

# 투명 산화물 나노구조물 기반 차세대 나노전력발전소자 기술개발 동향

이근영 석사과정, 김상우 교수 (성균관대학교 신소재공학부)

## 1. 서론

물질의 압전특성을 이용한 에너지 발전소자의 경우 기존의 태양전지, 풍력, 연료전지 등과 같은 친환경 에너지와 달리 주변에 존재하는 미세진동이나 인간의 움직임으로부터 발생된 소모성의 기계적 에너지를 전기에너지로 무한히 추출할 수 있는 새로운 개념의 친환경에너지 발전 소자라 할 수 있다. 이러한 압전특성을 이용한 에너지 변환 방식은 변환 효율이 크고 소형 및 경량화가 가능하며 나노기술과의 융합을 통하여 획기적인 기술 도약을 이룰 새로운 기술로 "2009년 선정 미래 10대 유망기술"로 선정될 만큼 파급효과가 큰 기술로 평가받고 있다. 특히 최근 나노기술의 발달로 인해 나노 크기의 소자를 쉽게 만들 수 있는 수준에 이르렀다. 하지만 현재 전력의 대부분을 차지하는 배터리는 나노소자에 비해 큰 면적을 차지할 뿐만 아니라 제한된 수명으로 인해 나노소자의 성능 및 독립적 구동을 제한시키는 단점이 있다. 반면 저차원 나노구조물 기반 나노전력발

전이 크고 소형 및 경량화가 가능하며 나노기술과의 융합을 통하여 획기적인 기술 도약을 이룰 새로운 기술로 "2009년 선정 미래 10대 유망기술"로 선정될 만큼 파급효과가 큰 기술로 평가받고 있다. 특히 최근 나노기술의 발달로 인해 나노 크기의 소자를 쉽게 만들 수 있는 수준에 이르렀다. 하지만 현재 전력의 대부분을 차지하는 배터리는 나노소자에 비해 큰 면적을 차지할 뿐만 아니라 제한된 수명으로 인해 나노소자의 성능 및 독립적 구동을 제한시키는 단점이 있다. 반면 저차원 나노구조물 기반 나노전력발

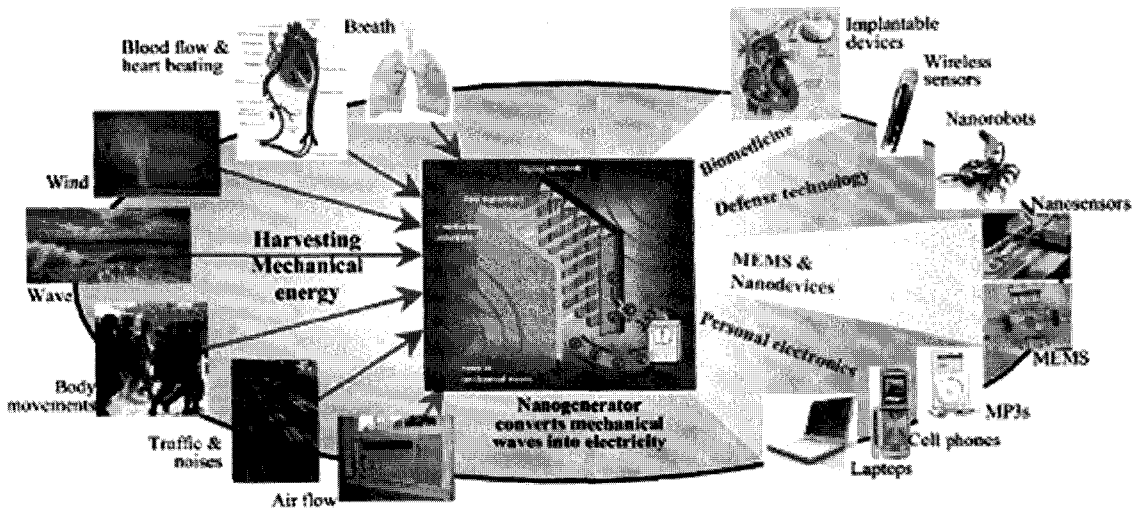


그림 1. 나노전력발전소자 구동을 위한 다양한 에너지원 및 나노전력발전소자의 다양한 응용 분야 [1].

전소자 (Nanogenerator)의 경우 소자 전체 시스템을 나노크기로 만들 수 있을 뿐만 아니라 지속적이고 독립적인 소자의 구동을 가능하게 한다. 이러한 저차원 나노구조물을 이용한 에너지 발전소자의 개발은 나노소자의 기술적인 한계를 획기적으로 개선시킬 것으로 기대된다.

