실리콘 태양전지 소재 및 공정 기술

신 선 미 · 이 정 호

한양대학교

Materials and Process Technologies of Silicon Solar Cells

Sun-Mi Shin and Jung-Ho Lee

Department of Chemical Engineering, Hanyang University

1. 서 론

최근 세계적으로 이슈화 되고 있는 지구온난화, 에 너지 문제, 경제 위기에 대한 해결책으로서 태양전지 산업에 많은 이목이 집중되고 있다. 이는 태양에너지 가 무공해 에너지원이며 무한한 공급이 가능하다는 점 에서 기인한다.

태양전지는 간단한 구동원리에 의해 태양광에너지 를 전기에너지로 변환하는 반도체 소자이며, 이는 빛 에너지를 이용한 캐리어의 생성, 분리, 수집을 통하여 전류를 얻을 수 있다. 하지만 모든 영역대의 빛에너지 를 사용할 수는 없다는 문제점을 안고 있다. 금지대 폭 보다 작은 에너지는 흡수되지 않고 투과되며, 금지대 폭보다 큰 에너지를 흡수한 경우에도 과잉에너지를 열 로 방출하여 손실을 가져온다. 실리콘 태양전지에서 이 와 같은 손실이 차지하는 비중은 56%이다. 이러한 문 제를 해결하기 위해 빛의 흡수량을 증가시키려는 다양 한 구조가 개발되고 있으며, 이와 더불어 흡수된 빛을 전기에너지로 수집하는 과정에서 발생하는 캐리어들 의 재결합을 막고 원활한 움직임을 이끌어 내기 위한 노력이 계속되고 있다.

이와 같이 고효율을 달성하기 위한 연구가 진행 중 인 것과 동시에 가격적인 면을 고려하지 않을 수가 없 다. 실리콘 소재는 반세기에 걸친 오랜 연구기간과 지 구상의 풍부한 매장량에도 불구하고 고순도의 웨이퍼 를 생산함에 있어서 요구되는 비용이 태양전지의 경 제성을 결정하는 데에 지배적인 요인으로 작용한다. 현재 개발되고 있는 실리콘 태양전지의 원료비용은 와 트피크(Wattpeak, Wp)당 0.3-0.4달러 정도이며, 태양



8 (재료마당

진 🛛

전지 시장의 범위를 확대하기 위해서는 태양전지의 저 가화를 통해 이를 화석연료 수준의 경제성으로 확보 해야 한다. 태양전지는 신재생에너지로서 17% 이상 의 변환효율을 가질 때 비로소 경쟁력을 갖기 시작한 다. 이 보고서에서는 고효율화 혹은 저가화를 목적으 로 하는 태양전지를 분류하여 각각의 연구동향을 소 개하고자 한다.

2. 연구 개발 동향

2.1 실리콘 태양전지의 고효율화 기술

2.1.1 PERL(Passivated Emitter Rear Locally Diffused) 태양전지

UNSW에서 24.7%의 고효율을 갖는 PERL 전지를 개발하기까지 태양전지에 적용되는 기술의 많은 시도 가 있었다.¹⁾ 효율을 증대시키기 위해 여러 공정을 추 가하는 변화를 겪어왔지만, 무엇보다도 위와 같이 고 효율을 얻기 위해서는 웨이퍼의 품질이 중요하다. 따 라서 고효율을 목적으로 하는 태양전지에서는 비용을 감수하고 주로 FZ(float zone) 기판을 사용한다. 이는 산소나 탄소와 같은 불순물을 다량 포함하는 저순도 웨이퍼를 사용하는 경우에 전자·정공 쌍의 재결합이 증가하며, 그 결과 효율이 감소하기 때문이다. FZ 기 판 외에는 MCZ(magnetically-confined czochralski grown) 실리콘 재료를 사용하기도 한다.

PERL 태양전지는 그림 2와 같은 구조를 갖는다. 이 구조의 장점은 역(逆)피라미드 구조와 표면의 passivation, 후면의 도핑처리를 들 수 있다. 입사되는 빛이 반사되어 전지 밖으로 벗어나기까지 이동하는 경 로를 증가시키면 빛이 흡수될 확률을 높일 수 있다. 따 라서 역피라미드 구조를 통해 빛을 가두는 양상이 적 용되었다. 또한 두 층의 반사방지막을 이용하여 빛의 반사율을 더욱 낮출 수 있었다. 이 반사방지막은 입사 되는 빛의 반사를 막을 뿐 아니라, 후면에서 반사되어



그림 2. PERL 태양전지의 구조

올라오는 빛이 빠져나가지 못하고 실리콘 내에 흡수되 도록 도와준다. 결과적으로 빛에너지를 흡수하여 생성 된 캐리어는 전극에서 수집되는데, 실리콘이 전극과 접 촉하는 부분에서 재결합 속도가 빠르므로 도핑을 통해 이 문제를 해결하였다. 고농도의 도핑을 적용하여 에 미터를 형성함으로써 효율을 높이며, 또한 접촉부분의 면적을 최소화하는 것과 동시에 전극과 실리콘 사이에 SiO₂ 보호막을 형성하여 재결합의 요인을 더욱 보완 해 나갔다. 빛의 흡수를 증가시킴으로써 얻어진 높은 개방전압과 전자-정공 쌍의 재결합 감소로 인한 단락 전류의 증가에 의해 PERL 태양전지는 고효율을 달성 할 수 있었지만, 현재까지는 고가의 공정과 소재로 인 해 상업화에는 성공하지 못했다.

2.1.2 HIT(Heterojunction with Intrinsic Thin layer) 태양전지

HIT 태양전지는 1997년에 21.3%의 효율로 Sanyo 에서 상업화하기 시작하였다. Sanyo는 계속된 연구 결 과, 2009년에 22.8%의 효율을 냈다.²⁾ HIT 태양전지 는 다른 고효율의 태양전지와는 달리 박막형 전지이 다. 비록 9.9999999%의 고순도 웨이퍼를 사용하지만 그 두께가 다른 전지의 절반도 채 되지 않는 98µm정도 임에도 불구하고 위와 같은 효율을 얻어냈다. 낮은 두 께로 인한 성능 저하를 이종접합기술을 이용함으로써



그림 3. HIT 태양전지의 구조

효율향상을 전략으로 하여, 그 결과 고효율화와 더불 어 저가화를 동시에 만족시키는 태양전지를 개발할 수 있었다.

HIT 태양전지는 전면의 p/i 아몰퍼스 실리콘과 후 면의 i/n 아몰퍼스 실리콘이 텍스쳐링 된 n타입의 결 정질 실리콘을 덮고 있는 형태이다(그림 3). intrinsic 층은 passivation 효과를 가져 오면서 전자-정공 쌍의 재결합을 감소하도록 도와주며, 그 결과 Voc(Opencircuit Voltage)를 증가시킬 수 있었다. intrinsic을 이 용한 passivation이 사용되기 전에는 얻을 수 있는 V_{oc} 의 값이 680mV 미만으로 한정적이었다. 하지만 intrinsic 층을 통한 passivation 효과로 인해 V_{oc} 값을 700mV 이상으로 증가시킬 수 있었다. 또한 후면에서 의 n형 도핑은 BSF(back surface field)를 형성하여 주 며, 그 결과로 캐리어의 수집이 용이해졌다. 이와 같이 HIT 태양전지는 다른 고효율 태양전지에서 사용되는 기술을 모두 적용하고 있다. HIT 태양전지가 갖는 다 른 장점으로는 좋은 온도 특성을 들 수 있다. 일반적 으로 태양전지는 온도가 올라가면 낮은 전력을 내는 것이 대부분이다. 하지만 HIT 태양전지의 경우에는 온 도 변화에 대한 성능의 변화가 적다. 따라서 이 역시 높은 변환 효율을 내는 데에 한 몫을 한다. 또한 저온 공정이 가능하여 제작하는 데 드는 에너지가 적다는 점에서 HIT 태양전지의 전망이 기대된다.

2.1.3 IBC(Interdigitated Back Contact) 태양전지 SunPower에서 양산하고 있는 후면전극 태양전지는 입사되는 빛의 양을 더 효과적으로 흡수하기 위해 고 안되었다. 이 전지의 구조를 보면, 그림 4와 같이 빛이 입사되는 전면에는 전극을 설치하지 않고 양(兩) 극이 모두 후면에 위치해있다. 이 구조의 주요 장점은 입사 되는 빛을 가리지 않고 전면에서 빛을 받을 수 있다는 것이다. 하지만 전극을 후면에 배치함으로써 캐리어의 긴 수명시간이 요구된다. 캐리어는 웨이퍼 두께만큼의 확산거리를 갖게 되므로 캐리어의 수명이 웨이퍼의 두 께보다도 큰 값을 가져야 한다. 따라서 불순물의 함유 량이 적은 고가의 웨이퍼를 사용하여야 한다. 이에 더 하여, 캐리어의 재결합을 방지하기 위해 passivation을 이용한다. 이 밖에도 전극의 폭을 최적화시켜 series 저 항을 낮추는 방법으로 효율을 높일 수 있다. 일반적인 태양전지의 구조에서는 전면에서의 series 저항이 문 제시 된다. 이는 빛이 흡수될 수 있는 면적을 증가시 키기 위해서 finger 전극의 두께를 줄이기 위한 노력 과, 그 결과 높은 series 저항을 얻게 되므로 이를 낮 추기 위한 노력이 서로 양립할 수 없는 관계에 있기 때문이다.

후면전극 태양전지의 효능은 집광된 태양빛을 이용 할 때에 더욱 발휘된다.^{3,4)} 집광된 빛의 세기를 증가시 키면서 태양전지의 효율을 측정해 보면 이 또한 증가 함을 볼 수 있다. 하지만 이러한 추세는 30suns까지이



그림 4. IBC 태양전지의 구조

며, 30suns 이상의 빛에서는 Fill Factor 감소가 요인 이 되어 효율이 감소하게 된다. 이러한 문제는 캐리어 의 확산거리를 최적화시킴으로써 해결할 수 있으며, 아 직 최적화 되지 않은 조건에서 이미 18.1%의 효율을 얻어낸 바 있다.4)

2.2 실리콘 태양전지의 저가화 기술

2.2.1 Layer transfer 공정

고효율을 목적으로 하는 태양전지의 경우, 300 µm 정 도 두께의 웨이퍼를 사용하여 모듈을 제작할 때 드는 비용의 50%를 웨이퍼가 차지한다. 따라서 이러한 비 용을 줄이고자 연구되는 주제 중 하나가 Layer transfer 공정을 이용한 실리콘 박막 태양전지이다.5) 고가의 웨 이퍼를 사용하더라도 반복하여 재사용 할 수 있다면 이는 문제가 되지 않는다. 따라서 이 공정에서는 단결 정 실리콘 웨이퍼를 epitaxial 성장을 위한 기판으로서 사용하게 된다. epitaxial 성장 후에는 특정한 표면처 리를 통해 저가의 다른 기판으로 epitaxial 층을 옮겨 사용할 수 있다. 이와 같이 단결정 실리콘 웨이퍼를 이 용하여 박막 필름을 제작 할 수 있으며, 값싼 기판을 붙여 epitaxial 층을 제거한 후에는 전처리 과정을 거 쳐 웨이퍼를 다시 사용할 수 있다. 또한, 텍스쳐링 되 어있는 기판에서 성장시키면 epitaxial 층 또한 빛을 가 둘 수 있는 효과를 나타내는 층을 형성할 수 있다.

Layer transfer 공정을 이용하면 빛 가둠효과와 더불 어 grain boundary에서의 재결합을 고려하지 않아도 된다는 장점이 있다. 하지만 높은 온도의 공정을 필요 로 할 때 값싼 웨이퍼를 사용할 수 없다는 단점이 있 어, Layer transfer 공정을 진행함에 있어서 많은 방법 들이 시도되고 있다.⁵⁾

2.2.2 실리콘 나노와이어 태양전지

결정질 실리콘의 경우, 자외선 영역에서의 광흡수계 수가 작다. 따라서 빛의 흡수를 강화하기 위해 빛을 효



그림 5. Layer transfer 공정 도식도

과적으로 가둘 수 있는 구조가 필요하다.5) 이와 같이 빛의 이동경로를 높여주고자 함이 나노와이어를 사용 하는 이유 중의 하나이며, 또 다른 효과로는 나노와이 어 구조가 그림 6과 같이 radial 접합을 적용하였을 때 에 나타나는 특성을 들 수 있다. 이 평면구조를 갖는 태 양전지의 경우에는 캐리어의 수집을 극대화시키기 위 한 노력으로 고순도의 웨이퍼를 사용하거나 BSF를 형 성하는 등의 시도를 해왔다. 물론 이 역시 나노와이어 에도 적용이 가능하지만 이에 더하여 radial 접합을 형 성하면 소수 캐리어의 확산거리를 현저히 줄일 수 있 다는 장점이 있다. 그림 6에서 보듯이, 와이어의 지름 방향으로 움직이는 캐리어가 갖는 확산거리는 매우 짧 다. 이로써 radial 접합의 나노와이어는 빛의 흡수 증 가와 동시에 짧은 수명을 갖는 캐리어의 수집량을 증 대시킬 수 있다. 위와 같은 장점에도 불구하고 일반적 인 planar 접합과 radial 접합을 비교해보면 후자의 경 우가 효율이 높다고 말할 수 없다. 전자 정공 쌍의 재



그림 6. 실리콘 나노와이어의 태양전지 구조

결합은 캐리어의 수명, 접합부분, 표면의 영향을 받는 다. 와이어 구조의 경우 접합부분과 표면에서의 면적 이 매우 크므로 이로 인해 재결합 속도는 빨라지게 된 다. 따라서 나노와이어를 기반으로 하는 태양전지의 최 근 연구에서는 passivation 기술이 더욱 중요해지고 있 다. 현재까지는 고효율에 달성하지 못하였지만 앞으로 기대되는 나노와이어구조의 잠재력은 무궁무진하다.

