

제 3 장 압전/열전 하베스팅 기술의 최신 연구동향

3.1. 에너지 하베스팅 기술의 장점 및 한계

에너지 하베스팅 기술의 기술 성숙도, 효율, 청정도, 출력 값, 응용 분야를 비교해 보면 표1과 같이 나타낼 수 있다.

	태양열	압전 재료	마찰 전기	열전 재료
기술 성숙도	○	X	X	X
효율	10~24%	25~50%	30~60%	5~10%
청정도	○	○	○	○
출력 값	100~300W	1 μ W~20mW	~1W	0.5mW~10Mw
응용 분야	태양 전지	체내 삽입 의료기기 무선 센서 노드 웨어러블 소자	자가 발전 센서	웨어러블 소자 (스마트 워치, 구글글래스 등) 경보 센서

표 1. 다양한 에너지 하베스팅 기술 비교 표

이미 상용화가 진행된 태양 전지를 제외하면 나머지 기술들의 산업화 및 상용화는 아직 미미한 상황이다. 각각의 에너지 하베스팅 기술은 효율과 출력 값에서 차이를 보이기 때문에 사용되는 분야에서도 차이가 난다. 출력 값이 높은 태양 전지의 경우 주로 배터리를 충전시키는 용도로 활용되며, 압전 재료의 경우 변환 효율이 높고 출력 값이 몇 mW정도이기 때문에 체내 삽입형의료기기 또는 무선 센서 노드 등에 적합하다. 마찰 전기를 이용한 에너지 하베스팅은 출력 값이 높아 높은 전력이 요구되는 자가 발전 센서에 주로 사용되며, 열전 재료를 이용한 에너지 하베스팅은 웨어러블 소자 및 인공 피부, 센서 등에 사용되기 적합하다. 특히, 열전 에너지 하베스팅은 압전재료나 마찰전기를 이용한 소자와 달리 기계적 힘이 소자에 접촉하는 과정이 없기 때문에 매우 안정적이고 소음이 없다는 장점이 있다. 표에는 생략되어 있지만, 페로플루이드를 이용한 에너지 하베스팅 기술의 경우, 고형 자석이 아닌 나노수준의 영구 자기 쌍극자로 구성된 액체 구조를 사용하므로, 액체가 담긴 컨테이너에 따라 소자 형태가 바뀔 수 있으며 체내 또는 기계 부품 내부 등 접근 불가능한 영역에 주입될 수 있다는 장점이 있다.

하지만 앞서 설명했듯이 태양열을 이용한 에너지 하베스팅 기술은 날씨 및 장소에 제약을 받는다. 오직 낮 동안에만 작동될 수 있으며 일몰 후 소자가 사용되기 위해서는 캐패시터나 배터리 등 추가적인 장치가 필요하다. 압전 재료의 경우 체내 의료기기에 사용될 수 있지만, 적당한 출력 값을 내는 재료들은 모두 납 성분을 포함하고 있기 때문에 인체에 유해하다. 따라서 납을 포함하지 않으면서도 압전 특성이 높은 재료가 개발되어야 한다. 마찰 전기를 이용한 경우 유기물 기반의 폴리머를 사용하기 때문에 습한 환경에서 구동성이 떨어지고 마모 저항이 낮은 단점이 있다. 따라서 마찰 전기를

이용한 에너지 하베스팅 기술은 생명 공학 및 웨어러블 분야에 적용시키기 어렵다. 열전 재료를 이용한 에너지 하베스팅 분야에서는 $\Delta T=50K$ 에서 출력밀도가 28mW/g인 웨어러블 소자를 만들었다는 연구 성과가 있지만, 주변 온도와 인체의 온도 차가 50K보다 훨씬 낮기 때문에 발생하는 전류가 적어 에너지 변환 효율이 매우 낮다. 따라서 열전 재료를 웨어러블 기술에 적용하여 모바일 전기 소자를 충전하거나 구동하기 위해서는 현재보다 높은 변환 효율을 갖는 소자가 제작되어야 한다. 마지막으로, 페로플루이드를 이용한 에너지 하베스팅 기술은 출력 값이 매우 낮고 아직 개발 및 연구 활동이 적어 특정 분야로의 응용보다는 효율 및 출력 값의 개선이 먼저 이루어져야 하는 상황이다.

