

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2020/009303 A1

(43) 국제공개일
2020년 1월 9일 (09.01.2020)

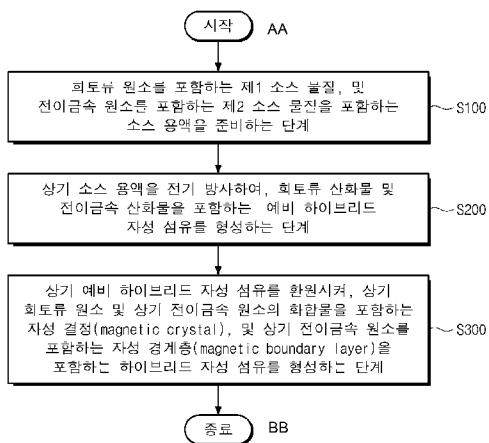
- (51) 국제특허분류: H01F 41/02 (2006.01) H01F 1/14 (2006.01) H01F 1/055 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/001363
- (22) 국제출원일: 2019년 1월 31일 (31.01.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0077099 2018년 7월 3일 (03.07.2018) KR 10-2019-0011806 2019년 1월 30일 (30.01.2019) KR
- (71) 출원인: 한양대학교에리카산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY ERICA CAMPUS) [KR/KR]; 15588 경기도 안산시 상록구 한양대학교로 55, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 좌우호 (CHOA, Yong-Ho); 13613 경기도 성남시 분당구 정자일로 55 107-1404, Gyeonggi-do (KR). 김종렬 (KIM, Jongryoul); 02467 서울시 동대문구 고산자로 534 108-1701, Seoul (KR). 이지민 (LEE, Jim-im); 07542 서울시 강서구 양천로71길 38 104-901, Seoul (KR). 황태연 (HWANG, Tae-Yeon); 15338 경기도 안산

시 단원구 당곡2로 29 806-1303, Gyeonggi-do (KR). 강민규 (KANG, Min Kyu); 42756 대구시 달서구 조암남로 10길 21 104-701, Daegu (KR).

- (74) 대리인: 박상열 (PARK, Sangyoul); 08506 서울시 금천구 가산디지털2로 98 1-315, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: HYBRID MAGNETIC FIBER AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 하이브리드 자성 섬유 및 그 제조방법



(57) Abstract: A manufacturing method for a hybrid magnetic fiber is provided. The manufacturing method for a hybrid magnetic fiber may comprise the steps of: preparing a source solution comprising a first source material containing a rare earth element and a second source material containing a transition metal element; electrospinning the source solution to form a preliminary hybrid magnetic fiber containing a rare earth oxide and a transition metal oxide; and reducing the preliminary hybrid magnetic fiber to form a hybrid magnetic fiber, the hybrid magnetic fiber comprising: magnetic crystals containing a compound of the rare earth element and the transition metal element; and a magnetic boundary layer containing the transition metal element.

(57) 요약서: 하이브리드 자성 섬유 제조방법이 제공된다. 상기 하이브리드 자성 섬유 제조방법은, 희토류 원소를 포함하는 제1 소스 물질, 및 전이금속 원소를 포함하는 제2 소스 물질을 포함하는 소스 용액을 준비하는 단계, 상기 소스 용액을 전기 방사하여, 희토류 산화물 및 전이금속 산화물을 포함하는 예비 하이브리드 자성 섬유를 형성하는 단계, 및 상기 예비 하이브리드 자성 섬유를 환원시켜, 상기 희토류 원소 및 상기 전이금속 원소의 화합물을 포함하는 자성 결정(magnetic crystal), 및 상기 전이금속 원소를 포함하는 자성 경계층(magnetic boundary layer)을 포함하는 하이브리드 자성 섬유를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

- S100 ... Step of preparing source solution comprising first source material containing rare earth element and second source material containing transition metal element
- S200 ... Step of electrospinning source solution to form preliminary hybrid magnetic fiber containing rare earth oxide and transition metal oxide
- S300 ... Step of reducing preliminary hybrid magnetic fiber to form hybrid magnetic fiber comprising: magnetic crystals containing compound of rare earth element and transition metal element; and magnetic boundary layer containing transition metal element
- AA ... Start
- BB ... End



WO 2020/009303 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 하이브리드 자성 섬유 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 하이브리드 자성 섬유 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 경자성 및 연자성을 모두 포함하는 하이브리드 자성 섬유 및 그 제조방법에 관련된 것이다.

배경기술

- [2] 전기 전자 및 모터 산업에 폭넓게 응용되는 경자성체 영구자석은 크게 희토류계와 페라이트(ferrite), 알니코 등의 비희토류계 자석으로 구분된다. 희토류계 자석은 희토류계 금속과 전이금속 간 화합물을 지칭하며 비희토류계 영구자석에 비해 최대 자기에너지적((BH)max) 값이 월등히 뛰어나 최근 전자 제품의 경량화, 초소형화, 고성능화에 발맞춰 필수불가결하게 사용되는 재료이다. 하지만, 희토류계 금속 가격의 상승 및 희토류 자원분포 불균형에 의해, 현재 희토류 저감 또는 비희토류계 자석 합성, 대체 영구자석 합성 연구가 시도되고 있다.
- [3] 예를 들어, 대한민국 특허 공개 번호 10-2017-0108468(출원번호: 10-2016-0032417, 출원인: 연세대학교 산학협력단)에는, 기관, 및 상기 기관 상에 형성되고, Bi 박막층 및 Mn 박막층으로 이루어진 적층 단위를 적어도 2회 이상 반복 적층 및 열처리한 박막 적층체를 포함하는 보자력이 향상된 비희토류 영구자석 및 이의 제조방법이 개시되어 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는, 보자력 및 포화자화가 향상된 하이브리드 자성 섬유 및 그 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [5] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 최대 자기에너지적값이 향상된 하이브리드 자성 섬유 및 그 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [6] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 희토류의 사용량이 감소된 하이브리드 자성 섬유 및 그 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [7] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 상술된 것에 제한되지 않는다.

과제 해결 수단

- [8] 상술된 기술적 과제들을 해결하기 위해 본 발명은 하이브리드 자성 섬유 제조방법을 제공한다.
- [9] 일 실시 예에 따르면, 상기 하이브리드 자성 섬유 제조방법은 희토류 원소를 포함하는 제1 소스 물질, 및 전이금속 원소를 포함하는 제2 소스 물질을 포함하는 소스 용액을 제조하는 단계, 상기 소스 용액을 전기 방사하여, 희토류 산화물 및 전이금속 산화물을 포함하는 예비 하이브리드 자성 섬유를 형성하는 단계, 및 상기 예비 하이브리드 자성 섬유를 환원시켜, 상기 희토류 원소 및 상기

- 전이금속 원소의 화합물을 포함하는 자성 결정(magnetic crystal), 및 상기 전이금속 원소를 포함하는 자성 경계층(magnetic boundary layer)을 포함하는 하이브리드 자성 섬유를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [10] 일 실시 예에 따르면, 상기 자성 결정은 경자성(hard-magnetic) 특성을 갖고, 상기 자성 경계층은 연자성(soft-magnetic) 특성을 갖는 것을 포함할 수 있다.
- [11] 일 실시 예에 따르면, 상기 자성 경계층은, 상기 자성 결정의 자화 거동을 따르는 것을 포함할 수 있다.
- [12] 일 실시 예에 따르면, 상기 소스 용액 내의 상기 희토류 원소의 몰 분율은, 9.290 at% 초과 10.562 at% 미만인 것을 포함할 수 있다.
- [13] 일 실시 예에 따르면, 상기 하이브리드 자성 섬유 형성 단계는, 상기 예비 하이브리드 자성 섬유를 환원제와 혼합하는 단계, 상기 환원제와 혼합된 상기 예비 하이브리드 자성 섬유를 열처리하는 단계, 및 열처리된 상기 예비 하이브리드 자성 섬유를, 세척 용액으로 세척하는 단계를 포함할 수 있다.
- [14] 일 실시 예에 따르면, 상기 환원제와 혼합된 상기 예비 하이브리드 자성 섬유는, 500°C 초과 800°C 미만의 온도에서 열처리 되는 것을 포함할 수 있다.
- [15] 일 실시 예에 따르면, 상기 환원제는, 칼슘(Ca)을 포함할 수 있다.
- [16] 일 실시 예에 따르면, 상기 세척 용액은, 염화암모늄(NH₄Cl), 및 메탄올(CH₃OH) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [17] 일 실시 예에 따르면, 상기 소스 용액은, 금속을 포함하는 결정화 소스, 및 고분자를 포함하는 점성 소스를 더 포함할 수 있다.
- [18] 일 실시 예에 따르면, 상기 희토류 원소는, La, Ce, Pr, Nd, Sm, 또는 Gd 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [19] 일 실시 예에 따르면, 상기 전이금속 원소는, Fe, Co, 또는 Ni 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [20]
- [21] 상술된 기술적 과제들을 해결하기 위해 본 발명은 하이브리드 자성 섬유를 제공한다.
- [22] 일 실시 예에 따르면, 상기 하이브리드 자성 섬유는, 희토류 원소, 및 전이금속 원소의 화합물을 포함하는 복수의 자성 결정(magnetic crystal), 및 서로 인접한 상기 자성 결정 사이에 배치되어, 상기 자성 결정을 둘러싸고, 상기 전이금속 원소를 포함하는 자성 경계층(magnetic boundary layer)을 포함할 수 있다.
- [23] 일 실시 예에 따르면, 상기 하이브리드 자성 섬유 내에서, 상기 자성 경계층의 부피 분율은, 0 vol% 초과 10 vol% 미만인 것을 포함할 수 있다.
- [24] 일 실시 예에 따르면, 상기 자성 결정은 경자성 특성을 갖고, 상기 자성 경계층은 연자성 특성을 가지며, 상기 자성 경계층은, 상기 자성 결정의 자화 거동을 따르는 것을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [25] 본 발명의 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유의 제조방법은, 희토류 원소를 포함하는 제1 소스 물질, 및 전이금속 원소를 포함하는 제2 소스 물질을 포함하는 소스 용액을 준비하는 단계, 상기 소스 용액을 전기 방사하여, 희토류 산화물 및 전이금속 산화물을 포함하는 예비 하이브리드 자성 섬유를 형성하는 단계, 및 상기 예비 하이브리드 자성 섬유를 환원시켜, 상기 희토류 원소 및 상기 전이금속 원소의 화합물을 포함하고, 경자성 특성을 갖는 자성 결정(magnetic crystal), 및 상기 전이금속 원소를 포함하고 연자성 특성을 갖는 자성 경계층(magnetic boundary layer)을 포함하는 하이브리드 자성 섬유를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [26] 또한, 상기 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유의 제조방법은, 상기 소스 용액 내의 상기 희토류 원소의 몰 분율을 제어함에 따라, 상기 하이브리드 자성 섬유 내의 상기 자성 경계층의 부피 분율이 제어되고, 결과적으로 상기 자성 결정 및 상기 자성 경계층 사이에 자기교환결합 효과를 발생시킬 수 있다. 이에 따라, 높은 보자력(coercivity)을 유지하면서도 포화자화(saturation magnetization)이 증가되고, 더 나아가 최대 자기에너지적((BH)max) 값이 향상되어, 우수한 자기적 특성을 나타내는 하이브리드 자성 섬유가 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유의 제조방법을 설명하는 순서도이다.
- [28] 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유의 제조방법 중 하이브리드 자성 섬유 형성 단계를 구체적으로 설명하는 순서도이다.
- [29] 도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유의 제조공정을 나타내는 도면이다.
- [30] 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유를 나타내는 도면이다.
- [31] 도 5는 연자성 및 경자성 물질의 특성을 나타내는 그래프이다.
- [32] 도 6은 연자성 및 경자성 물질 사이에 자기교환결합 효과가 나타낸 경우의 특성을 나타내는 그래프이다.
- [33] 도 7 및 도 8은 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유를 촬영한 사진이다.
- [34] 도 9 내지 도 11은 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유를 제조하는 과정에서 열처리되는 온도에 따른 특성을 비교하는 사진이다.
- [35] 도 12는 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유를 세척하는 과정에서, 세척 용액의 영향을 비교하는 사진이다.
- [36] 도 13은 본 발명의 실시 예 2에 따른 하이브리드 자성 섬유를 촬영한 사진이다.
- [37] 도 14는 Sm-Co 2성분계 시스템을 나타내는 그래프이다.
- [38] 도 15는 소스 용액이 포함하는 희토류 원소의 몰 분율이, 본 발명의 실시 예 2에 따른 하이브리드 자성 섬유의 구조에 미치는 영향을 나타내는 그래프이다.

- [39] 도 16 및 도 17은 소스 용액이 포함하는 희토류 원소의 몰 분율이, 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유의 구조에 미치는 영향을 나타내는 그래프이다.
- [40] 도 18은 자기교환결합 효과가 발생되지 않은 본 발명의 비교 예에 따른 하이브리드 자성 섬유의 특성을 나타내는 그래프이다.
- [41] 도 19는 자성 경계층의 부피 분율이, 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유의 자성 특성에 미치는 영향을 나타내는 그래프이다.
- [42] 도 20은 자성 결정의 부피 분율이, 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유의 잔류자화값에 미치는 영향을 나타내는 그래프이다.
- [43] 도 21은 자성 결정의 부피 분율이, 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유의 최대 자기에너지적값에 미치는 영향을 나타내는 그래프이다.
- [44] 도 22 및 도 23은 자성 결정 및 자성 결정층의 부피 분율이 서로 다른, 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유들의 Recoil 곡선 개형을 나타내는 그래프이다.
- [45] 도 24는 자성 경계층의 부피 분율이 서로 다른, 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유들의 Recoil susceptibility 값을 나타내는 그래프이다.
- [46] 도 25 내지 도 27은 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유를 제조하는 과정에서 열처리되는 온도에 따른 특성을 비교하는 그래프이다.
- [47] 도 28은 희토류 산화물의 열처리 온도에 따른 특성 변화를 나타내는 그래프이다.
- [48] 도 29 내지 도 31은 본 발명의 실시 예 1 및 실시 예 3에 따른 하이브리드 자성 섬유의 직경을 비교하는 사진 및 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [49] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시 예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시 예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [50] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.
- [51] 또한, 본 명세서의 다양한 실시 예 들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시 예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시 예에서는 제 2 구성요소로 언급될

수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시 예는 그것의 상보적인 실시 예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.

- [52] 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다. 또한, 본 명세서에서 "연결"은 복수의 구성 요소를 간접적으로 연결하는 것, 및 직접적으로 연결하는 것을 모두 포함하는 의미로 사용된다.
- [53] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.
- [54]
- [55] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유의 제조방법을 설명하는 순서도이고, 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유의 제조방법 중 하이브리드 자성 섬유 형성 단계를 구체적으로 설명하는 순서도이고, 도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유의 제조공정을 나타내는 도면이고, 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유를 나타내는 도면이다.
- [56] 도 1 내지 도 4를 참조하면, 제1 소스 물질 및 제2 소스 물질을 포함하는 소스 용액이 준비될 수 있다(S100). 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 소스 물질은 희토류(rare-earth) 원소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 희토류 원소는, La, Ce, Pr, Nd, Sm, 또는 Gd 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 제2 소스 물질은 전이금속(transition-metal) 원소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속 원소는, Fe, Co, 또는 Ni 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [57] 상기 소스 용액은, 결정화 소스, 및 점성 소스를 더 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 결정화 소스는, 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속은 구리(Cu), 지르코늄(Zr) 등과 같은 금속 수용성 염 일 수 있다. 상기 결정화 소스는, 후술되는 하이브리드 자성 섬유(100)의 결정화도를 향상시킬 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 점성 소스는, 고분자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자는 PVP(polyvinylpyrrolidone), PAN(Polyacrylonitrile), PVAC(Poly(vinyl acetate)), PVB(Polyvinylbutyral), PVA(Poly(vinyl alcohol)) 또는 PEO(Polyethylene oxide) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 점성 소스는, 상기 소스 용액에 점성을 부여하여, 후술되는 하이브리드 자성 섬유(100)의 직경을 제어할 수 있다.
- [58] 일 실시 예에 따르면, 상기 소스 용액 내의 상기 희토류 원소의 몰 분율(at %)이

제어될 수 있다. 구체적으로, 상기 소스 용액 내의 상기 희토류 원소의 몰 분율은, 9.290 at% 초과 10.562 at% 미만으로 제어될 수 있다. 이 경우, 후술되는 하이브리드 자성 섬유(100)가 포함하는, 자성 결정(110) 및 자성 경계층(120) 사이에 자기교환결합 효과(exchange-coupling effect)가 발생할 수 있다. 또한, 상기 소스 용액 내의 상기 희토류 원소의 몰 분율은, 10.156 at% 초과 10.562 at% 미만으로 제어될 수 있다. 이 경우, 후술되는 하이브리드 자성 섬유(100)가 포함하는, 자성 결정(110) 및 자성 경계층(120) 사이에서 발생하는 자기교환결합 효과가 최대값을 가질 수 있다. 보다 구체적인 설명은 후술된다.