나노와이어를 제작하기 위해 사용되는 방법으로 VLS (Vapor-Liquid-Solid)법과 Electroless Etching 기술을 들 수 있다. VLS법은 bottom-up 방식이며, Electroless Etching은 Top-down 방식으로서 사용된다. VLS는 실 리콘 기판의 방향성을 따라 와이어를 성장시키는 형태 이며, Electroless Etching은 그 반대로 웨이퍼를 식각 시켜 와이어를 만드는 방법이다. 이러한 방법을 통해 얻어낸 와이어 구조에서 두꺼운 웨이퍼를 그대로 사용 한다면 태양전지의 가격을 낮출 수 없다. 와이어 구조 를 이용하여 저가화를 이루기 위해서는 최대한 웨이퍼 의 사용량을 줄이면서 나노와이어를 이용한 효율향상 을 극대화 시켜야 한다. 이와 같이 나노와이어를 기반 으로 낮은 가격의 태양전지를 얻기 위한 연구가 진행 중이다.

3. 시장 동향

실리콘 태양전지 시장의 경쟁력은 실리콘 가격에 따 라 변동된다. 대만 태양광 시장조사업체인 PV인사이 츠에 따르면, 최근 폴리실리콘 가격이 평균 55달러/kg 에서 64.5달러/kg으로 상승하였다. 폴리실리콘의 가격 이 상승함에 따라 더욱 경쟁력을 갖는 것은 박막 태양 전지이다. 박막 태양전지의 경우, 현재 전 세계 태양전 지 시장의 10-15% 정도를 차지하며 실리콘 태양전지 에 비해 효율은 떨어지지만 재료의 낮은 단가와 가벼 운 특성 및 외형적인 수려함으로 인해 실리콘 태양전 지의 대안으로 여겨지고 있다. 2009년 퍼스트솔라는 CdTe 박막 태양전지로 실리콘 태양전지를 생산하는 독일의 큐셀과 중국의 선텍파워를 제치며 시장점유율 1위를 기록했다. 규제물질 대상인 카드뮴을 포함하는 제품이기는 하나, 이는 박막 태양전지의 가격 경쟁력 을 확연히 보여주는 예이다. 큐셀과 더불어 이미 실리 콘 태양전지로 시장점유율 1위를 차지한 바 있는 일본 의 샤프도 박막 태양전지 시장에 뛰어들어 가격 경쟁 력 확보에 나섰다. 이렇듯 박막 태양전지의 시장점유 율이 점차 증가하고 있는 추세이지만 실리콘 태양전지 를 앞설 것이라고 보는 의견은 드물다. 박막 태양전지 의 비중이 40%까지 상승할 것이라는 예측이 나오기 도 하지만 대부분의 전문가들의 시각은 부정적이다. 현 재 판매되는 실리콘 태양전지의 광전변환효율은 15~18%정도임에 비해 박막 태양전지의 경우는 6~10% 로 절반 정도의 값을 갖는다. 박막 태양전지의 생산비용이 실리콘 태양전지의 75% 정도인 점과 절반 정도로 낮은 효율을 고려해볼 때, 박막 태양전지가 실 리콘 태양전지를 압도하기는 힘들다는 시각이다. 게다 가 폴리실리콘의 가격이 하락하는 시기에는 박막 태양 전지의 경쟁력이 더욱 하락하게 된다. 최근 폴리실리 콘 제조업체의 계속되는 증설로 인해 폴리실리콘 가격 의 하락은 시간문제이며 이미 중국의 폴리실리콘 생산 업체인 장쑤중넝(江蘇中能)실리콘과학기술유한공사에



그림 7. 태양전지 시장 점유율(2008)

서 폴리실리콘의 원가를 23.8달러/kg으로 낮추는 데 성공했다. 현재 태양전지 시장은 그림 7과 같이 고효 율의 태양전지일수록 많은 비용이 뒤따르지만, 앞으로 태양전지 시장은 계속된 원가경쟁을 통해 에너지 시장 에서의 영역을 확대해 나갈 것으로 보인다.

4. 결 론

세계 각국에서는 지구 온난화를 규제하고 방지하고 자 교토의정서가 발효되었으며, 우리나라의 경우에는 2차 공약기간인 2013년부터 온실가스 감축 의무를 부 담해야할 것으로 예상된다. 이를 해결하기 위해 미래 에너지 산업에 대한 관심이 증가하고 있으며, 또한 국 내에서는 '5대 미래산업 선도 기술'과제를 선정하여 태양전지 산업의 구축을 도모하고 있다. 이와 같이 태 양광에너지가 신재생에너지로서의 중요성이 커지고 있는 가운데 원천기술을 확보하려는 경쟁이 치열하다. 우리나라의 경우 아직까지는 정부보조금에 의존하는 산업이지만, 이미 기반이 잡힌 반도체 시장에서의 성 공을 바탕으로 전지산업에서도 세계의 선두로 나서기 위한 연구를 진행 중이다. 기술과 원가경쟁력이 융합 되었을 때, 비로소 대체에너지로서의 상업화가 가능해 질 것이다.

참고문헌

특집 = = =

- 1. J. Zhao, A. Wang and M. A. Green, prog. *Photovolt: Res. Appl.* 7, 471-474 (1999)
- 2. M. Tanaka, S. Okamoto, S. Tsuge and S. Kiyama, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka (2003)
- 3. M. D. Lammert and R. J. Schwartz, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. ED-24, No. 4 (1977)
- C. M. Garner, R. D. Nasdy and F. W. Sexton, *IEEE Electron Device Letters*, Vol. EDL-1, No. 12 (1980)
- R. Brendel, Jpn. J. Appl. Phys. Vol 40, pp. 4431-4439 (2001)
- B. M. Kayes, H. A. Atwater and N. S. Lewis, J. Appl. Phys. 97, 114302 (2005)

염료감응전지의 현황 및 연구 개발 동향

이 선 영 · 신 상 훈

한양대학교 재료공학과

Current Status and Research Trend of Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)

Caroline Sunyong Lee and SangHoon Shin

Department of Materials Engineering, Hanyang University

1. 서 론

산업혁명은 인류에게 물질적 풍요를 가져다 주었지 만 그 이면에는 화석연료의 사용으로 온실가스를 배출 함으로써 지구온난화를 초래하였다. 전 세계적으로 지구온난화는 큰 문제가 되고 있으며 이를 규제 및 방 지하기 위해 국제 협약인 기후 변화 협약(교토의정서, UNFCCC(United Nations Framework Convention on Climate Change))를 조직하였으며, 화석연료의 고갈 과 환경에 대한 관심으로 태양전지와 같은 친환경 재 생에너지의 수요가 늘어나게 되었다. 태양전지(solar cell)는 광전효과의 한 종류인 광기전력효과 (photovoltaic effect)를 통해 태양광에너지를 직접적으 로 전기에너지로 바꾸는 반도체 소자로, 이를 통해 인 류가 쓸 수 있는 전기에너지 형태로 바꿀 수 있다. 광 기전력 효과는 1839년 프랑스의 물리학자 A. E Becquerel에 의해 처음 발견되었으며, 이후 1883년 Charles Fritts에 의해 Se 반도체와 금박막을 입힌 형 태의 초기 태양전지가 개발되었고 1905년 Albert Einstein에 의해 광전효과(photoelectric-effect)가 설명 되었다.¹⁾ 이후 현재와 같은 형태의 태양전지는 1954 년 Bell lab에서 개발되었고 이는 차후 인공위성에 장 착되어 항공 우주 및 위성통신의 발달과 함께 본격적 인 연구가 시작되었으며, 고효율 태양전지의 개발로 이 어져 지난 40년간 눈부신 발전을 이루었다.²⁾ 그러므 로 본 글에서는 태양전지의 개념 및 원리를 설명하고 태양전지 중의 하나인 염료감응 태양전지(DSSC)의 현 황 및 연구 동향에 대해서 알아보고자 한다.

진

2. 태양전지 개념 및 원리

태양전지는 태양광을 전기에너지로 변환하는 장치 이다. 빛이 반도체에 흡수되면 반도체의 한쪽 기관에 서 +전하(hole charge)와 -전하(electron charge)가 발 생한다. 여기된 전자는 p-n접합을 통해 외부회로에 도 달한다. 이것은 말 그대로 p형(+극성)과 n형(-극성) 반 도체를 접합하여 만든 것으로 전자들은 극성의 성질에 따라 n형과 p형 반도체로 나뉘어 쌓이게 되며, 특히 특집 ■■■



그림 1. p-n접합 태양전지³⁾

여기된 전하들은 p형 반도체 쪽으로 흘러 들어간다. 이 렇게 되면 접합부분에 전기장이 생기게 된다. p형 반 도체 측에 계속 쌓인 전자는 반도체에 연결된 전선을 통해 흐르게 되며 이 전선을 따라 전자가 흐르면서 전 기를 얻게 된다.³⁾ 그림 1은 p-n접합 태양전지의 구조 를 나타내고 있다. 염료감응 태양전지에 대해 알아보 기 전에 우선 태양전지의 종류별 분류 및 특징에 대해 서 알아보고자 한다.

3. 태양전지의 종류별 분류 및 특징



그림 2. 태양전지의 분류

3.1 무기 태양전지 (Inorganic Solar Cells)

3.1.1 단결정 Si 태양전지

결정질 Si 태양전지는 단결정 태양전지(Singlecrystal)와 다결정 태양전지(polycrystalline)로 나뉘며 태양전지 산업에서 가장 널리 쓰이는 형태로 초클라스 키(Czochralski) 방법을 통해 실리콘 단결정을 형성시 켜 만든다. 단결정 실리콘은 균일한 분자구조를 가지 며 비결정질과 비교했을 때 높은 균일성과 높은 에너 지 변환 효율을 가지고 있고 외부 전력 시스템 사용시 높은 신뢰성을 가진다. 상업화된 단결정 태양전지의 에 너지 변환 효율은 15-20% 정도이며 효율의 한계치는 35% 정도로 예측된다.

3.1.2 다결정 Si 태양전지

다결정 Si 태양전지는 단결정 Si의 결정 조각들로 구성되며 단결정 태양전지보다 효율이 낮다. 이는 다 결정의 결정 조각들의 경계 부근에서 전자의 흐름을 방해하여 전력 효율을 떨어뜨리기 때문이다. 상업화된 다결정 태양전지의 에너지 변환 효율은 10-14%정도 이며 효율의 한계치는 19%정도로 예측된다.

3.1.3 비정질 Si 태양전지

갈륨화비소 태양전지(GaAs)는 갈륨(Ga)과 비소 (Arsenic) 두 가지 재료로 이루어진 혼합물 반도체를 이용한 태양전지로 실리콘과 결정구조가 흡사하다. 갈 륨화비소 태양전지의 장점은 높은 광 흡수율을 들 수 있다. 쉽게 말하면 같은 양의 광량을 흡수하기 위해 갈 륨화비소 태양전지는 수 마이크로미터의 기판이 필요 한 반면 결정질 실리콘의 경우는 수백 마이크로미터의 기판이 필요하다. 그러므로 25-30%의 매우 높은 에너 지 변환 효율을 가진다. 갈륨화비소 태양전지는 높은 에너지 변환 효율과 태양광에 대한 안정성으로 인공위 성의 재료로 널리 쓰이고있다.

