 상기 플렉서블 스핀 열전 소자는 체열, 지열 또는 태양열을 이용하는 것이거나, 자동차, 선박, 비행기 또는 기차의 엔진에서 발생하는 열을 이용하여 전기를 생산하는 것일 수 있다. 그 일 예로서, 체열을 이용하는 경우, 피부에 직접적으로 접촉 가능한 시계, 복대, 팔찌, 의류 등의 다양한 제품에 구비될 수 있다. 또 한, 일 예로서, 지열을 이용하는 경우 지표면을 지나가는 교통 기관 등의 하면에 구비될 수 있으며, 태양을 받아 지면이 달궈지기 좋은 환경의 지면 상에 설치될 수도 있다. 또한 태양열을 이용할 경우, 다양한 태양열 발전 장치가 구비될 수 있는 곳에 설치될 수도 있다. 또 다른 일 예로서, 자동차, 선박, 비행기 또는 기차 등의 교통 기관(vehicle)은 통상적으로 엔진을 이용하고, 엔진을 이용할 경우 열에너지가 발생하게 되는데, 본 발명의 플렉서블 스핀 열전 소자는 이러한 교통 기관으로부터의 폐열이 발생하는 구간에 설치되는 것일 수 있다. 또 다른 일 예로서, 본 발명의 복합 소자는 공장 등에서 폐열이 발생하는 온수가 지나가는 배관 등에 설치되는 것일 수도 있다.
- [0093] 본 발명의 또 다른 측면의 일 실시예에 따른, 플렉서블 스핀 열전 소자는, 페라이트 물질을 포함하는 강자성체 입자, 이트륨 및 철을 포함하는 페리 자성체 입자 및 탄성 중합체 고분자 입자가 혼재하는 플렉서블 시트, 상기 플렉서블 시트의 상면에 형성되는 제1 전극층 및 상기 플렉서블 시트의 하면에 형성되는 제2 전극층을 포함한다.
- [0094] 일 측에 따를 때, 상기 플렉서블 시트(400)는, 전술한 페리 자성체 입자, 탄성 중합체 고분자 입자 및 강자성체 입자가 모두 혼재한 것으로, 단일 시트 형태를 형성할 수 있다. 이는 하기의 도3에서 나타난 구조이다.
- [0096] 본 발명의 또 다른 측면의 일 실시예에 따른 플렉서블 하이브리드 시트의 제조방법은, 제1 페리 자성층을 포함하는 제1 페리 자성 시트를 형성하는 단계, 상기 제1 페리 자성 시트 상에 강자성 중간층을 포함하는 강자성 중간 시트를 형성하는 단계 및 상기 강자성 중간 시트 상에 제2 페리 자성층을 포함하는 제2 페리 자성 시트를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0098] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 및 제2 페리 자성 시트를 형성하는 단계 및 상기 강자성 중간층을 형성하는 단계는, 산성 용매에 하나 이상의 금속 전구체를 투여하고 졸겔(sol-gel)법에 의해 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 형성하는 단계, 상기 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 1차 분쇄하는 단계, 상기 1차 분쇄된 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 1차 열처리하는 단계, 상기 1차 열처리된 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 2차 분쇄하는 단계, 상기 2차 분쇄된 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 프레스하는 단계, 상기 프레스한 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 3차 분쇄하는 단계 및 상기 3차 분쇄된 고상 페리 자성 재료 및 고상 강자성 재료를 각각 2차 열처리하여 플렉서블한 제1 및 제2 페리 자성 시트 및 플렉서블한 강자성 중간층을 각각 준비하는 단계를 포함하고, 상기 제1 및 제2 페리 자성층은, $YIG(Y_3Fe_5O_{12}$, Yttrium Iron Garnet)를 포함하고, 상기 강자성 중간층은, 바륨(Ba)계 페라이트, 네오디뮴(Nd)계 페라이트 및 스트론튬(Sr)계 페라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0099] 일 측에 따를 때, 상기 플렉서블 하이브리드 시트의 제조 방법에서, 플렉서블한 재료의 특징은 탄성 중합체 고분자 소재로부터 구현될 수 있다. 즉, 플렉서블한 특징을 구현하게 될 탄성 중합체 고분자 재료와 페리 자성 또는 강자성 특성을 보유한 각각의 재료 파우더를 혼합하고 열처리하여 본 발명에서 제공하는 플렉서블 스핀 열전

소자에 적용되는 플렉서블 하이브리드 시트를 형성할 수 있다.