- [59] 상기 소스 용액이 전기 방사되어, 예비 하이브리드 자성 섬유가 형성될 수 있다(S200). 상기 소스 용액이 전기 방사되어 형성된 상기 예비 하이브리드 자성 섬유는, 희토류 산화물 및 전이금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [60] 일 실시 예에 따르면, 상기 예비 하이브리드 자성 섬유 형성 단계는, 제1 예비 하이브리드 자성 섬유 형성 단계, 및 제2 예비 하이브리드 자성 섬유 형성 단계를 포함할 수 있다. 상기 제1 예비 하이브리드 자성 섬유 형성 단계는, 상기 소스 용액을 전기 방사하는 방법으로 수행될 수 있다. 상기 제1 예비 하이브리드 자성 섬유는, 상기 소스 용액의 고형 성분으로 이루어질 수 있다. 상기 제1 예비 하이브리드 자성 섬유는, 수용성 금속염, 고분자 등을 포함할 수 있다. 상기 제2 예비 하이브리드 자성 섬유 형성 단계는, 상기 제1 예비 하이브리드 자성 섬유를 하소하는 방법으로 수행될 수 있다. 즉, 상기 제1 예비 하이브리드 자성 섬유를 열처리하여, 상기 제1 예비 하이브리드 자성 섬유 내의 고분자를 포함한 유기물을 분해시키는 방법으로 수행될 수 있다. 상기 제2 예비 하이브리드 자성 섬유는, 희토류 산화물, 전이금속 산화물, 희토류-전이금속이 모두 포함된 산화물을 포함할 수 있다.
- [61] 보다 구체적으로, 주사기(syringe, 10) 안에 상기 소스 용액을 주입하고, 주사기 펌프(20)를 이용하여 상기 소스 용액을 방사할 수 있다. 이 경우, 상기 주사기의 팁(30)은 내부 직경이 0.05~2mm 이고, 상기 주사기 팁(30)과 상기 예비 하이브리드 자성 섬유가 포집되는 포집기(collector)는 10~20cm 이격되고, 상기 주사기 펌프(20)는 0.3~0.8 mL/h의 속도로 상기 소스 용액을 방사할 수 있다. 또한, 전기 방사를 위해 인가되는 전압은 16~23 kV일 수 있다. 상술된 공정을 통해 상기 제1 예비 하이브리드 자성 섬유가 형성될 수 있다.
- [62] 상기 제1 예비 하이브리드 자성 섬유는, 알루미나(alumina) 도가니에 모아 500~900°C의 상압, 대기 분위기에서 열처리될 수 있다. 이 과정에서 고분자를 포함한 유기물이 모두 열분해 될 수 있다. 이 때 승온 속도 조건은 분당1~10°C 일 수 있다. 상술된 공정을 통해 상기 제2 예비 하이브리드 자성 섬유가 형성될 수 있다.
- [63] 상기 예비 하이브리드 자성 섬유가 환원되어, 자성 결정(magnetic crystal, 110), 및 자성 경계층(magnetic boundary layer, 120)을 포함하는 하이브리드 자성 섬유(100)가 형성될 수 있다(S300). 일 실시 예에 따르면, 상기 하이브리드 자성

섬유(100)는, 복수의 상기 자성 결정(110)을 포함하되, 상기 자성 경계층(120)이 서로 인접한 상기 자성 결정(110) 사이에 배치되어, 상기 자성 결정(110)을 둘러싸는 구조를 가질 수 있다.

- [64] 상기 자성 결정(110)은 상기 희토류 원소 및 상기 전기금속 원소의 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 자성 결정(110)은 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 등을 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 자성 결정(110)은 경자성(hard-magnetic) 특성을 가질 수 있다. 이와 달리, 상기 자성 경계층(120)은 상기 전이금속 원소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 자성 경계층(120)은 fcc-Fe, fcc-Co 등을 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 자성 경계층(120)은 연자성(soft-magnetic) 특성을 가질 수 있다.
- [65] 상술된 바와 달리, 다른 실시 예에 따르면, 상기 하이브리드 자성 섬유(100)는 경자성 특성의 제1 단결정(110) 및 연자성 특성의 제2 단결정(120)이 교대로 그리고, 반복적으로 배열되는 사슬 구조를 가질 수 있다.
- [66] 즉, 상기 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유(100)는 자성 결정(110)-자성 경계층(120) 구조, 또는 제1 단결정(110)-제2 단결정(120) 사슬 구조 중 어느 하나의 구조를 가질 수 있다. 상기 하이브리드 자성 섬유(100)의 구조는, 상술된 전기방사 공정의 조건, 후술되는 열처리 환원단계에서의 열처리 조건, 및 상기 하이브리드 자성 섬유(100) 내에서 경자성 특성 물질, 및 연자성 특성 물질의 부피비 등에 따라 결정될 수 있다. 구체적으로, 상기 전기방사 공정의 조건에 제어되어, 상기 하이브리드 자성 섬유(100)의 직경이 500nm 미만으로 제조되는 경우, 상기 하이브리드 자성 섬유(100)는 제1 단결정(110)-제2 단결정(120) 사슬 구조로 형성될 수 있다. 또한, 상기 하이브리드 자성 섬유(100) 내에서 연자성 특성 물질의 부피가 10 vol% 이상인 경우, 상기 하이브리드 자성 섬유(100)는 제1 단결정(110)-제2 단결정(120) 사슬 구조로 형성될 수 있다.
- [67] 상기 하이브리드 자성 섬유(100)는, 형성되는 구조의 형태에 따라 적용되는 산업 분야가 서로 다를 수 있다. 예를 들어, 상기 하이브리드 자성 섬유(100)가 자성 결정(110)-자성 경계층(120) 구조를 갖는 경우, 상기 하이브리드 자성 섬유(100)를 소결하여 소결자석 형태로 고출력 제품에 활용할 수 있다. 특히, 하이브리드자동차(HEV)와 전기자동차(EV)의 구동용 모터, 차량용 소형 모터, 하드디스크용 VCM, 휴대전화용 스피커, 산업용 로봇 내 소형 부품, MRI 등 각종 첨단산업용 기기에 사용될 수 있다.
- [68] 이와 달리, 상기 하이브리드 자성 섬유(100)가 제1 단결정(110)-제2 단결정(120) 사슬 구조를 갖는 경우, 상기 하이브리드 자성 섬유(100)를 바인더제와 혼합, 및 성형하여 본드계 자석(플라스틱 자석, 고무 자석)으로 활용할 수 있다. 이는, 소결자석과 비교하여 자성 특성은 낮지만, 가공성, 내진성, 내충격성이 높아 냉장고의 도어패킹, 계시판의 문진, 각종 문방구 등에 사용될 수 있다.
- [69] 일 실시 예에 따르면, 상기 하이브리드 자성 섬유(100) 형성 단계(S300)는, 상기 예비 하이브리드 자성 섬유를 환원제와 혼합하는 단계(S310), 상기 환원제와 혼합된 상기 예비 하이브리드 자성 섬유를 열처리하는 단계(S320), 및 열처리된

상기 예비 하이브리드 자성 섬유를 세척 용액으로 세척하는 단계(S330)를 포함할 수 있다. 즉, 상기 예비 하이브리드 자성 섬유(100)가 환원제와 혼합된 후, 열처리됨에 따라, 상기 하이브리드 자성 섬유(100)가 형성될 수 있다.

- [70] 상기 환원제는 칼슘(Ca)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 환원제는 CaH_2 를 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 하이브리드 자성 섬유(100)가 용이하게 형성될 수 있다. 구체적으로, 희토류계 원소들의 경우, 매우 작은 산화에너지를 갖고 있어, 산화물 형태일 때 가장 안정한 상을 유지할 수 있다. 이에 따라, 희토류 산화물을 금속으로 환원하기 위해서는 1500°C 이상의 고온 및 수소 분위기가 요구되어, 공정상의 어려움이 발생된다. 하지만, 칼슘(Ca)의 경우 희토류계 원소들보다 더 작은 산화에너지를 갖기 때문에, 이를 환원제로 사용할 경우 상대적으로 낮은 열처리 온도(예를 들어 $500\sim 800^\circ\text{C}$) 및, 비수소 분위기에서 희토류 산화물을 금속으로 용이하게 환원시킬 수 있다.
- [71] 상기 환원제와 혼합된 상기 예비 하이브리드 자성 섬유의 열처리 온도가 제어될 수 있다. 구체적으로, 상기 환원제와 혼합된 상기 예비 하이브리드 자성 섬유는, 500°C 초과 800°C 미만의 온도에서 열처리될 수 있다. 이 경우, 상기 하이브리드 자성 섬유(100)가 용이하게 형성될 수 있다. 이와 달리, 상기 환원제와 혼합된 상기 예비 하이브리드 자성 섬유가 500°C 이하의 온도에서 열처리되는 경우, 온도가 너무 낮아 환원이 이루어지지 않는 문제점이 발생할 수 있다. 또한, 상기 환원제와 혼합된 상기 예비 하이브리드 자성 섬유가 800°C 이상의 온도에서 열처리되는 경우, 상기 하이브리드 자성 섬유(100)가 섬유의 형태를 갖지 못하고, 입자(particle) 형태로 변형될 수 있다.
- [72] 상기 세척 용액은 염화암모늄(NH_4Cl), 및 메탄올(CH_3OH) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 하이브리드 자성 섬유(100)가 용이하게 형성될 수 있다. 구체적으로, 칼슘(Ca)을 포함하는 환원제를 이용하여 상기 예비 하이브리드 자성 섬유를 환원시키는 경우, 희토류 산화물이 환원된 금속 표면에 산화칼슘(CaO)이 형성될 수 있다. 이에 따라, 산화칼슘(CaO)을 제거하는 공정이 요구되는데, 기존의 산화칼슘(CaO) 제거 공정은, 아세트산 또는 염산을 초순수와 혼합한 세척 용액을 사용하였다. 이 경우, 산 용액이 자성 상에도 부식, 산화 등의 치명적인 영향을 발생시키는 문제점이 발생할 수 있다. 하지만, 염화암모늄(NH_4Cl), 및 메탄올(CH_3OH) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 세척 용액의 경우, 자성상에 영향을 미치지 않으면서, 산화칼슘(CaO)을 용이하게 제거할 수 있다.
- [73] 일 실시 예에 따르면, 상기 하이브리드 자성 섬유(100) 내에서, 상기 자성 경계층(120)의 부피 분율(vol%)이 제어될 수 있다. 구체적으로, 상기 하이브리드 자성 섬유(100) 내에서, 상기 자성 경계층(120)의 부피 분율은 $0\text{ vol}\%$ 초과 $10\text{ vol}\%$ 미만으로 제어될 수 있다. 이 경우, 상기 자성 경계층(120)은 상기 자성 결정(110)의 자화 거동을 따를 수 있다. 즉, 상기 자성 결정(110) 및 상기 자성 경계층(120) 사이에 자기교환결합 효과(exchange-coupling effect)가 발생할 수

있다. 또한, 상기 하이브리드 자성 섬유(100) 내에서, 상기 자성 경계층(120)의 부피 분율은 0 vol% 초과 3 vol% 미만으로 제어될 수 있다. 이 경우, 상기 자성 결정(110) 및 상기 자성 경계층(120) 사이에 발생하는 자기교환결합 효과가 최대값을 가질 수 있다.

[74] 도 5는 연자성 및 경자성 물질의 특성을 나타내는 그래프이고, 도 6은 연자성 및 경자성 물질 사이에 자기교환결합 효과가 나타난 경우의 특성을 나타내는 그래프이다.

[75] 도 5 및 도 6을 참조하면, 연자성 물질의 경우 도 5의 (a)에 도시된 바와 같이 포화자화(saturation magnetization, M_s)는 상대적으로 높게 나타나고, 보자력(coercivity, H_c)은 상대적으로 낮게 나타나는 특성을 가질 수 있다. 반면, 경자성 물질의 경우 도 5의 (b)에 도시된 바와 같이 보자력(H_c)은 상대적으로 높게 나타나고, 포화자화(M_s)는 상대적으로 낮게 나타나는 특성을 가질 수 있다. 하지만, 연자성 물질 및 경자성 물질 사이에 자기교환결합 효과가 발생하는 경우, 도 6에 도시된 바와 같이 보자력(H_c) 및 포화자화(M_s)가 모두 높게 나타나는 특성을 가질 수 있다. 결과적으로, 경자성 물질 및 연자성 물질 사이에 자기교환결합 효과가 나타나는 물질은, 우수한 자기적 특성을 가지게 되어, 영구자석으로 용이하게 사용될 수 있다.

[76] 상술된 바와 같이, 상기 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유(100)는, 상기 하이브리드 자성 섬유(100)가 포함하는 경자성 특성의 상기 자성 결정(110), 및 연자성 특성의 상기 자성 경계층(120) 사이에 자기교환결합 효과가 발생할 수 있다. 이를 위해, 상기 하이브리드 자성 섬유(100) 내의 상기 자성 경계층(120)의 부피 분율이 제어될 수 있다. 또한, 상기 하이브리드 자성 섬유(100) 내의 상기 자성 경계층(120)의 부피 분율은, 상기 소스 용액 내의 상기 희토류 원소의 몰 분율에 의하여 제어될 수 있다. 상기 하이브리드 자성 섬유(100) 내의 상기 자성 경계층(120)의 부피 분율에 따른, 상기 소스 용액 내의 상기 희토류 원소의 몰 분율은 아래 <수학식 1>을 통하여 계산될 수 있다.

[77] <수학식 1>

$$RE[\text{unit: at.\%}] = 100 * \frac{\frac{\rho_{\text{hard}} x_{\text{hard}} m_{\text{RE}}}{MW_{\text{hard}}}}{\left\{ \frac{\rho_{\text{hard}} x_{\text{hard}} m_{\text{RE}}}{MW_{\text{hard}}} + \frac{\rho_{\text{hard}} x_{\text{hard}} m_{\text{TM}}}{MW_{\text{hard}}} \right\} + \frac{\rho_{\text{soft}} (1 - x_{\text{hard}})}{MW_{\text{soft}}}}$$

[79] (RE(at.%)): : 소스 용액 내의 희토류 원소 몰 분율, ρ_{hard} : 자성 결정의 밀도, x_{hard} : 하이브리드 자성 섬유 내의 자성 결정의 부피 분율(0.0~1.0), m_{RE} : 자성 결정 내 희토류 원소의 원자 개수 (예: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 에서 $m_{\text{RE}}=2$), MW_{hard} : 자성 결정의 분자량, ρ_{soft} : 자성 경계층의 밀도, m_{TM} : 자성 결정 내 전이금속 원소의 원자 개수 (예: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 에서 $m_{\text{TM}}=17$), MW_{soft} : 자성 경계층의 분자량)

[80] 즉, 상기 소스 용액 내의 상기 희토류 원소의 몰 분율을 제어함에 따라, 상기 하이브리드 자성 섬유(100) 내의 상기 자성 경계층(120)의 부피 분율이 제어되고,

결과적으로 상기 자성 결정(110) 및 상기 자성 경계층(120) 사이에 자기교환결합 효과가 발생할 수 있다. 구체적으로, 상기 소스 용액 내의 상기 희토류 원소의 몰 분율이 9.290 at% 초과 10.562 at% 미만으로 제어되는 경우, 상기 하이브리드 자성 섬유(100) 내의 상기 자성 경계층(120)의 부피 분율은 0 vol% 초과 10 vol% 미만으로 제어될 수 있다. 이 경우, 상기 자성 결정(110) 및 상기 자성 경계층(120) 사이에 자기교환결합 효과가 발생할 수 있다. 결과적으로, 상기 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유(100)는 높은 자기적 특성을 나타내어, 영구자석으로 용이하게 사용될 수 있다. 다시 말해, 상기 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유(100)는 경자성 물질 및 연자성 물질의 혼합을 통해 높은 자기적 특성을 나타낼 수 있음에 따라, 영구자석을 제조하기 위한 희토류 물질의 사용이 감소될 수 있다.

- [81] 상술된 상기 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유의 제조방법과 달리, 종래에는 경자성 물질 및 연자성 물질을 혼합시키기 위하여, 단순 혼합법, 코팅법, 증착법, 벌크(bulk) 공정, 및 플라즈마 공정 등이 사용되었다.
- [82] 단순 혼합법의 경우, 경자성 나노 분말 및 연자성 나노 분말을 물리적으로 결합시키는 방법으로서, 자기교환결합 효과를 발생시키기 위해, 소결(sintering) 등의 공정이 추가로 수행되어야 하는 단점이 있다.
- [83] 코팅법의 경우, 경자성 물질에 연자성 물질을 코팅하여 코어-셸 구조의 물질을 형성하는 기술로서, 대표적으로 졸-겔(sol-gel) 코팅법이 사용된다. 졸-겔(sol-gel) 코팅법의 경우, 졸 형성 및 환원을 위한 대기 중 열처리와 수소 열처리 과정에서 경자성 물질의 화학반응, 유기물 제거를 위한 열처리 과정에서 경자성 물질의 산화 등 나노 분말의 표면산화에 매우 취약하므로, 산화물 형태인 페라이트가 주로 사용된다. 이에 따라, 상용 경자성체보다 높은 자성 특성을 기대하기 어려운 문제점이 있다.
- [84] 증착법의 경우, 경자성 물질 표면에 무전해 또는 전해 증착법으로 연자성 물질을 코팅하여 복합분말을 제조하는 기술로서, 염산(HCl)을 포함하는 산성 용액에 경자성 물질을 침지하는 과정, 암모니아 용액을 포함하는 염기성 도금액을 사용하는 과정으로부터 경자성 물질의 산화 및 표면 결함이 발생할 수 있다. 이에 따라, 안정한 산화물 형태의 페라이트에만 사용이 국한되어 있으며, 증착 수행결과로 제조된 연자성 코팅층이 산화물인 경우, 추가적인 환원 열처리 공정이 수반되어야 하는 문제점이 있다.
- [85] 벌크 공정의 경우, 고순도의 금속 잉곳으로부터 경자성 및 연자성 합금을 제조하는 기술, 또는 비정질 경자성 물질의 후속 열처리를 통하여 경자성 물질과 연자성 물질의 혼성 구조를 석출하는 기술이 있으며, 이는 높은 자기적 특성을 기대할 수 있지만, 낮은 보자력으로 인하여 본드자석용으로 사용 범위가 국한되는 문제점이 있다.
- [86] 플라즈마 공정의 경우, 비활성 분위기 내에서 나노 크기의 경자성 및 연자성 복합 분말의 생성이 가능하지만, 분말의 기화와 용해를 위해 5,000~10,000K의

고급 열원을 필요로 하고, 사이즈 및 양 조절이 어려우며, 분말 수거 과정에서 나노 분말과 가스와의 반응성 문제가 발생할 수 있다.