3.1.4 박막형 재료

박막형 태양전지는 얇은 태양전지 재료를 유리나 금 속 또는 유기물 등 값이 저렴한 기판에 증착하여 만든 다. 결정질 재료에 비해 박막 재료는 높은 광 흡수율 을 보이고 태양전지 재료가 증착된 기판은 매우 얇기 때문에 아주 얇은 태양전지를 제조할 수 있다.

3.1.4.1 비정질 실리콘

비정질 실리콘은 말 그대로 결정구조가 없는 형태 의 실리콘이며 1974년 발명된 이후 박막 태양전지의 주요 재료로 사용되고 있다. 비정질 실리콘의 주요한 장점은 단결정 형태의 실리콘보다 약 40배 가량 높은 광 흡수율이다. 그러므로 얇은 박막의 형태로 태양전 지를 만드는 것이 가능하다. 또한 비정질 실리콘은 다 양한 종류의 기판에 증착하여 제조가 가능하다. 이러 한 장점에도 불구하고 비정질 실리콘은 낮은 에너지 변환 효율(5-9%)과 태양광에 장기간 노출되었을 때 효 율이 낮아지는 등 실외 사용에서의 약한 내구성의 문 제점이 있다.

3.1.4.2 카드뮴 테룰라이드

CaTe 태양전지는 약 1마이크로의 두께로 태양빛 파 장의 90% 이상을 흡수할 수 있으며 저렴하고 쉬운 제 조과정이 장점이다. 에너지 변환 효율은 비정질 실리 콘과 비슷한 정도를 보인다. 태양전지 셀과 모듈의 불 안정성과 중금속인 카드뮴의 사용은 단점으로 작용하 고 있다.

3.1.4.3 Copper Indium Diselenide

구리, 인듐, 셀레늄(CIS)을 사용한 혼합물 반도체를 이용한 태양전지는 약 18%의 에너지 변환 효율을 보 이며 박막 태양전지 연구의 중요한 테마가 되고 있다. 장점으로는 높은 에너지 변환 효율 및 장시간 사용에 도 노화현상이 일어나지 않는다는 점과 1마이크로미 터 이하의 두께로도 대부분의 태양빛의 파장을 흡수하 는 점을 들 수 있다. 하지만 제조의 복잡성과 hydrogen selenide 등 유해한 가스의 사용은 상용화를 막는 장 애물이 되고 있다.



그림 3. 유기(고)분자 태양전지의 구조4)

3.2 유기 태양전지

1990년대 중반부터 주로 연구되기 시작한 유기 화 합물 형태의 태양전지는 electron donor-D(무기 반도 체의 p형 물질 역할)와 electron acceptor-A(무기 반도 체의 n형 물질 역할)의 특성을 갖는 유기물들로 구성 되어있다. 그림 3은 유기 태양전지의 다양한 구조를 보 여주고 있다.4) 최초의 유기 분자형 태양전지는 1985 년 Eastman Kodak의 C.W. Tang이 개발한 태양전지 로 copper phthalocyanine과 perylene 유도체 물질이 이중층으로 형성되어 있고 0.95%의 효율을 보였으며, 최근 연구되고 있는 유기(고)분자 태양전지는 주로 벌 크 이종 접합(Bulk Hetero Junction) 구조에 대한 물 질연구와 전자이동에 관한 것이다. 고분자-고분자 이 종접합 활성층을 요철 구조로 제작하여 전하의 분리를 효율적으로 제어할 경우 에너지 변환 효율이 2.7%로 향상되는 것이 관찰되었다.5) 최근 셀 단위의 가장 높 은 에너지 변환 효율은 Forrest 그룹의 풀러렌 기반의 5%이다.6)

3.2.1 염료감응형

1991년 스위스의 Grätzel 그룹은 다공성 나노 단위 의 TiO₂ 막에 나뭇잎의 엽록소와 같은 염료를 입히고 전해질에 담가 Pt 기반의 촉매를 기판으로 사용하여 반도체의 양쪽을 투명전극으로 연결한 형태(그림 4)의, 기존 반도체 공정을 이용한 태양전지와는 전혀 다른 구동원리를 가지는 염료감응 태양전지(Dye Sensitized Solar Cell)를 만들었다. 염료감응 태양전지는 현재 EPFL(Zurich, Swiss)의 연구소에서 11.2%의 최고 효



그림 4. 염료감응형 태양전지의 메커니즘8)

율을 달성한 것으로 보고되고 있고⁷, 이론적인 효율의 최대치는 33%로 보고 있다. 셀의 제작이 간단한 Printing 방법이라 제조가 용이한 편이며 무엇보다 발 전 단가를 기존의 실리콘을 이용한 태양전지의 20% 수준까지 낮출 수 있고, 건물 유리창에 붙이는 필름 형 태와 같은 다양한 응용성을 가지고 있어 EPFL(Swiss Federal Institute of Technology Laussane)과 미국의 NREL(National Renewable Energy Laboratory)을 중 심으로 세계적으로 연구되고 있는 추세이다.

염료감응전지의 구동 매커니즘은 다음과 같다. Anode

$S + hv \rightarrow S^*$	Absorption
$S^* \rightarrow S^+ + e^- (TiO_2)$	e-injection
$2S^+ + 3I^- \rightarrow 2S + I_3^-$	Regeneration

Cathode

 $I_3^- + 2e^- (Pt) \rightarrow 3I^-$

Cell $e^{-}(Pt) + hv \rightarrow e^{-}(TiO_2)$

태양전지가 빛을 흡수하게 되면 TiO2 표면에 흡착 된 염료가 반응하고, S가 바닥상태(ground state)에서 여기된 상태 S*이 된다(Absorption①). 발생된 전자는 TiO₂의 들뜬상태(Conduction band)로 여기된다 (Electron injection②). 여기된 전자는 TiO2 나노입자 에 의해 형성된 결정구조 통로를 통해서 투명전극으로 이동한다. 한쪽으로 이동한 전자는 회로를 통해 반대 쪽 전극에 도달하게 된다. 요오드 형태의 전해질 triiodide는 반대쪽 전극에 도달한 전자와 반응하여 iodine이 되고(reduction④) iodine는 다시 산화된 염 료에 전자를 전달하고 triiodide가 된다(oxidation③). 이후 산화된 염료는 전자를 받으며 반응을 마치게 된 다. 반응과정에서 열화되지 않은 단일항은 들뜬상태 (nonthermalized singlet excited state S*)로부터 반도 체 전도띠로 전자 주입되는 과정과, 내부 진동-이완 과 정을 거쳐 삼중항 들뜬상태(triplet excited state T*)로 이동된 열화전자(thermalized electron)가 주입되는 과 정이다.9) 이때 전자주입(Tini)은 매우 빠른 속도(펨토 초 혹은 피코 초)로 이루어지며 산화된 염료는 수 나 노 초 내에 재생된다.10) 반면 전자가 표면상태(surface state)를 거쳐 전해질로 손실되는 재결합 속도는 마이 크로-밀리 초로 다소 느리기 때문에 대부분의 광전자 는 반도체 전도띠로 주입되고 전자 전달에 참여하여 에너지 변환 효율이 우수하며 오랜 시간 사용에 따른 안정성 또한 실험을 통해 입증되었다. 염료감응 태양 전지는 반도체 태양전지와 달리 고체와 액체 접합의 광전기 화학형이며 산화-환원 전해질을 사용하기 때문 에 반도체 기반의 태양전지 방식과는 다소 차이가 있 다. 관측되는 광전류 Inh는 염료로부터 여기되는 전류 Imi에서 표면의 재결합에 의해 상실되는 전류 I, 간의 차이에 의해 결정되며 open-circuit 전압(Voc)은 식 (1) 과 같이 표현될 수 있다.

$$V_{\rm oc} = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{I_{inj}}{n_{so}k_{ET}[OX]} \right) \tag{1}$$

여기서 n_{so}는 TiO₂ 표면에 있는 전자의 농도, k_{ET}는 TiO₂에 주입된 전자가 전해질의 산화종(oxidant 또는 I_s⁻)과 결합하는 속도의 식 (2)이다.

 $I_3^- + 2e_{cb}(TiO_2) \xrightarrow{\text{ket}} 3I^-$ (2)

산회종류인 I₃가 재결합에 의해 I 로 환원되는 속도 가 느릴 경우 전압의 감소를 막을 수 있는데, 재결합 과정은 주로 전도띠 아래에 분포하는 표면을 통해 발 생하게 된다. 따라서 나노입자의 표면 상태를 제어하 는 기술은 에너지 변환 효율과 밀접한 연관이 있다.¹¹⁾

4. 염료감응 태양전지의 연구 개발 동향

4.1 나노구조 반도체 산화물

염료감응전지에서는 염료를 적절히 흡착하면서 에 너지 간격이 큰 물질을 사용해야 한다. TiO₂는 염료감 응전지를 제작하는 반도체 산화물로, 지난 수십년간 가 장 많이 연구되었다.¹¹⁾ 그 이유는 먼저 밴드갭 구조가 염료의 전자 구조와 조화를 이루기 때문이다. DSSC용 반도체 전극물질은 비교적 큰 밴드갭 에너지와 적절한 전도띠 에너지 값을 가져야 한다. 전도대의 에너지가



그림 5. 반도체 산화물의 밴드갭12)

염료의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지보다 높다면 염료로부터 전자가 주입되는 것이 어려워진다.

그림 5는 여러 종류의 반도체 산화물의 밴드갭 에너 지를 나타낸 것이다. 보는 바와 같이 가장 대표적인 루 테늄 계열의 염료(N3, N719)를 기준으로 사용 가능한 반도체 산화물 재료는 극히 제한적임을 알 수 있다. 이 러한 측면에서 TiO2는 밴드갭 에너지 값이 염료의 LUMO보다 약 0.2V정도 낮아 이상적인 물질로 알려 져 있다.12,13) 염료를 흡착하기 위해서는 입자의 크기 가 작으면 좋지만 수 나노미터 이하로 작아지게 되면 비표면적이 늘어나 염료는 많이 흡착되지만 표면상태 의 수가 많아져 재결합이 자주 일어나기 때문에 효율 이 적어지게 된다. 또한 입자의 크기가 커질수록 (400nm 이하 15-20nm 이상) 염료감응전지의 광전효 과를 일으키는 적외선 영역의 산란과 흡수가 증가하게 된다. 이것이 염료감응 태양전지를 연구하는 데 있어 중요한 과제이다. 먼저 나노반도체 산화물을 선정하는 데 있어 염료감응전지에 주로 사용되는 반도체 산화물 로는 TiO₂, ZnO, Nb₂O₅^{14,15}), TiO₂-ZrO₂의 혼합물¹⁶) 을 사용하거나 혹은 TiO₂ 입자에 나노와이어나 SnO₂, ZnO를 표면처리 하여 효율을 향상시키려는 연구를 하 고 있다. 또한 반도체 소재의 밴드갭 특성뿐만 아니라 반도체 층의 형상(morphology)에 많은 연구가 이루어 지고 있는데 특히 메조포러스 채널이나 나노와이어를 이용한 배열 형태의 반도체 산화물을 이용하여 제작한 염료감응 태양전지의 개발이 주목 받고 있다. 나노 결 정 반도체 구조물의 형태는 반도체 층에서 전자의 확 산속도와 염료의 흡착량에 큰 영향을 미칠 수 있다. 구 형 나노입자 대신 큰 종횡비(aspect ratio)를 가진 나노 튜브를 사용할 경우, TiO2 결정간 접촉점을 크게 줄일 수 있어 전자의 이동을 효율적으로 이루어지게 하고 염료 분자의 흡착량도 증가시킨다고 볼 수 있다.17) 그 한 예로, TiO₂ 나노튜브와 Degussa P-25 TiO₂ 나노입 자를 사용하여 제조된 염료감응 태양전지의 염료 흡착

특집 ■■■



그림 6. TiO₂ 나노튜브와 Degussa P-25 TiO₂ 나노입자의 염 료 흡착량에 따른 개방전류¹⁷⁾

량과 단락 전류와의 관계를 그림 6에 나타내었다.

염료감응전지의 나노반도체 산화물을 연구하는 데 있어 적절한 재료를 선정하는 것과 입자의 크기(size), 형상(morphology), 결정성(crystallinity) 그리고 표면 상태(surface state)를 조절하는 연구는 중요한 연구 테 마가 되고 있다.