3.2. 압전재료를 이용한 에너지 하베스팅 기술의 최신 연구 동향

유연 압전 에너지 하베스팅 소자가 처음 개발되었을 때 사용되었던 나노선 구조의 산화 아연은 출력 값이 작기 때문에 현재는 주로 페로브스카이트형 재료를 사용한다. 페로브스카이트(perovskite)형 재료인 BTO, PZT(lead zirconate titanate), PMN-PT는 산화 아연보다 압전 결합 상수(piezoelectric coupling constant, d_{33})가 각각 3, 25, 90배 크기 때문에 이 구조를 가진 물질을 기반으로 한 연구가 활발히 진행되었다. 2010년 이후에는 결정화된 BTO, PZT, PMN-PT의 페로브스카이트형 박막을 벌크형 기판에서 플라스틱 기판으로 압전 성질의 손실 없이 이동시켜 유연하게 만드는 연구가 보고되었다. 플라스틱 기판으로 전사하는 방법 중 대표적인 방법인 Laser Lift Off(LLO)공법, 니켈 박리(Ni exfoliation)공법을 이용하면서, 유연 압전 에너지 하베스터의 출력 전압 및 전류는 급격히 향상되었다. 이어지는 본문에서는 압전 재료를 형태에 따라 나노 합성물(Nanocomposite), 박막(Thin film)으로 구분하여 유연 에너지 하베스팅 소자에 대해서 설명할 것이다. 특히, 박막 재료의 경우 유연하게 만드는 방식이 다르기 때문에 공정 방법에 따라 나누어 설명할 것이며, 이때 다양한 공정 방법뿐 아니라 사용되는 재료도 BTO, PZT, PMN-PT순으로 점차 압전 특성이 우수한 물질이 사용되었다는 것이 주목할 만 하다.

3.2.1. 나노 합성물을 이용한 유연 압전 에너지 하베스팅 소자

나노 합성물 발전기(Nanocomposite Generator, NCG)는 압전 물질인 BTO 나노입자와 MW-CNTs, SW-CNTs (Multi-walled and Single-walled Carbon nanotubes), RGO (Reduced Graphene Oxide)와 같은 흑연질 탄소를 PDMS(Polydimethylsiloxane)에 섞어 제조되었다. 이때 흑연질 탄소는 압전나노입자를 분산시키는 분산제 역할과, 압전 층을 단단하게 만드는 강화제 역할을 하여 출력전압과 전류를 증가시킨다. 또한 내부 저항을 낮추는

전도 길(conduction path)을 제공하여 전압을 증가시키고 출력을 높인다. 이렇게 제조된 NCG는 가격이 저렴하고 대면적이 가능하다는 장점이 있다. 후속연구에서는 BTO를 압전 성질이 우수한 PZT나 alkalineniobate (KLN) 입자로 바꾸는 동시에, 뭉치는 성질이 있는 흑연질 탄소를 반데르발스 결합이 약해 덜 뭉치는 금속 나노로드필러로 대체하여 효율을 증가시켰다. 최근 연구에서는 실리콘 고무 폴리머에 PMN-PT를 압전나노입자로, MW-CNTs를 분산제 및 강화제로 섞어 사용하여 나노 합성물 압전소자를 만들었으며, 고무를 사용하여 제작 되었기 때문에 200% 정도의 뛰어난 신축성(hyper-stretchable)을 나타내었다.이 소자는 이전에 보고된 신축성이 높은 소자중에서 가장 우수한 전압, 전류 값을 출력했다. 소자는 스타킹에 적용되어 전기 에너지를 만들었는데, 이 연구는 유연 에너지 하베스팅 기술이 웨어러블 분야로 응용될 수 있는 가능성을 보여주었다.