- [87] 하지만, 본 발명의 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유의 제조방법은, 희토류 원소를 포함하는 제1 소스 물질, 및 전이금속 원소를 포함하는 제2 소스 물질을 포함하는 상기 소스 용액을 준비하는 단계, 상기 소스 용액을 전기 방사하여, 희토류 산화물 및 전이금속 산화물을 포함하는 상기 예비 하이브리드 자성 섬유를 형성하는 단계, 및 상기 예비 하이브리드 자성 섬유를 환원시켜, 상기 희토류 원소 및 상기 전이금속 원소의 화합물을 포함하고, 경자성 특성을 갖는 상기 자성 결정(magnetic crystal, 110), 및 상기 전이금속 원소를 포함하고 연자성 특성을 갖는 상기 자성 경계층(magnetic boundary layer, 120)을 포함하는 상기 하이브리드 자성 섬유(100)를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [88] 또한, 상기 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유의 제조방법은, 상기 소스 용액 내의 상기 희토류 원소의 몰 분율을 제어함에 따라, 상기 하이브리드 자성 섬유(100) 내의 상기 자성 경계층(120)의 부피 분율이 제어되고, 결과적으로 상기 자성 결정(110) 및 상기 자성 경계층(120) 사이에 자기교환결합 효과를 발생시킬 수 있다. 이에 따라, 높은 보자력(coercivity)을 유지하면서도 포화자화(saturation magnetization)이 증가되고, 더 나아가 최대 자기에너지적((BH)max) 값이 향상되어, 우수한 자기적 특성을 나타내는 하이브리드 자성 섬유가 제공될 수 있다.
- [89]
- [90] 이상, 본 발명의 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유 및 그 제조방법이 설명되었다. 이하, 본 발명의 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유 및 그 제조방법의 구체적인 실험 예 및 특성 평가 결과가 설명된다.
- [91] 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유 제조
- [92] 4 mL의 초순수에 사마륨(III) 질산 6수화물(Samarium(III) nitrate hexahydrate; $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)과 코발트(II) 질산 6수화물(Cobalt(II) nitrate hexahydrate; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 혼합한 용액과, 6 mL의 에탄올에 분자량 1,300,000의 PVP를 0.4g 녹인 용액을 혼합하여 소스 용액을 제조하였다.
- [93] 제조된 소스 용액은 전기방사를 위해 주사기에 담고 주사기 펌프를 사용하여 0.3~0.8 mL/h의 속도로 용액을 지속적으로 밀어준다. 이 때 주사기의 팁(tip) 부분과 방사된 섬유가 포집되는 포집기(collector)는 15cm 간격으로 이격되고, 고전압(16~23 kV)을 인가해주어 전위차에 의해 소스 용액이 방사되도록 한다. 포집기에 증착된 물질은 알루미나(alumina, Al_2O_3) 도가니에 모아 대기 분위기에서 약 700°C의 온도로 3시간 동안 열처리하여 고분자를 포함한 유기물이 모두 분해되도록 한다. 이 과정에서 SmCoO_3 - Co_3O_4 의 희토류계 산화물-전이금속 산화물을 포함하는 예비 하이브리드 자성 섬유가 얻어진다.
- [94] 예비 하이브리드 자성 섬유를 CaH_2 와 1:1의 부피비로 혼합하고 비활성 분위기에서 약 700°C의 온도로, 3시간 동안 열처리하여 환원시킨 후,

염화암모늄과 메탄올을 이용하여 수세하여, 경자성 특성의 Sm₂Co₁₇ 자성 결정 및 연자성 특성의 fcc-Co 자성 경계층을 포함하는 제1 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유를 제조하였다.

[95] 또한, 상기 제1 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유 내의 Sm₂Co₁₇ 자성 결정의 부피 분율을 제어하기 위해, 소스 용액 내의 사마륨 원소의 몰 분율이 제어되었고, 이는 아래 <수학식 2> 통해 산출되었으며, 산출된 결과는 <표 1>을 통해 정리된다.

[96] <수학식 2>

$$Sm[unit: at.\%] = 100 * \frac{\frac{\rho_{Sm_2Co_{17}} x_{Sm_2Co_{17}} m_{Sm}}{MW_{Sm_2Co_{17}}}}{\left\{ \frac{\rho_{Sm_2Co_{17}} x_{Sm_2Co_{17}} m_{Sm}}{MW_{Sm_2Co_{17}}} + \frac{\rho_{Sm_2Co_{17}} x_{Sm_2Co_{17}} m_{Co}}{MW_{Sm_2Co_{17}}} \right\} + \frac{\rho_{fcc-Co} (1 - x_{Sm_2Co_{17}})}{MW_{fcc-Co}}}$$

$$[98] = \frac{8.8478x_{Sm_2Co_{17}}}{1 - 0.1623x_{Sm_2Co_{17}}}$$

[99] (Sm(at%): 소스 용액 내의 희토류 원소 몰 분율, ρ_{Sm₂Co₁₇}: Sm₂Co₁₇ 자성 결정의 밀도, x_{Sm₂Co₁₇}: 하이브리드 자성 섬유 내의 Sm₂Co₁₇ 자성 결정의 부피 분율(0.0~1.0), m_{Sm}: 자성 결정 내 희토류 원소의 원자 개수, MW_{Sm₂Co₁₇}: 자성 결정의 분자량. ρ_{Co}: 자성 경계층의 밀도, m_{Co}: 자성 결정 내 전이금속 원소의 원자 개수, MW_{Co}: 자성 경계층의 분자량)

[100] [표1]

하이브리드 자성 섬유 내 자성 결정의 부피 분율 (Sm ₂ Co ₁₇ vol%)	소스 용액 내 희토류 원소의 몰 분율(Sm at %)
100	10.562
99	10.409
97	10.156
95	9.906
90	9.290
80	8.101
50	4.803
30	2.786
10	0.885
0	0

[101]

[102] 실시 예2에 따른 하이브리드 자성 섬유 제조

[103] 4.5mL의 초순수에 네오디뮴(III) 질산 6수화물(Neodymium(III) nitrate

hexahydrate; $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)과 철(III) 질산 9수화물(iron(III) nitrate nonahydrate; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)을 혼합한 용액과, 3 mL의 에탄올에 분자량 1,300,000의 PVP를 0.6g 녹인 용액을 혼합하여 소스 용액을 제조하였다. 또한, 네오디뮴(III) 질산 6수화물의 몰수의 절반에 해당하는 만큼 붕산(Boric acid; H_3BO_3)이 추가로 혼합되었다.

[104] 제조된 소스 용액은 전기방사를 위해 주사기에 담고 주사기 펌프를 사용하여 0.3~0.8 mL/h의 속도로 용액을 지속적으로 밀어준다. 이 때 주사기의 팁(tip) 부분과 방사된 섬유가 포집되는 포집기(collector)는 18cm 간격으로 이격되고, 고전압(16~23 kV)을 인가해주어 전위차에 의해 소스 용액이 방사되도록 한다. 포집기에 증착된 물질은 알루미나(alumina, Al_2O_3) 도가니에 모아 대기 분위기에서 약 700°C의 온도로 3시간 동안 열처리하여 고분자를 포함한 유기물이 모두 분해되도록 한다. 이 과정에서 NdFeO_3 - NdBO_3 - Fe_2O_3 의 희토류계 산화물-전이금속 산화물을 포함하는 예비 하이브리드 자성 섬유가 얻어진다.

[105] 예비 하이브리드 자성 섬유를 CaH_2 와 1:1의 부피비로 혼합하고 비활성 분위기에서 약 700°C의 온도로, 3시간 동안 열처리하여 환원시킨 후, 염화암모늄과 메탄올을 이용하여 수세하여, 경자성 특성의 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 자성 결정 및 연자성 특성의 fcc-Fe 자성 경계층을 포함하는 제2 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유를 제조하였다.

[106] 또한, 상기 제2 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유 내의 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 자성 결정의 부피 분율을 제어하기 위해, 소스 용액 내의 네오디뮴 원소의 몰 분율이 제어되었고, 이는 아래 <수학식 3> 통해 산출되었으며, 산출된 결과는 <표 2>을 통해 정리된다.

[107] <수학식 3>

$$[108] \quad \text{Nd}[\text{unit} : \text{at.}\%] = 100 * \frac{\rho_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}} x_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}} m_{\text{Nd}}}{MW_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}} \left\{ \frac{\rho_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}} x_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}} m_{\text{Nd}}}{MW_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}} + \frac{\rho_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}} x_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}} m_{\text{Fe}}}{MW_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}} \right\} + \frac{\rho_{\text{fcc-Fe}} (1 - x_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}})}{MW_{\text{fcc-Fe}}}$$

$$[109] \quad = \frac{0.0995 x_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}}{1 - 0.2043 x_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}}$$

[110] (Nd(at%): 소스 용액 내의 희토류 원소 몰 분율, $\rho_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 자성 결정의 밀도, $x_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$: 하이브리드 자성 섬유 내의 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 자성 결정의 부피 분율(0.0~1.0), m_{Nd} : 자성 결정 내 희토류 원소의 원자 개수, $MW_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$: 자성 결정의 분자량. ρ_{Fe} : 자성 경계층의 밀도, m_{Fe} : 자성 결정 내 전이금속 원소의 원자 개수, MW_{Fe} : 자성 경계층의 분자량)

[111] [표2]

하이브리드 자성 섬유 내 자성 결정의 부피 분율 (Nd ₂ Fe ₁₄ B vol%)	소스 용액 내 희토류 원소의 몰 분율(Nd at %)
100	12.505
99	12.348
97	12.037
95	11.729
90	10.973
80	9.515
50	5.541
30	3.180
10	1.016
0	0

[112] 또한, 상기 실시 예 1 및 실시 예 2에 따른 하이브리드 자성 섬유의 구성이 아래 <표 3>을 통해 정리된다.

[113] [표3]

구분	자성 결정	자성 경계층
실시 예 1	Sm ₂ Co ₁₇	Co
실시 예 2	Nd ₂ Fe ₁₄ B	Fe

[114]

[115] 실시 예3에 따른 하이브리드 자성 섬유 제조

[116] 기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유를 제조하되, 250 nm이하의 직경을 갖도록 제조하여, 경자성 특성 단결정-연자성 특성 단결정의 사슬구조를 갖는 상기 실시 예 3에 따른 하이브리드 자성 섬유를 제조하였다.

[117]

[118] 기 실시 예 1 내지 3에 따른 하이브리드 자성 섬유의 구조가 아래 <표 4>를 통해 정리된다.

[119] [표4]

구분	구조
실시 예 1	자성 결정-자성 경계층 구조
실시 예 2	자성 결정-자성 경계층 구조
실시 예 3	단결정-단결정 사슬구조

[120]

[121] 도 7 및 도 8은 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유를 촬영한 사진이다.

[122] 도 7 및 도 8을 참조하면, 소스 용액 내 희토류 원소의 몰 분율이 10.56 at%, 0 at%, 9.91 at%, 및 4.80 at%로 제어되어 형성된 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유를 SEM(scanning electron microscope) 촬영하여 각각 도 7의 (a), 도 7의 (b), 도 8의 (a), 및 도 8의 (b)에 나타내었다. 도 7 및 도 8에서 확인할 수 있듯이, 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유는, 약 500nm의 직경을 갖는 섬유 형태로 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[123] 도 9 내지 도 11은 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유를 제조하는 과정에서 열처리되는 온도에 따른 특성을 비교하는 사진이다.

[124] 도 9 내지 도 11을 참조하면, 예비 하이브리드 자성 섬유의 환원 단계에서 열처리되는 온도가 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 750°C, 및 800°C로 제어되어 형성된 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유를 SEM 촬영하여 각각 도 9의 (a), 도 9의 (b), 도 10의 (a), 도 10의 (b), 도 11의 (a), 및 도 11의 (b)에 나타내었다.

[125] 도 9의 (a) 및 (b)에서 확인할 수 있듯이, 환원 단계에서 열처리되는 온도가 400°C 및 500°C인 경우, 희토류 산화물의 환원이 용이하게 이루어지지 않은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 11의 (a) 및 (b)에서 확인할 수 있듯이, 환원 단계에서 열처리되는 온도가 750°C 및 800°C인 경우, 섬유의 형상을 유지하지 못하고 입자의 형상으로 변형되는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 도 10의 (a) 및 (b)에서 확인할 수 있듯이, 환원 단계에서 열처리되는 온도가 600°C 및 700°C인 경우, 희토류 산화물의 환원이 용이하게 이루어져, 하이브리드 자성 섬유가 용이하게 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[126] 도 12는 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유를 세척하는 과정에서, 세척 용액의 영향을 비교하는 사진이다.

[127] 도 12의 (a) 및 (b)를 참조하면, 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유를 세척하는 과정에서, 염화암모늄 및 메탄올이 혼합된 실시 예에 따른 세척 용액으로 세척된 경우를 도 12의 (a)에 도시하였고, 초순수 및 약산이 혼합된 기존의 세척 용액으로 세척된 경우를 도 12의 (b)에 도시하였다. 도 12의 (a) 및 (b)에서 알 수 있듯이, 기존의 세척 용액으로 세척된 경우, 섬유 표면에 부산물이 잔류하여 자성 특성을 저하시키는 반면, 실시 예에 따른 세척 용액으로 세척된 경우, 자성 섬유를 제외한 부산물이 선택적으로 제거되어, 이론치에 달하는 자기적 특성을 얻을 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[128] 도 13은 본 발명의 실시 예 2에 따른 하이브리드 자성 섬유를 촬영한 사진이다.

[129] 도 13의 (a) 내지 (c)를 참조하면, 소스 용액 내 희토류 원소의 몰 분율이 12.5 at%, 3.18 at%, 및 0 at%로 제어되어 형성된 상기 실시 예 2에 따른 하이브리드 자성 섬유를 SEM 촬영하여 각각 도 13의 (a) 내지 (c)에 나타내었다. 도 13의 (a)

내지 (c)에서 확인할 수 있듯이, 희토류 원소로 Nd를 사용하고, 전이금속 원소로 Fe를 사용한 경우에도, 하이브리드 자성 섬유가 용이하게 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[130] 도 14는 Sm-Co 2성분계 시스템을 나타내는 그래프이다.

[131] 도 14를 참조하면, Sm-Co 화합물 내에서 Sm의 몰 분율(at %)과 온도(°C)에 따른 Sm-Co 화합물의 상태를 나타내었다. 도 14에서 알 수 있듯이, Sm-Co 화합물 내에서 Sm의 몰 분율이 10.6 at%보다 작을 경우, 경자성 특성과 연자성 특성이 공존하는 것을 확인할 수 있었다.

[132] 도 15는 소스 용액이 포함하는 희토류 원소의 몰 분율이, 본 발명의 실시 예 2에 따른 하이브리드 자성 섬유의 구조에 미치는 영향을 나타내는 그래프이다.

[133] 도 15의 (a) 내지 (c)를 참조하면, 소스 용액 내 희토류 원소(Nd)의 몰 분율이 12.5 at%, 3.18 at%, 및 0 at%로 제어되어 형성된 상기 실시 예 2에 따른 하이브리드 자성 섬유 각각에 대해 20(degree)에 따른 Relative intensity(a.u.)를 측정하여 X-ray diffraction 분석을 나타내었다. 도 15의 (a)에서 확인할 수 있듯이, 소스 용액 내 희토류 원소의 몰 분율이 12.5 at%인 경우, Nd₂Fe₁₄B의 경자성 특성만 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 15의 (c)에서 확인할 수 있듯이, 소스 용액 내 희토류 원소의 몰 분율이 0 at%인 경우, fcc-Fe의 연자성 특성만 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 도 15의 (b)에서 확인할 수 있듯이, 소스 용액 내 희토류 원소의 몰 분율이 3.15 at%인 경우, Nd₂Fe₁₄B의 경자성 특성과 fcc-Fe의 연자성 특성이 모두 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[134] 도 16 및 도 17은 소스 용액이 포함하는 희토류 원소의 몰 분율이, 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유의 구조에 미치는 영향을 나타내는 그래프이다.

[135] 도 16 및 도 17을 참조하면, 소스 용액 내 희토류 원소(Sm)의 몰 분율이 10.56 at%, 0 at%, 9.91 at%, 및 4.80 at%로 제어되어 형성된 상기 실시 예 2에 따른 하이브리드 자성 섬유 각각에 대해 20(degree)에 따른 Relative intensity(a.u.)를 측정하여 X-ray diffraction 분석하고, 이를 각각 도 16의 (a), 도 16의 (b), 도 17의 (a), 및 도 17의 (b)에 도시하였다.

[136] 도 16의 (a)에서 알 수 있듯이, 소스 용액 내 희토류 원소의 몰 분율이 10.56 at%인 경우, Sm₂Co₁₇의 경자성 특성만 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 16의 (b)에서 확인할 수 있듯이, 소스 용액 내 희토류 원소의 몰 분율이 0 at%인 경우, fcc-Co의 연자성 특성만 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 도 17의 (a) 및 (b)에서 확인할 수 있듯이, 소스 용액 내 희토류 원소의 몰 분율이 9.91 at%, 및 4.80 at%인 경우, Sm₂Co₁₇의 경자성 특성과 fcc-Co의 연자성 특성이 모두 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[137] 도 18은 자기교환결합 효과가 발생되지 않은 본 발명의 비교 예에 따른 하이브리드 자성 섬유의 특성을 나타내는 그래프이다.

[138] 도 18을 참조하면, Sm₂Co₁₇ 경자성 물질 및 fcc-Co 연자성 물질이 50 vol%: 50

vol%의 부피 비율로 단순 혼합된 본 발명의 비교 예에 따른 하이브리드 자성 섬유의 Applied field(kOe)에 따른 Magnetization(emu/g)을 측정하여 자기이력곡선을 나타내었다. 도 18에서 확인할 수 있듯이, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 자성 결정 및 fcc-Co 자성 경계층의 부피 분율이 50 vol%: 50 vol%로 제어된 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유는, kink 현상이 나타나는 것으로 보아, 자기교환결합 효과가 발생되지 않은 것을 확인할 수 있었다.

[139] 도 19는 자성 경계층의 부피 분율이, 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유의 자성 특성에 미치는 영향을 나타내는 그래프이다.

[140] 도 19를 참조하면, fcc-Co 자성 경계층의 부피 분율이 제어된 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유의 Applied field(Oe)에 따른 Magnetization(emu/g)을 측정하여 자기이력곡선을 나타내었다. 도 19에서 확인할 수 있듯이, 본 발명의 실시 예 1에 다른 하이브리드 자성 섬유의 경우, 도 18에 도시된 비교 예에 따른 하이브리드 자성 섬유와 달리, 자기이력곡선에서 kink 현상이 나타나지 않아, 자기교환결합 효과가 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

[141] 또한, fcc-Co 자성 경계층의 부피 분율이 서로 다른 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유의 자성 특성이 아래 <표 5>를 통해 정리된다.