4.2 광감응 염료(photo sensitized dye)

단층구조의 태양전지에서 가장 이상적인 염료의 조 건은 AM(air mass) 1.5 글로벌 표준 조건에서 920nm 이하의 모든 파장의 빛을 흡수하여 전기로 전환시킬 수 있어야 하고 반도체 산화물 표면에 부착할 수 있는 carboxylate나 phosphonate와 같은 관능기가 있어야 한다는 것이다.¹⁸⁾ 또한 염료가 빛을 흡수하여 들뜬상 태의 에너지 준위(LUMO)는 금속 산화물의 전도대보 다 높아야 하고 바닥상태의 에너지 준위(HOMOhighest occupied molecular orbital)는 전해 질의 HOMO 수준보다 낮아야 한다. 왜냐하면 염료는 광흡 수(light absorption) 후 LUMO로 들뜬 전자를 금속 산 화물의 전도대로 전달하여야 하고 이렇게 산화된 염료 는 다시 전해질로부터 부족한 전자를 공급받아 환원되 어야 지속적인 전지 역할을 할 수 있기 때문이다.20) 염 료의 안정성 측면에서 염료는 자연광에서 20년 동안 108번의 산화환원 turnover cycle을 가져야 한다. 염 료감응 태양전지의 광 감응제로 사용되는 염료로는 루 테늄계 유기 금속 화합물, 유기 화합물, 그리고 InP, CdSe 등의 양자점(quantum dot) 무기 화합물 등이 알 려져 있다. 이러한 광 감응제 중에 현재까지 루테늄계 유기 금속 화합물이 가장 우수한 광전 변환 효율을 나 타내고 있다. 그림 7(a)는 루테늄계 착체(complex) 중 가장 널리 알려진 붉은색의 N3(RuL2(NCS)2, L=cis-4.4'-dicarboxy1-2,2'-bipyridine)와 Black Dye(N749-Rul(NCS)3; L=2,2[']2["]-terpyridyl-4,4[']4["]-tricarboxylate) 화학구조를 나타내었다. 가장 우수한 광전환 효율을 나 타내고 있는 루테늄계 염료들은 N3 착제(Complex) 를 이용하여 응용하고 있다. 이 중 최고의 광전환 효 율을 나타내는 염료는 N719(N3의 수소 4개 중에 2개 가 terabutyl ammonium 이온으로 치환된 것)이다. 그 림 7에서는 N3와 N749(Black dye) 염료 구조에 따라



그림 7. (a) N3 dye와 Black dye의 화학구조 (b) 파장에 따른 IPCE (incident photon-to-current efficiency)¹⁸⁾

Dye	J_{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [mV]	FF (%)	$\eta(\%)$
N3	18.2	720	73	10.00
Black dye	20.53	721	70.41	10.40
N719	17.73	846	74.5	11.18
Z907	14.6	722	69.3	7.3
DPA-R	15.5	756	70.2	8.21
Z910	17.2	777	76.4	10.2
K-19	13.2	718	74.5	7.1
K-73	17.22	748	69.4	9
K-8	18	640	75	8.64
HRS-1	20	680	69	9.5
N845				9.18

표 1. 염료감응 태양전지에서 여러 가지 염료의 J_{sc}, V_{oc}, FF, ŋ 측정치¹⁸⁾

 IPCE 비교 스펙트럼을 나타내고 있다. 표 1은 염료감

 응 태양전지에 쓰이는 여러 가지 염료를 사용한 셀의

 Jsc, Voc, FF, ŋ를 정리한 것이다.¹⁸

또한 루테늄과 같은 금속이온을 함유하지 않은 순 수 유기물 염료에 대한 합성 및 광전변환 특성에 관한 연구를 하고 있는데, 쿠마린계 물질의 유도체를 합성 한 것을 염료감응 태양전지용 염료로 응용한 결과, 약 5.2%의 에너지 변환 효율을 보여주는 등 다양한 연구 결과가 보고되고 있다. 그림 8은 쿠마린계 순수 유기 물 염료의 구조를 보여주고 있다.²¹⁾

순수 유기물 염료는 루테늄 등 희귀 금속류를 합성 한 염료에 비해 저렴하게 제조할 수 있다는 장점이 있



그림 8. 쿠마린계 순수 유기물 염료 구조도19)



그림 9. 자연염료(Red-Cabbage, Curcumin, Red-Perilla)의 화 학구조²⁰⁾

어 Hironori Arakawa 그룹에서 연구되고 있다. 또한 red-cabbage, cucumin과 red-perilla 등의 자연염료를 이용하려는 연구도 이루어지고 있는데 그 중 한 종류 의 염료를 사용한 것이 약 0.6%정도의 효율을 보이고 있다. 효율은 낮지만 루테늄계의 염료를 사용한 태양 전지보다는 가격대 효율 면에서 약 50배가 높은 것을 보이고 있다. 그림 9는 자연염료의 화학구조를 나타내 고 있다.²⁰⁾

4.3 전해질

고효율 염료감응 태양전지의 효율을 높이는 데 있 어 산화·환원종, 용매 등의 전해질은 중요한 요소이다. 염료감응 태양전지용 전해질은 Г/I₃, Г 이온의 소스로 는 Lil, Nal, 알칼암모니움 요오드, 이미다졸리움 요오 드 등이 사용되며 I₃⁻ 이온은 I₂를 용매에 녹여 생성시 킨다. 전해질의 매질은 acetonitrile과 같은 액체 또는 PVdF(Polyvinylidene fluoride)와 같은 고분자가 사용 될 수 있다. Г는 염료분자에 전자를 제공하는 역할을 하고 산화된 I₃⁻는 대전극에 도달한 전자를 받아 다시 I 로 환원된다. 액체형의 경우 산화·환원 이온종이 매 질 내에서 신속하게 움직여 염료의 재생을 원활하게 도와주기 때문에 높은 에너지 변환 효율이 가능하지

특집 ■■■

Solvent	DN	Dielectric constant	Viscosity (cP)	$J_{\rm sc}$ (mA cm ⁻²)	$V_{\rm oc}$ (V)	FF	Efficiency (%)
Acetonitrile (AcN)	14.1	35.9	0.33 ^d	18.34	0.603	0.678	7.50
Tetrahydrofuran (THF) ^b	20.0	7.6	0.47 ^d	-	_	_	-
Formamide (FA) ^c	24.0	111.0	3.30 ^e	7.68	0.697	0.660	3.53
N.N'-Dimethylformamide (DMF)	26.6	36.7	0.80 ^e	11.72	0.744	0.627	5.47
N-Methylpyrrolidone (NMP)	27.3	32.2	1.65°	10.19	0.747	0.424	3.20
Dimethyl sulfoxide (DMSO)	29.8	46.5	2.00 ^e	8.32	0.780	0.596	3.87
N-Methylformamide (NMF) ^c	49.0	182.4	1.73°	10.84	0.729	0.688	5.44

표 2. 전해질의 용매에 따른 염료감응전지의 특성 변화 22)

만, 전극간 접합이 완벽하지 못한 경우 누액의 문제를 가지고 있다. 반면 고분자를 매질로 채택할 경우에는 누액의 염려는 없지만 산화-환원종의 움직임이 둔화되 어 효율에 나쁜 영향을 줄 수 있다.²¹⁾ 많은 양의 전자 주개를 가진 용매를 사용할 경우 V_{cc}의 향상을 가져오 지만 J_{sc}는 줄어들게 된다. tetrahydrofuran(THF)와 acetonitrile가 혼합된 용매를 사용하여 적절한 V_{cc}와 J_{sc} 값을 갖는 연구가 이루어 지고 있다.

또한 I'/I3 의 산화-환원종의 장기간의 안정성과 금속 물질 접촉의 불안정성 등으로 Jsc와 Voc의 감소를 가 져오며 I/I3계의 산화-환원종은 가시광선영역(A= ~430nm)을 흡수하여 염료감응 태양전지에 있어 광전 류의 손실을 가져온다. 이를 피하기 위해 Osaka 대학 에서는 Iodine/Iodide를 사용하지 않는 전해질을 연구 하고 있다. 또한 무기물 홀전도체(Inorganic Hole-Transport Materials)의 사용으로 염료감응 태양전지의 고체화를 이룰 수 있다. 무기물 홀전도체는 Cul를 acetonitrile 등의 용매에 적용시켜 I/I1 산화-환원종의 대체제 역할을 할 수 있다. 현재 Cul-Based DSSC는 초창기 1%의 에너지 변환 효율에서 Tennakone 그룹 에 의해 6%까지 효율 향상이 이루어지고 있다. 그리 고 I/I3 산화-환원을 사용하지 않는 유기 홀전도체와 폴리머를 이용한 홀전도체에 대한 연구도 활발히 이루 어지고 있다.23,24)

4.4 투명 전도성 기판

염료감응 태양전지의 개발을 위해 투명 전도성 물 질에 대한 연구가 활발히 이루어 지고 있다. 현재 사 용되고 있는 대표적인 투명 전도성 물질은 ITO(Indium

Properties	Requirement	In ₂ O ₃ :Sn	Sn ₂ O:F	ZnO:Al ZnO:B
Transmittance (%)	>80	Higher	OK	OK
Band Gap (ev)	>3.5	3.7	4.3	3.4
Sheet Resistance (Ω/sq)	<10	2-5	3-10	5-10
Plasma durability	Resistant	Low	Medium	Good
Roughness	Textured	Negligible	Good (APCVD)	Good (MOCVD)
				Negligible (Sputter)
Costs	Low	Higher	Low	Low-medium

표 3. 투명 전도성 박막의 특성 비교27)

Tin Oxide), ZnO:Al(Aluminium Doped ZnO), SnO₂:F(Florin Doped SnO₂) 등이 있으며 이러한 물 질을 목적에 맞게 혼합하여 사용한다. 투명 전도성 박 막의 물성 중 가장 중요한 것은 빛에 대한 높은 투과 성과 우수한 전기 전도성 그리고 화학적 열적 안정성 이다. 그리고 나노 단위의 투명 박막의 표면 제어를 통 해 산란을 일으켜 빛 흡수율을 증대하는 기술이 주요 연구분야가 되고 있다. 표 3은 태양전지에 주로 사용 되는 투명 전도성 박막의 특성을 비교한 것이다.²⁵⁾

최근에는 주목받는 소재인 그라핀(graphene)을 이용 한 투명 전도성 박막에 대한 연구도 이루어지고 있으 며 그라핀을 이용한 투명 박막은 550S/cm과 1000-3000nm 영역에서 70% 이상의 투과도를 보이고 있고 높은 화학적, 열적 안정성뿐만 아니라 고른 박막과 조 작이 가능한 습윤성을 지닌 것으로 보고 되고 있다.²⁸⁾ 그림 10은 그라핀 필름의 표면과 투명 전도막의 투과 율을 비교한 것이다.

유리 기판 대신 ITO-PET나 ITO-PEN 등 유연한 고 분자 재질의 염료감응 태양전지를 개발하고자 하는 노 력이 시도되고 있으며 이는 낮은 가격과 가벼운 재질



그림 10. (a) 그라핀 필름의 HRTEM 이미지 (b) 10nm 두께에서 그라핀(빨강), ITO(검정), FTO(파랑)의 파장에 따른 투과율²⁶⁾

의 사용과 구부림이 용이하다는 장점이 있다. 이러한 기판을 이용하기 위해서는 150°C 이하에서 소결이 이 루어져야 하므로 기존의 Paste 방식(450°C에서 소결과 정을 거쳐야 하므로 고분자 재질의 유연기판에 사용이 불가함)이 아닌 실온에서 진공 저온 스프레이(Vacuum Cold Spraying) 방식으로 염료감응 태양전지를 제조 하는 방법이 연구되고 있고 에너지 변환 효율은 최고 3.3%로 보고되고 있다.²⁷⁾ 또한, 진공 저온 스프레이같 이 소결과정을 거치지 않는 방법들에 대해서 연구되고 있는데, 정전식 스프레이 방식으로 만들어진 염료감응 태양전지의 경우 3.9%의 에너지 변환 효율을 가지는 것으로 알려져 있다.²⁸⁾

5. 결 론

2010년 21세기를 맞이하고 벌써 10년이 지난 지금, 세계는 석유나 석탄 등의 화석연료에 의존한 산업발전 과, 이산화탄소와 아황산가스 등의 대기오염과, 지구 온난화를 통한 지구 평균온도와 해수면의 상승으로 인 한 급격한 환경변화 등의 부작용을 함께 얻는 소모적 인 에너지 사용 구조에서 벗어나 인류와 환경이 공존 하는 형태의 사회로의 도약을 시도하고 있다. 또한 화 석연료의 고갈과 급격한 유가 변동은 화석연료의 시대 에서 벗어나야 하는 또 한가지의 이유가 되고 있다. MP3 · 핸드폰 등 다양한 휴대용 기기의 사용이 늘어 나고, 고효율 모터와 대용량 배터리의 개발로 전기 자 동차가 상업화 단계로 들어서고 있다. 그러므로 이동 식으로 전기를 이용하는 것, 즉 태양전지와 같이 휴대 형 발전시스템의 개발을 촉진해야 하는 이유가 되고 있다. 태양전지는 이러한 상황에 가장 부합하는 에너 지원으로서 세계 여러 나라의 정부연구기관, 대학교와 기업, 연구소 등에서 활발한 연구가 진행되고 있다. 이 중 염료감응 태양전지는 고온의 열처리과정, 고가의 장 비, 고순도의 재료와 고진공의 제작과정이 필요하지 않 아 다른 태양전지와 대비하여 1/5 내지는 1/10 정도의 원가로 제작이 가능하다는 장점이 있다. 또한 염료감 응 태양전지는 유연한 구조와 투명성, 다양한 색깔의 구현 가능, 비교적 가벼운 무게와 태양광의 세기에 따 른 의존도가 적어 차세대 태양전지로 주목 받고 있다. 따라서 국내에서도 국가 연구기관 및 대학교와 기업, 연구소를 중심으로 활발하게 연구가 진행되고 있는 실 정이고 또한 2008년 4월 M. Gratzel의 원천기술 특허 가 끝나는 시점을 기준으로 전 세계적으로 많은 기업 들이 상용화를 모색하고 있는 실정이다. 염료감응 태 양전지는 전자재료나 유기화학, 무기화학 분야 등 복 합적인 연구가 필요한 분야이고 활발한 연구가 진행되 고 있는 분야이다. 최근 들어 우리나라에서는 염료감 응 태양전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 ²⁹⁾(그림 11) 삼성SDI, LG디스플레이, 이건창호 등 국



그림 11. (a) 주요 태양전지 개발국가의 논문편수 (b) 주요 염 료감응 태양전지 개발국가의 논문편수³¹⁾

내기업들도 많은 관심을 보이고 있다.^{30,31)} 그러므로 염 료감응 태양전지는 연구적인 면과 상업적인 면 모두 블루오션이며 앞으로 국가의 지원, 시설 인프라와 연 구인력이 절실히 필요한 분야라 할 수 있다.