저차원 산화물 나노구조물을 이용한 에너지 발전소자 경우, 그림 1에서 보여 지는 것과 같이 미세진동과 같은 매우 작은 힘에서도 구동이 가능할 뿐만 아니라 압전 소재가 나노화됨에 따라서 압전 효율이 크게 증가하여 소자의 특성을 대폭 향상시킬 수 있다. 또한, 저차원 나노구조물을 이용함에 따라 투명하며 플렉시블한 소자의 제작이 가능하며 이는 인체 삽입/내장형 의료기기, 인공심장, 인공장기 및 생체 바이오센서, 마이크로 및 나노로봇의 전원장치와 같은 다양한 분야에 소자를 응용할 수 있다.

## 2. 나노전력발전소자의 메커니즘

기계적 에너지를 전기에너지로 변환시키는 기술은 소재/변환 방식에 따라서 압전효과 방식, 정전효과 방식, 전자기효과 방식으로 나눌 수 있다. 이들 중 에너지 변환 효율이 가장 높은 압전효과 방식의 경우, 상대적으로 연구가 활발하지만 압전 소재 관련 원천 소재개발 기술이 취약하고 대부분이 MEMS/NEMS 구조체 연구에 집중되어 있다.

반면 Bottom Up 방식으로 합성된 저차원 나노구조물을 이용한 에너지 발전소자의 경우는 미국 조지아텍의 Z. L. Wang 교수 그룹에서 주도적으로 진행하고 있으며, 특히 1차원 ZnO 나노구조물을 이용하여 에너지발전소자를 제작함으로써 저차원 산화물 나노구조물의 높은 압전특성 기반으로 한 에너지 변환소자의 응용가능성을 보여주었다.

그림 2는 Sapphire나 GaN 기판 위에 수직으로 정렬된 ZnO 나노와이어와 AFM (Atomic Force Microscope)을 이용하여 단일 나노와이어에서의 에너지 변환 메커니즘 규명을 시도한 것이다 [2]. Pt가 코팅된 Si AFM 팁을 횡으로 스캔을 하면서 ZnO

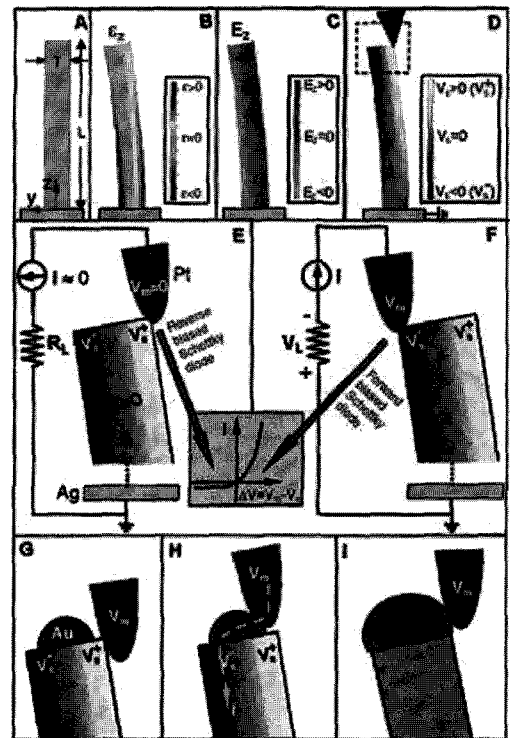
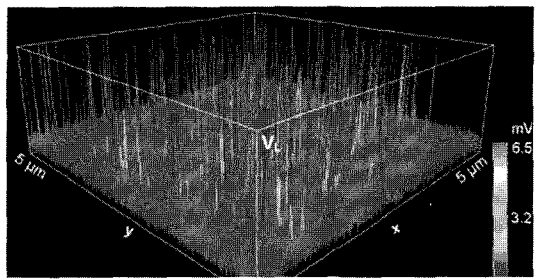
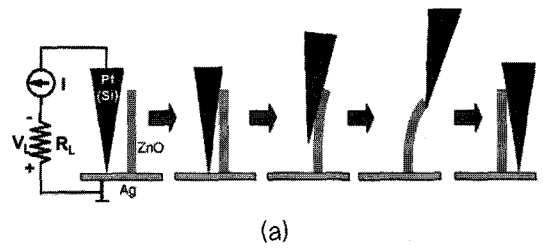
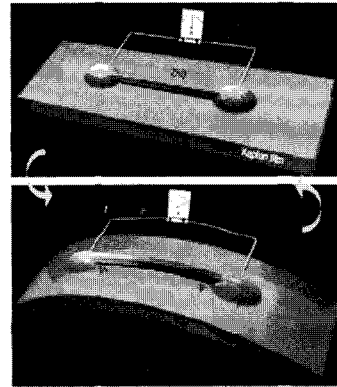


그림 2. 단일 나노와이어의 에너지 발생 측정원리와 결과 및 에너지 변환 메커니즘 모식도.