3.2.2. 박막을 이용한 유연 압전 에너지 하베스팅 소자

1) Soft Lithographic기술을이용한 BaTiO₃ 유연 박막 압전 에너지 하베스팅 소자

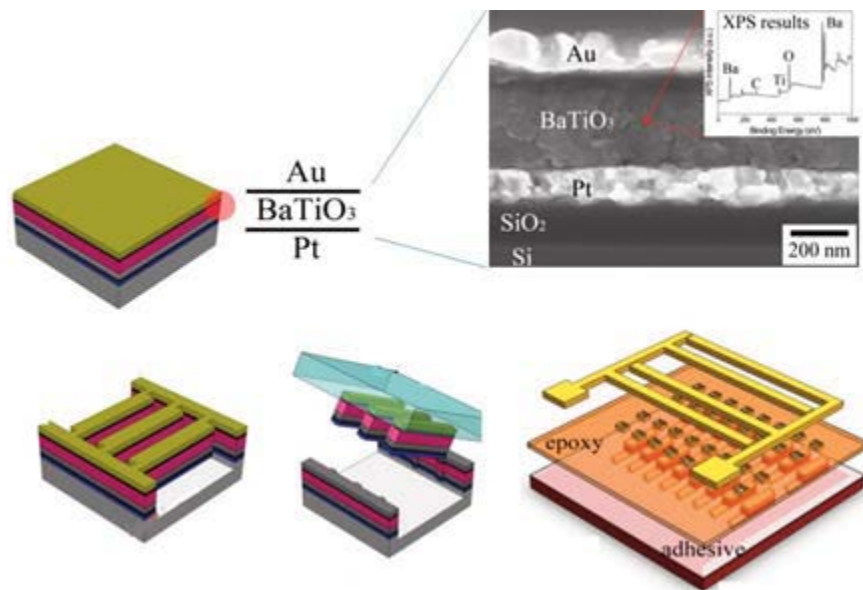


그림 1. MIM 구조를 가지는 BTO 에너지 하베스팅 소자의 제조 방식

그림 1은 금속-절연체-금속(metal-insulator-metal, MIM) 구조를 가진 BTO 박막 압전 에너지 하베스팅 소자의 제작과정을 나타낸다. 먼저, Pt/Si 반도체 기판에 증착된 BTO를 700°C에서 결정화시킨 후 금속 전극을 증착한다. 생성된 MIM 구조를 사다리 모양의 패턴으로 건식 식각(etching)한 후, 아래에 놓인 Si를 이방성의 습식 식각으로 제거하여 MIM 구조를 벌크형 기판과 분리시킨다. 마지막으로 PDMS를 MIM 구조 위에 코팅한 후 플라스틱 기판에 붙이면 최종적인 소자가 완성된다.이 소자는 플라스틱 기판의 취약한 열 특성과 무관하게, 딱딱한 실리콘 기판에서 열처리를 한 후 분리시키는 방식을

이용하여 제작되었다. 전통적인 마이크로 단위의 소자 제작법과 Soft Lithographic 기술을 이용하여 압전 성질의 손실 없이 BaTiO₃ 박막을 플라스틱 기판으로 옮길 수 있었다. 그림 1에 삽입된 그림은 MIM 구조를 갖는 BTO 에너지 하베스팅 소자의 단면 SEM 사진이다. BTO는 납을 포함하고 있지 않기 때문에 인체에 무해한 재료로 주목 받고 있다. 하지만 BTO는 PZT나 PMN-PT와 같은 박막 압전 물질에 비해 압전 결합 상수가 낮아 적은 전력을 소모하는 전기 소자에만 사용될 수 있다는 한계가 존재한다.

2) Laser Lift Off 기술을 이용한 PZT 유연 박막 압전 에너지 하베스팅 소자

최근 연구에서 BTO의 단점이 보완된 효율이 높은 유연 박막 에너지 하베스팅 소자가 개발되었다. 이 실험에서는 압전 결합 상수 d_{33} 이 높은 PZT를 재료로 사용했고 소자 크기를 키워 출력 전압을 높였다. 여기서 주목해야 할 점은 엑시머(excimer) 레이저를 사용하여 PZT를 플라스틱 기판에 옮기는 건식 유형의 Inorganic-Laser Lift Off(ILLO) 공법을 사용했다는 것이다. 이로 인해 생산 공정이 단순화되고 소자의 상업화가 가까워졌다. 그림 2(a)는 ILLO를 사용한 PZT 박막 에너지 하베스팅 소자의 공정 과정을 나타낸다. 먼저, 졸-겔(Sol-Gel) 공정으로 사파이어 기판에 PZT를 스펀코팅하고 RTA(Rapid Thermal Anneal)로 열처리를 한다. 그 후 플라스틱 기판 위에 접착 에폭시를 발라 PZT면에 부착하고 사파이어를 ILLO 공법을 이용하여 떼어낸다. ILLO 공법은 PZT 아래에 있는 사파이어 기판 뒤에서 엑시머 레이저를 주사시켜 PZT와 사파이어 기판사이를 부분적으로 녹인 후 이 사이를 떼어내어 플라스틱 기판으로 옮기는 공법이다. 엑시머 레이저는 4.03eV의 에너지를 가지고 있는데, 이는 사파이어 기판의 밴드갭 에너지인 10eV보다 작고 PZT의 밴드갭 에너지인 3.4eV보다 크기 때문에 사파이어 기판을 통과하여 PZT에 흡수될 수 있다. 이 공법은 매우 단순하고 안정적이며, 떼어낼 수 있는 면적이 크다는 장점이 있다. 그 후 IDEs (Interdigitated Electrodes)와 패시베이션(passivation) 에폭시(epoxy)를 형성하고 풀링 과정을 거치면 소자가 완성된다. 그림 2(b)는 LLO공정으로 깨끗하게 떼어낸 사파이어 기판을 나타내며, 그림 2(c)는 ILLO 및 패시베이션 에폭시로 코팅된 PZT의 유연성과 안정성을 보여준다. 이 소자는 기존까지 보고된 유연 에너지 하베스팅 소자에 비해 매우 높은 출력을 나타내었음에도 불구하고, 높은 전압에 비해 낮은 전류 특성을 가져 생명 공학에서 실제 이용되는 장비를 구동 시키기에는 전류 값이 부족하다는 한계가 있다.