- [0100] 일 측에 따를 때, 페리 자성 또는 강자성 페라이트 재료를 파우더 재질로 형성하여 탄성 중합체 고분자와 혼합하는 단계를 포함할 수 있으며, 액상 또는 콜로이드 상 등의 재질의 페리 자성 또는 강자성 페라이트 재료는 효과적으로 각각의 특성을 구현하지 못할 수 있다.
- [0101] 일 측에 따를 때, 상기 금속 전구체로부터 형성되는 페리 자성 재료는 온도 구배에 의해 스핀 제백 효과를 나타내는 물질을 포함할 수 있으며, 바람직하게는, YIG($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, Yttrium Iron Garnet)을 포함할 수 있다.
- [0102] 일 측에 따를 때, 또 다른 측면에서 상기 금속 전구체로부터 형성되는 강자성 페라이트 재료는 하드 페라이트 물질인 바륨(Ba)계 페라이트, 네오디뮴(Nd)계 페라이트 및 스트론튬(Sr)계 페라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 스트론튬계 페라이트 물질일 수 있다.
- [0103] 일 측에 따를 때, 상기 금속 전구체는, 이트륨 전구체, 철 전구체, 바륨 전구체 및 네오디뮴 전구체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 적절하게 포함하는 것일 수 있다. 이 때, 상기 이트륨 전구체는 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 을 포함할 수 있으며, 상기 철 전구체는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 를 포함할 수 있다.
- [0104] 일 측에 따를 때, 상기 스트론튬계 페라이트는를 이용한 스트론튬(Sr)계 강자성 시트 제작에서는 물질의 용해도를 높이기 위해 암모니아 용액을 15ml 투입하여 pH 7을 유지할 수 있다.
- [0105] 일 측에 따를 때, 상기 열처리 과정은, 70 °C 오븐에서 열처리를 진행하면서 외부 자기장을 인가하여 강자성 시트가 자체적으로 착자가 될 수 있도록 분위기를 조성하는 것일 수 있다.
- [0107] 일 측에 따를 때, 상기 페리 자성 재료 및 강자성 재료는 금속 전구체를 졸겔법에 의해 고상으로 형성하는 단계를 포함할 수 있으며, 이 때, 졸겔법이란 가수분해 또는 탈수축합에 의해서 얻어진 수침, 수백 mm의 콜로이드(colloid) 입자가 액체 중에 분산된 졸(sol)의 화염가수분해에서 얻어진 실리카 미립자 등을 액체에 분산시켜 졸(sol)에서 콜로이드 입자의 응집, 응결에 의해서 졸(sol)의 유동성이 손실되어 다공체의 겔(gel)로 되는 반응을 의미한다. 여기서, 졸(sol)은 반응물 염이 녹은 용액으로 일반적으로 1 내지 1000 nm 정도의 입자들로 이루어져 있으며, 콜로이드(입자 겔)나 고체무기물 단분자(중합 겔)가 분산되어 있는 현탁액을 의미한다. 이 현탁액은 인력이나 중력의 작용이 무시할 정도로 작아 반데르발스 인력이나 표면전하가 주로 작용하여 침전이 발생하지 않고 분산된 콜로이드 형태를 가질 수 있다. 콜로이드를 형성하기 위한 상기 금속 전구체는 다양한 반응성 배위체로 감싸진 금속을 포함할 수 있으며, 이렇게 형성된 졸은 그 분산매인 용매의 제거에 의해 겔로 전이될 수 있다. 또한, 겔(gel)은 졸(sol)의 반응이 지속되면서 분산된 고체 분자들이 고분자화 되면서 연속적인 고체 망목 구조를 형성하여 유동성을 잃은 상태로 졸과는 달리 유동성이 상실된 겔을 적절하게 열처리하면 단단한 고상 재료를 제조할 수 있게 된다.
- [0108] 일 측에 따를 때, 이와 같은 과정에서, 복수 회의 열처리 단계를 수행하면서, 각 열처리 단계 전에 자성 재료를 분쇄하는 단계를 반복하여 포함할 수 있다. 상기 페리 자성 재료 및 강자성 재료를 1차 열처리하는 단계 전에 1차 분쇄하는 단계를 포함하며, 2차 열처리하는 단계 전에 2차 분쇄하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0109] 일 측에 따를 때, 상기 열처리 단계와 그 전에 수행되는 분쇄 단계는, 하나의 세트로 구성되어 복수회 수행될 수 있으며, 그 일 예로, 2차 열처리하는 단계 후에 페리 자성 재료 및 강자성 재료를 4차 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있고, 페리 자성 재료 및 강자성 재료를 4차 분쇄하는 단계 후에 페리 자성 재료 및 강자성 재료를 3차 열처리하는 단계를 포함할 수 있다. 이를 통해 치밀한 밀도를 가지는 페리 자성 및 강자성 재료가 확보될 수 있고, 이는 결국 높은 수준의 스핀 제백 효과를 구현가능케 한다.
- [0110] 일 측에 따를 때, 적어도 두 차례의 열처리 하는 단계 사이에 페리 자성 및 강자성 재료를 분쇄하고 프레싱한 후 다시 페리 자성 및 강자성 재료를 분쇄하는 과정을 연속적으로 수행하게 된다. 이러한 분쇄 후 프레싱 및 재분쇄 과정은 한 회 수행될 수도 있으며, 상기 세 과정을 한 세트로 하여 복수 세트 수행될 수도 있다. 이와 같이 열처리하는 단계 사이에 분쇄하고 프레싱한 후 다시 분쇄하는 과정을 포함함으로써, 제조되는 페리 자성 및 강자성 재료가 높은 밀도로 결정화되고 페리 자성 및 강자성 특성이 향상되는 효과 및 자화값이 증가하는 효과가 발생하게 된다.