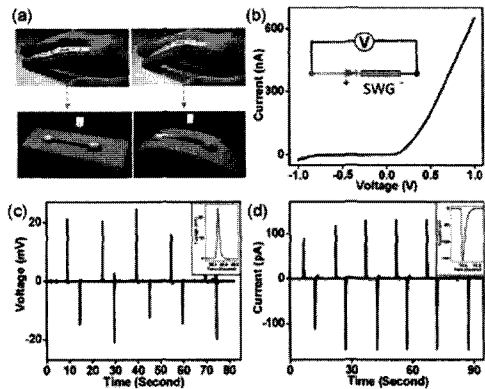
나노와이어에 전단응력을 가하였으며, 이로 인하여 변형된 ZnO 나노와이어 내부에는 성장축을 기점으로 좌우 대칭적으로 압전 포텐셜이 형성되게 된다. 이때 형성된 압전 포텐셜은 ZnO 나노와이어가 인장응력을 받는 부분은 (+) 전하를 띄며, 압축 응력을 받는 부분은 (-) 전하를 띄게 된다. 이때 ZnO 나노와이어 내부에 형성된 (-) 압전 포텐셜에 의하여 ZnO의 전도대는 상승하게 되고, ZnO 나노와이어와 일함수가 큰 Pt 와의 계면에 형성된 Schottky Barrier에 의해서 ZnO 나노와이어 내부에서 생성되어 빠져나오지 못한 전자가 Pt 전극으로 빠져나올 수 있게 된다.

그림 3은 ZnO 단일 나노와이어에 상하방향으로 인장 또는 압축 응력이 인가되었을 때, 압전 특성 및 메커니즘을 규명하기 위하여 수 마이크로미터의 ZnO 나노구조물을 ZnO의 직경보다 두꺼운 폴리머 기판 위에 횡으로 정렬시킨 후, Schottky 또는 큰 Contact 저항을 형성시킬 수 있는 전극물질을 ZnO 나노구조물 양 끝단에 연결하여 소자를 제작하였고, 소자를 구부렸다 폼다 함에 따라서 전하의 흐름을 측정 분석하였다 [3]. 이러한 전하 발생 메커니즘에서 ZnO 구조물의 직경보다 두꺼운 폴리머를 사용하여 실제 ZnO 구조물이 받는 응력은 순수 인장응력만 존재하게 된다. 이렇게 ZnO 구조물의 굽힘에 의해서 인가된 인장 응력은 ZnO 구조물 내에는 길이 방향으로 대칭적인 압전 포텐셜을 형성하게 되며, 이 대칭적인 압전 포텐셜 차이에 의해서 양 전극의 전위차가 발생하게 된다.

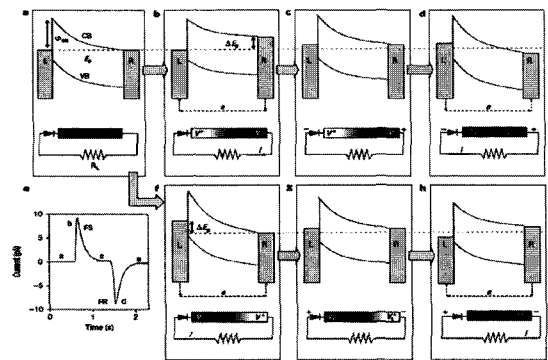
이렇게 형성된 양 전극간의 전위차는 외부 회로 전자들의 흐름을 발생시킨다. 전위차에 의해 회로를 따라 이동한 전자는 반대 전극에 형성된 Schottky Barrier 또는 높은 저항으로 인해서 누적되며, 이로 인하여 응력에 의해 발생된 양전극간에는 전위 차이가 점차 줄어들고, 결국에는 양 전극간의 전위차가 평형상태에 도달하게 되어 더 이상의 전자 흐름은 발생하지 않는다. 이후 기판에 가해진 응력을 제거하여 기판이 원래 상태로 돌아가면 ZnO 구조물 내부에 형성된 압전 포텐셜이 사라지게 되고, 양 전극간에는 사라진 압전 포텐셜에 의해서 평형상태가 깨어지며 전위차가 다시 발생하게 된다. 이때 외부 회



(a)



(b)



(c)

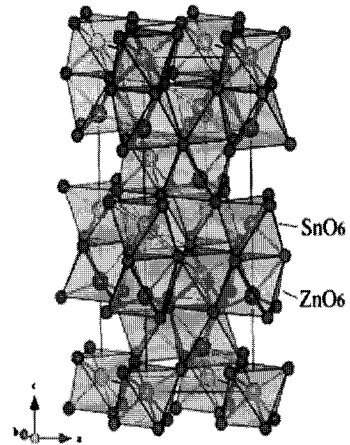
그림 3. 횡으로 정렬된 ZnO 마이크로 와이어를 이용한 소자 모식도 및 측정 데이터.