[142] [표5]

Fcc-Co 자성 경계층의 부피 분율(vol %)	포화자화 M_s (emu/g)	잔류자화 M_r (emu/g)	자화율 M_r/M_s (%)	보자력 H_{ci} (Oe)	최대 자기에너지적(BH) $_{max}$ (MGOe)
0	84.390	58.509	69.332	7044.6	7.001
0.3	88.176	60.696	68.835	6953.3	N/A
1	87.265	59.559	68.251	6953.7	7.577
1.5	87.550	59.756	68.253	6741.5	N/A
3	87.887	58.706	66.797	6513.4	7.429
5	97.310	63.135	64.880	6193.0	7.208
7	98.377	62.070	63.094	5721.2	6.398
10	98.760	60.329	61.087	5128.0	6.010
20	99.444	54.478	54.783	3672.1	N/A
30	109.350	52.182	47.720	2526.2	N/A
50	124.670	47.231	37.885	1208.9	N/A
70	138.460	40.602	29.324	604.1	N/A
100	164.600	25.245	15.337	162.5	0.401

[143]

[144] 표 5>를 통해 알 수 있듯이, 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유는, fcc-Co 자성 경계층의 부피 분율이 1 vol%일 경우 가장 높은 최대 자기에너지적((BH)_{max}) 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, fcc-Co 자성 경계층의 부피 분율이 1 vol%일 경우, Sm₂Co₁₇ 자성 결정 및 fcc-Co 자성 경계층 사이에 자기교환결합 효과가 최대로 구현되는 것을 알 수 있었다.

[145] 이론적으로 경자성 물질 및 연자성 물질 사이에 자기교환결합력을 발생시키기 위해서는, 경자성 물질 자구 경계의 도메인 벽 두께(Domain-wall width)의 2배에 달하는 값보다 연자성 물질의 크기가 작아야 한다. Sm₂Co₁₇ 자성 결정 및 fcc-Co 자성 경계층 사이에서 자기교환결합 효과가 나타나기 위해 필요한 fcc-Co 자성 경계층의 이론적 크기는 약 20.0 nm 정도로, 부피 분율로 계산할 경우 약 5 at% 미만으로 나타나, 본 발명의 실험 데이터와 실질적으로 일치하는 것을 알 수 있다.

[146] 도 20은 자성 결정의 부피 분율이, 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유의 잔류자화값에 미치는 영향을 나타내는 그래프이다.

[147] 도 20을 참조하면, Sm₂Co₁₇ 자성 결정의 부피 분율이 제어된 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유의 잔류자화값(Remanence, M_r(emu/g))을 측정하여 나타내었다. 도 20에서 확인할 수 있듯이, Sm₂Co₁₇ 자성 결정의 부피 분율이 90 vol% 이상일 경우, Sm₂Co₁₇ 단일상의 잔류자화값 보다 높은 잔류자화값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[148] 도 21은 자성 결정의 부피 분율이, 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유의 최대 자기에너지적값에 미치는 영향을 나타내는 그래프이다.

[149] 도 21을 참조하면, Sm₂Co₁₇ 자성 결정의 부피 분율이 제어된 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유의 최대 자기에너지적값(Energy product, (BH)_{max} (MGOe))을 측정하여 나타내었다. 도 21에서 확인할 수 있듯이, Sm₂Co₁₇ 자성 결정의 부피 분율이 99 vol%인 경우 최대 자기에너지적값이 7.577 MGOe로 가장 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[150] 도 19 내지 도 21을 통해 알 수 있듯이, 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유는, fcc-Co 자성 경계층의 부피 분율이 0 vol% 초과 3 vol% 미만인 경우, Sm₂Co₁₇ 자성 결정 및 fcc-Co 자성 경계층 사이에 자기교환결합 효과가 용이하게 발생되는 것을 알 수 있다.

[151] 도 22 및 도 23은 자성 결정 및 자성 결정층의 부피 분율이 서로 다른, 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유들의 Recoil 곡선 개형을 나타내는 그래프이다.

[152] 도 22 및 도 23을 참조하면, Sm₂Co₁₇ 자성 결정 및 fcc-Co 자성 결정층의 부피 분율이 97 vol%: 3 vol%인 경우, 95 vol%: 5 vol%인 경우, 및 70 vol%: 30 vol%인 경우 각각에 대해 Applied Field(Oe)에 따른 Magnetization(emu/g)를 측정하여 Recoil 곡선 개형을, 도 22의 (a), 도 22의 (b), 및 도 23에 나타내었다.

- [153] 도 22의 (a) 및 (b)에서 알 수 있듯이, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 자성 결정 및 fcc-Co 자성 결정층의 부피 분율이 97 vol%: 3 vol%인 경우, 95 vol%: 5 vol%인 경우의 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유는, 폐쇄형 루프(closed loop)가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 도 23에서 알 수 있듯이, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 자성 결정 및 fcc-Co 자성 결정층의 부피 분율이 70 vol%: 30 vol%인 경우의 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유는, 개방형 루프(opened loop)가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 폐쇄형 루프가 나타나는 하이브리드 자성 섬유의 경우, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 자성 결정 및 fcc-Co 자성 결정층 사이에 자기교환결합 효과가 나타나지만, 오픈형 루프가 나타나는 하이브리드 자성 섬유의 경우, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 자성 결정 및 fcc-Co 자성 결정층 사이에 자기교환결합 효과가 나타나지 않는 것을 의미한다.
- [154] 도 24는 자성 경계층의 부피 분율이 서로 다른, 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유들의 Recoil susceptibility 값을 나타내는 그래프이다.
- [155] 도 24를 참조하면, fcc-Co 자성 경계층의 부피 분율이 1 vol% 초과인 경우(Co-excess-1), 3 vol% 초과인 경우(Co-excess-3), 5 vol% 초과인 경우(Co-excess-5), 및 30 vol% 초과인 경우(Co-excess-30)의 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유 각각에 대해, H(kOe)에 따른 $dM/dH(\text{emu}/(\text{g}\cdot\text{Oe}))$ 를 측정하여, Recoil susceptibility 값을 나타내었다.
- [156] 도 24에서 확인할 수 있듯이, fcc-Co 자성 경계층의 부피 분율이 1 vol% 초과인 경우(Co-excess-1), 3 vol% 초과인 경우(Co-excess-3), 및 5 vol% 초과인 경우(Co-excess-5)의 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유는 1개의 피크(peak)가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, fcc-Co 자성 경계층의 부피 분율이 30 vol% 초과인 경우(Co-excess-30)의 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유는, 약 -7 kOe, 및 -2.5 kOe 부분에서 2개의 피크(peak)가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Recoil susceptibility 값을 나타내는 그래프에서, 1개의 피크는 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 자성 결정 및 fcc-Co 자성 결정층 사이에 자기교환결합 효과가 나타나는 것을 의미하고, 2개의 피크는 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 자성 결정 및 fcc-Co 자성 결정층 사이에 자기교환결합 효과가 나타나지 않은 것을 의미한다.
- [157] 도 25 내지 도 27은 본 발명의 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유를 제조하는 과정에서 열처리되는 온도에 따른 특성을 비교하는 그래프이다.
- [158] 도 25 내지 도 27을 참조하면, 예비 하이브리드 자성 섬유의 환원 단계에서 열처리되는 온도가 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 750°C, 및 800°C로 제어되어 형성된 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유 각각에 대해, $2\theta(\text{deg.})$ 에 따른 Relative intensity(a.u.)를 측정하여 X-ray diffraction 패턴을 나타내었다. 400°C, 500°C, 600°C, 및 700°C의 온도로 열처리된 하이브리드 자성 섬유는 도 25에 도시되고, 700°C, 750°C, 및 800°C이 온도로 열처리된 하이브리드 자성 섬유는 도 26에 도시되고, 도 26의 A부분에 대한 확대 그래프가 도 27에 도시된다.
- [159] 도 25 내지 도 27에서 확인할 수 있듯이, 환원 단계에서 열처리되는 온도가

400°C 및 500°C인 경우, 희토류 산화물의 환원이 용이하게 이루어지지 않아, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 자성 결정 및 fcc-Co 자성 결정층의 혼합 구조가 측정되지 않은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 환원단계에서 열처리되는 온도가 800°C인 경우 역시, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 자성 결정 및 fcc-Co 자성 결정층의 혼합 구조가 측정되지 않은 것을 확인할 수 있었다. 반면, 환원 단계에서 열처리되는 온도가 600°C, 700°C 및 750°C인 경우, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 자성 결정 및 fcc-Co 자성 결정층의 혼합 구조가 용이하게 측정되는 것을 확인할 수 있었다.

- [160] 도 28은 희토류 산화물의 열처리 온도에 따른 특성 변화를 나타내는 그래프이다.
- [161] 도 28을 참조하면, Sm_2O_3 희토류 산화물을 수소 분위기에서, 10°C/min의 승온 속도로, 25°C부터 1000°C까지 열처리한 후, 열처리된 희토류 산화물의 질량 손실(weight loss, %)을 측정하여 나타내었다. 도 28에서 확인할 수 있듯이, 희토류 산화물의 경우, 1000°C의 온도로 열처리 되는 경우에도, 질량 손실이 거의 없어, 환원이 용이하게 이루어지지 않는 것을 확인할 수 있었다.
- [162] 도 29 내지 도 31은 본 발명의 실시 예 1 및 실시 예 3에 따른 하이브리드 자성 섬유의 직경을 비교하는 사진 및 그래프이다.
- [163] 도 29를 참조하면, 상기 실시 예 3에 따른 하이브리드 자성 섬유를 SEM 촬영하여 도 29의 (a)에 도시하고, 하이브리드 자성 섬유의 직경을 측정하여 도 29의 (b)에 도시하였다. 도 29의 (a) 및 (b)에서 알 수 있듯이, 상기 실시 예 3에 따른 하이브리드 자성 섬유는, 직경이 250 nm 이하이고, 사슬구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.
- [164] 도 30 및 도 31을 참조하면, 약 500nm의 직경 및 약 1000nm의 직경을 갖는 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유를 SEM 촬영하여 각각 도 30의 (a) 및 도 31의 (a)에 도시하고, 각 하이브리드 자성 섬유의 직경을 측정하여 도 30의 (b) 및 도 31의 (b)에 도시하였다. 도 30 및 도 31에서 알 수 있듯이, 약 500 nm의 직경 및 약 1000 nm의 직경을 갖는 상기 실시 예 1에 따른 하이브리드 자성 섬유의 경우, 자성결정-자성 경계층 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[165]

- [166] 이상, 본 발명을 바람직한 실시 예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

산업상 이용가능성

- [167] 본 발명의 실시 예에 따른 하이브리드 자성 섬유는 영구 자석, 전기 모터, 마이크로 릴레이, 센서 등 다양한 산업 분야에 활용될 수 있다.
- [168]

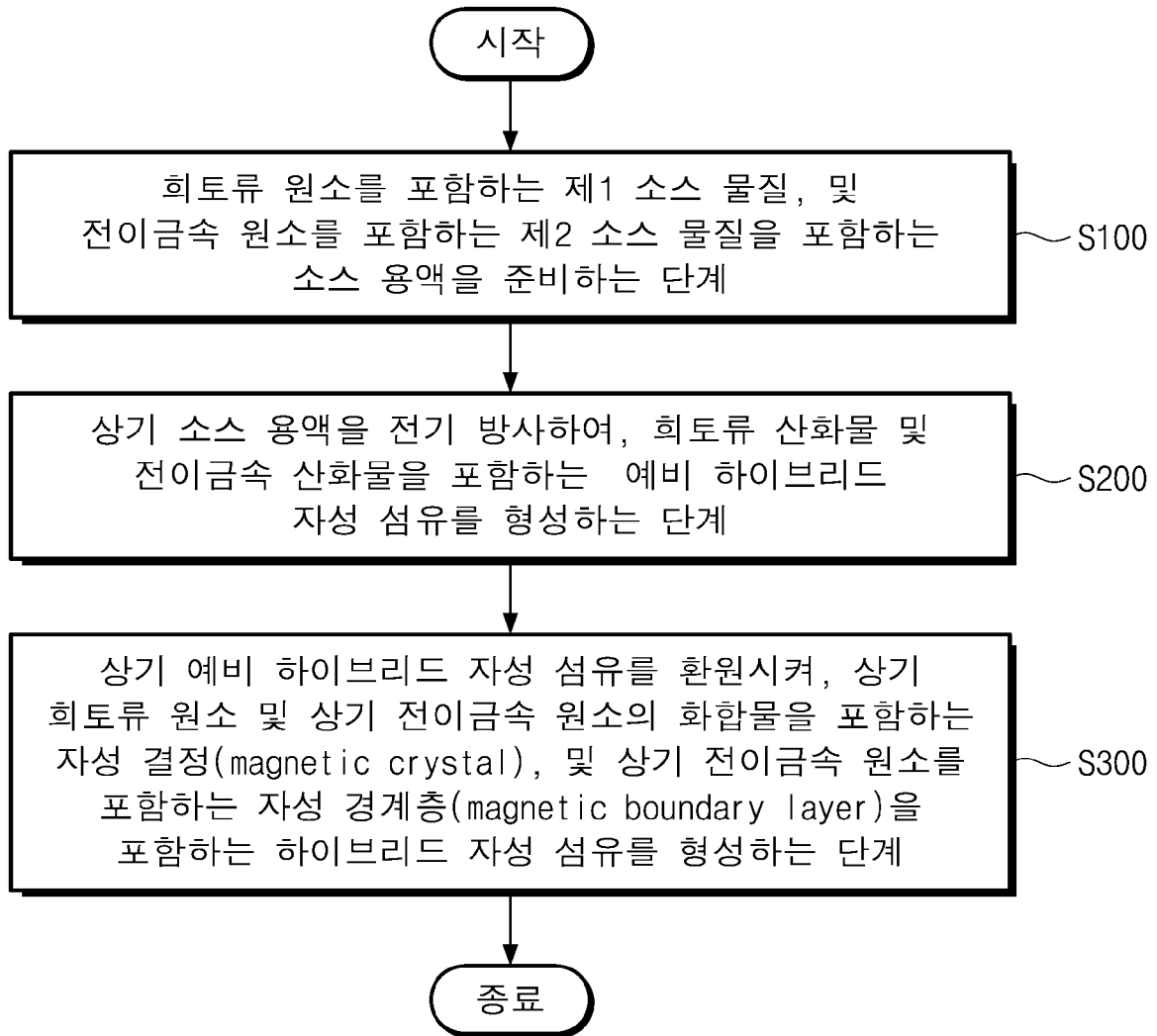
청구범위

- [청구항 1] 희토류 원소를 포함하는 제1 소스 물질, 및 전이금속 원소를 포함하는 제2 소스 물질을 포함하는 소스 용액을 준비하는 단계;
상기 소스 용액을 전기 방사하여, 희토류 산화물 및 전이금속 산화물을 포함하는 예비 하이브리드 자성 섬유를 형성하는 단계; 및
상기 예비 하이브리드 자성 섬유를 환원시켜, 상기 희토류 원소 및 상기 전이금속 원소의 화합물을 포함하는 자성 결정(magnetic crystal), 및 상기 전이금속 원소를 포함하는 자성 경계층(magnetic boundary layer)을 포함하는 하이브리드 자성 섬유를 형성하는 단계를 포함하는, 하이브리드 자성 섬유 제조방법.
- [청구항 2] 제1 항에 있어서,
상기 자성 결정은 경자성(hard-magnetic) 특성을 갖고, 상기 자성 경계층은 연자성(soft-magnetic) 특성을 갖는 것을 포함하는, 하이브리드 자성 섬유 제조방법.
- [청구항 3] 제1 항에 있어서,
상기 자성 경계층은, 상기 자성 결정의 자화 거동을 따르는 것을 포함하는, 하이브리드 자성 섬유 제조방법.
- [청구항 4] 제1 항에 있어서,
상기 소스 용액 내의 상기 희토류 원소의 몰 분율은, 9.290 at% 초과 10.562 at% 미만인 것을 포함하는, 하이브리드 자성 섬유 제조방법.
- [청구항 5] 제1 항에 있어서,
상기 하이브리드 자성 섬유 형성 단계는,
상기 예비 하이브리드 자성 섬유를 환원제와 혼합하는 단계;
상기 환원제와 혼합된 상기 예비 하이브리드 자성 섬유를 열처리하는 단계; 및
열처리된 상기 예비 하이브리드 자성 섬유를, 세척 용액으로 세척하는 단계를 포함하는, 하이브리드 자성 섬유 제조방법.
- [청구항 6] 제5 항에 있어서,
상기 환원제와 혼합된 상기 예비 하이브리드 자성 섬유는, 500°C 초과 800°C 미만의 온도에서 열처리 되는 것을 포함하는, 하이브리드 자성 섬유 제조방법.
- [청구항 7] 제5 항에 있어서,
상기 환원제는, 칼슘(Ca)을 포함하는 하이브리드 자성 섬유 제조방법.
- [청구항 8] 제5 항에 있어서,
상기 세척 용액은, 염화암모늄(NH₄Cl), 및 메탄올(CH₃OH) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 하이브리드 자성 섬유 제조방법.
- [청구항 9] 제1 항에 있어서,

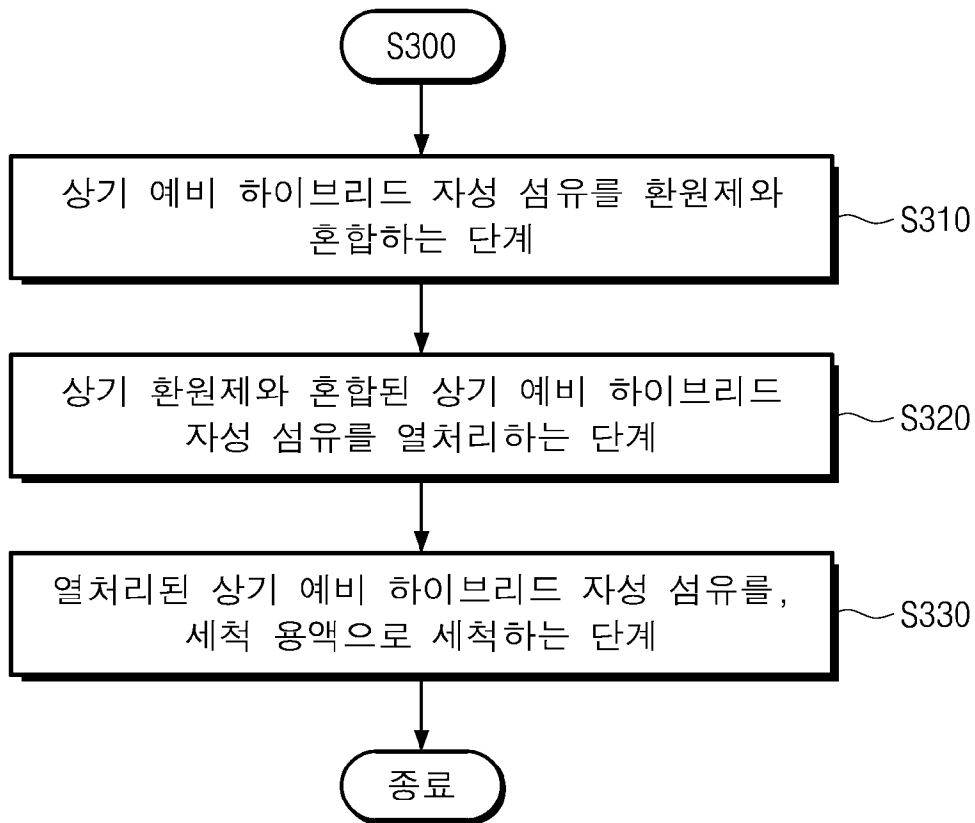
상기 소스 용액은, 금속을 포함하는 결정화 소스, 및 고분자를 포함하는 점성 소스를 더 포함하는 하이브리드 자성 섬유 제조방법.