- [0112] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 산성 용매는 구연산(citric acid)을 포함하는 것일 수 있다.
- [0113] 일 측에 따를 때, 상기 산성 용매는 구연산(citric acid) 을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 용매를 산성으로 제조함으로써 별도의 촉매제를 사용하지 않고도, 촉매제들의 응축반응에 의한 부작용 없이 빠른 가수분해 반응 속도를 구현할 수 있다.
- [0115] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 1차 열처리하는 단계는 700 °C 내지 1000 °C 에서 하소(calcinations)하는 것이고, 상기 2차 열처리하는 단계는 1200 °C 내지 1600 °C 에서 소결(sintering)하는 것일 수 있다.
- [0116] 일 측에 따를 때, 상기 1차 열처리하는 단계의 온도는 상기 2차 열처리하는 단계의 온도보다 낮은 것일 수 있다.
- [0117] 일 측에 따를 때, 복수회의 열처리하는 단계들을 포함하면서 회차의 열처리 단계보다 후 회차의 열처리 단계의 온도가 더 높은 것일 수 있다. 점차 온도를 높여가며 복수 회차의 열처리 단계를 수행하면서 본 발명의 자성 재료는 소결작용에 의한 미세조직의 조대화가 가능하고, 이는 보자력 및 자화값에 영향을 미치게 되고, 결과적으로 미세조직의 크기-자성 특성값 향상의 효과를 기대할 수 있다. 이 때, 예를 들어 3차 열처리하는 단계를 추가적으로 포함할 경우, 3차 열처리하는 단계는 상기 2차 열처리하는 단계의 온도보다 높은 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 본 발명에서 각 열처리하는 단계의 온도는 해당 회차의 열처리하는 단계가 수행되는 평균 온도를 의미하는 것일 수 있다.
- [0118] 일 측에 따를 때, 상기 1차 열처리하는 단계의 목적은 복합 재료를 치밀하게 결정화하기 위함일 수 있으며, 또한 불순물 제거도 수반이 되며, 상기 2차 열처리하는 단계의 목적은 복합 재료의 자성 특성을 보다 향상시키기 위함일 수 있다. 이 때, 하소란, 어떤 물질을 고온으로 가열하여 휘발 성분의 일부 또는 전부를 열처리함으로써 제거하는 과정을 의미하며, 소결은 적절한 정도로 가압 성형한 것을 열처리함으로써 서로 단단히 밀착하여 고결시키는 과정을 의미한다.
- [0119] 일 측에 따를 때, 상기 1차 열처리하는 단계의 온도가 700 °C 미만일 경우, 결정화가 진행되지 않는 문제가 발생할 수 있다.
- [0121] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 강자성 중간 시트를 형성하는 단계는, 산성 용매에 하나 이상의 금속 전구체를 투입하고 졸겔(sol-gel)법에 의해 고상 강자성 재료를 형성하는 단계, 암모니아 용액을 투입하는 단계, 상기 고상 강자성 재료를 1차 분쇄하는 단계, 상기 1차 분쇄된 고상 강자성 재료를 1차 열처리하는 단계, 상기 1차 열처리된 고상 강자성 재료를 2차 분쇄하는 단계, 상기 2차 분쇄된 고상 강자성 재료를 프레싱하는 단계, 상기 프레싱한 고상 강자성 재료를 3차 분쇄하는 단계 및 상기 3차 분쇄된 고상 강자성 재료를 2차 열처리하여, PVC를 포함하는 그물 시트 상에 일정한 간격으로 배치하는 단계 및 외부 자기장을 인가하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0122] 일 측에 따를 때, 상기 암모니아 용액을 투입하는 단계는, 용해도를 높이기 위한 것일 수 있다.
- [0123] 일 측에 따를 때, 상기 외부 자기장을 인가하는 단계는, 열처리 과정 중 강자성 시트의 착자를 위한 것일 수 있다.
- [0125] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0126] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0128] 실시예 .
- [0130] 1. 페리 자성 시트의 제조
- [0131] 본 발명의 실시예로서, 금속 전구체 중 이트륨 전구체로서 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 99.99% 를, 철 전구체로서 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