로를 따라 다시 전자의 흐름이 발생하며 전자 흐름의 방향은 기판을 굽혔을 때와 다른 방향으로 형성된다. 이러한 형태의 발전소자는 수직 정렬된 ZnO 나노구조물을 이용한 에너지 변환 소자의 전극과 ZnO 나노구조물의 계면에서의 큰 접촉 저항으로 인한 전압 손실을 줄임으로써 에너지 변환 효율을 개선할 수 있으며, 제작된 소자를 이용하여 사람 손가락의 움직임이나 햄스터의 움직임 같은 불규칙한 움직임으로부터 수백 mV, 수백 pA의 전력을 생산하였으며, 이를 통하여 인간이 움직임으로부터 자체적으로 에너지를 발생시킬 수 있는 가능성을 제시하였다 [4].

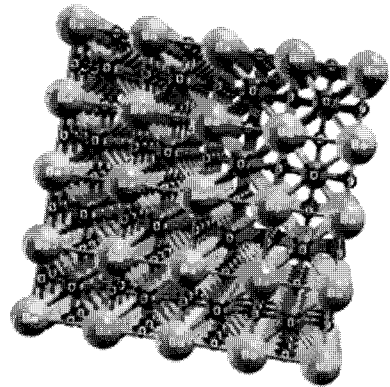
### 3. 나노전력발전소자 효율 향상에 대한 연구

최근 나노전력발전 소자에 대한 다양한 연구들이 진행되고 있다. 나노전력발전소자의 단위 면적당 생산 전력 효율을 극대화시키고자 하는 연구들이 많이 보고되고 있는데 소자의 형태를 다양하게 변화시켜 에너지 추출 효율을 개선시키려는 노력뿐만 아니라 일함수가 큰 상부전극 물질을 개발하여 나노발전소자의 나노구조물과의 쇼트키 장벽을 증가시켜 효율을 증가시키는 연구가 진행되고 있다. 그리고 나노구조물의 도핑이나 투명전극에 따른 소자의 특성 연구가 이루어져야 한다. 이를 위해 다양한 금속 및 산화물 반도체 나노구조의 제작 및 물성평가, 나노구조 및 전도성 제어, 효율 향상 메커니즘 규명 및 성능 평가 등의 연구가 진행되어야 한다. 하지만 아직까지 배터리와 비교하여 낮은 출력을 나타내고 있어 "Self-powered Electronics" 구현을 위하여 고효율의 Piezoelectric Device에 많은 관심이 집중되고 있다.

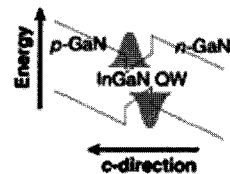
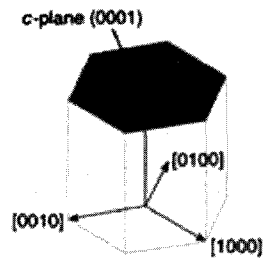
압전특성은 Perovskite나 Wurzite와 같은 비대칭 결정구조를 가지는 물질에서 일반적으로 나타난다. 그림 4는 ZnO 외 높은 압전특성을 나타내는 다양한 물질을 모식화한 것이다. AlN, BaTiO, PZT, GaN, ZnS, ZnSnO<sub>3</sub>, ZnMgO, ZnHgO 등과 같은 물질들이 비대칭 결정구조를 가지며 압전특성을 나타내는 대



(a) ZnSnO3



(b) BaTiO3



(c) GaN

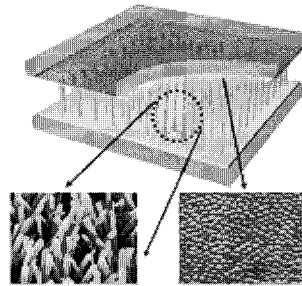
그림 4. 압전특성을 나타내는 다양한 물질.