참고문헌

- 1. A. Einstein, Ann. Phys. 17, 132 (1905)
- K. A. Tsokos, *Physics for the IB Diploma*, 5th ed.,
 p. 423, Cambridge University Press, Cambridge, UK (2008)
- 3. 김 태 진, News & Information for Chemical Engineers, 25(4) 374 (2007)
- 4. 박남규, 한국태양에너지학회지. 4(2) 30-31, (2005)
- 5. F. Yang, M. Shtein, and S. R. Forrest, *Nature Materials.* 4, 37 (2005)
- 6. Forrest et al, Adv. Mater. 17, 66 (2005)
- Nazeeruddin. M. K, Fantacci. S, Selloni. A, Viscardi. G, Liska. P, Ito. S, Takeru. B, Gratzel. M. G, J. Am. Chem. Soc. 127, 16835-16847 (2005)
- 8. Gratzel .M, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. (4) 145 (2003)
- J. B. Asbury, R. J. Ellingson, H. N. Ghosh, S. Ferrere, A. J. Nozik, and T. Lian, *J. Phys.Chem.* B, 103(16) 3110-19 (1999)
- A. Hinsch, J. M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, and J. Ferber, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 9(6) 425-438 (2001)
- 11. 박남규, 고분자과학과기술. 17(4), 432 (2006)
- N. -G. Park, J. Korean Ind. Eng. Chem., 15, 265 (2004)
- 13. Michael Grätzel, Nature. 414, 338 (2001)
- Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. Chem. Mater., 10,3825 (1998)

- Guo, P.; Aegerter, M. A. *Thin Solid Films*. 351, 290 (1999)
- A. Kitiyanan, S. Ngamsinlapasathian, S. Pavasupree and Y. Yoshikawa, J. Solid State Chem. 178, 1044 (2005)
- S. Ngamsinlapasathian et al, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 164, 145-151 (2004)
- 18. 고재중, 이종찬, *고분자과학과기술*. 8(17-4), 437 (2006)
- K. Hara, M. Kurashigo, Y. Dan-oh, C. Kasasa, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama and H. Arakawa. *New J. Chem.* 27, 783 (2003)
- S. Furukawa, H. Lino, T. Iwammoto, K Kukita, S Yamaguchi, *Thin Solid Films*. 518, 2, 526-529 (2009)
- 21. 박남규, 물리학과 첨단기술. 17(7-8) 28 (2008)
- Tennakone, K, Kumara, G. R. R, Kottegoda, I. R. M, Wijayantha, K. G. U, Perrera, J. *Phys. D: Appl. Phys.* 31, 1492-1496 (1998)
- Nazeeruddin. M et al, J. Am. Chem. Soc. 123, 1613-1624 (2001)
- 24. Gao. F. et al, J. Am. Chem. Soc. 130, 10720-10728 (2008)
- 25. 이건환, 윤정흠, 이성훈, *전기전자재료*. 21, 11 (2008)
- X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, *Nano Lett.* 8, 323 (2008)
- 27. S. Q. Fan, C. J. Li, G. J. Yang, J. C. Gao, L. Z. Zhang, C. X. Li, Y. Y. Wang, *Key Engineering Materials*. 373-374, 742-745 (2008)
- J. T. Hong, H. Seo, D-G. Lee, J-J. Jang, T-P. An, H-J. Kim, J. Electrostatics. 68, 205-211 (2010)
- 29. J. Kawakita, Science and Technology Trends Quarterly review. 35, 73 (2010)

24 (재료마당



- 30. E. H. Lim, 염료감응형 태양전지 大면적 모듈개발, http://www.hellodd.com/Kr/DD_News/Article_Vi ew.asp?Mark=24263 (2008)
- 31. K. H. Lee, 이건창호 염료감응형 차세대 태양전지개발, http://www.asiae.co.kr/news/view.htm?idxno=20 08092612481194147&nvr= (2008)



리튬이차전지의 기술동향 및 전망

홍 현 선 · 정 항 철 · 김 건 홍 · 고 영 대

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터

Overview and Prospects for Cathode Materials of Lithium Secondary Batteries

Hyun-Seon Hong, Hang-Chul Jung, Geon-Hong Kim and Young-dae Ko

Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering (IAE)

1. 서 론

첨단 산업인 하이브리드 전기자동차, 차세대 이동통 신기기, 지능형 로봇 산업, 친환경 에너지 산업 등의 발전에 따라 소요되는 핵심부품인 리튬이차전지 산업 의 기술적 발전이 절실히 요구되고 있다. 리튬이차전 지는 에너지 밀도와 출력 특성이 우수하고, 경량화의 장점을 가지고 있기 때문에 새로운 응용분야로 사업 영역이 확대되고 있는 추세이다. 리튬이차전지를 구성 하고 있는 소재 관련 연구는 1970년대 최초로 리튬을 이용한 이차전지의 개념이 발표된 이래로 현재까지 성 능이 우수하고 가격이 저렴한 신소재 개발이 진행되고 있다.

리튬이차전지의 핵심소재는 양극, 음극, 전해질, 분 리막으로 구분되는데, 현재 상용화된 리튬이차전지의 양극소재로 LiCoO₂가 주로 사용되고 있으며 음극소 재로는 카본계가 사용되고 있다. 이 중 양극소재는 가 장 많은 재료비 비중을 차지하고 있을 뿐만 아니라 전 체 성능에 매우 큰 영향을 미치기 때문에 최근 들어 양극소재의 연구가 주로 진행되고 있다. 이차전지 양 극소재 중 LiCoO₂는 전체 양극소재 시장의 70% 이상 을 차지하고 있으나, 함유된 코발트의 가격이 다른 재 료에 비해 비교적 가격이 높아 제품원가에 부담요인으 로 작용하고 있다. 현재 코발트를 대신하여 매장량이 풍부하고 가격이 저렴한 대체소재 개발과 성능 향상 및 공정단가를 줄이기 위한 기술개발이 활발히 이루어 지고 있다.^{1,2)}

리튬이차전지용 양극소재에서 요구되는 특성은 고 용량, 고출력, 고수명을 지님과 동시에 가격이 저렴하 고 환경 친화적이어야 한다. 리튬이차전지용 양극소재 는 여러 종류가 있으나, 전이금속이 철로 구성되어 있 어 가격과 안전성이 우수한 올리빈형 양극소재에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 현재 선진국에서는 일부 상용화가 되어 전동공구용으로 시판되어 사용 중에 있 지만, 낮은 전기전도도와 전압으로 인한 출력특성이 좋 지 않아 성능 개선을 위한 많은 연구가 필요하다. 이 러한 단점을 개선하기 위해서 차세대 양극소재의 개발 이 필요한 실정이며, 최근 선진국에서는 차세대 양극

진

소재의 한 부류인 LiMSO₄F 및 LiMBO₃(M = metal) 에 대한 연구가 진행 중이다.

본고에서는 리튬이차전지의 핵심재료인 양극소재의 산업동향을 소개하고 이차전지의 가격경쟁력 및 안전 성 측면에서 장점을 가지고 있어 최근 관심을 받기 시 작하고 있는 LiMSO₄F 및 LiMBO₃ 양극소재의 현 수 준을 파악하고 향후 연구방향에 대해 고찰하였다.

2. 리튬이차전지의 양극소재 기술동향

현재 상용화되고 있는 리튬이차전지 양극소재는 결 정구조에 따라서 크게 층상형(LiCoO₂계), 스피넬형 (LiMn₂O₄) 그리고 올리빈형(LiFePO₄)으로 분류할 수 있다. 각각의 소재 별로 에너지 용량, 출력, 사이클 수 명, 가격 등에서 서로 장단점을 지니고 있으며, 이를 바탕으로 고효율화와 저가격화의 최적 특성을 지닌 양 극소재 기술개발이 이루어지고 있다. 양극소재는 Li-M-O를 기본으로 하는 화합물 조성을 이용, M자리의 전이원소 치환 등을 통해 성능을 향상시키는 방향으로 개발되고 있으며, 화학적 조성 및 결정구조의 변화에 따라 물리/화학/전기화학적 특성을 포함하는 재료물성 과 제조공정의 기술개발이 진행되고 있다¹⁻³.

현재 산업적으로 가장 많이 사용되고 있는 양극소 재인 층상형은 기본적으로 hexagonal 대칭의 α-NaFeO₂ 구조를 지니며 전이금속 층 사이에 리튬이온 이 존재한다. 1990년대 리튬이차전지 개발이 시작되 었을 때부터 양극소재로 채택되어 사용 중이며 수명, 충방전 속도 특성이 우수하고 제조가 용이하다는 장점 때문에 높은 Market share를 형성하고 있다. 하지만 전 이금속의 원료로 사용되는 코발트의 높은 가격이 이차 전지의 가격을 상승시키는 원인으로 작용한다. 최근 층 상형 양극소재는 전이금속으로 Ni, Co, Mn을 사용하 는 Li(NiCoMn)O₂(NCM) 계열로 대체되고 있으며, 주로 금속의 함유량을 조절하여 고출력, 고에너지밀도 및 저가격화 요구를 충족시키기 위한 기술개발이 진행 되고 있다.

스피넬형 양극소재인 LiMn₂O₄는 소재가격이 저렴 하고 방전전압이 높으며, 과충전되기 어려워서 안전성 이 높지만 충방전시 전지 내에 Mn이온이 용해됨에 따 라 용량감소가 나타난다. 이러한 단점을 해소하기 위 해 전해질과의 접촉면적을 줄이는 방법으로 입자 비표 면적을 감소, 표면코팅 및 Mn 자리에 2가, 3가의 전 이금속(Mg²⁺,Ni²⁺,Al³⁺ 등)을 치환하여 Mn³⁺ 산화수를 낮추는 방법이 사용된다.

LiFePO₄로 대표되는 올리빈형 양극소재는 환경 친 화적이고 원료가격이 저렴하며, P-O의 강한 결합력으 로 인해 열안정성 및 수명이 우수하다는 장점을 지니 고 있어서 차세대 양극소재로 많은 각광을 받았다. 하 지만 소성 중 Fe의 산화를 막기 위해 환원분위기 소성 설비가 필요하고 전도도가 낮기 때문에 출력특성이 좋 지 않다. 이러한 단점을 해결하고 전도도를 향상시키 기 위해서 입자크기의 나노화 및 carbon 코팅 등의 추 가공정이 필요하며 이는 양극소재 단가를 상승시키는 요인으로 작용한다.

이차전지 양극소재 기술동향은 크게 고용량화와 저 가격화 기술로 구분된다. 기존의 LiCoO2로부터 고용 량화를 얻기 위해 전이금속의 조성을 바꾸는 방법, 이 종의 금속들을 도핑하는 방법, 소재의 morphology 특 성을 개선하는 방법 등이 연구되어 많은 부분 적용되 고 있다. 하지만 궁극적으로 이차전지 양극소재의 시 장성 및 적용성을 향상시키기 위해서는 이차전지 부품 소재 중 단가 비중이 가장 높은 양극소재의 저가격화 가 가장 우선적으로 진행되어야 한다.