99.99% 를 선택하고, 3 : 5의 중량비로 시트르산 용매가 담긴 비이커에 넣은 후, 혼합기(stirrer)를 이용하여 혼합하였다.

[0132] 이 후, 액상 재료를 졸겔법에 의해 이트륨 및 철을 포함하는 YIG 성분의 고상 페리 자성 재료 파우더로 형성하였다.

[0134] 마노유사발을 이용하여 5 μm 평균 입도 크기로 1차 분쇄하고 프레스링 장치를 이용하여 15 MPa에서 5분 동안 1차 기계적 프레스를 하였다. 3시간 후 마노유 사발을 이용하여 2차 분쇄하고, 850 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 하소(calcination)하여 1차 열처리를 수행하였다. 1차 열처리 후, 마노유사발을 이용하여 3차 분쇄를 하고, 프레스링 장치를 이용하여 15 MPa에서 5분 동안 2차 기계적 프레스를 하였다. 3시간 후 마노유 사발을 이용하여 4차 분쇄하고, 1400 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 소결(sintering)하여 2차 열처리를 수행하였다. 2차 열처리된 자성 재료를 마노유 사발을 이용하여 5차 분쇄하고, 다시 프레스링 장치를 이용하여 15 MPa에서 5분 동안 3차 기계적 프레스를 하였다. 3 시간 후 마노유 사발을 이용하여 6차 분쇄하여 페리 자성 재료를 제조하였다.

[0135] 이후 본 발명의 자성 재료를 포함하는 복합 재료를 형성하기 위해, 상기 고상 페리 자성 재료 파우더와 PDMS 고분자를 상온에서 페트리디쉬를 이용하여 혼합하고, 70도 오븐에서 72시간 열처리를 진행하였다.

[0136] 수득한 페리 자성 재료 파우더를 시트 형태로 제작하였다.

[0138] 2. 강자성 중간층의 제조

[0139] 본 발명의 실시예로서, 금속 전구체 중 스트론튬 전구체로서 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 99.98% 를, 철 전구체로서 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99.99% 를 선택하고, 1 : 11의 중량비로 시트르산 용매가 담긴 비이커에 넣은 후, 혼합기(stirrer)를 이용하여 혼합하였다.