- [청구항 10] 제1 항에 있어서,
상기 희토류 원소는, La, Ce, Pr, Nd, Sm, 또는 Gd 중 어느 하나를 포함하는, 하이브리드 자성 섬유 제조방법.
- [청구항 11] 제1 항에 있어서,
상기 전이금속 원소는, Fe, Co, 또는 Ni 중 어느 하나를 포함하는, 하이브리드 자성 섬유 제조방법.
- [청구항 12] 희토류 원소, 및 전이금속 원소의 화합물을 포함하는 복수의 자성 결정(magnetic crystal); 및 서로 인접한 상기 자성 결정 사이에 배치되어, 상기 자성 결정을 둘러싸고, 상기 전이금속 원소를 포함하는 자성 경계층(magnetic boundary layer)을 포함하는, 하이브리드 자성 섬유.
- [청구항 13] 제12 항에 있어서,
상기 하이브리드 자성 섬유 내에서, 상기 자성 경계층의 부피 비율은, 0 vol% 초과 10 vol% 미만인 것을 포함하는, 하이브리드 자성 섬유.
- [청구항 14] 제12 항에 있어서,
상기 자성 결정은 경자성 특성을 갖고, 상기 자성 경계층은 연자성 특성을 가지며,
상기 자성 경계층은, 상기 자성 결정의 자화 거동을 따르는 것을 포함하는, 하이브리드 자성 섬유.

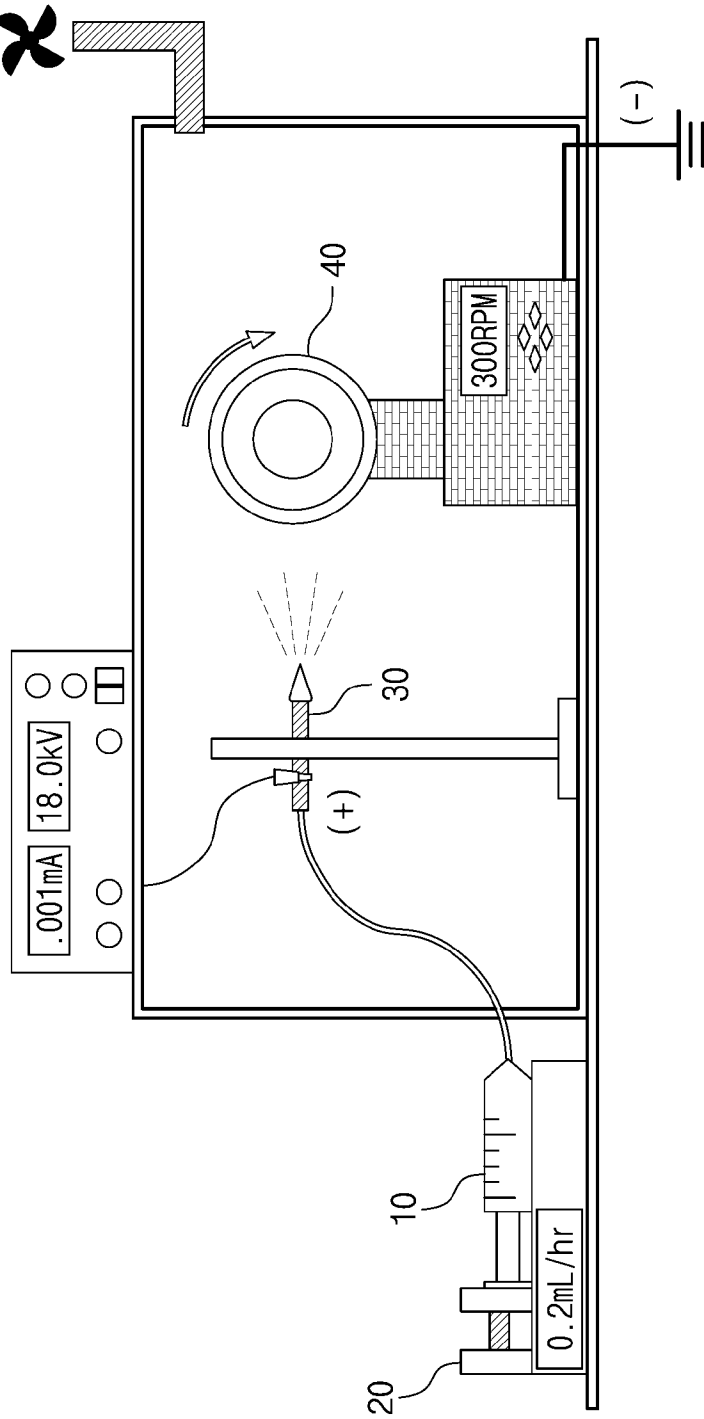
[도1]



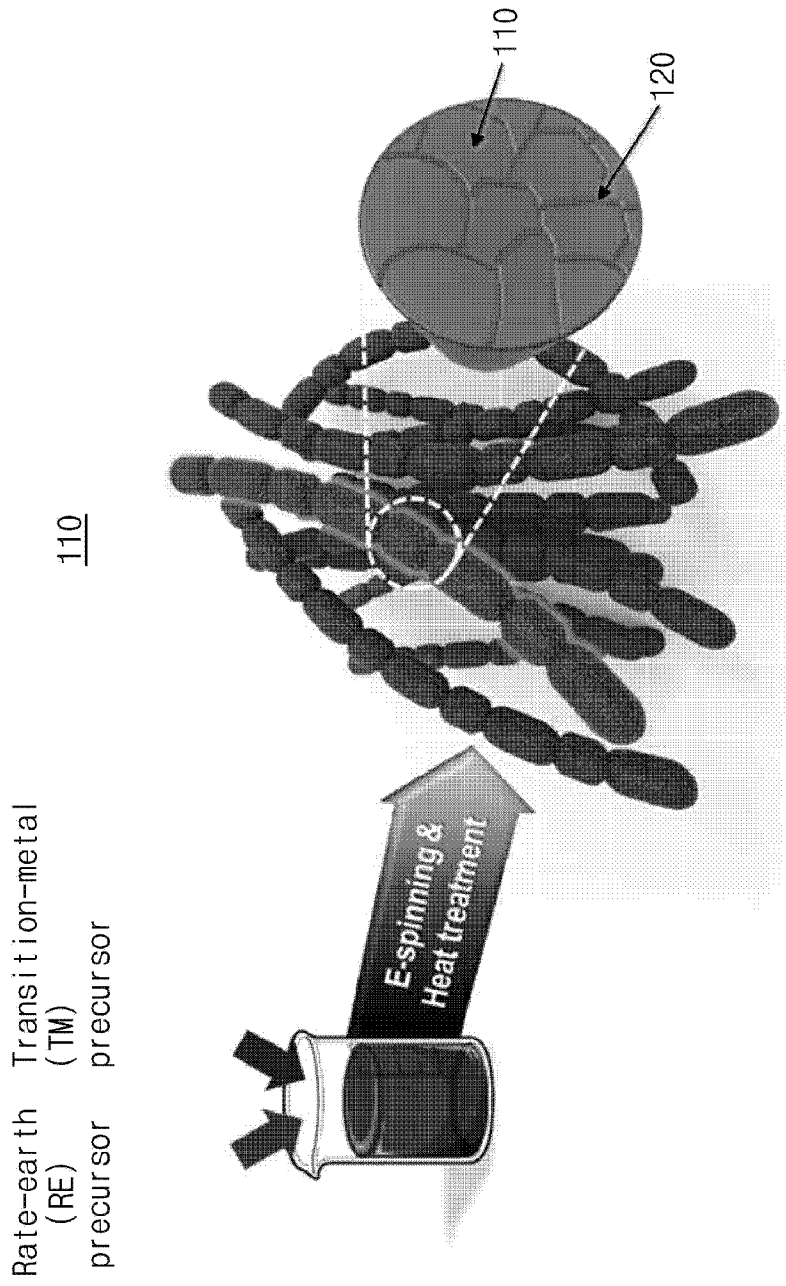
[도2]



[도3]

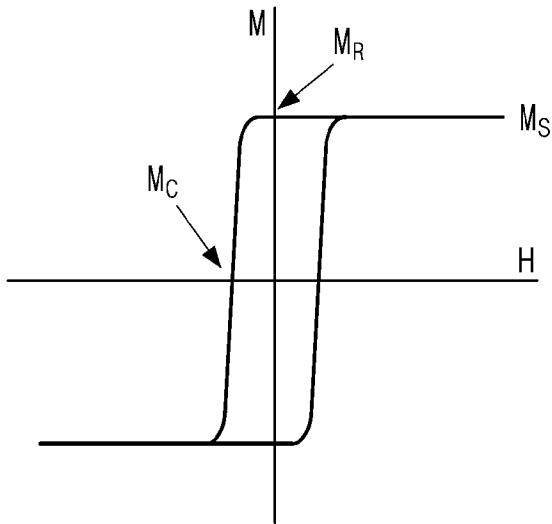


[도4]

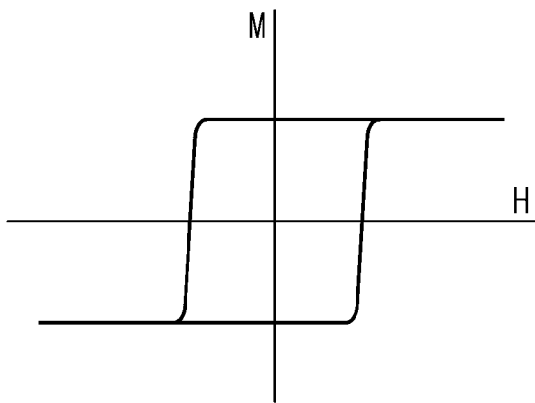


[도5]

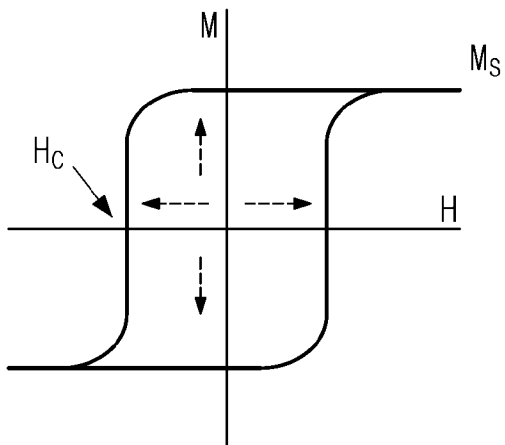
(a)



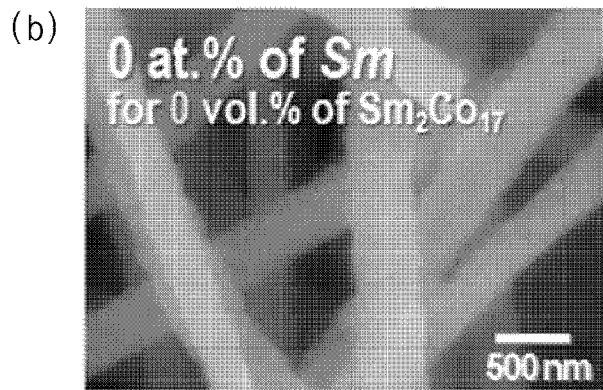
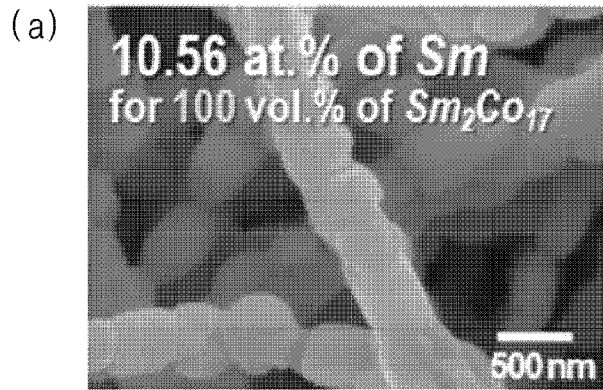
(b)



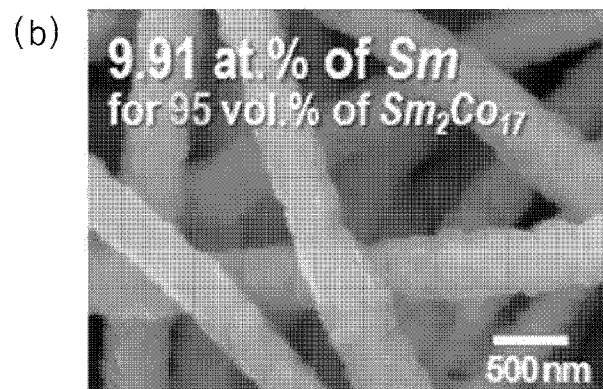
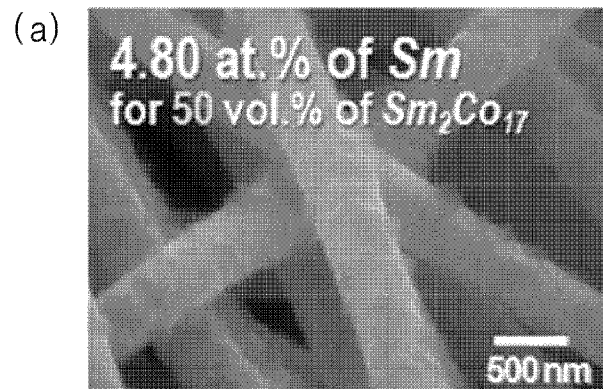
[도6]



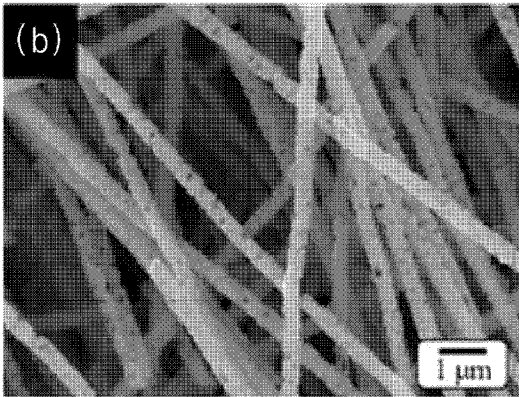
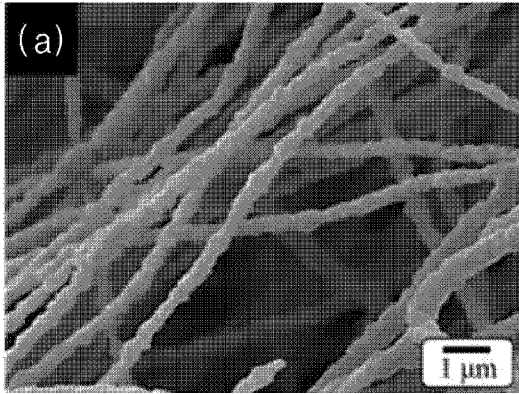
[도7]



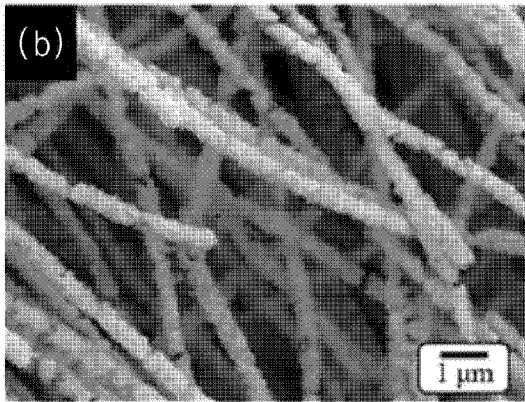
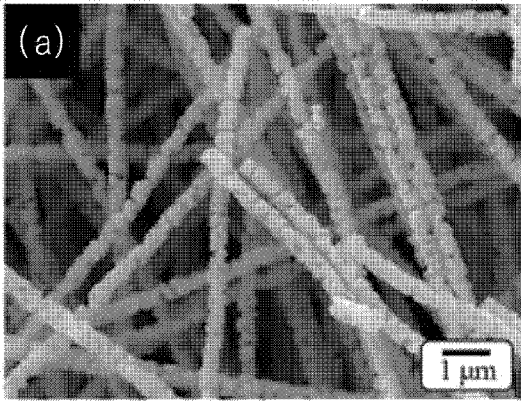
[도8]