지금까지 양극소재의 단가를 내리기 위한 노력으로 많은 기술들이 제안되어 왔지만 전기적 특성 향상을 위한 공정비용의 증가에 따라 오히려 단가 측면에 있 어서 많은 장점을 살리지 못하는 실정이다. 이에 대용 량 이차전지의 적용 및 활용성 확대를 위해 궁극적으 로 양극소재의 신조성 및 저가격화 기술개발이 중점적 으로 연구되어 이루어져야 할 것이다.

2.1 양극소재 산업동향

리튬이차전지는 경량성과 장수명, 고에너지밀도의 장점으로 모바일기기를 비롯 하이브리드/전기자동차 에도 적용되어 수요가 증가하고 있다. 리튬이차전지는 소니, 산요, 히타치, 파나소닉 등의 일본 기업체를 중 심으로 세계 기술 및 산업을 지배해왔으나, 2000년대 에 들어 LG화학, 삼성SDI, SK에너지 등 국내 대기업 을 중심으로 빠르게 성장하여 일본과 함께 높은 시장 점유율을 형성하고 있다. 최근 중국의 BYD, BMK 등 에서 저가격과 물량공세로 시장을 빠르게 키워가고 있 으며, 미국은 오바마 정부 정책인 자동차 산업의 부활 을 위해 대용량 리튬이차전지 시장 위주로 키워가고 있다.

리튬이차전지 소재의 가격 비율은 원통형(2.2Ah) 기 준으로 양극소재 44%, 분리막 14%, 음극소재 10%, 전해질 7% 정도로 분석되고 있다(그림 1). 리튬이차 전지 부품소재 중 가장 높은 비중을 차지하고 있는 양 극소재는 전지 특성을 좌우할 수 있는 핵심소재이다.

현재 시장의 양극소재 종류별 가격은 고가의 코발 트 원료로 인해 LCO가 가장 높고 LMO가 1/4 수준이 며, LFP는 LCO의 절반 수준으로 20 \$/kg 정도이다. (그림 2) 이러한 시장동향에 따라 LCO보다 전기화학 적 특성이 우수한 NCM 양극소재가 개발되고 있으며, 출력은 낮지만 저가격 측면이 우수한 LFP 및 LCO+NCM을 적용하고 있다.3.4)

전 세계적으로 양극소재 생산량은 일본의 Nichia사 가 년간 7,000톤 정도로 가장 많고, 국내기업인 엘앤 에프가 년간 5,000톤으로 2위이다. NCM 생산량은 엘 앤에프가 가장 높은 점유율을 보이고 있다. 최근 코스 모 화학은 LCO 전문제조회사인 새한미디어를 인수함 과 동시에 울산에 황산코발트 공장을 설립 중에 있어 서, 전량수입에 의존하는 황산코발트를 새한미디어에 납품하는 공급체인(Supply chain)을 형성했다. 에코프 로는 Ni-rich NCM, NCA 등 전구체 및 양극소재 사 업에 진출해 있으며, 대정이엠은 2010년에 GS칼텍스 의 지분참여 및 파트너쉽을 추진하여 양극소재 및 전 구체 개발에 나섰다.

LFP 양극소재 시장은 현재 미국을 중심으로 활발히 진행되고 있는데 현재 캐나다 Phostec lithium사는 수 열합성법으로 제조된 카본 코팅 LiFePO₄를 생산하고 있으며, A123 system사는 이종금속이 도핑된 양극소 재를 제조하여 모회사인 A123사에 공급하고 있다. 최 근 A123사는 국내의 에너랜드를 인수하여 중대용량 전지를 개발 중에 있으며, 중국의 BYD사는 LFP 양극 소재의 양산화를 성공하여 국내시장 진출을 노리고 있 다. 국내에서는 아직까지 상용화에 대해 보고된 바 없 으며, 최근 한화석유화학에서 연구개발에 성공하여 양 산화를 준비하고 있다.









3. 최신 양극소재 개발동향

리튬이차전지는 소형기기의 전력저장용에 이어 하 이브리드/전기자동차 등의 대용량화 산업의 발전으로 인해 안전성, 고효율, 저가격화 특성이 요구되고 있다. 현재 국내외에서 개발 중인 양극재료로는 층상형 (LiCoO₂, LiNi_xCo_yMn_zO₂(X+Y+Z = 1)), 스피넬형 (LiMn₂O₄), 올리빈형(LiFePO₄)이 대표적이다. 현재 양 극화소재의 개발 방향은 고가의 코발트 가격을 줄이고 안전성 및 에너지밀도를 높이기 위해 LiNi_xCo_yMn_zO₂ 로 대체되고 있으며, 환경 친화적이며 원재료 가격이 저렴하고 열안정성이 우수한 LiFePO₄가 활발히 개발 되고 있다. 최근 많은 관심을 받고 있는 양극재료는 LiFePO₄와 유사한 다중음이온(polyanion) 계의 Fluorosulphate(LiMSO₄F) 계가 있으며, 표 1에서는 이 들의 양극소재 특성을 비교 분석하였다.

LiFeSO₄F 조성은 1997년 미국 Goodenough 그룹 에 의해 (XO₄)²⁻, (XO₄)³⁻(X = Mo,W,S,P,V)로 처음 제안되었고, LiFePO₄ 위주로 발전되어 왔다⁵) LiMSO₄F 는 2002년 인도과학연구소의 Gopalakrishnan 그룹과 프랑스 Nantes 대학의 Piffard 그룹의 공동연구로 진 행되었으며, LiMgSO₄F의 타보라이트(tavorite) 결정 구조, 리튬이온 전도성 및 리튬 탈/삽입시 산화/환원반 응(Mg²⁺/Mg³⁺) 등의 중요한 결과를 냈음에도 관심을 받지 못했다. 최근 2010년 프랑스 Picardie Jules Verne 대학의 Tarascon 그룹에서 LiFeSO₄F의 리튬이차전지

표 1. 최신 양극소재 특성 비교

결정구조	Olivine	Tavorite	Monoclinic
대표소재	LiFePO ₄	LiFeSO ₄ F	LiFeBO ₃
이론용량(mAh/g)	170	150	220
실제용량(mAh/g)	140~150	130~140	120~190
이론에너지밀도(Wh/kg)	<578	<540	<638
방전전압(V)	3.4	3.6	2.9
밀도(g/m³)	3.50	3.23	3.46
이온전도도(S/cm)	2×10-9	4×10-6	4×10-7

특성에 관한 결과를 보고하였고 같은 해 캐나다 Waterloo 대학의 Nazar 그룹과 영국 Sheffield 대학의 West 그룹에서도 연구를 시작하였다. 무엇보다도 이 양극소재는 LiFePO₄보다 높은 방전전압과 우수한 전 도도를 갖고 있어서 많은 관심을 받고 있다.⁶⁻¹¹⁾

LiMBO₃의 조성은 2000년 Nazar 그룹과 Piffard 그 룹의 공동연구를 통해 최초로 제안되었지만 낮은 출력 특성으로 인해 많은 각광을 받지 못했다. 그러다 최근 2007년 중국 Guangzhou 대학의 Zhao 그룹에 의해 연 구개발이 되고 있으며, 2010년 일본 도요타 자동차 전 지연구소에서 비정질 소재의 Li-Fe-P-B-O 계열로 연 구개발을 하고 있다. 최근 동경대 Yamada 그룹에서는 기존보다 개선된 고용량의 LiFeBO₃의 양극소재 특성 을 발표했으나 아직까지 세부적인 소재 특성은 보고되 어 있지 않다.^{12,13)}

3.1 타보라이트형 양극소재

LiMSO₄F는 tavorite 계의 공간군 PI의 단사정계 (Triclinic) 구조로 polyanion(SO₄)²⁻과 anion(F⁻)의 결 합으로 안정한 전하 균형을 이루며 M-O 대비 M-F, O-F 간에 강한 결합력을 갖고 있다.(그림 3) LiFeSO₄F 는 이론적으로 리튬 확산의 활성화 에너지가 0.89 eV 이고 Li_{1-x}FeSO₄F일 때 0.3 eV로 매우 낮아 빠른 리 튬 확산속도를 유도할 수 있다. 이러한 특징으로 인해



그림 3. LiFeSO4F 결정구조 모식도



그림 4. LiFeSO4F 양극소재 제조 공정도



그림 5. LiFeSO₄F 분말의 미세구조와 전기화학적 특성(2.5-4.2 V, @0.1C) (a) 이온열법 (b) 용매열법

LiFeSO₄F는 LiFePO₄ 대비 높은 방전전압과 이온전도 도를 갖는다.

LiMSO₄F(M = Fe²⁺,Co²⁺,Ni²⁺ 등)는 고순(600~700

°C)에서 불안정하여 일반 고상반응(solid-state reaction)으로는 합성이 불가능하기 때문에 저온에서 합성 가능한 이온열법(ionothermal method)과 용매열 법(solvothermal method)에 의한 개발이 진행되고 있 다. (그림 4)

이온열법은 양이온과 음이온이 공존하는 Ionic liquid(EMI-TFSI)를 이용하여 아래 (1)식과 같이 원료 의 H₂O와 LiF의 이온교환을 통해 합성하는 방법으로, 먼저 이온용매와 원료를 혼합한 후 반응기(parr reactor)를 이용해 이온용매의 융점(~300°C)에서 열처 리 하고 수세와 건조 공정을 통해 제조한다. 이온열법 은 저온에서 합성이 가능하여 입자특성 제어가 용이하 지만, LiF의 낮은 용해성과 고가(500 \$/g)의 이온액체 가격으로 경제성이 떨어지는 단점을 지닌다. 이온교환 반응 중에는 아래와 같은 화학반응이 발생하여 소재가 합성된다.

$FeSO_4 \cdot H_2O+LiF \rightarrow LiFeSO_4F$ (H⁺ for Li⁺ and OH⁻ for F⁻) (1)

용매열법은 이온열법과 유사하지만, TEG (tetraethylene glycol) 용매를 이용하는 방법으로 볼밀 링으로 연료를 혼합하고 TEG 용액과 교반한 후, 열처 리와 수세공정을 통해 제조한다. TEG 용액은 이온액 체보다 LiF의 용해도가 커서 쉽게 LiFeSO₄F를 합성 할 수 있는 것이 장점이다.

이온열법 및 용매열법을 통해 제조된 LiFeSO4F 양 극소재는 ~130 mAh/g(2.5-4.2 V, @0.1 C)의 가역용 량을 갖고 방전전압은 3.6 V로 LiFePO4(3.45 V)보다 높게 나타난다.(그림 5) LiFeSO4F는 LiFePO4보다 전 압이 높고 전도도가 우수하여 입자의 나노화 및 코팅 공정이 생략되므로 경제성 측면에서 유리하다. 최근에 는 LiFe1-xMxSO4F(M = Ni,Co,Mn) 등의 전기화학적 특성 결과들이 보고되고 있으며, 여러 연구그룹에서 조 성 및 합성 공정 최적화에 대한 기술개발을 서두르고 있다.6-11)

30 (재료마당

3.2 Monoclinic형 양극소재

Monoclinic 형의 LiFeBO₃의 결정구조는 그림 6에서 보 듯 이 LiO₄ tetrahedral chain, FeO₅ trigonal bipyramid, BO₃ triangle로 구성되어 있으며 각 FeO₅ trigonal bipyramid chain은 [Ī01] 방향으로 배열되고 BO₃ Triangle 코너 공유를 통해 연결되어 있다.

LiFeBO₃는 PO₄ 대비 가벼운 분자량으로 LiFePO₄ 보다 높은 220 mAh/g의 이론용량을 갖고, 밀도는 3.46 g/cm³으로 LiFePO₄(밀도: 3.50 g/cm³)와 유사하여 부 피당 큰 에너지밀도를 나타내지만, 낮은 방전전압(~2.9 V)으로 출력 특성이 저하되는 것이 단점으로 지적되 고 있다.