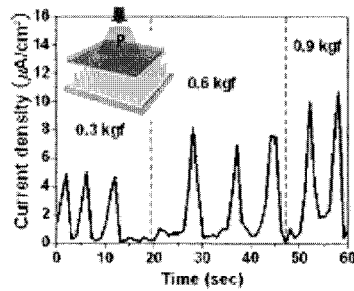
표적인 물질들로 최근 보고되고 있다. 그 중에서 PZT, BaTiO와 같은 물질들은 우수한 압전특성과 저렴한 가격으로 인하여 초음파 진동자, 필터, 착화소자 및 센서 등과 같은 소자의 응용부품에 많이 사용되고 있다. 그러나 단결정 나노구조물을 형성하기 어려우며 플렉시블한 소자 제작이 어려운 문제점으로 인하여 산화물계열의 압전물질에 비해서 응용범위가 상대적으로 적은 문제점을 가지고 있다. 뿐만 아니라, 최근 물질의 압전특성은 벌크 형태일 때보다 나노화됨에 따라 향상된다는 결과를 Tahir Cagin 교수 그룹과 Gilberte Chamb 교수 그룹 등에 의해서 보고되었다 [5]. 그리고 Gilberte Chambaud 그룹에서는 순수 ZnO 1차원 나노구조물에 비해서 Zn 자리에 Hg의 국부적인 치환을 통해서 압전계수를 상당히 증가시킬 수 있다고 보고되고 있다. 에너지 변환 효율이 높은 발전 소자를 제작하기 위해서는 우수한 압전특성을 가진 물질을 적절한 밀도로 나노화시켜 소자에 적용해야 한다.

본 저자의 연구그룹은 고효율의 나노전력발전소자 구현을 위하여 많은 연구를 진행하고 있다. 그림 5는 플렉시블한 폴리머 기판 (PES) 상에 습식화학합성법을 이용하여 ZnO 나노와이어를 저온 성장시켰으며, AAO 템플레이트를 이용하여 제작한 엠보싱 구조의 PdAu 상부 전극을 사용하여 제작한 나노전력발전소자의 모식도와 소자의 특성을 나타내었다 [6]. 그림에서 확인할 수 있듯이 AAO 템플레이트를 이용하여 제작한 엠보싱 구조의 PdAu 상부 전극을 이용한 에너지 변환소자의 경우  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류가 발생하는 것을 확인하였다. 반면 평평하게 증착되어 Flat한 PdAu 박막을 이용하여 만든 소자의 경우  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  정도의 발생 전류를 얻을 수 있었다. 이는 앞서 언급한 첫 번째 에너지변환 메커니즘과 같이 엠보싱 구조로 인하여 압축 응력을 받는 ZnO 나노와이어 부분이 상부 전극과 접촉하는 수가 Flat한 PdAu 박막을 전극으로 사용한 경우 보다 많기 때문으로 보여진다.

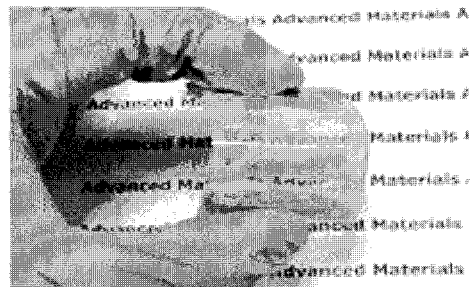
또한 본 저자의 연구그룹은 Flat한 ITO 박막을 상부전극으로 에너지 변환 소자를 제작한 경우, 발전소자의 전류 값은  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  정도로 Flat한 PdAu 박막을 상부전극으로 제작된 소자에 비하여 낮은 출력



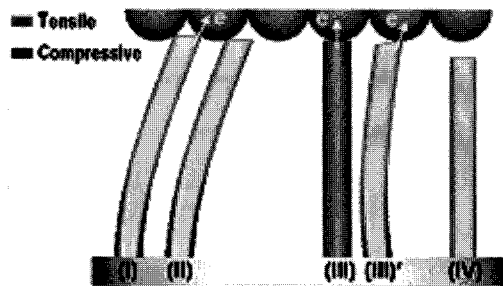
(a)



(b)

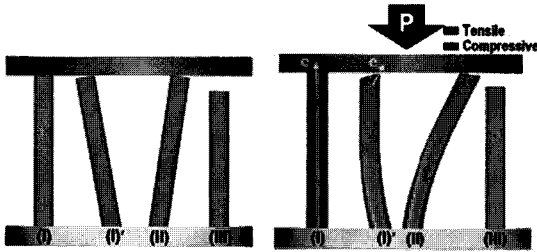


(c)

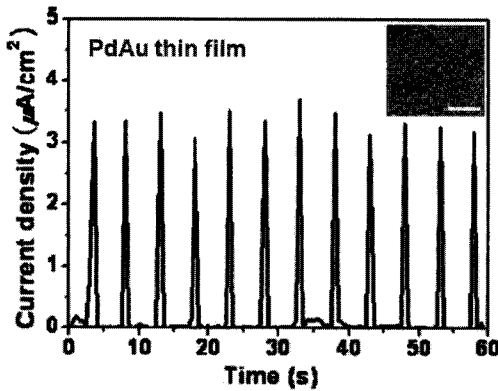


(d)

