



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0021860  
(43) 공개일자 2021년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 41/187 (2006.01) H01L 41/047 (2006.01)  
H01L 41/08 (2006.01) H01L 41/22 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 41/187 (2013.01)  
H01L 41/047 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0101350  
(22) 출원일자 2019년08월19일  
심사청구일자 2019년08월19일

(71) 출원인  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
(72) 발명자  
조용수  
서울특별시 서초구 명달로 20 서초대우엘로즈카운티아파트 201호  
김다빈  
서울특별시 서대문구 연세로9길 48, 405호  
(74) 대리인  
김권석

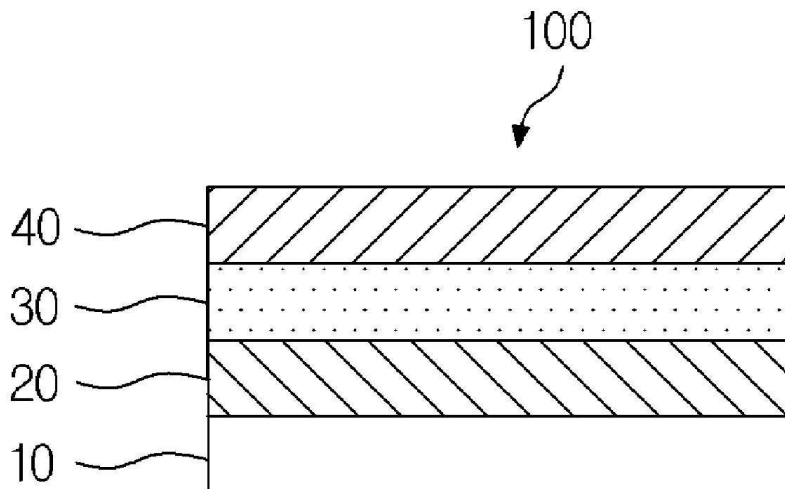
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 압전 에너지 하베스팅 소자 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 압전 에너지 하베스팅 소자 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 에너지 하베스팅 소자는, 기판; 상기 기판 상에 형성된 제 1 전극; 상기 제 1 전극 상에 형성되고, 무기계의 할로겐화물을 포함하는 압전층; 및 상기 압전층 상에 형성된 제 2 전극을 포함하는 압전 에너지 하베스팅 소자를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01L 41/0805* (2013.01)

*H01L 41/22* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018M3D1A1058536
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	[Ezbaro] (총괄/3세부)인공 공감각 일렉트로닉스 플랫폼 개발 (1단계)(2/3)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.16 ~ 2020.01.15

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

기관;

상기 기관 상에 형성된 제 1 전극;

상기 제 1 전극 상에 형성되고, 무기계의 할로겐화물을 포함하는 압전층; 및

상기 압전층 상에 형성된 제 2 전극을 포함하는 압전 에너지 하베스팅 소자.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 할로겐화물은 페로브스카이트 구조를 갖고,

상기 할로겐화물은 화학식  $ABX_3$  (A는 알칼리 금속 원소이고, B는 전이후 금속 원소이며, X는 할로겐 원소임)으로 표현되는 화합물인 압전 에너지 하베스팅 소자.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 압전층은 전기(electric field)에 의해 폴링된 압전 에너지 하베스팅 소자.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 압전층의 압전 계수( $d_{33}$ )는 30 pm/V 이상의 값을 갖는 압전 에너지 하베스팅 소자.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 할로겐화물은 산소를 포함하지 않는 압전 에너지 하베스팅 소자.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 할로겐화물은  $CsPbBr_3$ ,  $CsPbF_3$  및  $RbPbF_3$  중 하나 이상을 포함하는 압전 에너지 하베스팅 소자.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 압전층과 상기 제 2 전극 사이 또는 상기 압전층과 상기 제 1 전극 사이에 형성된 패시베이션 층을 더 포함하는 압전 에너지 하베스팅 소자.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 압전 에너지 하베스팅 소자의 반복적인 굽힘에 의해 얻어지는 최대 압전 전압은 11.7 V ~ 16.4 V 범위인 압전 에너지 하베스팅 소자.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 압전 에너지 하베스팅 소자의 반복적인 굽힘에 의해 얻어지는 최대 압전 전류는 147 nA ~ 604nA 범위인 압전 에너지 하베스팅 소자.

#### 청구항 10

기관 상에 제 1 전극을 형성하는 단계;

무기계의 할로겐화물을 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계;

상기 기관의 상기 제 1 전극 상에 상기 전구체 용액을 코팅하여 무기계의 할로겐화물을 포함하는 압전층을 형성하는 단계; 및

상기 압전층 상에 제 2 전극을 형성하는 단계를 포함하는 압전 에너지 하베스팅 소자의 제조 방법.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 전구체 용액에 있어서 상기 할로겐화물의 농도는 0.3M ~ 0.4 M 범위인 압전 에너지 하베스팅 소자의 제조 방법.

#### 청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 할로겐화물은 페로브스카이트 구조를 갖고,

상기 할로겐화물은 화학식  $ABX_3$  (A는 알칼리 금속 원소이고, B는 전이후 금속 원소이며, X는 할로겐 원소임)으로 표현되는 화합물인 압전 에너지 하베스팅 소자의 제조 방법.

#### 청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 압전층은 전기(electric field)에 의해 폴링되는 단계를 더 포함하는 압전 에너지 하베스팅 소자의 제조 방법.

#### 청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 압전층의 압전 계수( $d_{33}$ )는 30 pm/V 이상의 값을 갖는 압전 에너지 하베스팅 소자의 제조 방법.

#### 청구항 15

제 10 항에 있어서,

상기 할로겐화물은 산소를 포함하지 않는 압전 에너지 하베스팅 소자의 제조 방법.

#### 청구항 16

제 10 항에 있어서,

상기 할로겐화물은  $CsPbBr_3$ ,  $CsPbF_3$  및  $RbPbF_3$  중 하나 이상을 포함하는 압전 에너지 하베스팅 소자의 제조 방법.

#### 청구항 17

제 10 항에 있어서,

상기 압전층과 상기 제 2 전극 사이 또는 상기 압전층과 상기 제 1 전극 사이에 패시베이션 층을 형성하는 단계

를 더 포함하는 압전 에너지 하베스팅 소자의 제조 방법.

#### 청구항 18

제 10 항에 있어서,

제조된 상기 압전 에너지 하베스팅 소자의 반복적인 굽힘에 의해 얻어지는 최대 압전 전압은 11.7 V ~ 16.4 V 범위인 압전 에너지 하베스팅 소자의 제조 방법.

#### 청구항 19

제 10 항에 있어서,

제조된 상기 압전 에너지 하베스팅 소자의 반복적인 굽힘에 의해 얻어지는 최대 압전 전류는 147 nA ~ 604nA 범위인 압전 에너지 하베스팅 소자의 제조 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 압전 기술에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 압전 에너지 하베스팅 소자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 지난 200년간 전 세계적으로 소비하는 에너지의 양은 폭발적으로 증가하였고, 앞으로도 인간이 소비하는 에너지의 양은 계속해서 증가할 것으로 예상된다. 미국 에너지 정보청(EIA)이 작성한 '2013년 국제 에너지 전망(World Energy Outlook 2013)'에 따르면, 세계 에너지 소비량은 2040년에는 현재보다 56% 상승할 것으로 예측되었다. 이와 같이 인간이 소비하는 에너지의 양은 앞으로도 계속 증가할 것이지만, 우리가 사용할 수 있는 화석 에너지의 양은 한정되어 있다. 또한, 주된 에너지원인 원자력 에너지는 전 세계적으로 안전성에 대해 여러가지 문제점이 대두되고 있다.

[0003] 최근, 힘, 압력, 진동 등과 같은 주위의 에너지를 사용가능한 전기에너지로 변환해주는 에너지 하베스팅(energy harvesting) 기술이 신재생 에너지 및 미래 지속가능한 청정 에너지로서 많은 연구가 진행 중에 있다. 특히 이러한 에너지 하베스팅 기술 중에서도 압전체를 활용한 압전 발전은 에너지 변환 효율이 크고, 소형 및 경량화가 가능하며, 다양한 영역에 응용이 가능하다는 장점으로 인해서 많은 각광을 받고 있다.

[0004] 에너지 하베스팅 소자로서 페로브스카이트 구조를 갖는 유기 재료가 사용되고 있다. 예를 들면, 폴리디메틸실록산(PDMS: polydimethylsiloxane) 폴리머 내에 FAPbBr<sub>3</sub>(formamidinium lead bromide) 나노 입자로 구성된 복합체는 8.5V의 출력 전압 및 3.8 μA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 갖는 것으로 보고되었다. 또한, MAPbI<sub>3</sub>(methyl-ammonium lead iodide)/PVDF(polyvinylidene fluoride)의 복합체에 대해 약 1.8V의 압전 출력 전압 및 약 37.5nA의 출력 전류가 보고되었다.