[0140] 이 후, 암모니아 (NH_4OH 25%) 용액을 투입하여 pH를 7로 조절한다. 이유는 스트론튬 전구체의 낮은 용해도를 해결하기 위함이다. 액상 재료를 졸겔법에 의해 스트론튬 및 철을 포함하는 Strontium ferrite (SFO) 성분의 고상 강자성 재료 파우더로 형성하였다.

[0142] 마노유사발을 이용하여 40 μm 평균 입도 크기로 1차 분쇄하고 프레스링 장치를 이용하여 15 MPa에서 5분 동안 1차 기계적 프레스를 하였다. 3시간 후 마노유 사발을 이용하여 2차 분쇄하고, 500 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 하소(calcination)하여 1차 열처리를 수행하였다. 1차 열처리 후, 마노유사발을 이용하여 3차 분쇄를 하고, 프레스링 장치를 이용하여 15 MPa에서 5분 동안 2차 기계적 프레스를 하였다. 3시간 후 마노유 사발을 이용하여 4차 분쇄하고, 850 $^{\circ}\text{C}$ 내지 1050 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 소결(sintering)하여 2차 열처리를 수행하였다. 2차 열처리된 자성 재료를 마노유 사발을 이용하여 5차 분쇄하고, 다시 프레스링 장치를 이용하여 15 MPa에서 5분 동안 3차 기계적 프레스를 하였다. 3 시간 후 마노유 사발을 이용하여 6차 분쇄하여 강자성 재료를 제조하였다.

[0143] 이후 본 발명의 자성 재료를 포함하는 복합 재료를 형성하기 위해, 상기 고상 강자성 재료 파우더와 PDMS 고분자를 상온에서 페트리디쉬를 이용하여 혼합하고, 강자성 물질의 착자를 위해 70도 오븐에서 72시간 열처리를 진행하면서 외부 자기장을 인가해준다.

[0144] 수득한 강자성 재료 파우더를 시트 형태로 제작하였다.

[0146] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페리 자성 재료 및 강자성 재료를 포함하는 플렉서블 하이브리드 시트는 충분히 유연하게 휘어지는 특성을 가지면서도 외부 자기장을 제거한 후에도 잔류 자화가 존재하여, 자기적 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0148] 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 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.

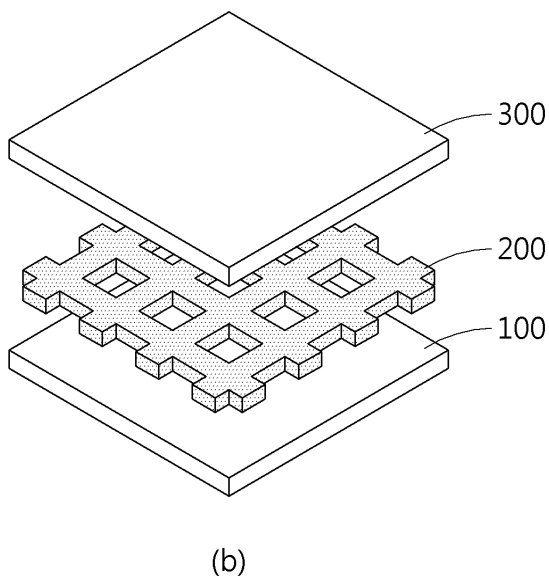
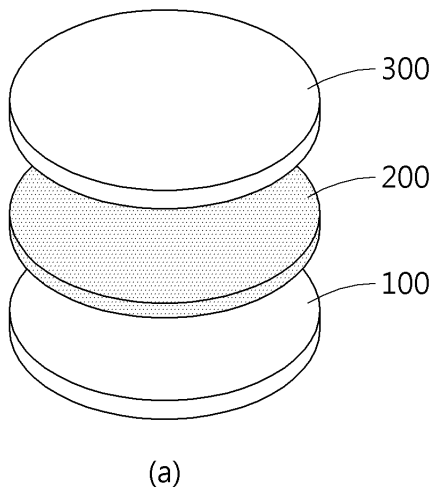
[0149] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