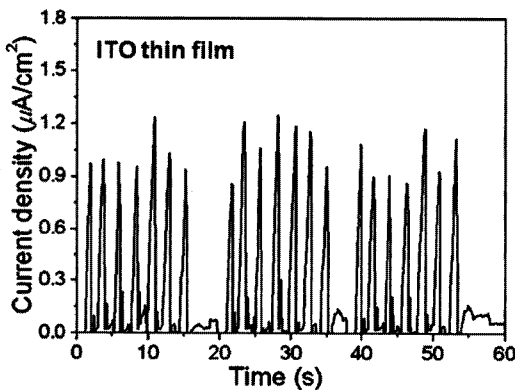
그림 5. 엠보싱 구조의 PdAu 구조를 이용한 나노전력 발전소자 모식도 및 측정결과.



(a)



(b)



(c)

그림 6. Flat한 PdAu와 ITO를 상부전극으로 사용한 나노전력발전소자의 특성

을 나타내었다. 이는 PdAu의 일함수가 ITO의 일함수보다 보다 큰 값으로 ZnO와 상부전극간의 Schottky Barrier의 크기가 낮기 때문에 기계적 변형에 의해서 ZnO 내부에 형성되는 압전 포텐셜이 PdAu 상부전극을 사용한 것보다 잘 형성되지 않았기 때문이다. 이는 나노전력발전소자의 특성에 ZnO와 상부전극간에 형성되는 Schottky Barrier의 크기가 소자의 특성에 중요함을 보여준다.

앞서 연구에서 ITO를 상부전극으로 사용하여 투명하고 플렉시블한 ZnO 나노구조물 기반 나노전력발전소자를 직접적인 Pushing이나 굽힘에 의해 가동될 수 있음을 확인하였고, 상부 전극의 표면 형태에 의한 소자의 특성과 ZnO 나노구조물과 상부전극간의 Schottky 접합 특성이 소자 특성에 많은 영향이 있음을 알 수 있었다. 하지만 ITO를 상부전극으로 제작된 나노전력발전소자의 경우 지속적인 기계적 스트레스에 대해 매우 취약한 기계적-전기적 특성 안정성을 확인할 수 있었다. 이를 보완하기 위하여 플렉시블한 폴리머 기판 (PEN) 상에 Carbon-nanotubes (CNTs)를 분산시킨 상부전극을 사용하여 안정적인 고효율의 나노전력발전소자를 제작하였다. 그림 7은 소자 모식도를 보여주고 있다 [7].

CNT는 독특한 기하학적 구조를 가지고 있으며, 투명하면서 높은 전기적 열적 전도성 및 강한 기계

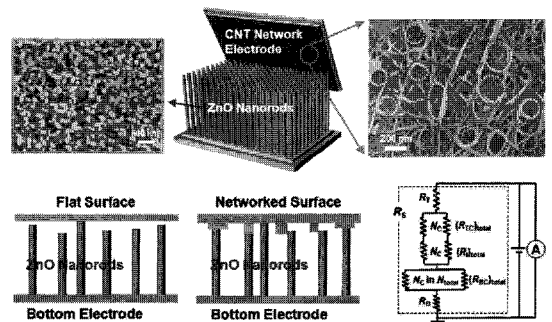
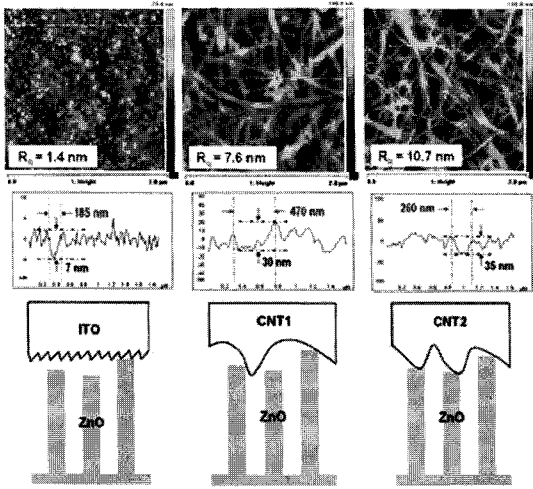
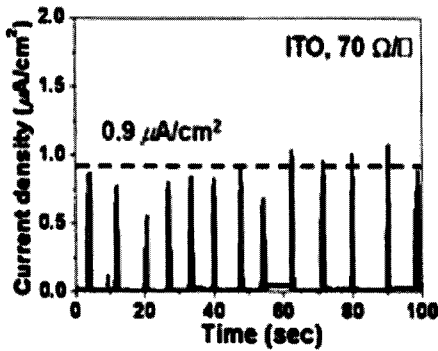