[0005] 그러나, 유기 복합체의 경우는 수분, 온도 또는 기계적 충격과 같은 외부 환경 요인에 대한 안정성이 낮다. 즉, 유기 복합체의 경우에, 장시간 수분 등에 의해 노출되는 경우에 열화되기 쉽고, 이에 따라 외부와의 접촉을 막기 위한 별도의 봉지층이 필요하다. 또한, 유기 복합체의 경우에 복잡한 제조 공정이 요구되고, 이에 따라 제조 비용이 더 높다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 장시간 사용시에도 열화되지 않는 높은 안정성을 갖고, 저비용으로 제조 가능하며, 높은 출력 전압 및 출력 전류를 나타내는 압전 에너지 하베스팅 소자를 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 전술한 이점을 갖는 압전 에너지 하베스팅 소자를 제조하기 위한 신뢰성 있는 압전 에너지 하베스팅 소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0008] 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 기관; 상기 기관 상에 형성된 제 1 전극; 상기 제 1 전극 상에 형성되고, 무기계의 할로겐화물을 포함하는 압전층; 및 상기 압전층 상에 형성된 제 2 전극을 포함하는 압전 에너지 하베스팅 소자가 제공될 수 있다.
- [0009] 일 실시예에서, 상기 할로겐화물은 페로브스카이트 구조를 갖고, 상기 할로겐화물은 화학식  $ABX_3$ (A는 알칼리 금속 원소이고, B는 전이후 금속 원소이며, X는 할로겐 원소임)으로 표현되는 화합물일 수 있다.
- [0010] 일 실시예에서, 상기 압전층은 전기장(electric field)에 의해 폴링된 층일 수 있다. 또한, 상기 압전층의 압전 계수( $d_{33}$ )는 30 pm/V 이상의 값을 가질 수 있다.
- [0011] 일 실시예에서, 상기 할로겐화물은 산소를 포함하지 않는 비산화물일 수 있다.
- [0012] 일 실시예에서, 상기 할로겐화물은  $CsPbBr_3$ ,  $CsPbF_3$  및  $RbPbF_3$  중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0013] 일 실시예에서, 상기 압전층과 상기 제 2 전극 사이 또는 상기 압전층과 상기 제 1 전극 사이에 형성된 패시베이션 층을 더 포함할 수 있다.
- [0014] 일 실시예에서, 상기 압전 에너지 하베스팅 소자의 반복적인 굽힘에 의해 얻어지는 최대 압전 전압은 11.7 V ~ 16.4 V 범위일 수 있다. 또한, 상기 압전 에너지 하베스팅 소자의 반복적인 굽힘에 의해 얻어지는 최대 압전 전류는 147 nA ~ 604nA 범위일 수 있다.
- [0015] 상기 다른 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 기관 상에 제 1 전극을 형성하는 단계; 무기계의 할로겐화물을 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 기관의 상기 제 1 전극 상에 상기 전구체 용액을 코팅하여 무기계의 할로겐화물을 포함하는 압전층을 형성하는 단계; 및 상기 압전층 상에 제 2 전극을 형성하는 단계를 포함하는 압전 에너지 하베스팅 소자의 제조 방법이 제공될 수 있다.
- [0016] 일 실시예에서, 상기 전구체 용액에 있어서 상기 할로겐화물의 농도는 0.3M ~ 0.4 M 범위일 수 있다.
- [0017] 일 실시예에서, 상기 할로겐화물은 페로브스카이트 구조를 갖고, 상기 할로겐화물은 화학식  $ABX_3$ (A는 알칼리 금속 원소이고, B는 전이후 금속 원소이며, X는 할로겐 원소임)으로 표현되는 화합물일 수 있다.
- [0018] 일 실시예에서, 상기 압전층은 전기장(electric field)에 의해 폴링되는 단계를 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 압전층의 압전 계수( $d_{33}$ )는 30 pm/V 이상의 값을 가질 수 있다.
- [0019] 일 실시예에서, 상기 할로겐화물은 산소를 포함하지 않는 비산화물일 수 있다. 또한, 상기 할로겐화물은  $CsPbBr_3$ ,  $CsPbF_3$  및  $RbPbF_3$  중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0020] 일 실시예에서, 상기 압전층과 상기 제 2 전극 사이 또는 상기 압전층과 상기 제 1 전극 사이에 패시베이션 층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0021] 일 실시예에서, 제조된 상기 압전 에너지 하베스팅 소자의 반복적인 굽힘에 의해 얻어지는 최대 압전 전압은 11.7 V ~ 16.4 V 범위이고, 제조된 상기 압전 에너지 하베스팅 소자의 반복적인 굽힘에 의해 얻어지는 최대 압전 전류는 147 nA ~ 604nA 범위일 수 있다.

### 발명의 효과

- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 구조의 무기계의 할로겐화물을 포함하는 재료를 압전층에 사용함으로써, 장시간 사용시에도 열화되지 않는 높은 안정성을 갖고, 저비용으로 제조 가능하며, 높은 출력 전압 및 출력 전류를 나타내는 압전 에너지 하베스팅 소자가 제공될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 구조의 무기계의 할로겐화물을 포함하는 재료를 사용한 압전층에 전계를 가하여 폴링함으로써, 비폴링 박막 보다 더 향상된 출력 전압 및 출력 전류를 나타내는 압전 에너지 하베스팅 소자가 제공될 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 페로브스카이트 구조의 무기계의 할로겐화물을 포함하는 재료를 압전층에 사용하여 압전 에너지 하베스팅 소자를 제조함으로써, 전술한 이점을 갖는 압전 에너지 하베스팅 소자를 제조하기 위한 신뢰성 있는 압전 에너지 하베스팅 소자의 제조 방법이 제공될 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 압전 에너지 하베스팅 소자의 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 압전 에너지 하베스팅 소자의 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 압전 에너지 하베스팅 소자의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 압전층의 단면 및 표면 미세 구조의 이미지이다.
- 도 5a 및 도 5b는 각각 본 발명의 실시예에 따른 할라이트 필름의 흡광도 및 발광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 할라이트 필름의 X선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제작된 압전 에너지 하베스터의 하베스팅 성능을 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 폴링에 의한 CsPbBr<sub>3</sub> 박막 구조의 변화를 나타내는 도면이다.
- 도 9는 폴링 필드에 따른 결정 구조의 변화를 나타내는 개략도 및 측정값을 도시한다.
- 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 압전층의 유효 압전 계수  $d_{33, eff}$ 를 나타내는 그래프이다.
- 도 11은 비폴링 박막 및 폴링 박막에 대한 압전 에너지 하베스팅 성능의 실험 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 압전 에너지 하베스터 소자를 인체의 동작의 모니터링에 응용한 실험 결과를 나타낸다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0026] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.
- [0027] 도면에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 또한, 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0028] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다. 또한, 본 명세서에서 단수로 기재되어 있다 하더라도, 문맥상 단수를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"이란 용어는 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0029] 이하, 실시예들을 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 실시예들을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 관한 구체적인 설명이 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그에 관한 상세한 설명은 생략할 것이다.
- [0031] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 압전 에너지 하베스팅 소자(100)의 단면도이다.
- [0032] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 에너지 하베스팅 소자(100)는 기판(10), 제 1 전극(20), 제 2 전극(40) 및 제 1 전극(20)과 제 2 전극(40) 사이의 압전층(30)을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 제 1 전극(20)은 하부 전극으로, 제 2 전극(40)은 상부 전극으로 지칭되거나 그 역으로 지칭될 수도 있다. 도 1에서는, 제 1 전극(20)이 하부 전극으로서 기판(10) 상에 형성되고, 압전층(30)은 제 1 전극(20) 상에 형성되며, 제 2 전극(40)이 압전층(30) 상에 형성된 것이 예시되어 있다.
- [0033] 기판(10)은 글라스(glass), 실리콘 (Si), 폴리에테르술폰 (PES), 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET), 폴리카보네이트 (PC), 폴리이미드 (PI) 및 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질

을 포함할 수 있다. 기관(10)은 압전 에너지 하베스팅 소자(100)의 외부에서 가해지는 압력 또는 응력에 따라 구부러질 수 있는 플렉서블 특성을 갖는 것이 바람직하다.

[0034] 제 1 전극(20) 및 제 2 전극(40)은 도전성 물질로서, Au, Ag, Cu, 그래핀, ITO로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 형성될 수 있다. 그러나, 이러한 도전성 물질은 예시일 뿐, 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0035] 일 실시예에서, 압전층(30)은 페로브스카이트 구조를 갖는 무기계의 할로겐화물을 포함할 수 있다. 상기 무기계의 할로겐화물은 화학식  $ABX_3$  (A는 알칼리 금속 원소이고, B는 전이후 금속 원소이며, X는 할로젠 원소임)으로 표현되는 화합물일 수 있다. 예를 들어, 무기계의 할로겐화물은  $CsPbBr_3$ ,  $CsPbF_3$  및  $RbPbF_3$  중 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 무기계의 할로겐화물은 사방정계의 페로브스카이트 구조를 가질 수 있다.

[0036] 상기 무기계의 할로겐화물은 산소를 포함하지 않는 비산화물일 수 있다. 산소를 포함하는 무기계 산화물을 제조하기 위해서는 1,000°C 이상의 온도로 유지할 필요가 있으나, 본 발명의 실시예에 따른 무기계 비산화물인  $CsPbBr_3$ ,  $CsPbF_3$  및  $RbPbF_3$  등의 무기계 할로겐화물은 70°C 정도의 저온에서도 제조가 가능하다는 이점이 있다.

[0037] 일 실시예에서, 압전층(30)은 전계(electric field)에 의해 폴링될 수 있다. 일 실시예에서, 압전층(30)의 폴링은 유전체 파괴가 일어날 수 있는 25 kV/cm 이하의 폴링 전계에 의해 수행될 수 있다.