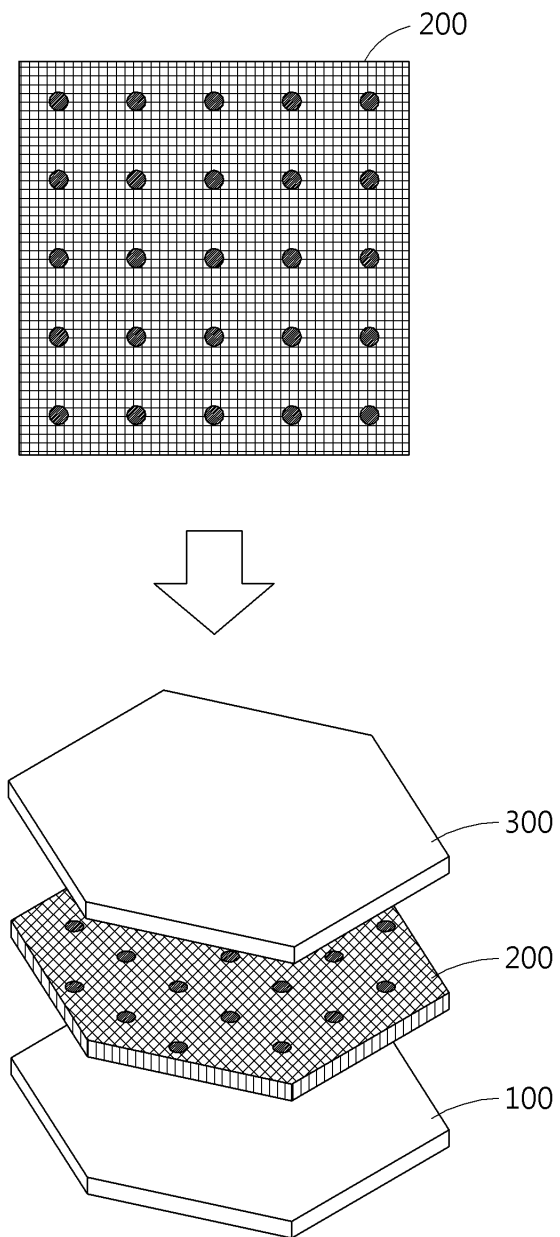
[0150] 100 : 제1 페리 자성 시트
200 : 강자성 중간층
300 : 제2 페리 자성 시트
400 : 페리 자성 재료, 탄성 중합체 고분자 및 강자성 재료가 혼재된 단일층의 플렉서블 시트

도면

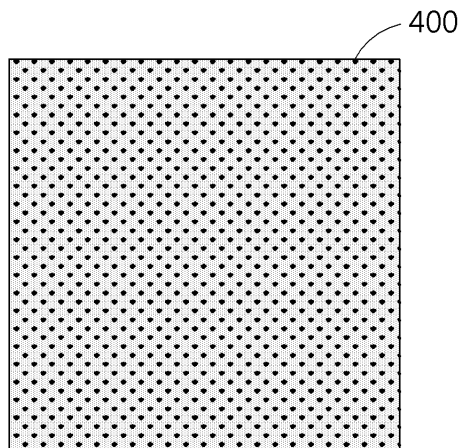
도면1



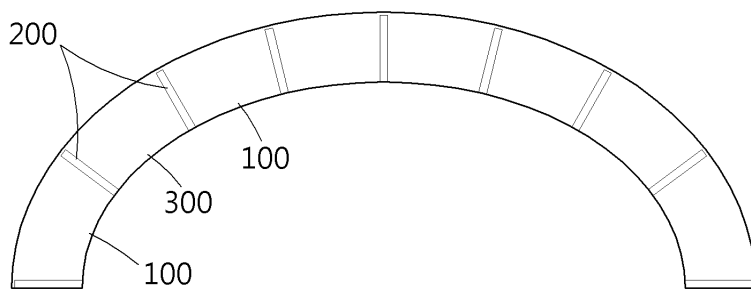
도면2



도면3



도면4



도면5