그림 2. (a) PZT 압전 에너지 하베스팅 소자의 Laser Lift Off공정. (b) LLO공정으로 떼어낸 사파이어 기판. (c)완성형 소자

3) Ni Exfoliation 기술을 이용한 PMN-PT 유연 박막 압전 에너지 하베스팅 소자

앞서 언급한 바와 같이, PZT를 사용한 압전 에너지 하베스팅 소자는 $10\mu\text{A}$ 정도의 전류를 만들어냈지만 실제 이용 되는 장비를 구동시키기에는 부족하다. 예를 들어, 인공 심장박동기는 3V, $100\mu\text{A}$ 정도의 구동 전압과 전류가 필요하다. 따라서 압전 결합 상수가 높은 물질인 단결정 PMN-PT를 사용한 에너지 하베스팅 연구가 진행되었다. PMN-PT를 사용한 유연 압전 에너지 하베스팅 소자는 0.22mA 의 전류를 만들어 냈으며, 이는 이전의 유연 압전 에너지 하베스팅 소자보다 수십 배 높은 수치이다.

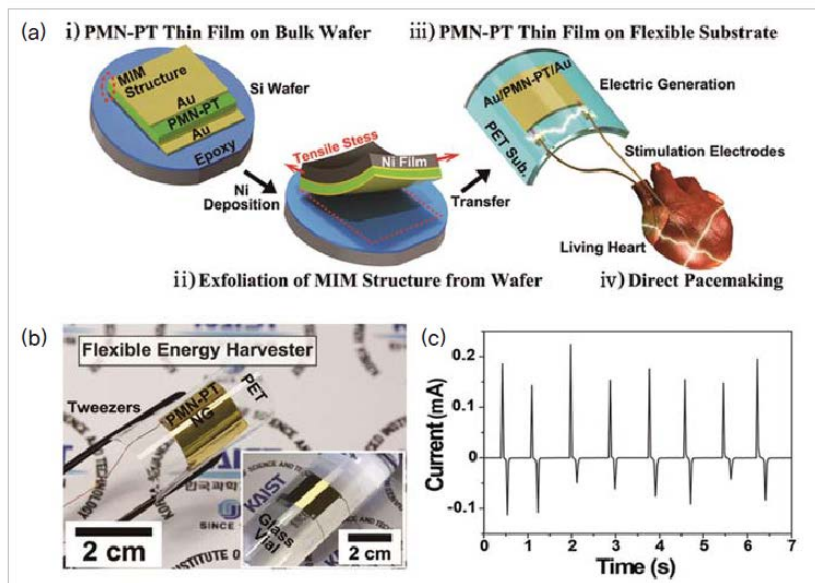


그림 3. (a) PMN-PT 압전 에너지 하베스팅 소자의 제조 공정. (b) 완성형 소자. (c) 소자의 출력 전류 값

그림 3(a)는 PMN-PT 박막 에너지 하베스팅 소자의 제조 단계 및 완성된 소자가 심장을 직접적으로 자극하는 것을 나타낸 모식도이다. MIM 구조의 PMN-PT 단결정은 에폭시/금속 전극이 코팅된 Si 반도체 기판 위에 증착된 후 풀링 과정을 거친다. 이 MIM 구조를 플라스틱 기판으로 옮기기 위해서 Ni층을 이용한다. Ni층을 금속 전극에 증착시키면 Ni층은 인장 응력을 받고, Si층은 압축 응력을 받는 힘의 불균형이 자발적으로 생기게 된다. 방향성을 가지는 힘의 불균형은 MIM층과 벌크형 기판을 분리시키며 따라서 MIM 구조를 플라스틱 기판으로 이동시킬 수 있게 된다[40]. 이 방식은 기계적인 손상이 거의 없으며 앞서 설명한 LLO 공법보다 가격이 저렴하고 절차가 간단하다[41]. Ni/MIM층은 접착 에폭시가 코팅된 PET에 부착되고 Ni층은 PMN-PT층 위의 전극을 습식 부식액에 노출시켜 제거한다. 