[0038] 압전층(30)의 폴링 전에는 압전층(30)의 다이폴들이 불규칙한 방향으로 배치될 수 있다. 외부로부터 전계가 가해지면 압전층(30)의 다이폴들은 일정한 방향으로 정렬되어 폴링될 수 있다. 예를 들면, 제 2 전극(40)에 양의 전압을 인가하고, 제 1 전극(10)에 음의 전압을 인가하면, 다이폴들에서 - 를 띠는 부분은 제 2 전극(40) 방향으로, + 를 띠는 부분은 제 1 전극(10) 방향으로 정렬될 수 있다. 이렇게 다이폴들이 일정한 방향으로 정렬되면, 압전층(30)의 압전값이 폴링 전보다 증가할 수 있다.

[0039] 일 실시예에서, 압전층(30)의 두께는 10 nm ~ 260 nm의 범위를 가질 수 있다. 압전층(30)의 두께가 10 nm 미만인 경우는 압전 에너지 하베스팅 소자로서 요구되는 정도의 출력 전압 및 출력 전류를 얻을 수 없고, 균일하고 기공이 없는 박막을 얻기 어렵다. 또한, 압전층(30)의 두께가 260 nm를 초과하는 경우는 박막의 유연성에 문제가 발생할 수 있다. 다만, 압전층(30)의 두께는 압전층(30)의 재료에 따라 달라질 수 있으므로, 이러한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 일 실시예에서, 압전층(30)에 포함된 무기계 할로겐화물의 결정립 크기는 20 nm 내지 400 nm의 범위를 가질 수 있다. 상기 결정립 크기가 20 nm 미만인 경우는 에너지 하베스팅 성능이 저하될 수 있고, 상기 결정립 크기가 400 nm를 초과하는 경우는 박막의 유연성에 문제가 생길 수 있다.

[0041] 압전층(30)의 압전 계수( $d_{33}$ )는 30 pm/V 이상의 값을 가질 수 있다. 또한, 압전층(30)의 압전 계수( $d_{33}$ )는 45 pm/V의 상한값을 가질 수 있다.

[0042] 압전 에너지 하베스팅 소자(100)의 반복적인 굽힘에 의해 얻어지는 최대 압전 전압은 11.7 V ~ 16.4 V 범위를 가질 수 있다. 또한, 압전 에너지 하베스팅 소자(100)의 반복적인 굽힘에 의해 얻어지는 최대 압전 전류는 147 nA ~ 604 nA 범위를 가질 수 있다.

[0043] 도 1에는 도시되어 있지 않지만, 압전층(30)은 무기계의 할로겐화물을 복수층 적층하여 형성될 수 있다. 적층 구조의 압전층(30)에 의해 압전 에너지 하베스팅 소자(100)의 최대 압전 전압 및 최대 압전 전류의 크기를 증가시킬 수 있다.

[0045] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 압전 에너지 하베스팅 소자(200)의 단면도이다.

[0046] 도 2를 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 압전 에너지 하베스팅 소자(200)는 제 1 전극(20)과 제 2 전극(40) 사이의 단락을 방지하고 압전층(30)을 보호하고, 외부와 공기 또는 수분을 차단하기 위한 패시베이션층(passivation, 50)을 더 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 패시베이션층(50)은 Polydimethylsiloxane (PDMS) 또는 Poly(methyl methacrylate) (PMMA)로 형성될 수 있다. 일 실시예에서, 도 2에 도시된 바와 같이, 패시베이션층(50)은 제 1 전극(20)과 압전층(30) 사이에 배치될 수 있다. 다른 실시예에서, 패시베이션층(50)은 압전층(30)과 제 2 전극(40) 사이에 배치될 수 있다.



- [0048] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 압전 에너지 하베스팅 소자(100)의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다.
- [0049] 도 3을 참조하면, 기관(10) 상에 제 1 전극(20)이 형성될 수 있다(S310). 기관(10)은 글라스 (glass), 실리콘 (Si), 폴리에테르술폰 (PES), 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET), 폴리카보네이트 (PC), 폴리이미드 (PI) 및 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함할 수 있고, 압전 에너지 하베스팅 소자(100)의 외부에서 가해지는 압력 또는 응력에 따라 구부러질 수 있는 플렉서블 특성을 가질 수 있다.
- [0050] 일 실시예에서, 제 1 전극(20)은 Au, Ag, Cu, 그래핀, 또는 인듐주석산화물(ITO)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 그러나, 이러한 도전성 물질은 예시일 뿐, 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 일 실시예에서, 제 1 전극(20)은 스핀 코팅, 스퍼터링, 도금, 화학 기상 증착, 또는 물리 기상 증착에 의해 기관(10) 상에 형성될 수 있다. 그러나, 제 1 전극(20)을 기관(10) 상에 형성하는 방법은 여기에 한정되지 않으며, 공지의 액상 코팅법 또는 기상 코팅법이 적용될 수 있다.
- [0052] 무기계의 할로겐화물을 포함하는 전구체 용액이 준비될 수 있다(S320). 상기 전구체 용액에 있어서, 일 실시예에서, 무기계의 할로겐화물의 농도는 0.1M ~ 0.4 M 범위를 가질 수 있고, 바람직하게는 0.3M ~ 0.4M 범위를 가질 수 있다. 무기계의 할로겐화물은 페로브스카이트 구조를 갖고, 화학식  $ABX_3$ (A는 알칼리 금속 원소이고, B는 전이후 금속 원소이며, X는 할로겐 원소임)으로 표현될 수 있다. 상기 할로겐화물은  $CsPbBr_3$ ,  $CsPbF_3$  및  $RbPbF_3$  중 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 전구체 용액은 상기 알칼리 금속 원소, 전이후 금속 원소 또는 상기 할로겐 원소 중 적어도 어느 하나를 포함하는 산성염, 염기성염 또는 정염과 같은 화합물을 적합한 액체, 예를 들면, 무수 디메틸 설펍사이드(DMSO), 무수 디메틸 포름아마이드(DMF), 메틸 피롤리돈(NMP), 감마 부티로락톤(GBL)에 용해 및/또는 분산시켜 제조될 수 있다.
- [0053] 전구체 용액이 준비된 이후에, 기관(10)의 제 1 전극(20) 상에 상기 전구체 용액을 코팅 또는 도포하여 무기계의 할로겐화물을 포함하는 압전층이 형성될 수 있다(S330). 그 후, 압전층(30) 상에 제 2 전극(40)이 형성될 수 있다(S340). 제 2 전극(40)의 재료는 제 1 전극(20)과 동일한 재료이거나 상이한 재료일 수 있다.
- [0054] 선택적으로는, 압전층(30)에 대하여 폴링 처리가 더 수행될 수도 있다(S350). 예를 들면, 25 kV/cm 이상의 폴링 전계에 의해서 유전체 파괴가 발생할 수 있으므로, 압전층(30)의 폴링 처리는 유전체 파괴가 발생하지 않는 25 kV/cm 이하의 폴링 전계에 의해 수행될 수 있다.
- [0055] 도 3에는 도시되어 있지 않지만, 본 발명의 실시예에 따른 압전 에너지 하베스팅 소자(100)의 제조 방법의 다른 실시예에서, 압전층(30)과 제 2 전극(40) 사이 또는 압전층(30)과 제 1 전극(20) 사이에 패시베이션 층(50)을 형성하는 단계가 더 수행될 수도 있다.
- [0057] 이하에서는 본 발명에 따른 압전 에너지 하베스팅 소자(100)의 제조 방법의 구체적인 실시예를 설명한다.
- [0058] 먼저,  $CsPbBr_3$ ,  $CsPbF_3$  및  $RbPbF_3$  등의 무기계 할로겐화물 중 예로서  $CsPbBr_3$  전구체 용액을 선택하였다. 세슘 브로마이드( $CsBr$ , 99.999 %, Sigma-Aldrich, USA) 및 납 (II) 브로마이드( $PbBr_2$ , 98 %, Sigma-Aldrich, USA)를 무수 디메틸 설펍사이드(DMSO, 99.9%, Sigma-Aldrich, USA)에 동일한 몰비로 용해시키고, 실온에서 5 시간 동안 교반함으로써 제조하였다. 선택적으로는, 패시베이션층을 더 형성하기 위해 패시베이션층을 형성하기 위한 전구체로서 폴리 디메틸 실록산 (PDMS, Sylgard 184, Dow Corning, USA) 용액이 베이스 단량체를 경화제와 10 : 1의 중량비로 혼합하여 별도로 제조될 수 있다. PDMS 혼합물을 중합체의 내부로부터 공기를 제거하기 위해 원심 분리기를 사용하여 예를 들면, 3 분 동안 진공에서 탈기하였다. 전구체 용액의 용매로서는 무수 디메틸 설펍사이드를 대신하여 무수 디메틸 포름아마이드 (DMF, 99.8%, Sigma-Aldrich, USA), 메틸 피롤리돈 (NMP, 99.5%, Sigma-Aldrich, USA) 또는 감마 부티로락톤 (GBL, 99%, Sigma-Aldrich, USA)이 사용될 수 있다.
- [0059] 성막된 필름의 성능 평가를 위해 제 1 전극으로서 ITO (indium tin oxide) 박막이 코팅된 SLS(soda lime silicate) 유리 기관이 사용되었다. ITO-유리 기관은 처음에 10 분 동안 초음파 조(bath)에서 순차적으로 아세톤 및 이소프로필 알코올을 사용하여 세정되었다. 전구체 용액의 유리한 습윤을 위해 ITO 전극의 표면을 개질하기 위해 20분 동안 UV-오존 처리를 수행하였다. 0.1 내지 0.4M의 상이한 농도를 갖는  $CsPbBr_3$  전구체 용액을 ITO-유리 기관 상에 60 초 동안 1000rpm으로 스핀 코팅한 후, 70 °C에서 5 분 동안 어닐링하여 잔류 용매를 제거하였다. 스핀 코팅은 10 ppm 이하의  $O_2/H_2O$ 로 제어된 분위기에서 글러브 박스 내에서 수행되었다. 전기 폴링을

위해 성막된 CsPbBr<sub>3</sub> 필름에 0-25 kV의 높은 DC 전압이 실온에서 10 분 동안 인가되었다. 할라이드 박막에서 25 kV/cm 이상의 전기장은 유전체 파괴를 유도했다.