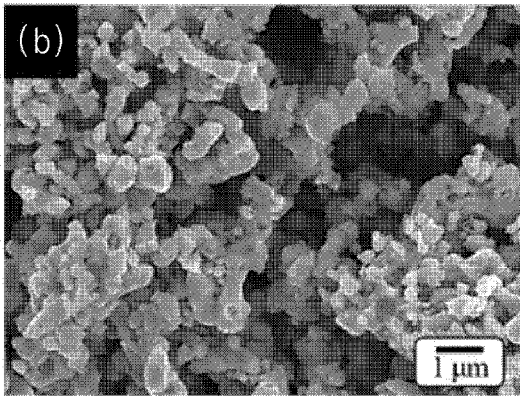
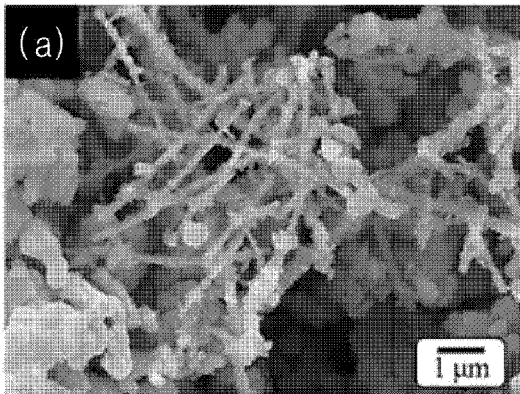
[도9]



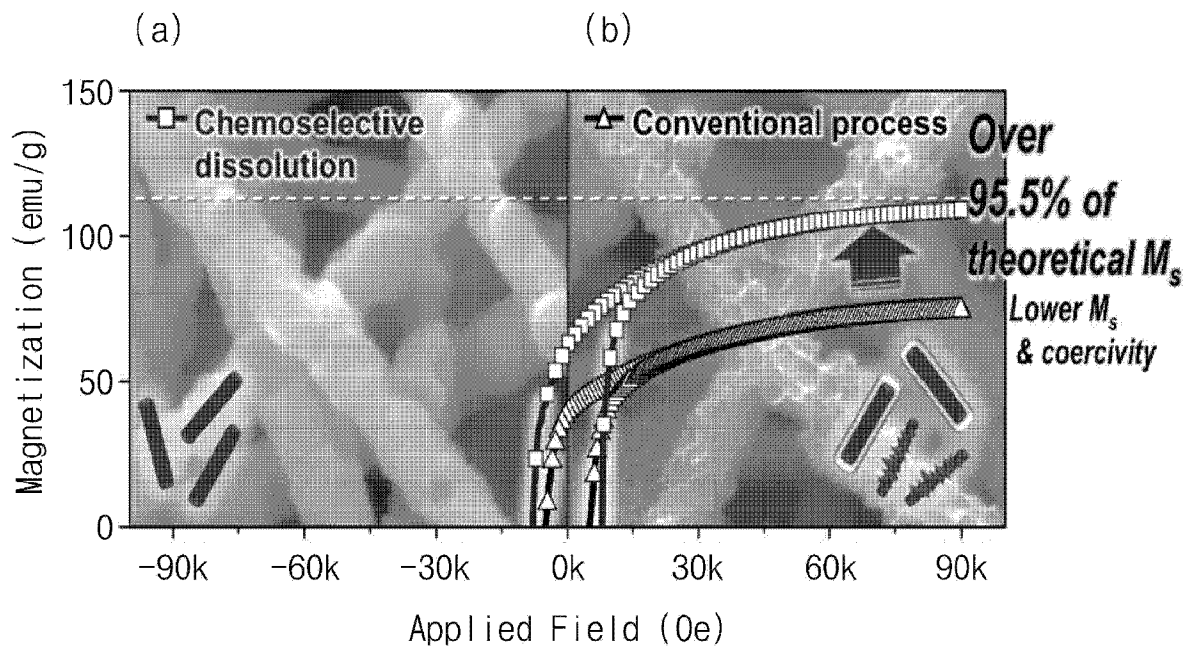
[도 10]



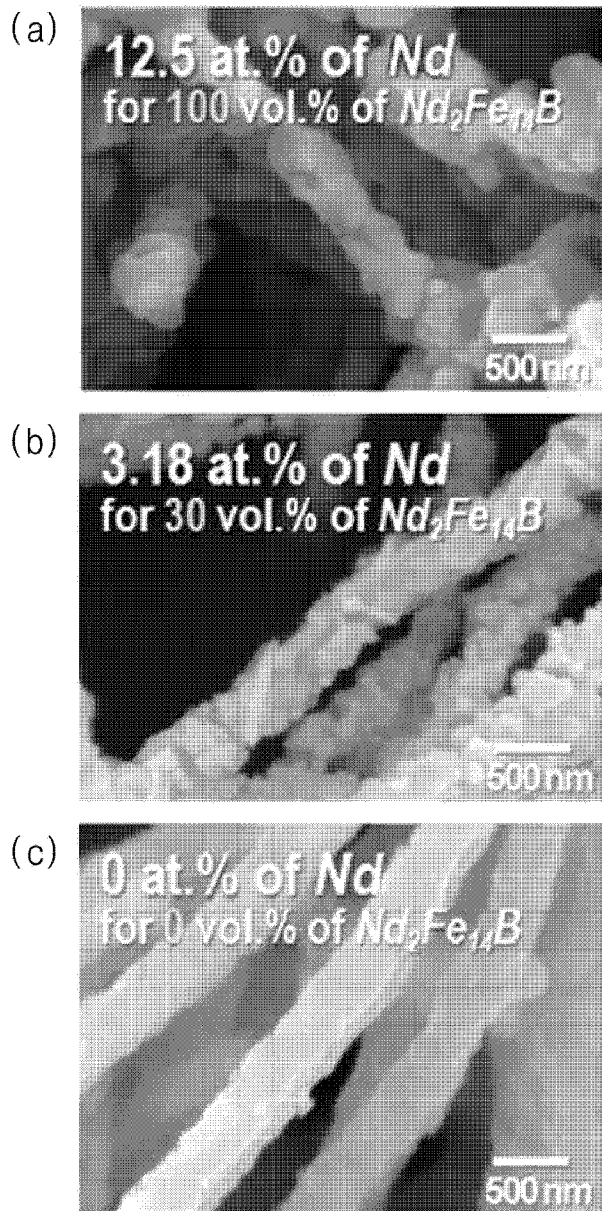
[도 11]



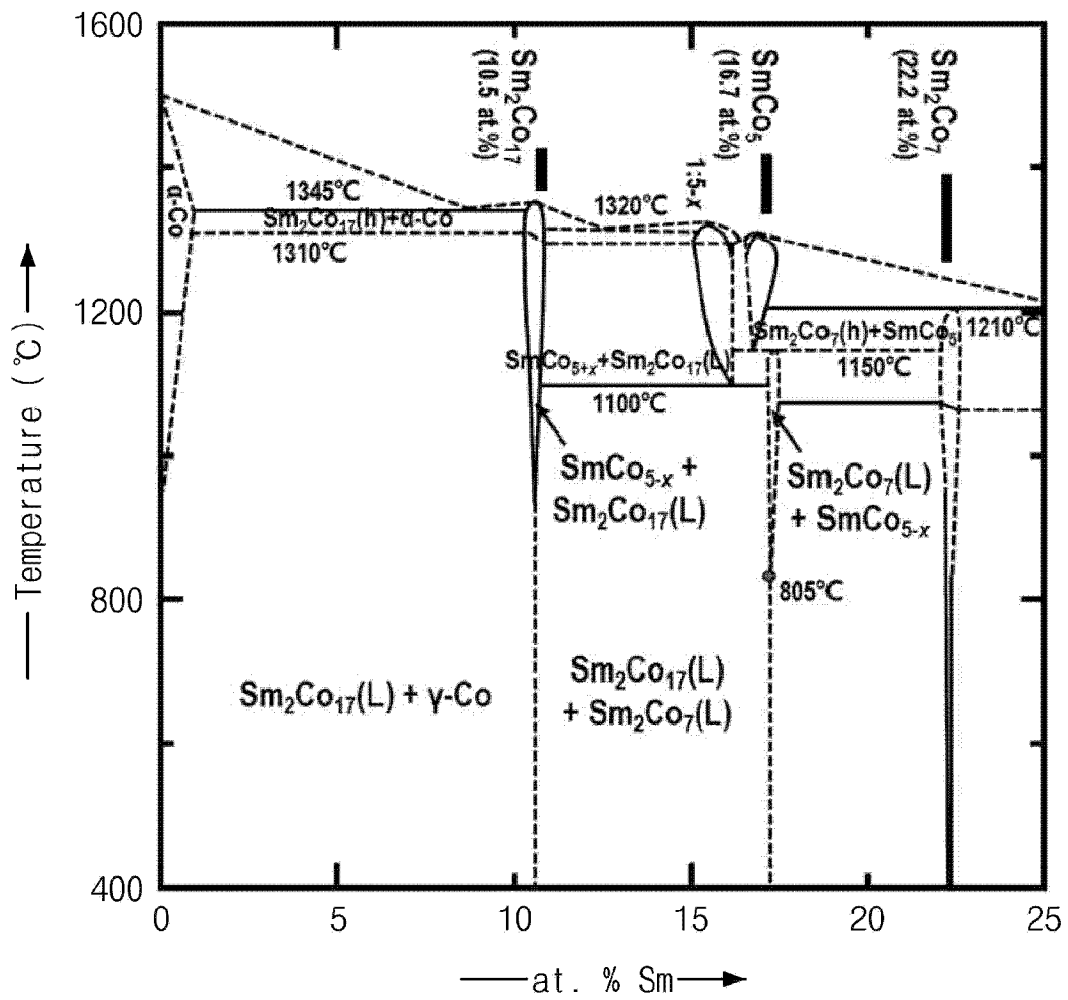
[도 12]



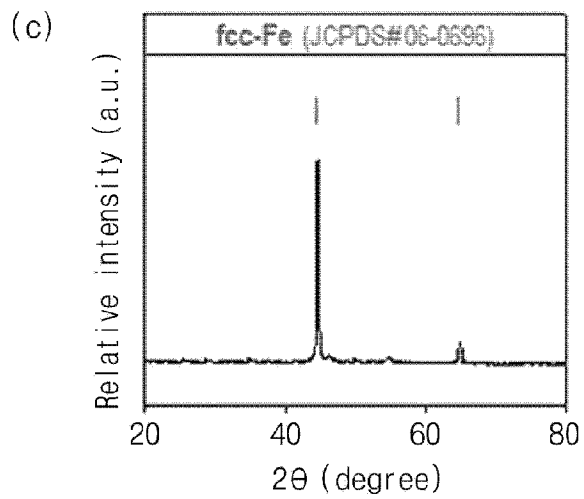
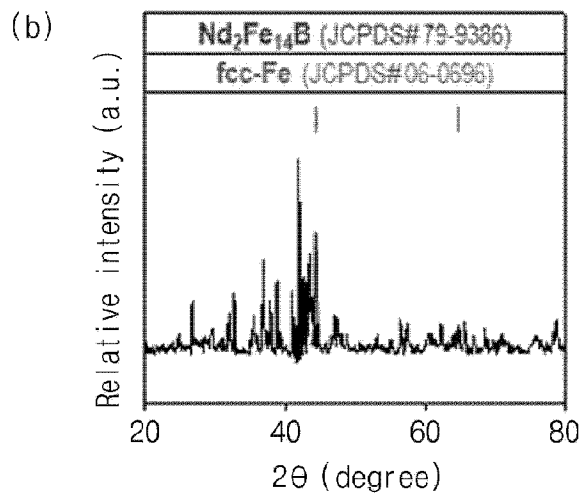
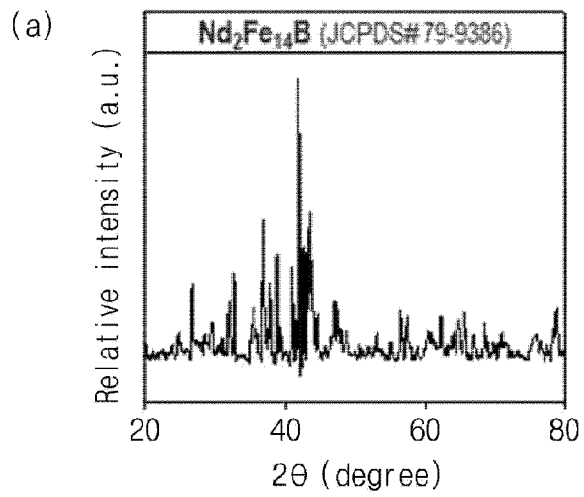
[도13]



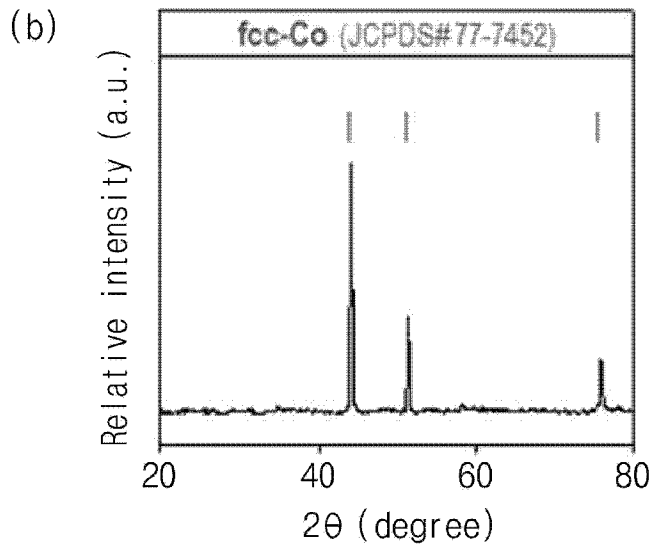
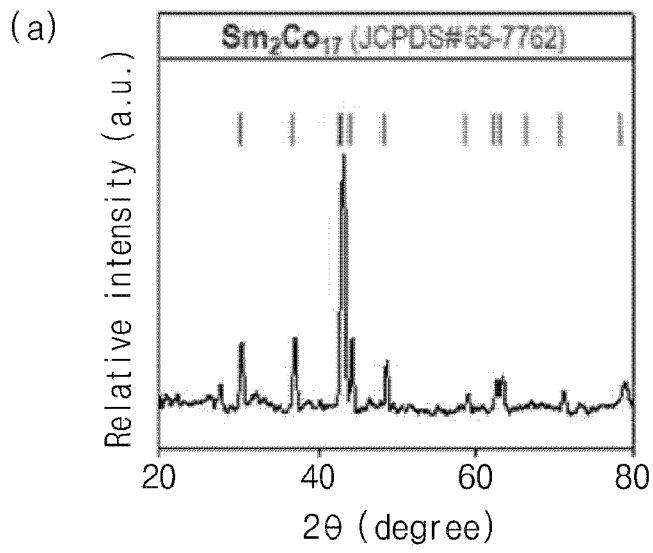
[도 14]



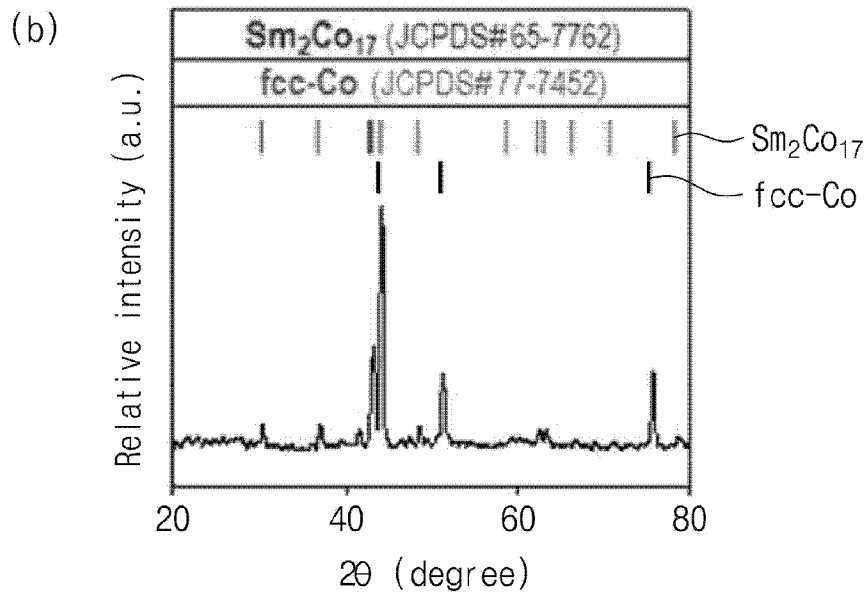
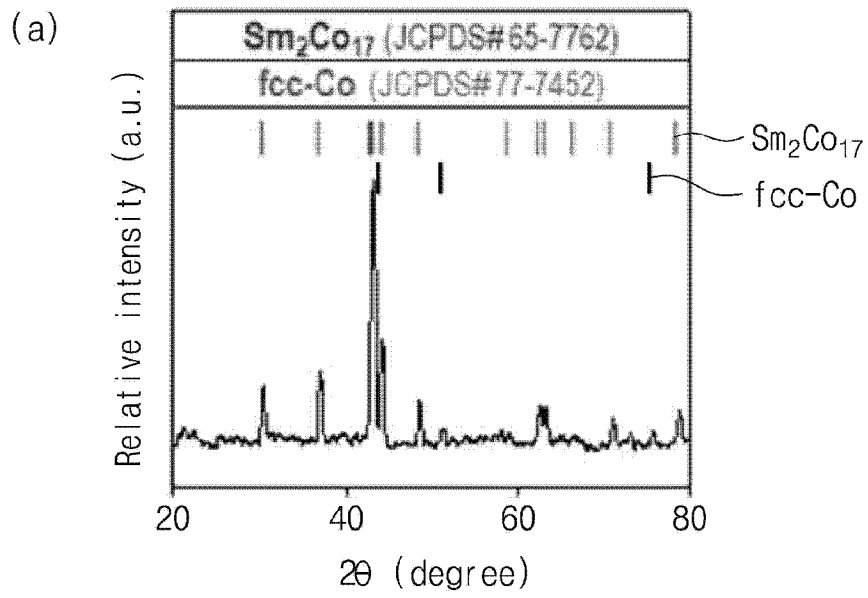
[도 15]