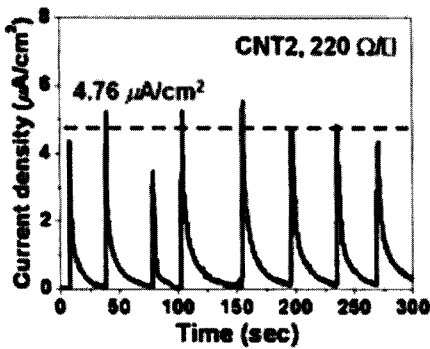
그림 7. 투명 플렉시블한 CNT 상부전극을 이용한 나노전력발전소자의 모식도.



(a)



(b)



(c)

그림 8. 고효율의 CNT 기반 나노전력발전소자의 메커니즘 및 특성.

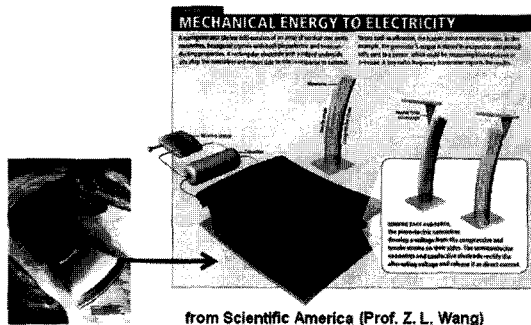
적인 강도를 나타내기 때문에 트랜지스터, 바이오센서, Li-ion 전지 등 다양한 분야에 응용된다. 현재까지는 주로 ITO를 투명전극으로 이용하고 있지만 구조의 특성상 과하게 구부리면 신축성의 제한으로 부러지는 단점을 가진다. 하지만 높은 기계적 안전성을 지닌 CNT Network Sheets는 ITO를 대신할 플렉시블 투명전극으로 주목 받고 있다. 그림 8은 CNT를 분산시킨 상부전극의 표면을 AFM 측정결과 및 소자의 메커니즘과 특성을 나타내었다. AFM로 측정해본 결과 ITO는 Rq(표면거칠기)=1.4 nm, CNT-1는 Rq=7.6 nm, CNT-2 Rq=10.7 nm로 CNT가 ITO보다 표면의 Roughness가 더 크다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 엠보싱 구조의 상부전극을 사용한 경우와 같이 Flat한 상부전극을 사용한 경우보다 많은 수의 ZnO 나노구조물을 상부 전극과 접촉시킴으로써 높은 출력 값을 나타낼 것으로 기대된다. 그리고 실제로 CNT 전극을 이용하여 제작한 소자의 경우 약 4.76  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  정도의 전류가 발생하였다. 이는 ITO (70  $\Omega/\text{cm}^2$ ) 보다 큰 면저항 (200  $\Omega/\text{cm}^2$  이상) 을 가지는 CNT 전극을 사용한 나노전력발전소자가 ITO 기반의 나노전력발전소자보다 효율이 5배정도 증가하였고, 소자에 반복적인 기계적 스트레스를 가해준 후에도 소자의 특성은 큰 변화 없이 안정적으로 작동되어 나노전력발전소자의 전극물질로써 응용가능성을 보여준다.

#### 4. 하이브리드 시스템 구현에 대한 연구

대용량화, 다기능화, 초소형화, 초고속화 되고 있는 요즘, 나노기술 (NT), 정보기술 (IT), 에너지기술 (ET)들에 대해서 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 최근 넓은 분야에서 “Self-powered Electronics”에 대한 관심이 폭발하고 있으며, Wireless 또는 여러 가지 기능이 융합된 유비쿼터스 기술들이 속속들이 등장하고 있다. 그림 9은 인체에 삽입되어 혈류의 흐름이나 심장 박동에 의하여 구동되는 나노전력발전소자와 센서가 융합된 하이브리드 소자를 모식화한 것이다.

또한 다양한 에너지 발전소자가 융합된 하이브리

드 형태의 에너지 하베스팅 소자 개발 및 그 신뢰성 확보에 대한 관심이 집중되고 있다. 이는 각각의 개별적인 에너지 하베스팅 소자의 이론적인 한계치보다 더 많은 전력을 생산할 수 있음을 의미하며, 고효율의 에너지 발전소로서 미래 신재생에너지 연구



from Scientific America (Prof. Z. L. Wang)

그림 9. 나노전력발전소자와 센서가 융합된 하이브리드 소자 모식도.