[0060] 약 175  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 ITO 코팅 PET 기판 상에 CsPbBr<sub>3</sub> 필름을 성막함으로써 플렉서블 압전 에너지 하베스터를 제조하였다. 60 초 동안 1000 rpm으로 스핀 코팅함으로써 CsPbBr<sub>3</sub> 박막이 ITO-PET 상에 성막되었다. 다음 단계로, 약 16  $\mu\text{m}$  두께의 PDMS 층을 3000 rpm에서 30 초 동안 스핀 코팅한 다음 100 °C에서 1 시간 동안 경화함으로써 다른 ITO/PET 기판 상에 성막하였다. 성막된 2개의 샘플을 ITO-PET 기판 사이에서 CsPbBr<sub>3</sub> 및 PDMS 필름과 대향하도록 적층하였다.

[0062] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 압전층의 단면 및 표면 미세 구조의 이미지이다.

[0063] 도 4를 참조하면, 70 °C에서 5분 동안 어닐링된 CsPbBr<sub>3</sub> 박막의 단면 및 표면 미세 구조에 대한 전구체 농도의 영향을 알 수 있다. 막 두께 및 입자 크기는 전구체 농도에 의존하였다. 예를 들어, 전구체 농도가 0.1M에서 0.4M로 증가함에 따라 막 두께가 약 40 nm에서 약 260 nm로 증가하였다. 전구체 농도가 0.1M에서 0.4M로 증가함에 따라 결정립 크기가 약 32 nm에서 약 403 nm로 증가하였다. 균일한 커버리지로 할라이드 필름의 가장 두꺼운 층을 생성하기 위한 가장 높은 농도가 대략 0.4 M의 농도로 파악되었다. 전구체에 대한 용매의 용해도에 의해 0.4M 이상의 전구체는 용매에 더 용해되지 않았다.

[0065] 도 5a 및 도 5b는 본 발명의 실시예에 따른 할라이드 필름의 흡광도 및 발광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

[0066] 도 5a 및 도 5b를 참조하면, 약 529 nm에서의 필름의 흡수 밴드 에지는 모든 필름에 대해 약 2.34 eV의 직접 밴드갭으로부터 발생되었다. 0.4 M에서 가장 높은 흡광도가 나타나는 것으로부터 막 두께와 흡광도의 상관 관계를 파악할 수 있다. 0.4 M에서 가장 높은 PL 강도가 나타나는 것은 더 큰 입자 크기에 기인하며, 큰 입자 크기는 입자 경계에서의 광 산란을 감소시킨다.

[0068] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 할라이드 필름의 X선 회절(XRD) 패턴을 나타내는 그래프이다.

[0069] 도 6을 참조하면, 상이한 전구체 농도로 처리된 모든 필름은 랜덤 배향을 갖는 잘 정의된 사방정계 페로브스카이트 구조(Pnma)를 나타내었다. CsPbBr<sub>3</sub> 페로브스카이트는 130 °C에서 입방정계로부터 사방정계로의 위상 전이가 나타나고, 88 °C에서 사방정계로부터 정방정계로의 전이가 나타난다. 특히, (101), (121) 및 (202) 피크의 강도는 전구체 농도가 높아짐에 따라 더 강해졌다. 이것은 필름의 두께가 두꺼울수록 더 우수한 결정성을 갖는 것을 나타낸다.

[0071] 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제작된 압전 에너지 하베스터의 하베스팅 성능을 나타내는 그래프이다. 실시예에서는, CsPbBr<sub>3</sub> 박막을 사용하여 압전 에너지 하베스팅 소자(100)를 제작하였다.

[0072] 도 7을 참조하면, 0.1M ~ 0.4M의 농도로 제조된 압전 에너지 하베스팅 소자(100)에 대하여 0.75 %의 변형률(도 7의 (a) 및 (b) 참조) 및 1.67 %의 변형률(도 7의 (b) 및 (e) 참조)에서 반복적인 굽힘 동작 동안에 얻어진 출력 전압 및 출력 전류의 하베스팅 성능을 확인할 수 있다. 압전층(30)에 적용된 굽힘 변형률은  $\epsilon = t/2r$ 로 계산되었다. 여기서, t는 막 두께이고, r은 굽힘 곡률이다.

[0073] r 값은 아래 식 1로부터 계산될 수 있다.

[0074] [식 1]

$$r = L / (2\pi(\Delta L/L - (\pi t/L)^2/12)^{1/2})$$

[0075]

[0076] 여기서, L은 에너지 하베스터의 길이이고  $\Delta L$ 은 굽힘 상태에서 샘플의 한쪽 끝으로부터 이동된 간격이다. 계산된 파라미터는 표 1과 같다.

표 1

$\Delta L$ (mm)	Radius (mm)	Applied strain (%)
5	11.70	0.75
10	8.27	1.06
15	6.75	1.30
20	5.75	1.50
25	5.23	1.67

예를 들어 30mm 길이(L) 샘플의 경우에,  $\Delta L$ 이 5 mm에서 25mm로 증가함에 따라  $\epsilon$  값이 0.75 %에서 1.67 %로 증가했다. 압전 전위(V)는 아래 식 2로부터 계산될 수 있다.

[식 2]

$$V = g_{ij} \epsilon E t$$

여기서  $g_{ij}$ 는 압전 전압 상수이고, E는 영률이다. 하베스팅 성능에서는 전구체의 농도가 더 높을수록 더 향상된 하베스팅 전압 및 전류 값을 나타냈다. 0.4M CsPbBr<sub>3</sub> 박막 하베스터에 대하여 1 Hz의 굽힘 주파수에서 약 11.7V의 출력 전압 및 약 147nA의 출력 전류가 얻어졌다.

얇은 막이 더 낮은 값을 갖는 것은 기판의 영향에 의한 클램핑 효과(clamping effect)와 관련된다. 클램핑 효과가 나타나는 박막의 두께는 약 200 nm까지이다. 따라서, 높은 하베스팅 성능을 얻기 위해서는 충분히 두꺼운 필름을 형성하는 것이 매우 중요하다. 0.4M에서 얻은 약 260 nm 두께의 필름은 클램핑 효과를 최소화하기에 충분히 두껍다.

패시베이팅 PDMS 층이 하베스팅 성능에 기여하는지 확인하기 위해, 압전층(30)을 형성하지 않고, 패시베이션층(50)으로서 PDMS 필름을 제 1 전극(20)과 제 2 전극(40) 사이에 형성하여 압전 에너지 하베스팅 소자를 제조한 후, 출력 전압과 전류를 측정한 결과, 약 0.1V 및 약 7nA의 매우 낮은 전압 및 전류 값이 산출되었다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 전압 및 전류 값이 패시베이션층(50)을 구성하는 PDMS 박막에 의해 생성되는 것이 아니라, 무기계의 할로겐화물의 압전층(30)에 의해 생성된다는 것을 확인하였다.

도 7의 (c) 및 (f)는 에너지 하베스터의 최대 출력 전압 및 최대 출력 전류에 대한 1 Hz의 최적 주파수에서 굽힘 작업 중 인가된 변형률(또는 굽힘 곡률)의 의존성을 나타낸다. 전구체 농도 및 인가된 변형률에 따라 출력 전압이 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 변형률과 출력 전압 또는 출력 전류 그래프의 기울기를 보면, 0.1M 또는 0.2M 샘플보다 0.3M 또는 0.4M 샘플의 기울기가 더 크다. 인가된 변형률에 대한 하베스팅 성능의 의존도는 용액의 농도가 높을수록 커졌다. 예를 들어, 출력 전압은 0.4M 샘플의 경우에 0.45 %의 변형률에 대해 약 4.3V가 얻어졌고, 1.67 %의 변형률에 대해 약 11.7V로 증가하였다. 이것은 출력 전압의 약 270 %의 증가에 해당한다. 0.2M 미만의 저농도로 제조된 필름 샘플은 인가된 변형률의 범위에 관계없이 3V 미만의 최대 전압 값을 나타냈다. 전체적으로 출력 전류는 인가된 굽힘 변형률의 레벨 및 농도(필름 두께)에 비례한다. 일반적으로, 큰 전류를 생성하는 것은 출력 전력을 개선하기 위한 과제이다. 1.67 % 변형된 0.4M 샘플에 대하여 얻은 약 147nA의 최대 출력 전류는 1.67 % 변형된 0.1M 샘플에 대하여 얻은 약 61nA의 출력 전류와 비교할 때 매우 의미있는 값이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 폴링에 의한 CsPbBr<sub>3</sub> 박막 구조의 변화를 나타내는 도면이다. 실시예에서는 0.4 M CsPbBr<sub>3</sub> 박막에 대하여 도메인 배향을 위해 전기장을 인가함으로써 폴링을 추가로 진행하였다.

도 8의 (a)를 참조하면, 폴링 필드가 증가함에 따라 사방정계 구조에서 격자 파라미터 a, b 및 c의 변화를 파악할 수 있다. 폴링 필드는 격자 파라미터 b 방향에 평행한 방향으로 인가되었다.