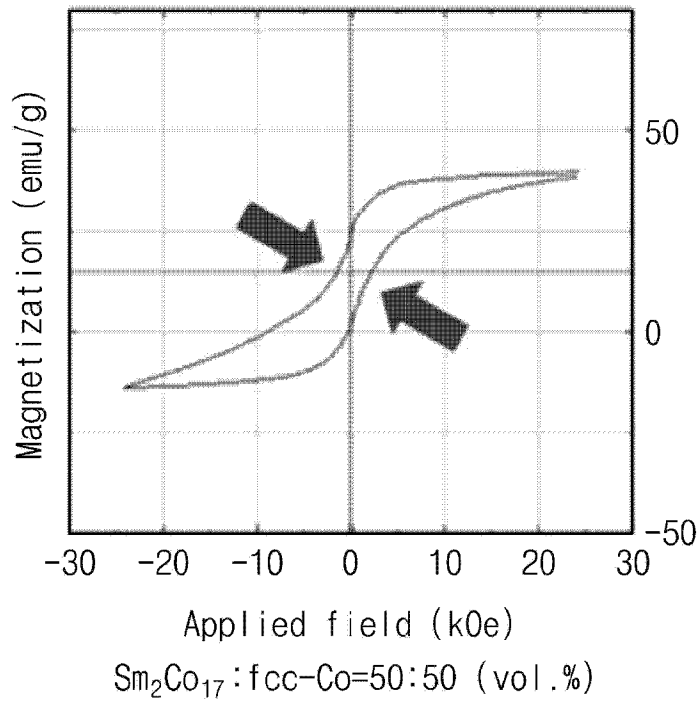
[도16]



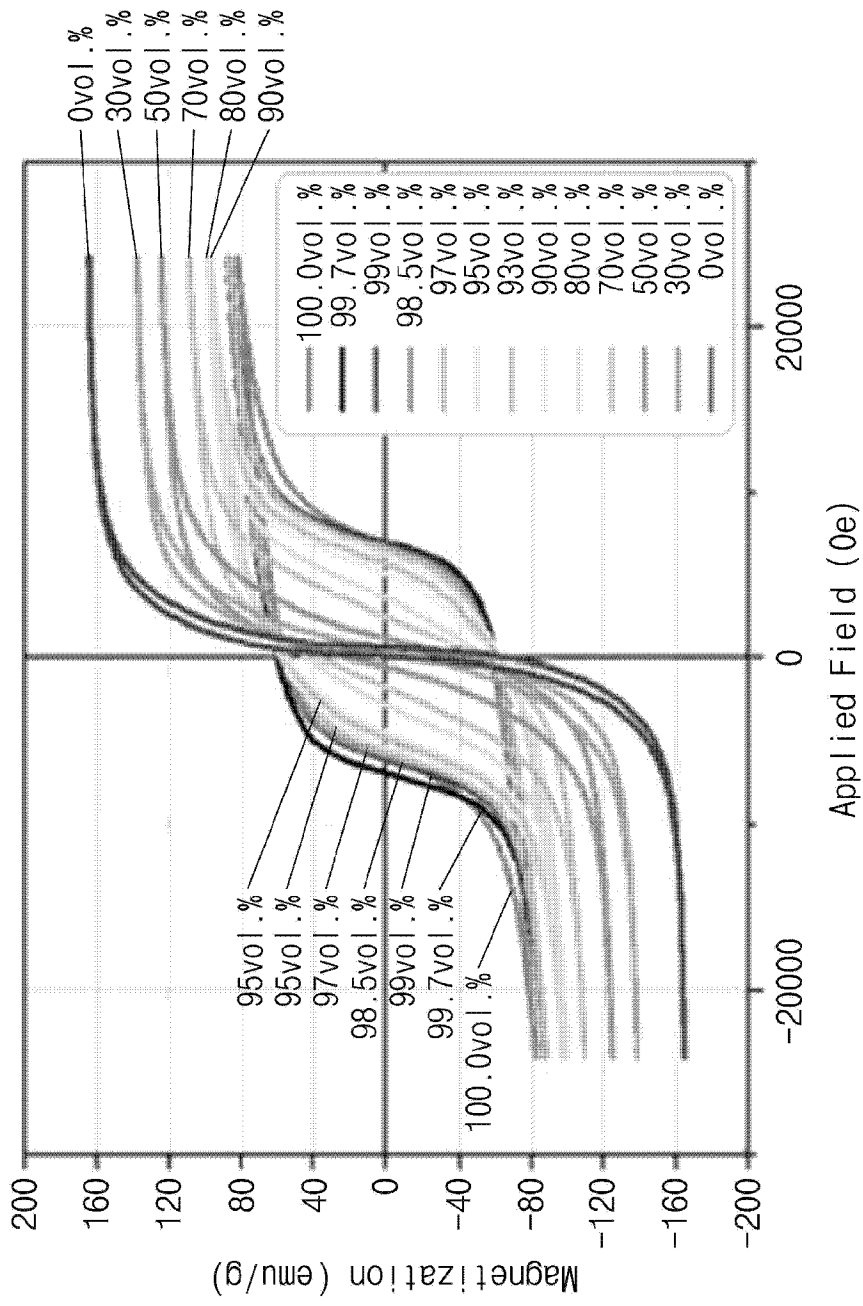
[도17]



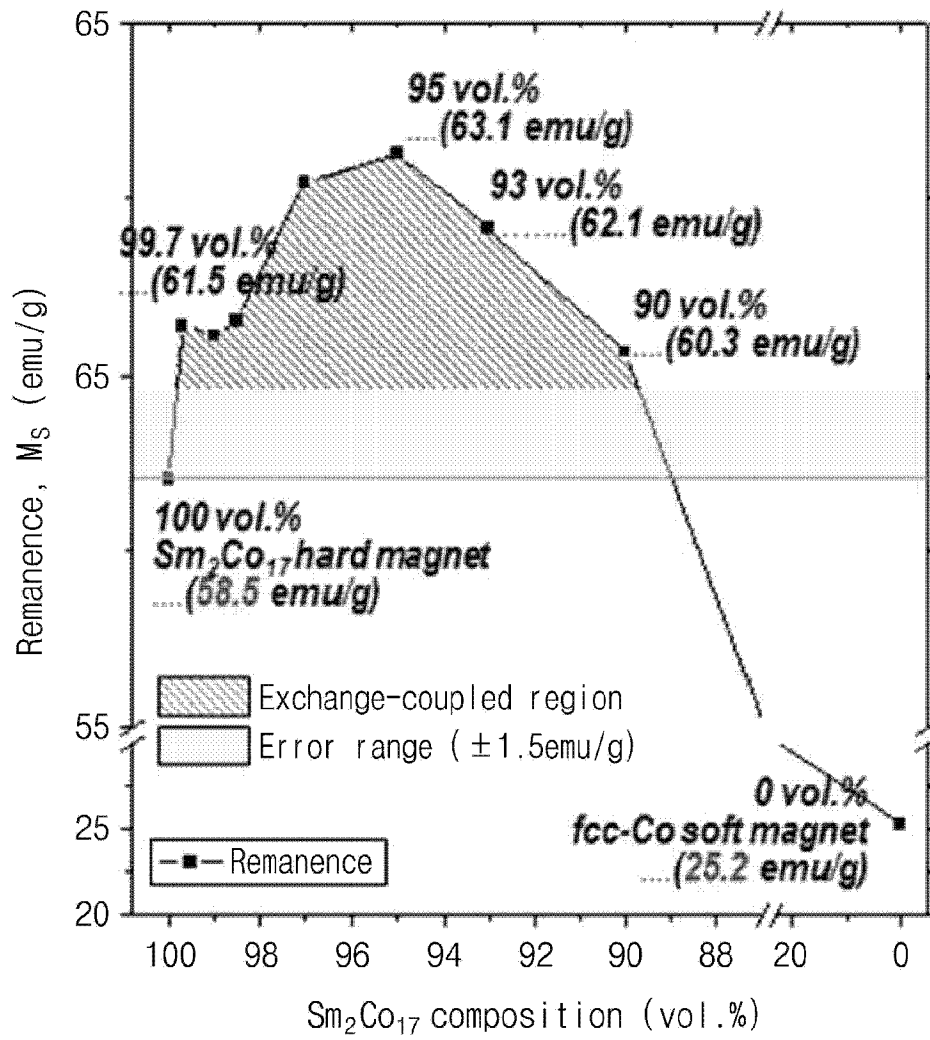
[圖 18]



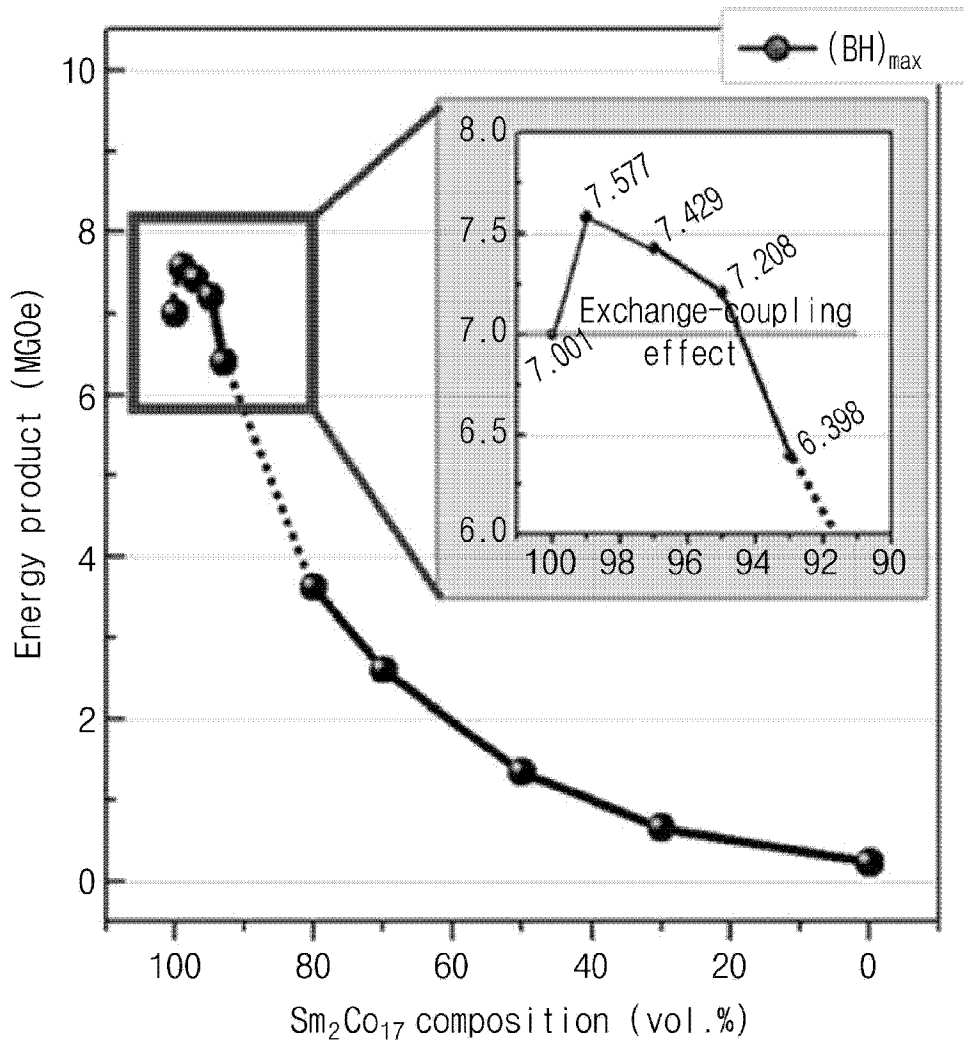
[도19]



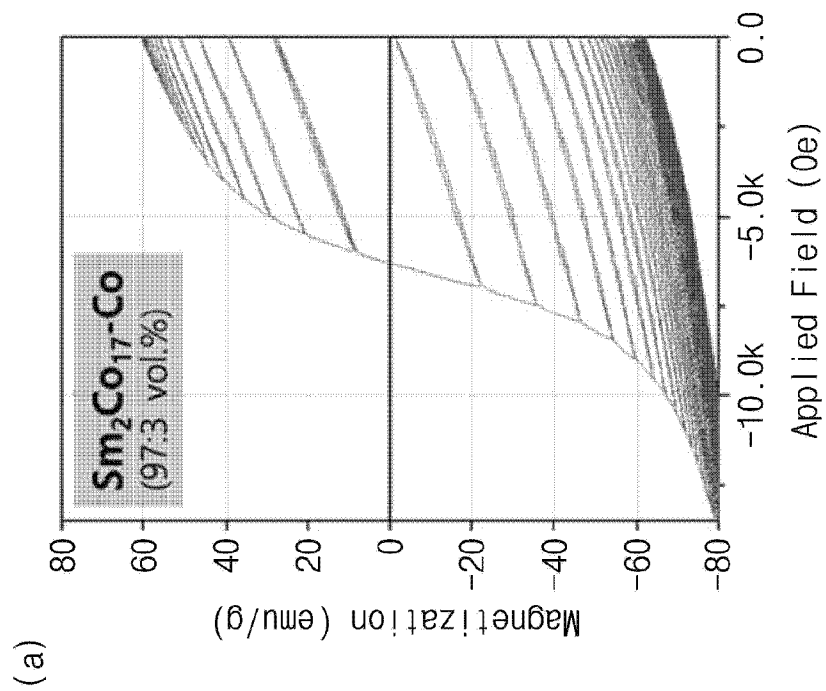
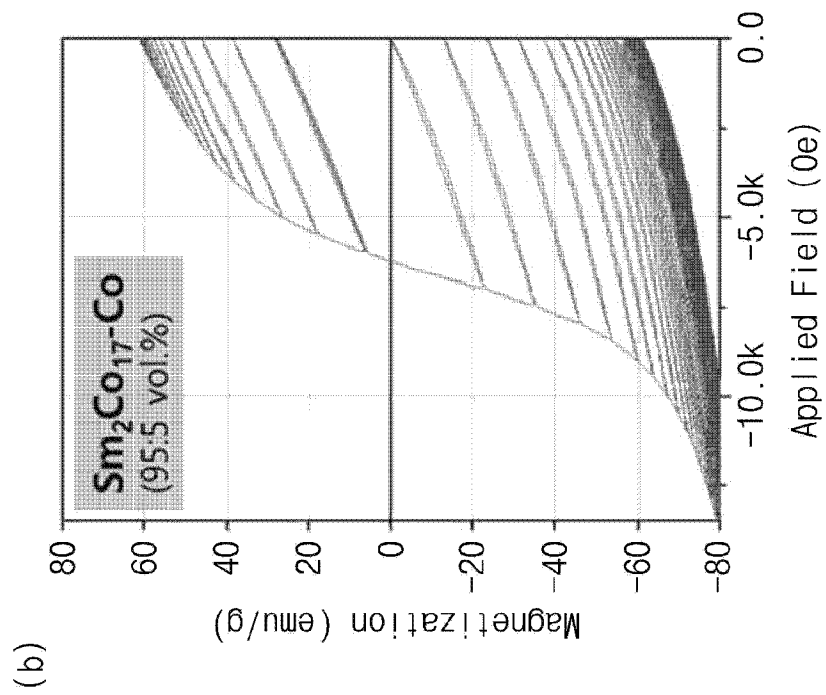
[도20]



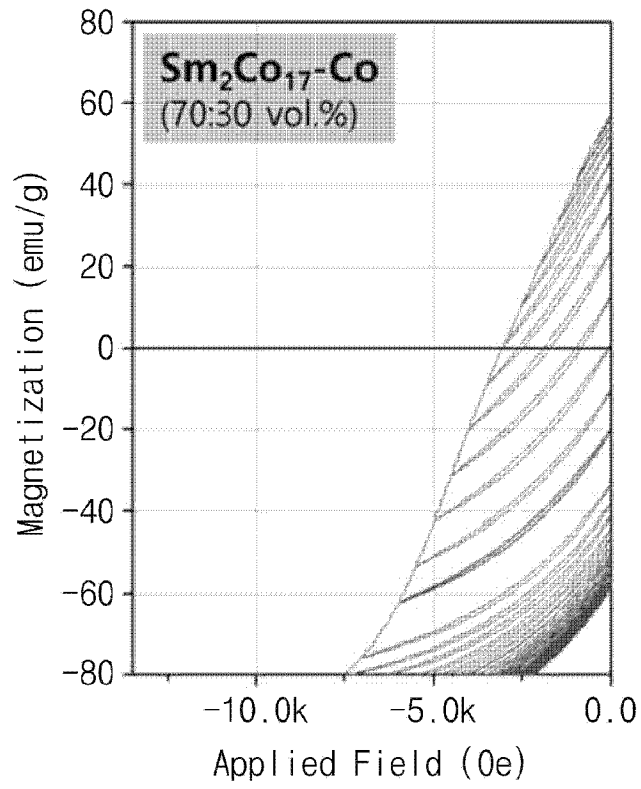
[도21]



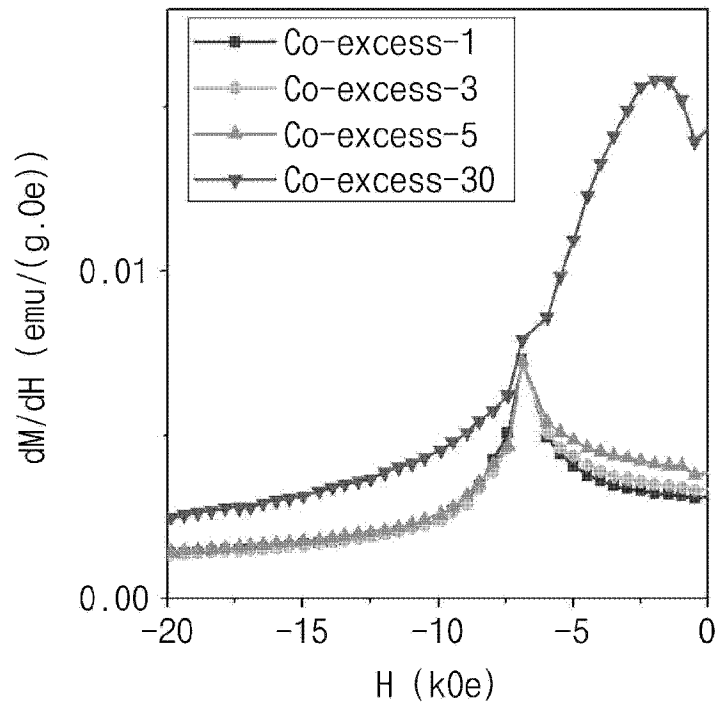
[도22]