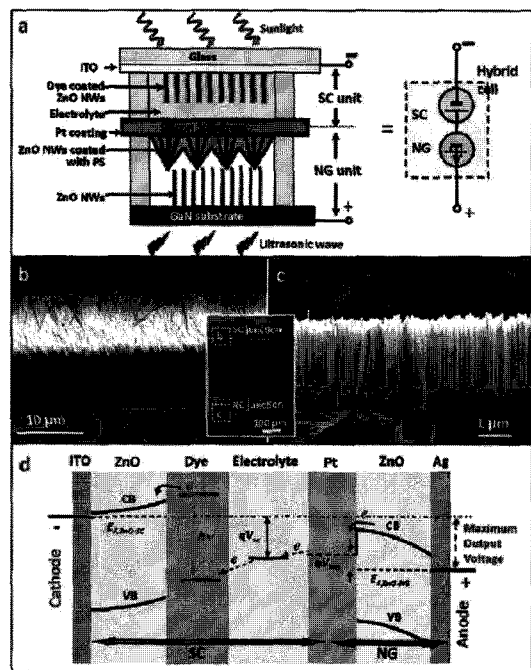


그림 10. 나노전력발전소자와 태양전지가 융합된 하이브리드 소자의 모식도 및 특성.

에 있어 중요한 자리를 잡을 것으로 보여 진다. 2009년 미국 조지아텍의 Z. L. Wang 교수 그룹은 나노구조물의 제어와 소자 설계를 통하여 ZnO 나노구조물을 이용하여 ZnO 나노구조물 기반 나노전력발전소자 및 염료감응형 태양전지를 적층시키는 구조로 융합시켜 새로운 형태의 하이브리드 소자를 구현하였다 [8].

재료의 압전특성을 이용하여 주위 환경으로부터 에너지를 추출하는 나노전력발전소자는 기존의 신재생에너지 기술과 달리 시·공간상의 제약을 덜 받는 기술로 새로운 신재생에너지의 한 분야로 자리잡을 것이다. 뿐만 아니라 다양한 에너지 하베스팅을 통하여 고효율의 에너지 변환 소자로 미래의 큰 에너지원으로 기대되고 있다.

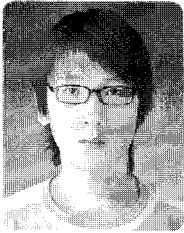
## 참고 문헌

- [1] "Towards Self-Powered Nanosystems: From Nanogenerators to Nanopiezotronics" Adv. Funct. Mater. 18, 1, 2008.
- [2] "Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays" Science, 14, 242, 2006.
- [3] "Power generation with laterally packaged piezoelectric fine wires", Nature Nanotechnology, 4, 34, 2009.
- [4] "Converting Biomechanical Energy into Electricity by a Muscle-Movement-Driven Nanogenerator", Nano Lett., 9 (3), 1201, 2009.
- [5] "Enhanced size-dependent piezoelectricity and elasticity in nanostructures due to the flexoelectric effect", Physical Review B, 77, 125424, 2008.
- [6] "Mechanically Powered Transparent Flexible Charge-Generating Nanodevices with Piezoelectric ZnO Nanorods", Adv. Mater., 21, 2185, 2009.
- [7] "Nanoscale Networked Single-Walled Carbon-Nanotube Electrodes for Transparent Flexible Nanogenerators", J. Phys. Chem. C, 114, 1379, 2010.
- [8] "Nanowire Structured Hybrid Cell for Concurrently Scavenging Solar and Mechanical Energies" J. Am. Chem. Soc., 131, 16, 2009.



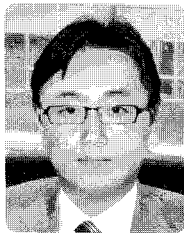


저|자|약|력



성 명 : 이근영

- ◆ 학 력
- 2009년  
금오공과대학교 공과대학 재료  
공학과 공학사
- 현재  
성균관대학교 대학원 신소재  
공학부 석사과정



성 명 : 김상우

- ◆ 학 력
- 1998년  
성균관대학교 공과대학 금속공학과  
공학사
- 2000년  
광주과학기술원 신소재공학과  
공학석사
- 2004년  
일본 교토대학 전자공학과 공학  
박사

◆ 경 력

- 2004년  
일본 교토대학 International  
Innovation Center, 박사후 연구  
원
- 2004년 - 2005년  
영국 케임브리지 대학교  
Nanoscience Centre,  
Research Associate
- 2005년 - 2009년  
금오공과대학교 신소재시스템공학부  
전임강사/조교수
- 2009년 - 현재  
성균관대학교 신소재공학부 조교수