도 8의 (b)를 참조하면, b/a 비율과 폴링 필드의 비율 변화를 확인할 수 있다. 모든 격자 파라미터의 값은 박막의 XRD 패턴에서 추출된 값에 대해 Bragg의 법칙을 사용하여 계산되었다. a와 c의 격자 상수는 폴링 필드의 증

가에 따라 크게 변하지 않았지만 b 축의 증가는 명확히 파악된다. 장축을 따른 b 축의 증가는  $\text{Br}_6$  팔면체의 중심 위치로부터  $\text{Pb}^{2+}$  이온의 확장된 변위를 시사한다. b축에서의 실질적인 신장에 따라 b/a 값도 폴링 필드의 증가에 따라 크게 증가하였다. 이것은 폴링 방향을 따라  $\text{CsPbBr}_3$  구조가 신장하는 것을 나타낸다. 그 결과 얻어진 사방정계 구조의 변형은 24.9 kV/cm에서 폴링된 샘플에 대해 약 1.415의 최대 b/a 값을 나타낸다. 증가된 변형에 의해, 24.9 kV/cm에서 폴링 후 단위 셀 부피가 예를 들어, 787.3 Å 로부터 794.5 Å 로 증가되었다.

[0089] 도 8의 (c)를 참조하면, VESTA(Visualization for Electronic and Structural Analysis) 프로그램을 사용한 구조 시뮬레이션의 결과로 얻은 폴링 필드 측면에서 b 축을 따른 Pb-Br-Pb 및 Br-Pb-Pb 결합 각도의 변화를 나타낸다. 도 8의 (c)의 그래프에 도시된 측정값들은 Pb가 중심에 위치하는  $\text{Br}_6$  팔면체의 단위셀 변형 정도에 대한 추가 정보가 폴링 필드 의존 격자 파라미터에 기초하여 VESTA(Visualization for Electronic and Structural Analysis) 프로그램을 사용한 구조 시뮬레이션에 의해 얻어진 값이다. 격자 상수의 변화로부터 알 수 있는 바와 같이, Pb-Br-Pb 및 Br-Pb-Pb 각도는 폴링 필드가 증가함에 따라 증가한다. 이것은 팔면체가 폴링 필드 방향에 평행하게 정렬되었음을 시사한다.

[0090] 도 8의 (d)를 참조하면, 폴링에 의한 결정 구조의 변형을 파악할 수 있다. 도 8의 (d)의 좌측의 결정 구조는 상부(상측 도면) 및 측면(하측 도면)에서  $\text{CsPbBr}_3$  박막의 사방정계 상의 초기 상태를 도시한다. 초기 상태에서는 b축 주위의 틸팅된 팔면체와 그에 따른 작은 순 분극(net polarization)을 나타낸다. 외부 전기장은 ac면(녹색)과 b축(빨간색)에서 Pb-Br-Pb 각도와 관련된 격자 이동을 유도하고, b축을 따른 Br-Pb-Pb 각도(파란색)는 직각이기 때문에 우측의 결정 구조는 동일한 사방정계 상을 유지하는 큰 쌍극자 모멘트를 갖는다.

[0092] 도 9는 폴링 필드에 따른 결정 구조의 변화를 나타내는 개략도 및 측정값을 도시한다.

[0093] 도 9의 (a) 및 (b)를 참조하면, 사방정계 페로브스카이트 구조에서 일어나는 변형이 평면도 및 측면도에 의해 시각화된다. ac 평면에서 Pb-Br-Pb의 결합 각도와 b 축에서 Br-Pb-Pb 및 Pb-Br-Pb의 결합 각도의 측정값은 도 9의 (c)에 기재되어 있다. 장축으로 연장된 격자 상수는  $\text{Br}_6$  팔면체의 중심으로부터  $\text{Pb}^{2+}$  이온의 증가된 변위를 의미하며, 따라서 각각의 유도 쌍극자 모멘트의 크기를 증가시킨다. 또한, Cs 이온들 사이의 공간을 점유하는 팔면체는 폴링 방향을 따라 변형된다. 이것은 바람직하게는 배향된 쌍극자에 의한 순 분극을 증가시킨다.

[0095] 다시 도 8로 돌아가면, 도 8의 (e)는 압전성과 격자 신장의 상관 관계를 나타내는 PFM(piezoelectric force microscopy) 이미지이다. 도 8의 (e)를 참조하면, 5  $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 의 스캔 크기에 대해 0.4 M 용액으로 제조된 비폴링 필름 및 24.9 kV/cm로 폴링된 필름의 PFM 진폭-콘트라스트 이미지 및 분포가 나타난다. 콘트라스트는 진폭의 크기를 나타내고, 어두운 이미지일수록 더 낮은 진폭을 나타낸다. 최대 필드를 갖는 폴링된 샘플은 전체 표면에 걸쳐 더 밝은 이미지를 나타낸다. 이것은 인가된 필드로부터 더 높은 전기적 응답을 나타낸다. 전기장은 전체적으로 밝은 부분이 더 강한 압전 응답을 나타내도록 도메인 배향을 유발한다.

[0096] 도 8의 (f)는 폴링 필드의 증가에 따른 진폭의 분포를 나타내는 그래프이다. 폴링 필드의 증가가 더 넓은 분포로 더 큰 진폭을 유도한다는 것이 명확히 파악된다. 오른쪽으로 이동된 진폭 분포는 주로 추가적인 전기장을 갖는 강화된 도메인 배향에 기인한다.

[0097] 도 8의 (g)는 +/- 10V 범위로 인가된 DC 바이어스에 따른 진폭의 의존성을 나타내는 그래프이다. 폴링 필드가 높을수록 곡선의 버터플라이형 루프가 더 큰 값으로 명확하게 나타난다.

[0099] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 압전층(30)의 유효 압전 계수  $d_{33, \text{eff}}$ 를 나타내는 그래프이다.

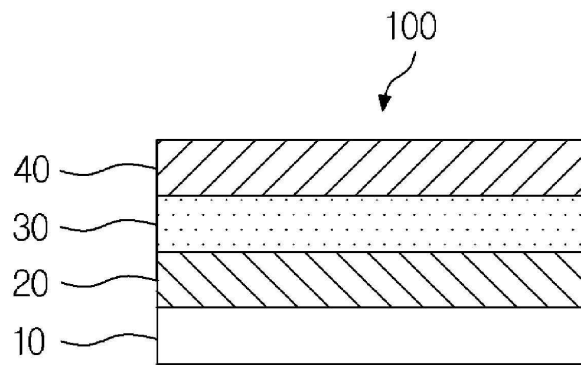
[0100] 도 10을 참조하면, 진폭 의존성으로부터 계산된 유효 압전 계수  $d_{33, \text{eff}}$ 는 비폴링 필름의 경우 약 7.7 pm/V이고, 약 24.9 kV/cm의 폴링 필름의 경우 약 40.3 pm/V까지 점진적으로 변한다. 본 발명의 실시예에서 측정된 약 40.3 pm/V의 값은 할라이트 페로브스카이트 박막에 대해 다른 논문들에서 보고된 2.7 pm/V ~ 29 pm/V의 값을 고려할 때 매우 의미가 있다.

- [0102] 도 11은 비폴링 박막 및 폴링 박막에 대한 압전 에너지 하베스팅 성능의 실험 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0103] 도 11의 (a) 및 (b)를 참조하면, 비폴링 및 24.9kV/cm 폴링 박막(0.4M 용액으로 처리)의 에너지 하베스터에 대한 출력 전압 및 전류의 측정치가 확인된다. 폴링 프로세스 후에 출력 전압과 전류가 크게 증가하였다.
- [0104] 도 11의 (c)는 폴링 필드에 따른 출력 전압 및 출력 전류의 변화를 나타내는 그래프이다. 폴링에 의해 출력 전압 및 출력 전류 모두 크게 향상됨을 알 수 있다. 약 16.4V 출력 전압 및 약 604nA 출력 전류의 최대값은 폴링 필드 24.9kV/cm에서 달성되었고, 이는 폴링되지 않은 결과와 비교하여 각각 약 40 % 및 약 310 %의 개선에 해당한다. 본 발명의 실시예에 따라 무기 할라이드 페로브스카이트 박막에 대해 얻은 약 16.4V의 출력 전압 및 약 604nA의 출력 전류는 기존 논문들에서 보고된 할라이드 페로브스카이트 재료의 성능과 비교하여 매우 높은 값을 나타낸다. 또한, 본 발명은 무기 할라이드계 물질을 이용한 에너지 하베스터라는 점에서 종래 기술과 차이점을 갖는다.
- [0105] 할라이드 페로브스카이트 재료의 주기적 안정성 문제는 실제 하베스팅 장치의 상용화에 매우 중요하다. 도 11의 (d)는 0.1M ~ 0.4M의 다양한 용액 농도로 처리된 24.9kV/cm의 폴링 박막에 대해 최대 3,000 사이클의 굽힘 사이클(약 1.67%의 변형률 및 1Hz의 굽힘 주파수)에서 출력 전압의 변화를 나타낸다. 모든 하베스터는 3,000 사이클에 걸쳐 매우 안정적인 출력 전압값을 나타낸다. 이것은 본 발명에 따른 에너지 하베스터가 실제 사용시에 충분한 견고성과 기계적 내구성을 갖는다는 것을 의미한다.
- [0106] 도 11의 (d)를 참조하면, 각 사이클에서 약 10V 정도의 매우 일관된 전압값을 나타낸다. 3,000 굽힘 주기로 내구성 테스트를 위한 출력 전압의 최대 차이는 폴링 샘플(약 0.4 M 및 24.9 kV/cm 폴링 조건)의 경우 약 7 %이고, 비폴링된 샘플의 경우 약 22 %이었다.
- [0108] 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 압전 에너지 하베스터 소자를 인체의 동작의 모니터링에 응용한 실험 결과를 나타낸다. 눈 깜박임, 손가락 굽힘, 기침 및 하품과 같은 규칙적인 신체 운동에서 발생하는 전기 신호를 감지하기 위한 적합성 및 성능 감도를 보장하기 위해 실험을 수행하였다.
- [0109] 도 12의 (a)는 양면 테이프를 사용하여 눈의 측면, 손목 및 목의 중앙에 부착된 CsPbBr<sub>3</sub> 박막을 포함하는 모니터링 장치의 개략도를 도시한다. 눈 깜박임, 손가락 굽힘, 기침 및 하품의 개별 작동은 연결된 모니터링 장치에 대한 스트레스를 유발하고 개별 동작에 따라 전기 신호를 생성한다.
- [0110] 도 12의 (b)를 참조하면, 모니터링 장치는 눈에 부착되었고, 눈이 한 번, 두 번, 여러 번 깜박이는 동안 압전 출력 전류로 생성된 신호를 측정하였다. 깜박임 속도에 관계없이 각 눈 깜박임은 일정한 출력 신호로 구별될 수 있다.
- [0111] 도 12의 (c)를 참조하면, 손가락에 연결된 손목을 통한 근육의 큰 움직임으로 인해 구부러진 손가락의 수에 따라 출력 전류가 점차 증가하였다.
- [0112] 도 12의 (d)를 참조하면, 기침과 하품 동작도 출력 전류의 그래프로부터 각 동작을 구별할 수 있다. 모니터링 장치는 신체 움직임을 감지하고 웨어러블 헬스케어 장치에 적용할 수 있는 특정 출력 신호를 생성하였다. 이러한 결과는 CsPbBr<sub>3</sub> 박막의 에너지 하베스팅 성능뿐만 아니라 그 응용 분야를 확장시킬 수 있는 가능성을 나타낸다.
- [0114] 이상에서 설명한 본 발명이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