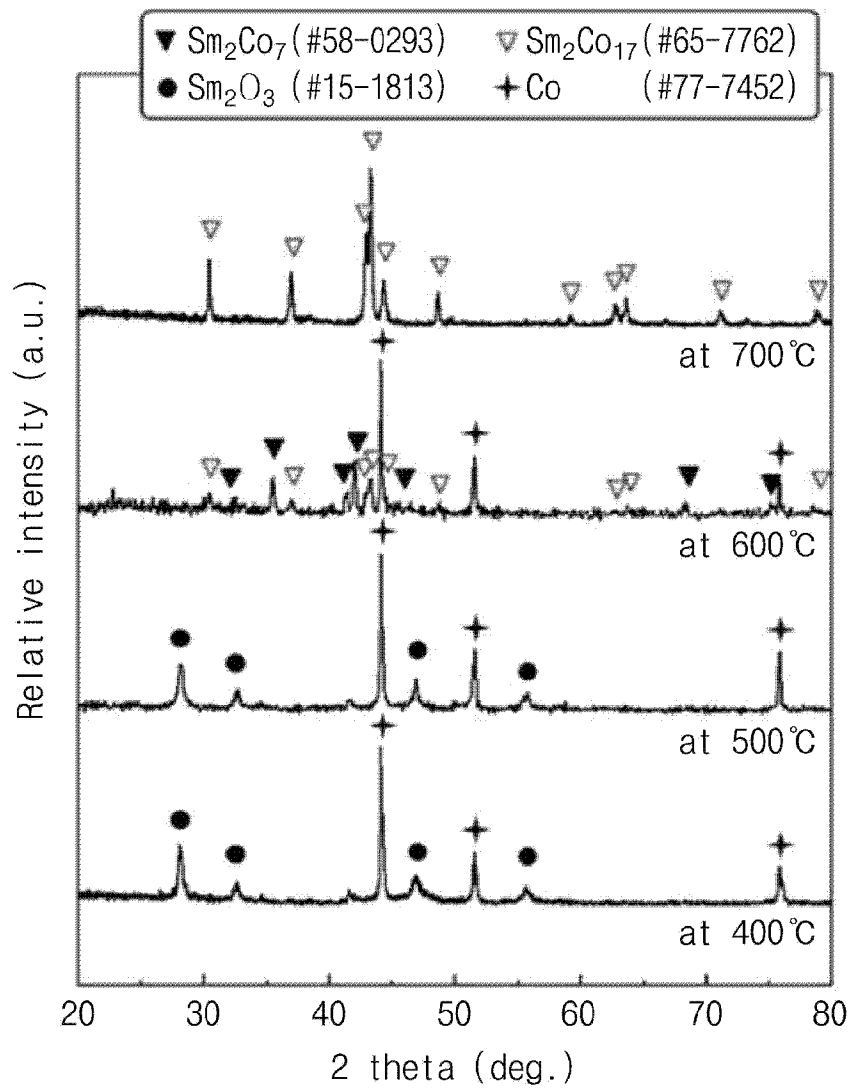
[도23]



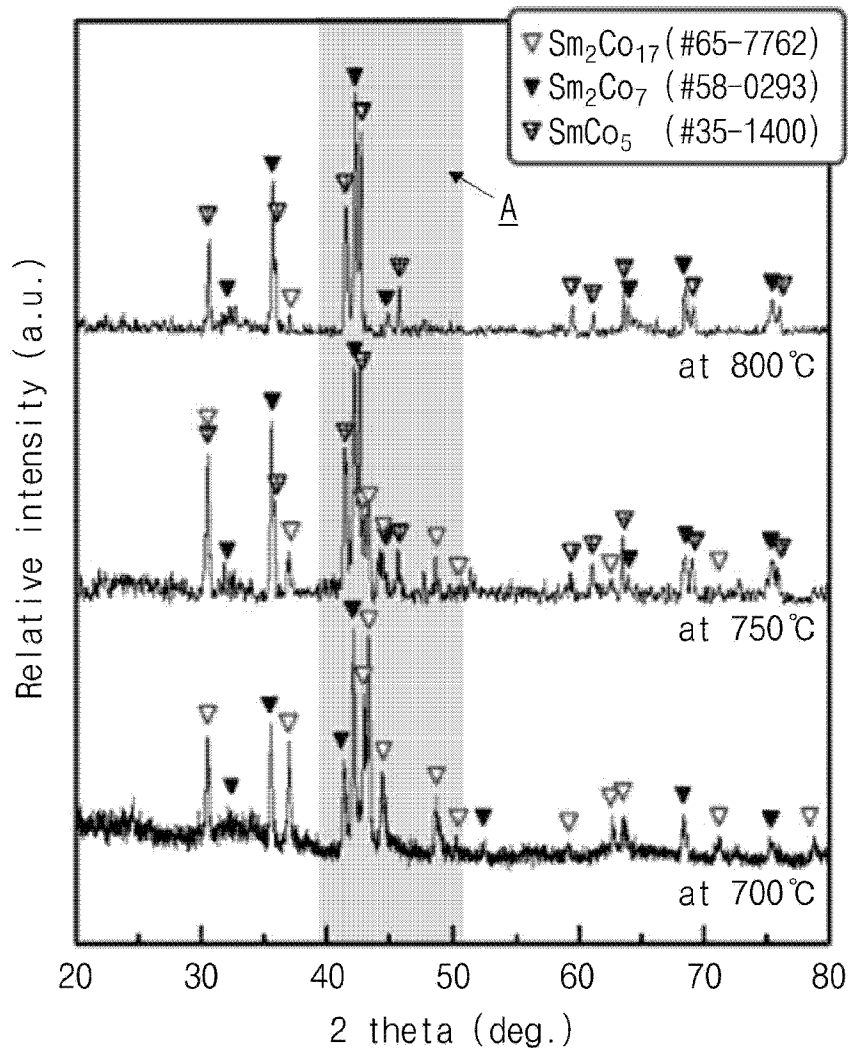
[도24]



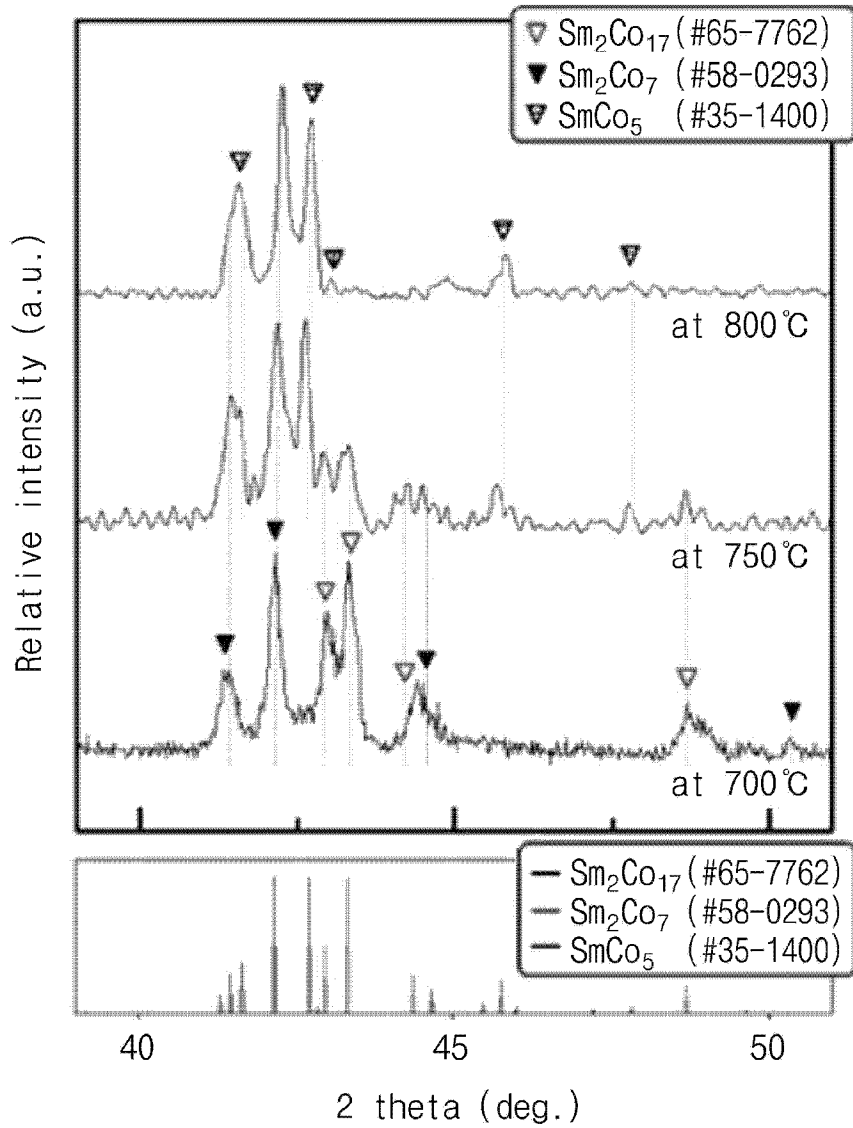
[도25]



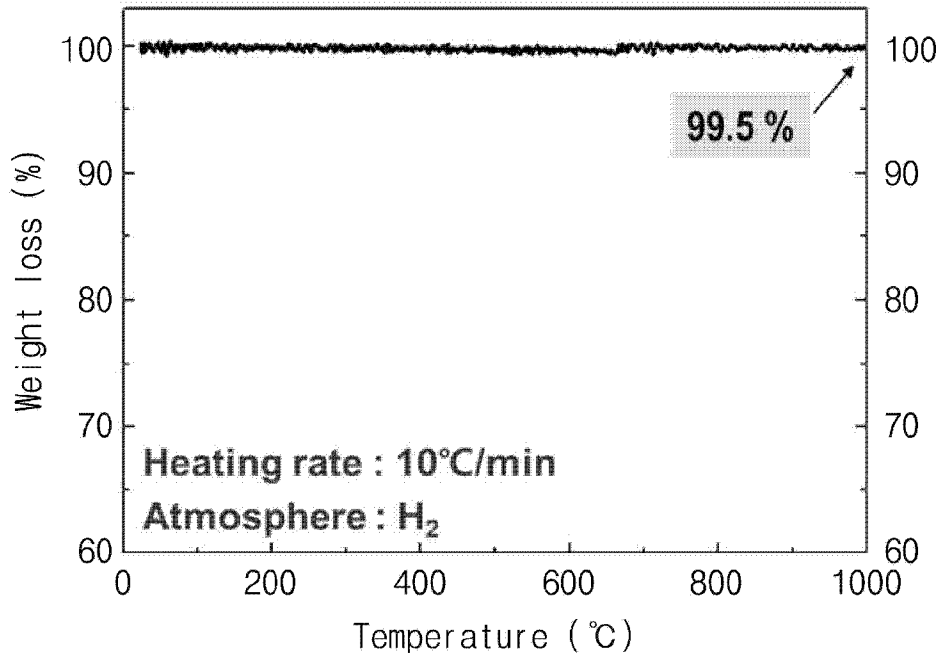
[도26]



[도27]

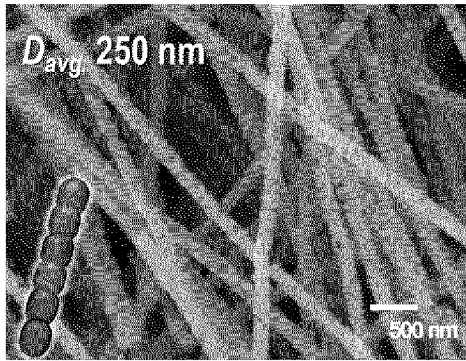


[도28]

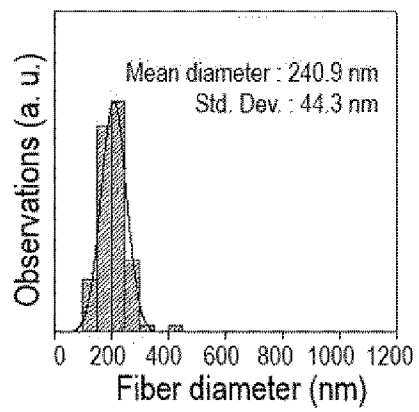


[도29]

(a)

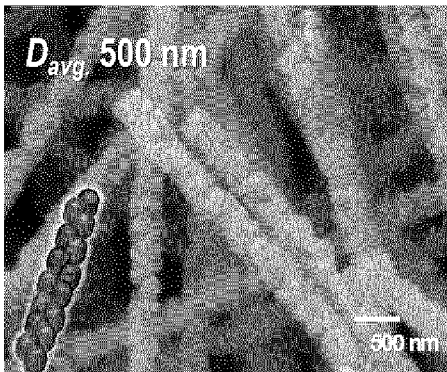


(b)

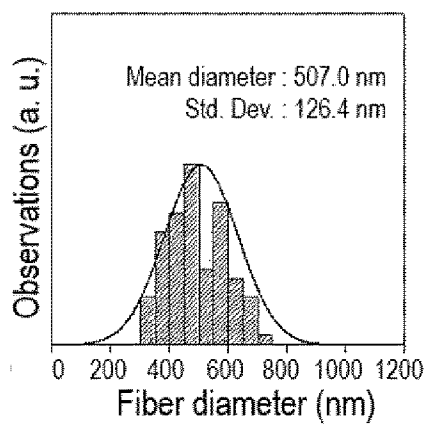


[도30]

(a)

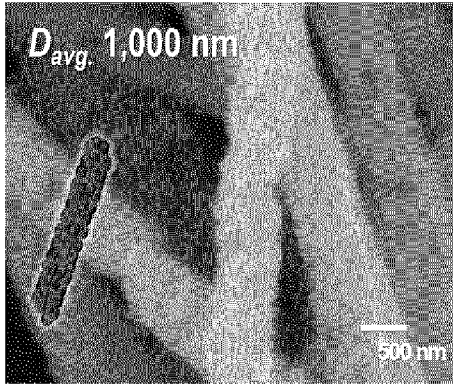


(b)

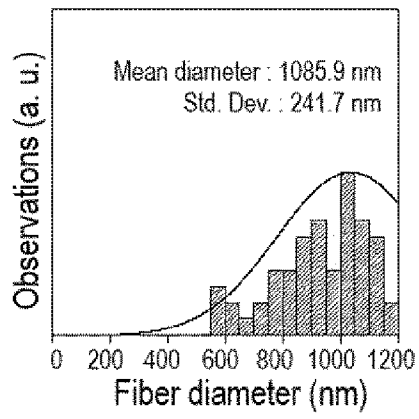


[도31]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/001363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F 41/02(2006.01)i, H01F 1/055(2006.01)i, H01F 1/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01F 41/02; B22F 3/12; B22F 9/18; B82Y 40/00; C22C 1/04; D04H 1/728; H01F 1/03; H01F 1/053; H01F 1/08; H01F 1/055; H01F 1/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: rare earth, transition metal, magnetic fiber, magnetic crystal, magnetic boundary layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2017-0104118 A (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY ERICA CAMPUS) 14 September 2017 See paragraphs [0031]-[0047] and figure 1.	1-14
Y	KR 10-2015-0033528 A (LG ELECTRONICS INC.) 01 April 2015 See paragraph [0051] and figure 1.	1-14
Y	KR 10-2013-0090241 A (LG ELECTRONICS INC. et al.) 13 August 2013 See paragraph [0075] and figure 2.	2, 14
A	KR 10-2013-0111036 A (LG ELECTRONICS INC. et al.) 10 October 2013 See paragraphs [0045]-[0054] and figure 1.	1-14
A	KR 10-2012-0043273 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 04 May 2012 See paragraphs [0017]-[0039] and figure 1.	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 MAY 2019 (17.05.2019)

Date of mailing of the international search report

17 MAY 2019 (17.05.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/001363

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0104118 A	14/09/2017	KR 10-1886558 B1	08/08/2018
KR 10-2015-0033528 A	01/04/2015	None	
KR 10-2013-0090241 A	13/08/2013	CN 103890869 A CN 103890869 B KR 10-1778164 B1 US 2014-0225024 A1 US 9362034 B2 WO 2013-115495 A1	25/06/2014 26/09/2017 13/09/2017 14/08/2014 07/06/2016 08/08/2013
KR 10-2013-0111036 A	10/10/2013	CN 103889619 A CN 103889619 B KR 10-1649653 B1 US 2014-0286817 A1 WO 2013-147405 A1	25/06/2014 25/05/2016 19/08/2016 25/09/2014 03/10/2013
KR 10-2012-0043273 A	04/05/2012	KR 10-1483319 B1	16/01/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01F 41/02(2006.01)i, H01F 1/055(2006.01)i, H01F 1/14(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01F 41/02; B22F 3/12; B22F 9/18; B82Y 40/00; C22C 1/04; D04H 1/728; H01F 1/03; H01F 1/053; H01F 1/08; H01F 1/055; H01F 1/14

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 희토류, 전이금속, 자성 섬유, 자성 결정, 자성 경계층

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2017-0104118 A (한양대학교 에리카산학협력단) 2017.09.14 단락 [0031]-[0047] 및 도면 1 참조.	1-14
Y	KR 10-2015-0033528 A (엘지전자 주식회사) 2015.04.01 단락 [0051] 및 도면 1 참조.	1-14
Y	KR 10-2013-0090241 A (엘지전자 주식회사 등) 2013.08.13 단락 [0075] 및 도면 2 참조.	2, 14
A	KR 10-2013-0111036 A (엘지전자 주식회사 등) 2013.10.10 단락 [0045]-[0054] 및 도면 1 참조.	1-14
A	KR 10-2012-0043273 A (한양대학교 산학협력단) 2012.05.04 단락 [0017]-[0039] 및 도면 1 참조.	1-14

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2019년 05월 17일 (17.05.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 05월 17일 (17.05.2019)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 장기정 전화번호 +82-42-481-8364
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0104118 A	2017/09/14	KR 10-1886558 B1	2018/08/08
KR 10-2015-0033528 A	2015/04/01	없음	
KR 10-2013-0090241 A	2013/08/13	CN 103890869 A CN 103890869 B KR 10-1778164 B1 US 2014-0225024 A1 US 9362034 B2 WO 2013-115495 A1	2014/06/25 2017/09/26 2017/09/13 2014/08/14 2016/06/07 2013/08/08
KR 10-2013-0111036 A	2013/10/10	CN 103889619 A CN 103889619 B KR 10-1649653 B1 US 2014-0286817 A1 WO 2013-147405 A1	2014/06/25 2016/05/25 2016/08/19 2014/09/25 2013/10/03
KR 10-2012-0043273 A	2012/05/04	KR 10-1483319 B1	2015/01/16