현재 LiFeBO₃는 아직까지 고상법을 기본으로 하는 제조공정이 알려져 있다.(그림 7) 이와 달리 기계적 합 금화법(mechanical alloy method)은 혼합공정 중 분쇄 효과를 더해 입자크기를 작게 할 수 있는 장점을 가지 고 있으며, carbon 계열을 넣고 혼합하거나 후공정으 로 코팅하는 방법 등이 보고되고 있다. 이러한 공정으 로 제조된 LiFeBO₃의 ~120m Ah/g (1.0-4.8 V, 5 mA/g) 의 가용용량을 보이고(그림 8), 최근 Yamada 그룹에 서는 혼합 시 KB(ketchen black)와 VGCF(vapor grown



그림 6. (a) [100] 방향에서 본 LiFeBO₃의 결정구조 모식도 (b) [001] 방향으로 배열된 LiO₄ tetrahedral chain



그림 7. LiFeBO3 양극소재의 제조 공정도



그림 8. 기계적 혼합법으로 제조된 LiFeBO₃의 미세구조 및 전기화학적 특성(전압범위 : 1.0-4.8 V)

carbon fiber)를 첨가하여 제조하는 공정을 적용하여 LiFePO4보다 높은 ~200 mAh/g (1.5-4.5 V, @0.1 C) 가용용량으로 LiFePO4보다 높은 용량을 나타내고 있 다. 그러나 대기 중에 방치시 수분흡수에 따른 Fe³⁺의 증가로 인해 전기화학적 특성이 저하된다는 단점도 가 지고 있다.^{12,13)}

4. 맺음말

현재 상용화되고 있는 리튬이차전지 양극소재의 기

술 및 산업동향을 소개하였고, 최근 이슈가 되고 있는 타보라이트형 LiMSO4F와 Monoclinic 형 LiMBO3 양 극소재의 합성방법과 특성을 소개하였다. 기존에 상용 화되고 있는 양극소재의 단점을 개선시키기 위해 많은 연구가 진행 중에 있고, LiMSO4F와 LiMBO3에 관한 기술개발은 아직까지 연구실 규모 수준으로 진행되고 있으므로 양극소재의 상용화를 위해서는 추가적인 신 뢰성 및 검증이 필요하다.

리튬이차전지의 특성을 향상시키기 위한 양극소재 개발 방향으로는 신규 조성의 개발과 함께 양극소재의 형태, 크기, 탭밀도(Tap Density), 비표면적, 전도도 특 성 등을 다양하게 조절할 수 있는 고효율, 저가 공정 들도 개발되어야 한다. 향후 이차전지의 고효율, 저가 격, 안전성의 구현을 위해 양극소재를 비롯한 타부품 소재와 상호보완 및 성장을 통한 기술개발이 필요할 것으로 보인다.

5. 후 기

본 연구는 지식경제부 WPM(World Premier Materials) 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- H-C Jung, G-H Kim, H-S Hong and D-W Kim, Overview and Future Concerns for Lithium-Ion Batteries Materials, Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, 2010. 17(4): p. 175-189.
- 2. 2 차전지 산업, 유진투자증권 (2009)
- 3. 조병원, *차세대 성장동력 이차전지*, NICE, 2004. 22(4)
- 4. 조용호, 이차전지 양극활물질, EIC, (2010)
- Padhi, A. K., K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, *Phospho-olivines as positive*electrode materials for rechargeable lithium

batteries. Journal of the Electrochemical Society, 1997. 144(4): p. 1188-1194.

- Recham, N., et al., A3. 6[thinsp]V lithium-based fluorosulphate insertion positive electrode for lithiumion batteries. Nat Mater, 2010. 9(1): p. 68-74.
- Tripathi, R., et al., Scalable synthesis of tavorite LiFeSO₄F and NaFeSO₄F cathode materials. Angewandte Chemie-International Edition, 2010. 49(46): p. 8738-8742.
- Sebastian, L., J. Gopalakrishnan, and Y. Piffard, *Synthesis, crystal structure and lithium ion conductivity of LiMgFSO*₄. Journal of Materials Chemistry, 2002. 12(2): p. 374-377.
- Liu, Z. and X. Huang, *Structural, electronic and* Li diffusion properties of LiFeSO₄F. Solid StateIonics, 2010. 181(25-26): p. 1209-1213.
- Barpanda, P., et al., Structure and electrochemical properties of novel mixedLi(Fe_{1-x}M_x) SO₄F (M=Co, Ni, Mn) phases fabricated by low temperature ionothermal synthesis. Journal of Materials Chemistry, 2010. 20(9): p. 1659-1668.
- Barpanda, P., et al., Structural, transport, and electrochemical investigation of novel AMSO (A=Na, Li; M=Fe, Co, Ni, Mn) metal fluorosulphates prepared using low temperature synthesis routes. Inorganic Chemistry, 2010. 49(16): p. 7401-7413.
- Yamada, A., et al., *Lithium iron borates as high-capacity battery electrodes*. Advanced Materials, 2010. 22(32): p. 3583-3587.
- Dong, Y.Z., et al., *The structure and electrochemical performance of LiFeBO₃ as a novel Li-battery cathode material*. Electrochimica Acta, 2008. 53(5): p. 2339-2345.

32 (재료마당

나노선 기반 초고효율 열전소자 기술 개발 현황

노종욱 · 이우영

연세대학교 신소재공학과

Development of High-efficiency Thermoelectric Devices Using Nanowires

Jong Wook Roh and Woo Young Lee

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University

1. 서 론

21세기들어 에너지 수요의 급증과 더불어 야기된 글 로벌 에너지 위기 및 지구 온난화의 가속화가 사회적 이슈로 대두되고 있다. 저탄소 녹색성장의 기조 아래 환경 친화적 신재생 에너지원의 개발에 관한 연구뿐만 아니라 에너지 효율을 높일 수 있는 연구가 국가주도 사업으로 활발히 연구되고 있다. 최근 우주·국방·수 송 등의 국가전략 산업이나 기반 산업적 수요가 급증 하고 있는 상황에서 극한 환경(저온, 고온, 방사선, 고 압, 진공 등)에서 안정적인 에너지를 공급할 수 있는 적절한 에너지 변환 소재의 개발은 국가 전체의 안전 이나 효율성 제고에 반드시 필요한 산업이므로 꾸준한 원천기술 개발 및 실용화 기술이 요구된다.

열전현상(thermoelectric effect)은 온도구배가 전위 차를 형성하는 Seebeck 현상(1821년)과 전위차가 온 도구배를 형성하는 Peltier현상(1843년)으로 구분된 다.(그림1 참조) 열전현상은 에너지 소비(energy consumption) 및 에너지 생산(energy generation)에 있 어서 변환 효율을 높일 수 있을 뿐만 아니라 그 원리 상 태양열, 지열, 해수열, 산업 폐열 등 지구상의 거의 모든 열을 이용할 수 있다는 장점을 가지고 있어 친환 경 에너지 응용이 확대될 것으로 기대되고 있다. 또한 열전현상은 무공해, 저비용, 고신뢰성, 친환경성 등의 장점을 가지고 있어 IT, BT 분야의 기존 제품 기술과 의 융합이 가능하며 민간분야뿐만 아니라 군수분야까 지 그 활용도가 넓다.(그림 2) 이러한 뛰어난 적용성에

진



그림 1. 열전현상의 원리 (a) Seebeck 효과 (b) Peltier 효과

특집 ■■■



그림 2. 열전현상의 장점

도 불구하고 현재까지 열전 에너지 변환은 열전재료의 한계로 인하여 그 변환 효율이 카르노 기관의 약 10% 에 머물고 있어 우주 및 군사, 극지 환경 발전, 의료기 기 등과 같이 효율이 중요하지 않은 특수목적 분야에 제한되고 있다. 이러한 열전재료의 한계를 극복하기 위 하여 최근 들어 나노 기술을 이용한 열전재료 개발이 선진국을 중심으로 연구되고 있다. 본 고에서는 벌크 열전재료의 한계를 극복하기 위한 나노 기술 기반의 열전소자에 관한 연구동향을 살펴보고 차세대 초고효 율 에너지 변환용 열전소자의 개발 가능성에 관하여 살펴보고자 한다.

2. 벌크 기반의 열전재료의 한계

열전현상은 1821년 T. J. Seebeck에 의해서 처음 발 견된 이후, Abram Ioffe에 의해 반도체의 Seebeck 계 수가 금속에 비하여 약 100배 가량 크며 그 열전 변환 효율이 약 4%에 이른다는 연구 결과가 발표되면서 본 격적인 연구가 시작되었다. 열전재료의 성능은 열전성 능지수(thermoelectric figure of merit, *ZT_m*)로 결정된다.

$$ZT_m = \frac{S^2 \sigma T_m}{k} \tag{1}$$

여기에서 S는 Seebeck 계수, σ 는 전기전도도 (electrical conductivity), 그리고 k는 열전도도(thermal





그림 3. 연도별 열전성능지수 발전 현황 (Ref.[5])

conductivity)를 나타낸다. 그러나 벌크 열전재료에서 상기 세 인자(parameter)는 각각 전하농도(carrier concentration)와 서로 연관되어 있어 상보적 관계에 있다. 예를 들어 전하의 수가 증가하게 되면 전기전도 도의 향상을 가져올 수 있으나 동시에 전하의 이동으 로 인한 열전도도의 증가가 동시에 발생하게 된다. 이 러한 상보적 관계는 열전성능지수가 뛰어난 열전재료 의 개발에 걸림돌이 되어 왔으며, 1950년대 발견된 Bi₂Te₃(ZT_m≈1) 이후 2000년대까지 벌크 열전재료에 서의 열전성능지수의 향상이 거의 이루어지지 않았 다.(그림 3) 1993년 미국 MIT 물리학과의 Dresselhaus 교수가 나노 재료에서는 열전도도의 증가 없이 power factor(S² の)의 향상이 가능하여 저차원의 열전재료에서 는 그림 4에서 볼 수 있는 바와 같이 물질의 크기가 줄어들수록 열전성능지수가 비약적으로 증가할 것이 라는 이론 논문을 발표하였다^{1,2)}. Dresselhaus 교수팀 의 이론 논문은 나노 구조에서는 양자 구속 효과 (quantum confinement effect)로 인하여 불연속적인 에너지 준위를 가지게 되고, 그로 인하여 power factor 가 증가하는 동시에 나노 구조에 의해 포논(phonon)의 산란 요소(scattering source)가 증가하게 됨으로써 Seebeck 계수, 전기전도도 및 열전도도를 각각 독립적 으로 조절할 수 있다는 데 그 연구의 핵심이 있다.(그 림 5) 이러한 이론적 예측은 2001년 RTI(Research



그림 4. 계산된 n-type Bi 나노선에서 직경별 열전성능지수 향상 (Ref.[6, 7])



그림 5. 나노 열전재료에서 (a) 양자 구속 효과로 인한 파워 팩터의 향상 및 (b) 크기 효과로 인한 열전도도의 감소 원리

Triangle Institute, 미국)의 Venkatasubramanian 박사 연구팀에서 Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ 초격자 박막구조에서 *ZT_m*=2.4 (*T_m*=300K)까지 향상시킨 결과가 발표되면서 나노 기술 기반을 이용한 열전재료에 관한 본격적인 실험적 연구가 시작되었으며³), MIT의 Harman 그룹 은 PbSeTe 기반의 양자점 초격자 구조를 이용하여 열 전성능지수를 약 1.6까지 향상시키는 결과를 발표하여 나노 구조를 이용한 고효율 열전재료의 가능성을 보여 주었다.⁴⁾ 그러나 이러한 연구들은 대부분 Dresselhaus 교수의 예측과는 달리 양자 구속 효과를 이용한 power factor의 증가가 아닌 나노 재료의 크기 효과로 인한 열 전달자(heat carrier)의 산란을 통한 열전도도의 감 소로 인한 결과이며, 현재까지 양자 구속 효과를 통한 있다. 그러나 이와 관련된 많은 연구가 진행되고 있어 조만간 가시적인 결과가 도출될 것으로 예측되고 있 다. 본 고에서는 나노선 열전재료 개발을 위한 국내외 연구동향을 살펴보고 차세대 열전재료로 기대되고 있 는 Bi 기반의 1차원 나노선 열전재료에 관하여 소개 하고자 한다.

3. 나노선 기반의 열전재료 연구동향

(1) 국외 연구동향

국외의 경우 MIT의 Dresselhaus 교수의 이론적 예 측 이후, 나노 박막 구조(2차원)와 나노선(1차원)의 열 전 특성 분석을 중심으로 이뤄지고 있다. 특히 미국의 경우, 2000년대 초반부터 NASA, 미 해군 연구소, 미 공군을 중심으로 국방기술 응용을 위하여 연구되고 있 으며, 미국 에너지청(DOE: Department of Energy)은 연간 3,000만 달러 규모의 정부주도형 연구를 2009년 부터 진행 중에 있다. 이러한 정부 주도형 연구와 더 불어 MIT, Caltech, U.C. Berkeley와 같은 대학을 중 심으로 나노선 열전재료에 관한 연구 또한 활발히 이 루어지고 있다.