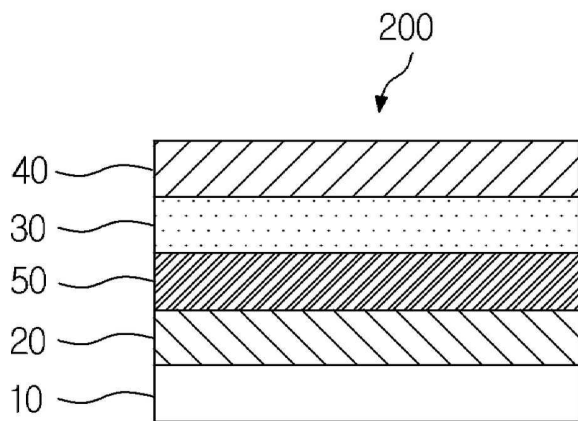


도면

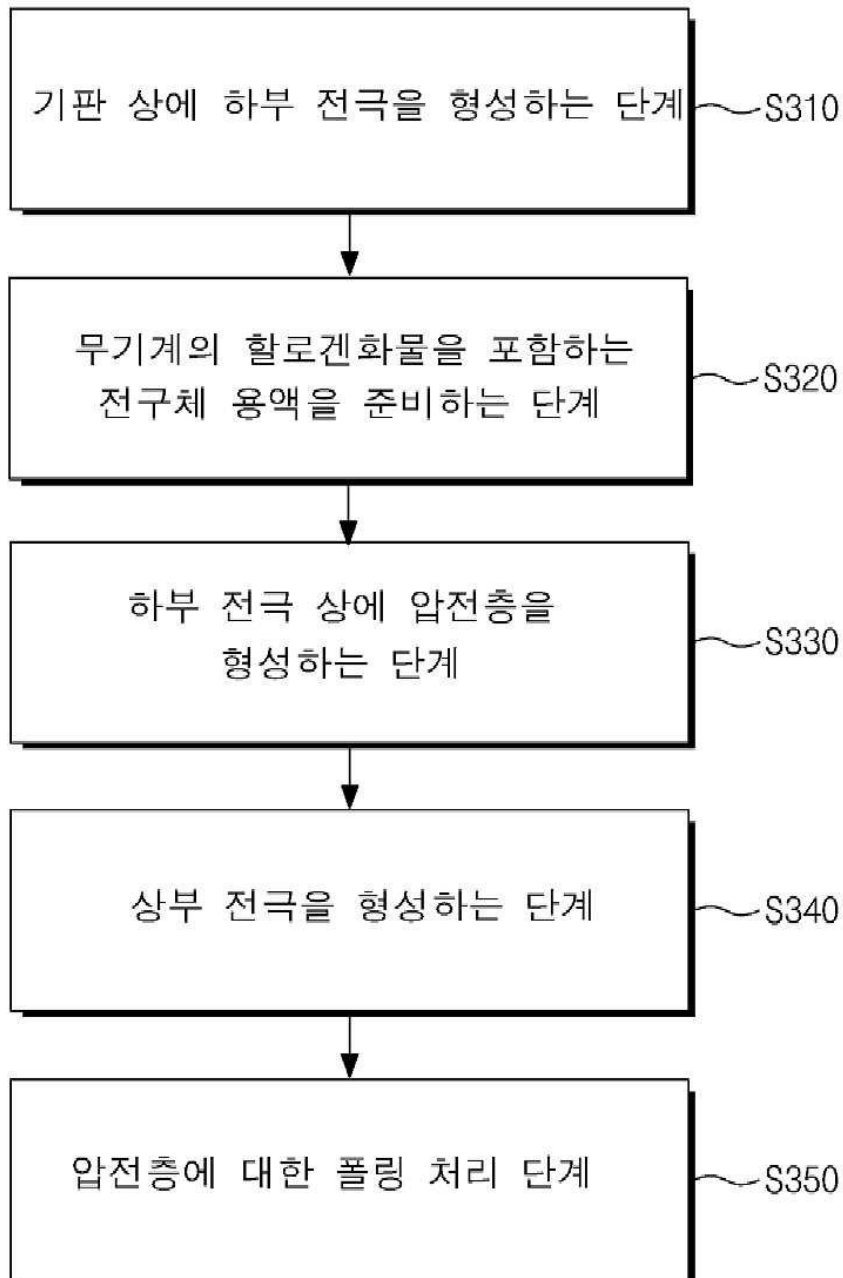
도면1



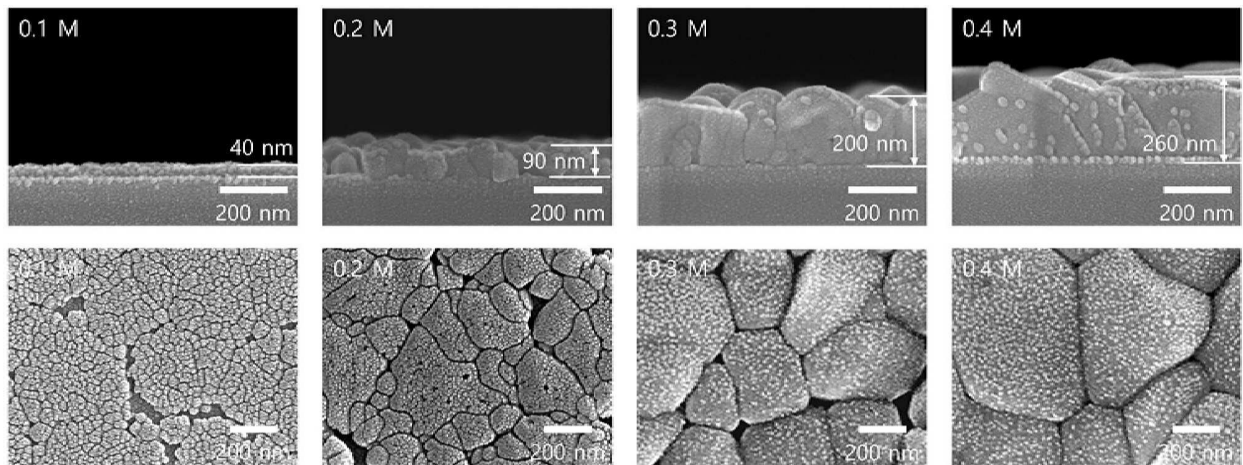
도면2



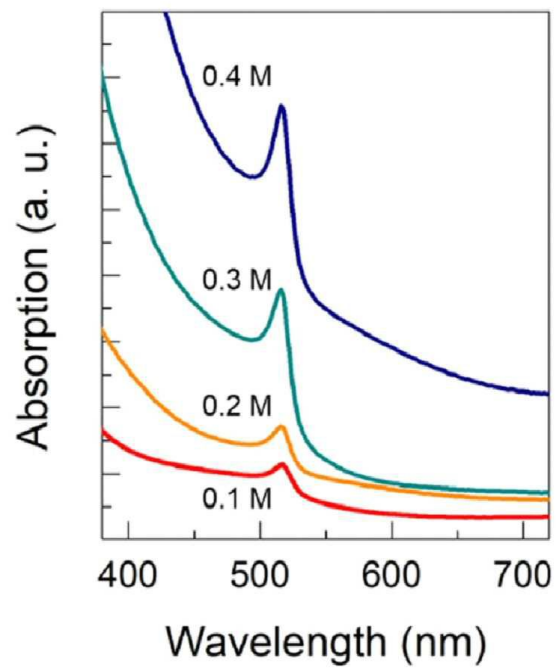