그림 3(b)는 PMN-PT 에너지하베스터의 완성형 모습을 나타내며 그림 3(c)는 손가락으로 소자를 두드리며 압력을 가했을 때 생기는 전류 그래프를 나타낸 것이다. 이 때, 최대 0.22mA의 전류가 생긴다. 이 수치는 인공 심장박동기 등 체내에 이식이 가능한 소형 장치를 구동시킬 수 있으며, 따라서 압전 에너지 하베스팅을 통한 체내 자가발전 시스템의 구현 가능성을 보여주었다.

3.3. 열전재료를 이용한 에너지 하베스팅 기술의 최신 연구 동향

열전 재료를 이용한 에너지 하베스팅 소자의 경우, 구조는 그림 4로 제한되어 있는 반면 조건에 따라 재료를 다르게 선택할 수 있다.

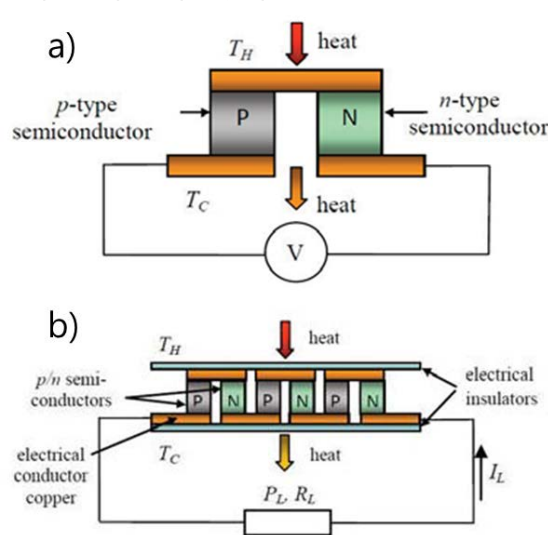


그림 4. 열전 발전기의 모식도. (a) 열전 단위소자의 구조. (b) 열전 소자의 형태

유기물을 사용한 열전 에너지 하베스팅 소자는 웨어러블 전기 제품을 구동할 만큼의 전력을 출력해 내지 못하는 반면 무기물을 사용한 열전 에너지 하베스팅 소자는 벌크형 세라믹 기판을 사용했기 때문에 두꺼우며 열 에너지 손실을 유발한다. 이로 인해 출력되는 전력 밀도와 에너지 변환 효율 값이 제한된다. 따라서 유기물 기반 재료

장점과 무기물 기반 재료 장점의 최적화에 관한 연구가 진행 중이다. 또한 에너지 변환 효율이 낮다는 단점으로 인해 에너지 하베스팅 기술을 독자적으로 사용한 연구 대신, 다른 기술과 통합된 모듈로 응용하는 연구가 활발히 발표되고 있다. 특히, 최근에는 상 분리된 $(\text{PbSn}_{0.05}\text{Te})_{0.92} (\text{PbS})_{0.08}$ 을 기반으로 한 기능적으로 향상된 (Functionally graded) n형 열전 재료를 사용하여 열전 변환 효율을 높이는 연구가 진행되었다. 이 재료는 성능지수 (figure of merit) 2.2를 갖는 p형 $\text{Ge}_{0.87}\text{Pb}_{0.13}\text{Te}$ 와 함께 사용되어 모듈 구조로 제작되었다. 이 모듈은 50°C 와 500°C 의 온도 차이에서 14%의 높은 변환 효율을 갖는 것으로 나타났다.