도면3



도면4

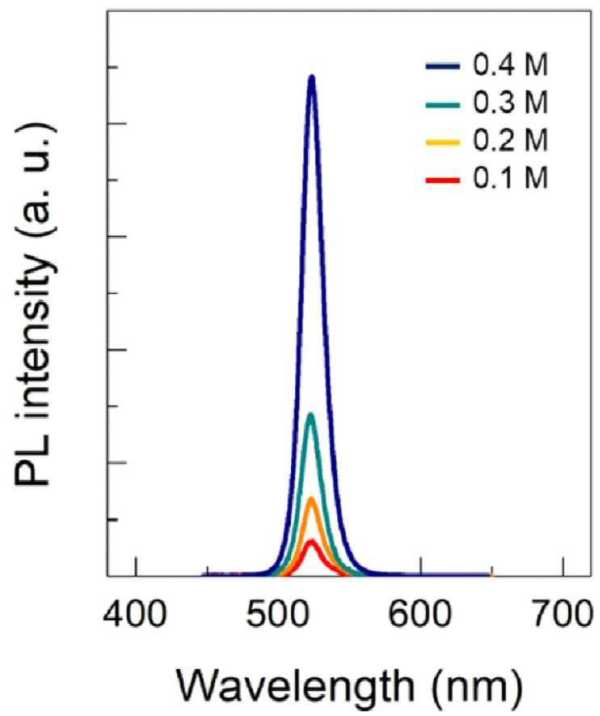


도면5a

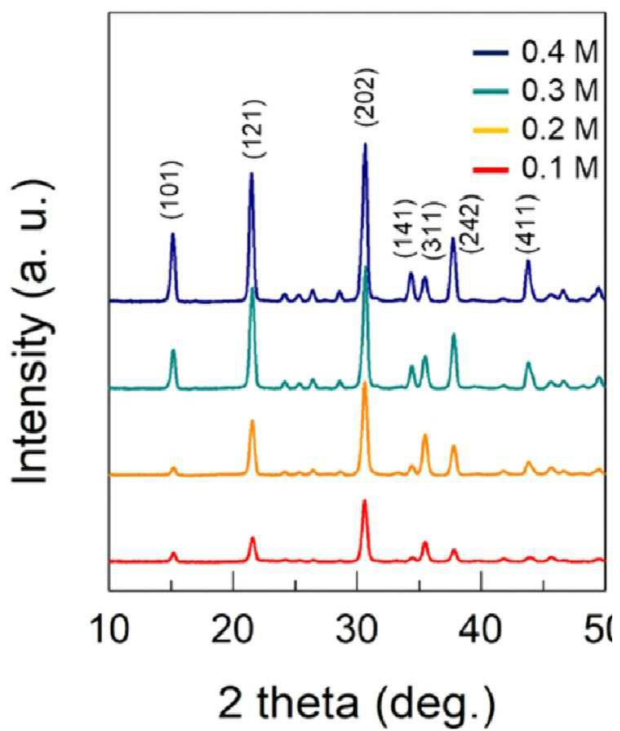




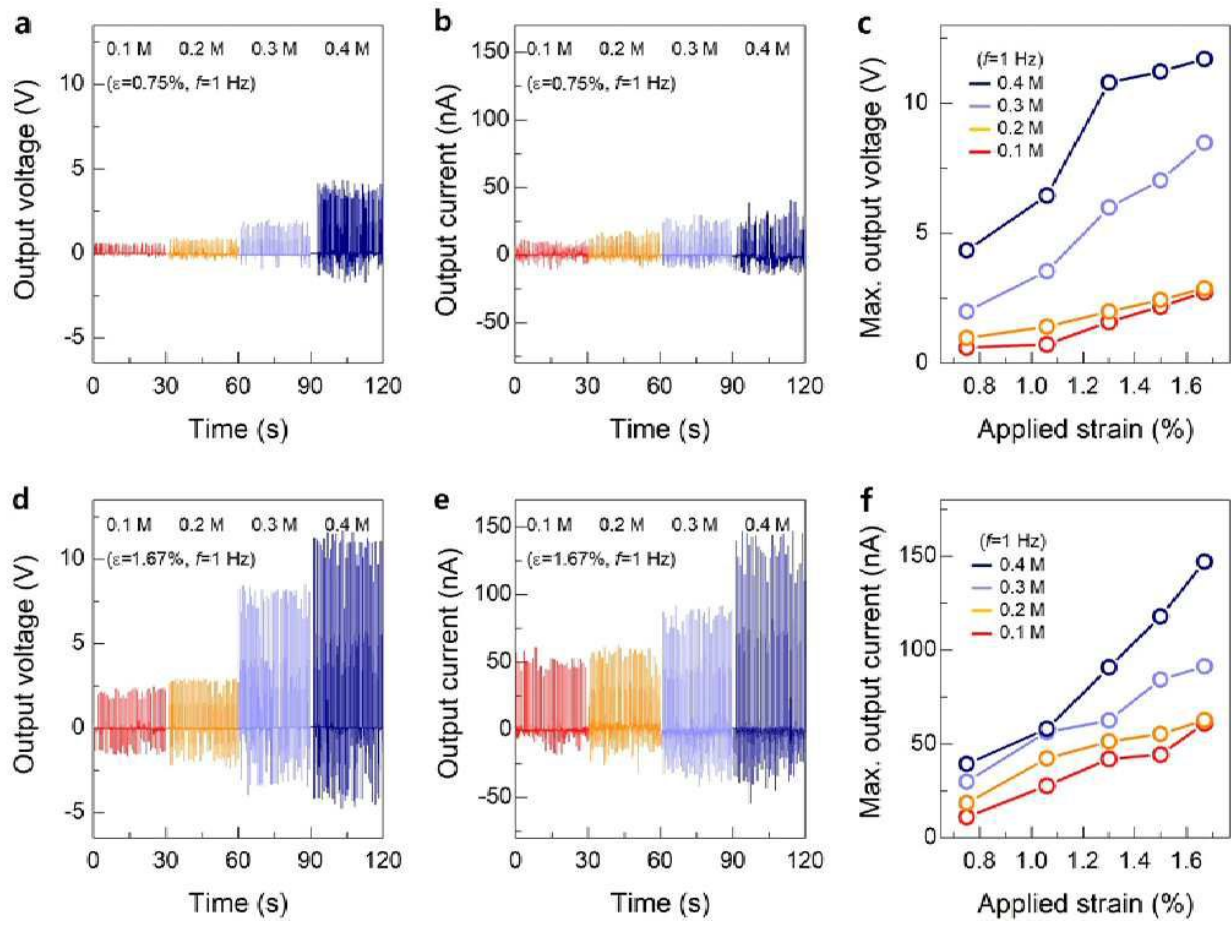
도면5b



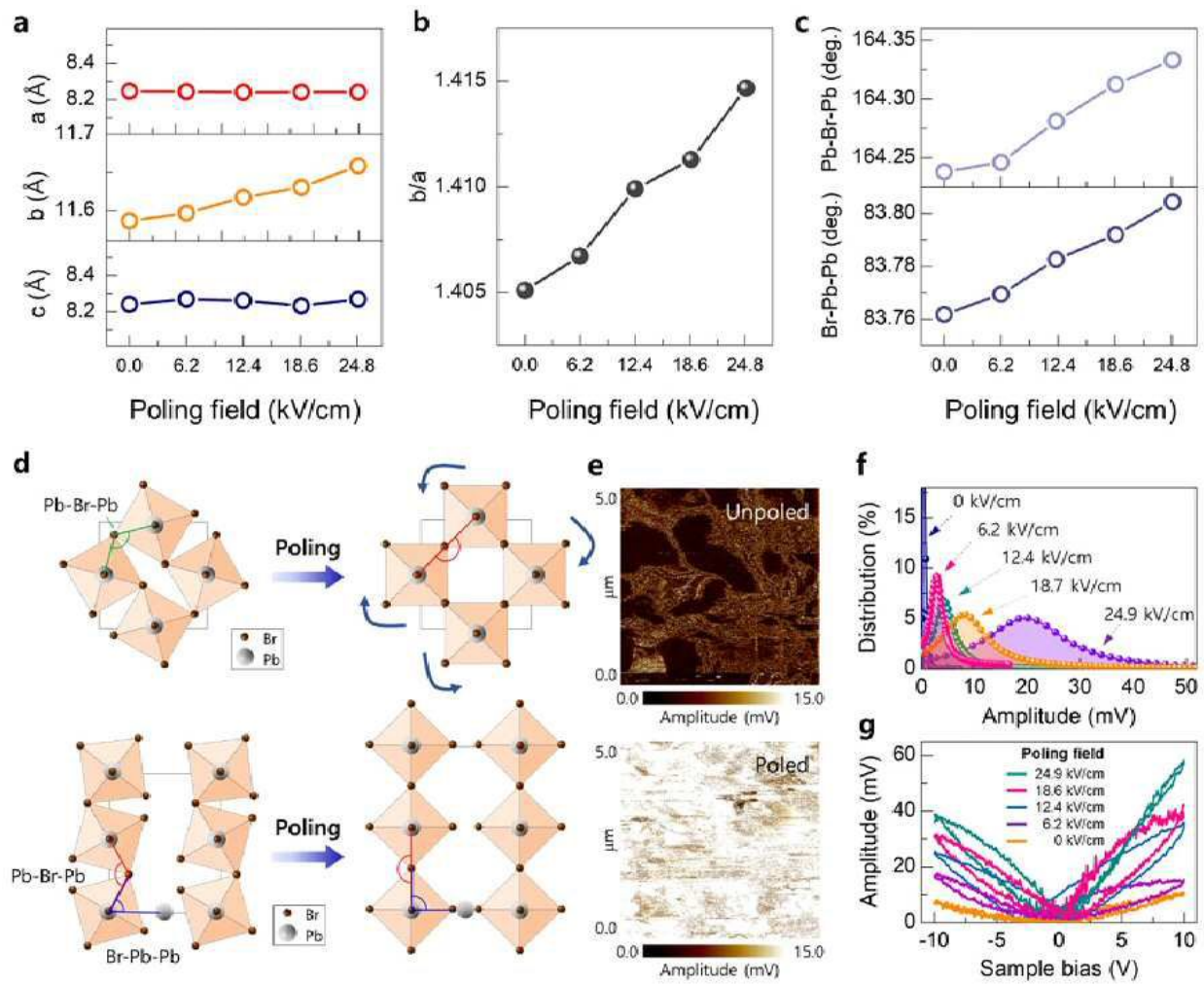
도면6



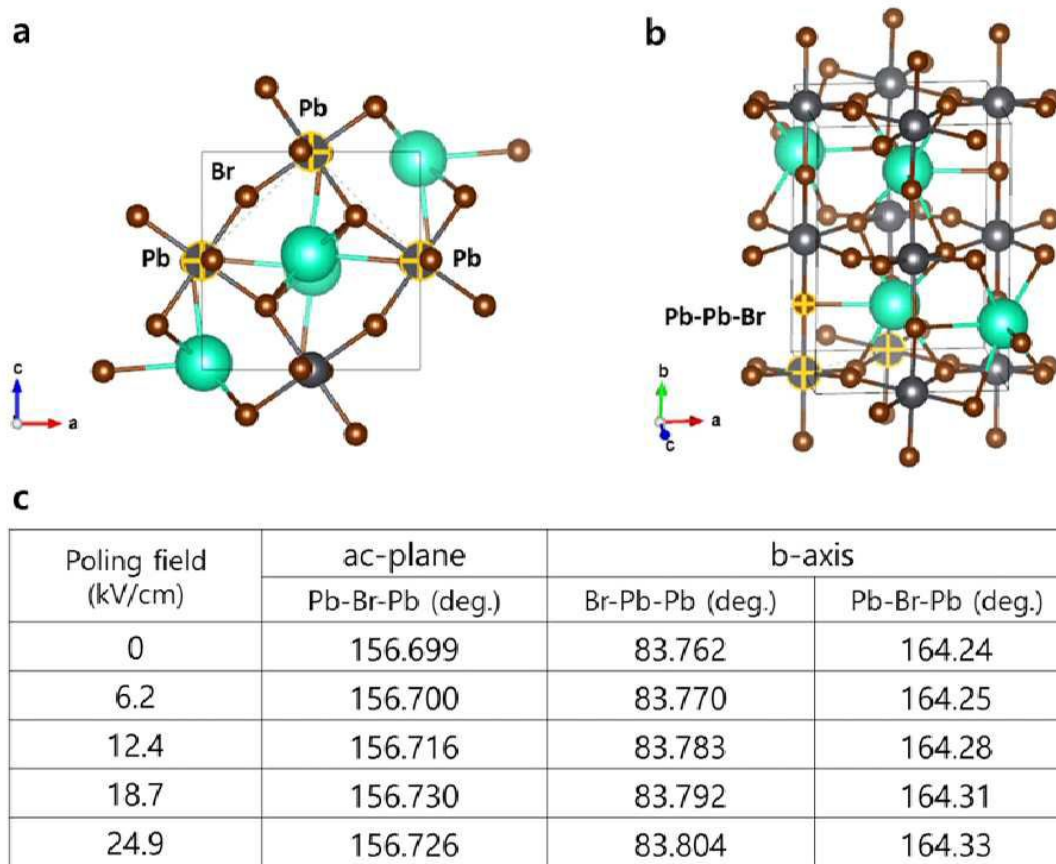
도면7



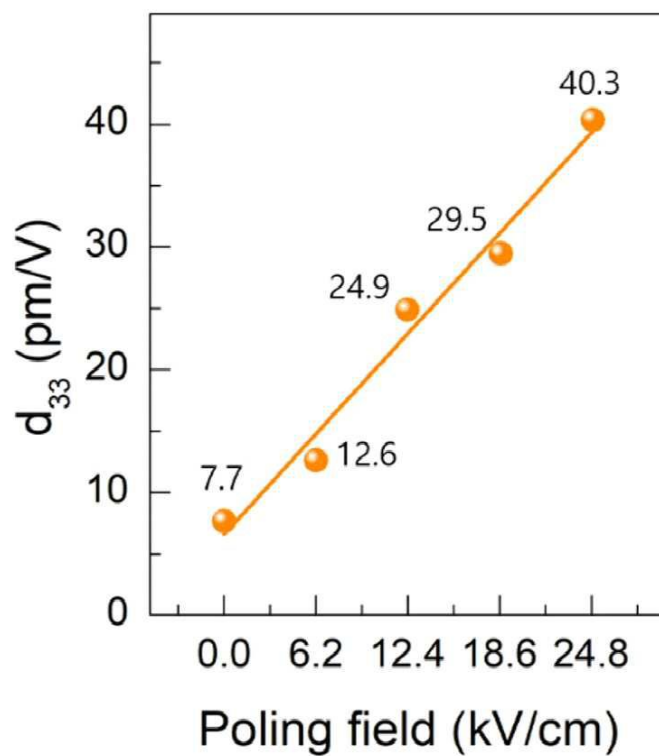
도면8



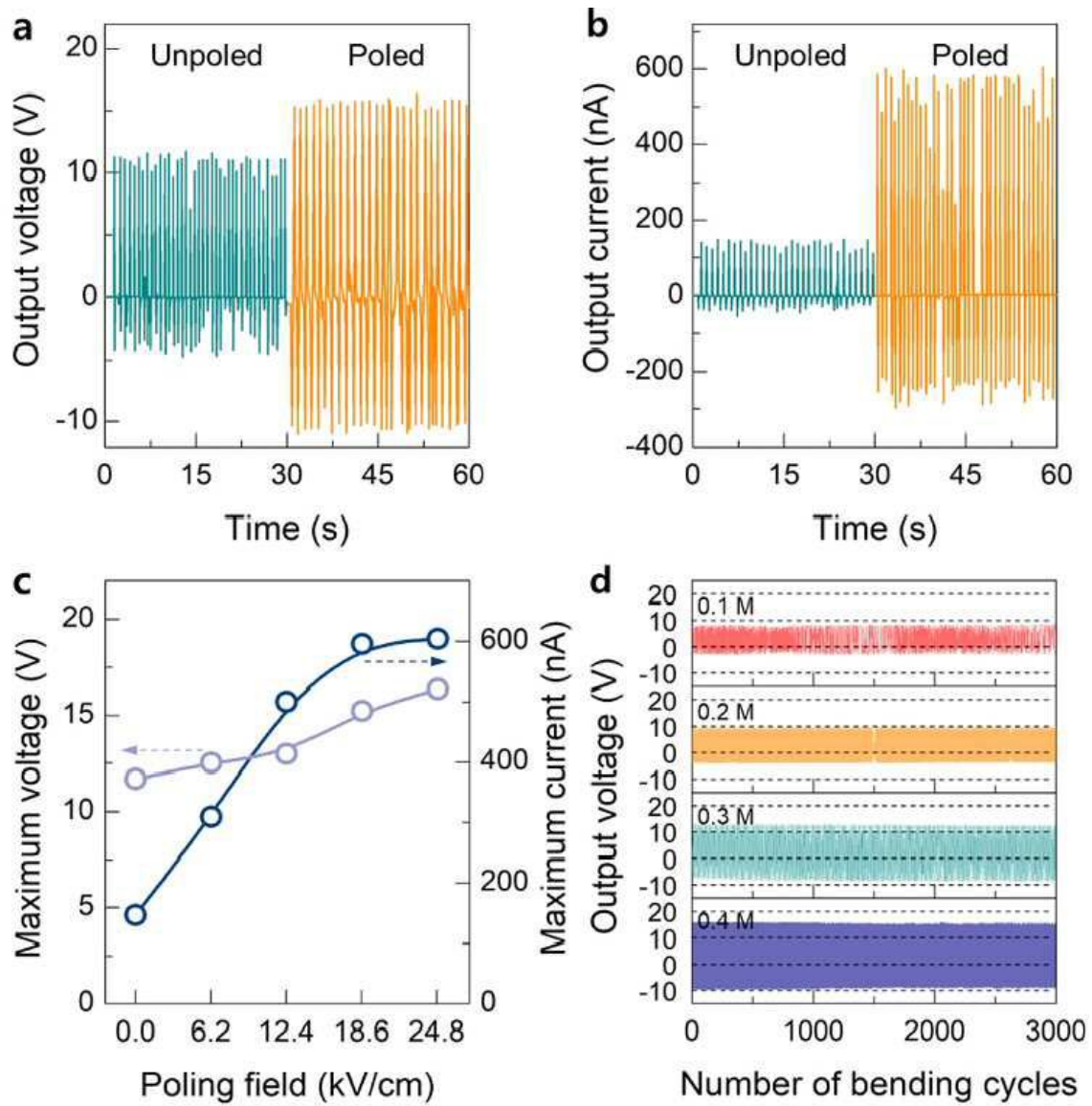
도면9



도면10



도면11





도면12