특히 Bi 나노선의 경우 비교적 큰 직경의 나노선에 서 양자 구속 효과가 구현될 뿐만 아니라 그 원자량이 다른 열전재료에 비하여 크기 때문에 낮은 열전도도를 가질 것으로 예측되고 있다.⁸⁾ MIT 대학의 Dresselhaus 교수 연구팀은 1993년부터 Bi 나노선에 관한 열전 특 성 연구를 지속해오고 있다. Dresselhaus 교수 연구팀 은 semiclassical transport model과 band structure model을 통하여 약 10nm 이하의 단결정 Bi 나노선에 서 그 열전성능지수가 비약적으로 증가함을 이론적으 로 증명하였다.⁶⁾ 이를 실험적으로 증명하기 위하여 전 기 화학적 도금법이나 압력주입법(pressure injection method)을 이용하여 Bi 나노선을 제조하여 그 특성 을 분석하였으며, 약 65nm 직경의 Bi 나노선에서 반 금속-반도체 전이 현상(semimetal to semiconductor

특집 ■■■

transition)이 일어남을 확인하였다.9.10) 그러나 전기화 학적 도금법으로 제조된 Bi 나노선의 경우 단결정 나 노선을 성장시키기 어려워 그 열전 특성의 향상을 기 대하기 어려우며, 압력주입법을 통해 성장된 단결정 Bi 나노선의 경우 Bi 나노선 array를 2단자법으로 측정하 여 단일 Bi 나노선의 열전 특성을 분석하기 어렵다는 한계를 가지고 있었다.(그림 6) 2006년 Caltech의 Heath 교수 연구팀은 다결정 Bi 나노선의 Seebeck 계 수를 suspended device를 이용하여 측정하는 데 성공 하였으며 약 72nm의 직경을 가진 Bi 나노선의 경우 그 Seebeck 계수가 약 25µV/K로 측정되었다. 그러나 이 연구는 다결정 Bi 나노선의 한계로 인하여 Seebeck 계수가 벌크 Bi(Seebeck 계수: 약 50~100µV/K)에 비 하여 낮은 값을 가지는 한계를 가지고 있었으며, 명확 한 반금속-반도체 전이 현상 (semimetal-to-



그림 6. Dresselhaus 그룹(MIT)의 (a) Bi 나노선 array의 주사 전자현미경 이미지 및 (b) Bi 나노선 array의 온도에 따른 전 기저항 변화 (Ref. [9])

semiconductor transition)이 나타나지 않는 한계를 가 지고 있었다.¹¹⁾

Si의 경우, 나노 재료가 도입되기 시작한 최근까지 는 낮은 열전성능지수(ZT_m =0.01)로 인하여 열전재료 로서 주목받지 못하였다. 그러나 2008년 미국 Berkeley 대학의 Yang 교수 그룹과 Caltech의 Heath 교수 그룹이 Nature지에 나란히 Si 나노선의 열전 특 성을 보고하면서 많은 관심을 받고 있다. 또한 Si 나 노선의 경우, 현재 반도체 공정을 그대로 적용할 수 있 어 산업화하기 쉽다는 장점을 가지고 있으며 대부분 열전재료가 고가임을 고려할 때 비교적 저가로 제조가 가능하다는 장점을 가지고 있어 그 의의가 크다고 할 수 있다. Caltech의 Heath 교수 그룹이 발표한 Si 나 노선의 경우 나노선의 직경과 도핑레벨을 조절함으로 써 200K에서 그 열전성능지수를 약 1까지 향상시키 는 연구결과를 발표하였다.¹²⁾ 또한 Berkeley 대학의



그림 7. (a) Heath 그룹의 polycrystalline Bi 나노선 소자 (b) 직경별 Seebeck 계수 (Ref.[11])

36 (재료마당



그림 8. Yang 그룹(U. C. Berkeley)의 rough surface Si 나노 선의 (a) TEM 이미지 (b) 열전도도 및 다공성 Si 나노리본의 (c) TEM 이미지와 (d) 열전성능지수



그림 9. Si 나노선의 열전성능지수 측정을 위한 소자의 주사 전자현미경 사진 (Ref.[12])

Yang 교수 그룹이 보고한 rough surface Si 나노선의 경우, 그 열전도도가 0.8W/m-K로서 벌크 Si에 비하여 약 100 이상 감소하여, 비정질 수준의 열전도도를 가 짐을 확인하였다.¹³⁾ 이와 관련된 후속연구로서 Yang 교수 그룹은 다공성 Si 나노리본(nano-ribbon)을 제조 하였으며, 다공성 구조의 계면증가를 통한 phonon의 입계 산란을 유도하여 열전도도를 300K에서 전기전 도도의 큰 감소 없이 약 1.14까지 떨어트리는 데 성공 하였다. Yang 교수 그룹의 rough Si 나노선과 다공성 구조의 Si 나노리본 연구의 공통점은 전기전도도의 큰 감소 없이 나노선의 미세구조를 제어함으로써 포논 산 란을 극대화시키고 이를 통해 열전도도를 감소시켰다 는 것이다.

위와 같이 단일 물질의 구조 변화를 통한 열전성능 지수의 향상뿐만 아니라 포논 산란의 증가를 위한 core/shell 구조의 나노선 및 초격자 구조의 나노선에 관한 연구 또한 활발히 진행되고 있다. Li 교수 연구 팀은 그림 10의 (a)에 나타난 것과 같이 Te/Bi₂Te₃ core/shell 구조의 나노선을 two-step solution phase 법 을 이용하여 제조하였으며, 그 열전 특성을 Te/Bi₂Te₃ core/shell 나노선을 bulk composite를 제작하여 측정 하였다. 측정 결과, 그 열전도도가 상온에서 약 0.55W/ m-K로서 매우 낮은 값을 가졌음을 확인하였다.¹⁴⁾ 또 한 2003년 Berkeley 대학의 Majumdar 교수 그룹에서 는 Si/SiGe 초격자 나노선의 열전도도를 microsuspended device를 이용하여 측정하였으며, phonon 의 alloy scattering과 더불어 증가된 계면 산란으로 인 하여 열전도도가 감소함을 확인하였다.¹⁵⁾



그립 10. (a) Te/Bi₂Te₃ core/shell 나노선의 TEM 이미지 (b) Te/Bi₂Te₃ core/shell 나노선의 Seebeck 계수와 열전도도

(2) 국내 연구동향

국내 열전소재 및 소자 연구는 선진국에 비하여 낮 은 수준(ZT~0.8)이었으나 최근 들어 대학과 연구소를 중심으로 나노 구조 열전재료에 관한 연구가 시작단계 에 있으며, 삼성종합기술원, LG 화학, 삼성전기 등 산 업체에서는 나노 구조 벌크 물질을 이용한 열전의 산 업적 응용에 관한 연구가 진행되고 있다. 최근 삼성종 합기술원 연구팀은 나노 구조 벌크 In4Se3.8에서 전기 및 열전달 이방성을 이용하여 705K에서 1.48의 열전 성능지수 향상을 이루었으며 KIST, 전기연구원, 한국 기계연구원 등의 연구소는 Bi2Te3 기반의 2차원 박막 열전반도체 개발 및 모듈화에 관한 연구를 수행 중에 있다.16) 최근 ETRI 연구팀에서는 top-down 방식을 이 용하여 제조된 50nm 직경의 n-type Si 나노선이 약 -118µV/K 의 Seebeck 계수를 가짐을 확인하였다. 그 러나 국내에서는 1차원 나노 열전재료의 중요성에도 불구하고 단결정 나노선 성장 및 소자화의 어려움으로 인하여 대부분의 연구가 벌크 및 박막을 중심으로 연 구되고 있으며, 나노선 열전재료의 개발에 관한 연구 는 거의 이루어지지 않고 있다.

Bi 나노선의 경우 앞에서 언급되었다시피 그 열전 재료로서의 중요성에도 불구하고 Bi의 낮은 녹는점과 화학적 불안전성으로 인한 단결정 Bi 나노선의 제조 및 소자화의 어려움으로 인하여 많은 연구가 진행되지 않았다.¹⁰⁾ 이러한 한계를 극복하기 위하여 본 연구팀 은 Si/SiO₂ 기판 Bi 박막의 열처리를 통하여 인가된 기 판과 Bi 박막 사이의 압축응력을 나노선 성장을 위한 열역학적 구동력(thermodynamic driving force)으로 이용하여 자발성장법을 통한 단결정 Bi 나노선을 성 장시켰다. 압축응력을 이용한 자발성장법으로 성장된 Bi 나노선은 직경이 균일하고 매우 큰 aspect ratio를 가져 소자화하기 쉬운 구조를 가지고 있으며 투과전자 현미경과 격자분석 조사 결과 결함이 없는 단결정성을 가짐을 알 수 있었다.(그림11) 자발성장법으로 성장된 직경 120nm의 단결정 Bi 나노선의 경우 그 전기적 특 유행정거리가 1.35µm로 측정되어 매우 뛰어난 고품질 의 단결정성을 가졌다는 것을 반증하고 있다.17,18) 이와 같은 압축응력 유도법(stress-induced method)을 이용 한 나노선 성장법은 과거 소자 패키징 공정의 난제로 인식되었던 whisker 생성 메커니즘을 이용하여 부정 적 요소를 긍정적인 방향으로 발전시킨 결과로서, 촉 매나 템플레이트에 사용하는 일반적인 나노선 성장법 과는 달리 이종 물질의 개입이나 액상 혹은 기상의 상 태 변화 없이 단결정 나노선을 성장시킬 수 있다는 점 에서 단결정 나노선 성장에 있어 응용성이 매우 크다 고 할 수 있다. 19,20) 실제로 본 연구팀은 상기에 언급 된 압축응력 유도법을 기반으로 단결정 Bi2Te3 나노선 을 제조하였으며 간단한 제조방법을 통하여 열전재료 응용을 위한 고품위 단결정을 가진 compound semiconductor 나노선의 제조가 가능함을 보였다.21) 또한 본 연구팀은 최근 압축응력 유도법을 이용하여 Bi 내에 나노 입자(nano particles)가 삽입된 나노선을 성장시켜, 장파장을 가진 포논의 전달을 선택적으로 억

성 측정 결과 그 이동도가 약 76900cm²/Vs 였으며, 자



그림 11. (a) 열처리를 통해 자발성장된 단결정 Bi 나노선의 성장 (b) 성장된 단결정 Bi 나노선의 주사전자현미경 이미지 (c) 단결정 Bi 나노선의 투과전자현미경 이미지와 전자회절 패턴

38 (재료마당



제시켜 열전도도를 벌크 Bi에 비해 약 50배 이상 감 소시킬 수 있음을 확인하였다. 이는 압축응력 유도법 의 이용을 통해 나노선의 성장단계에서부터 단결정을 유지한 채로 나노선의 미세구조를 조절 및 변화시켜



그림 12. 단결정 단일 Bi 나노선 열전도도 측정에 사용된 suspended micro-device의 (a) 개략도 (b) 주사전자현미경 이 미지 (c) 단결정 Bi 나노선의 온도에 따른 열전도도 변화

열전도도를 조절할 수 있다는 점에서 그 의의가 크다 고 할 수 있다.

대부분의 나노선 열전 특성 연구가 나노선 array의 열전 특성 측정에 기반을 두고 있다는 것을 고려할 때, 열전 나노선의 연구에 있어 가장 큰 난제는 단일 나노 선의 열전 특성을 평가하는 방법이라고 해도 과언이 아니다. 본 연구팀은 단결정 Bi 나노선의 열전 특성을 이해하기 위하여 suspended micro-device와 전자빔 리 소그래피 기반의 소자공정을 이용하여 단일 단결정 Bi 나노선의 열전도도와 Seebeck 계수 측정에 각각 성공 하였다. 단일 나노선의 열전도도 측정을 위하여 그림 13의 (a)에 나타난 것과 같은 suspended micro-



그림 13. Seebeck 계수 측정을 위한 단일 나노선 소자의 (a) 모식도 및 (b) 주사전자현미경 이미지



특집 ▫▫▫

device를 이용하여 기판을 통한 열전달을 배제시켰 다.^{22,23)} suspended micro-device는 SiN_x 멤브레인 위 에 형성된 heater에서 발생한 열이 Bi 나노선을 통해 서만 흐를 수 있도록 설계하였으며, 반대편의 sensing coil을 통하여 나노선을 통한 열전달(thermal conductance)을 측정하여 그 양단간 온도차이를 측정 하였다. 이때 나노선과 membrane 간 열저항(thermal resistance)을 최소화하기 위하여 dual-beam Focused ion beam을 이용하여 국부적인 thermal contact를 그 림 13의 (b)와 같이 형성하였다. 열전도도 측정 결과 단결정 Bi 나노선의 경우 직경이 작아짐에 따라 나노 선 표면에서의 포논 및 전자의 산란이 강화되어 열전 도도가 감소하였으며^{23,24}), 약 98nm의 직경을 가진 단 결정 Bi 나노선의 경우 그 열전도도가 0.8W/m-K로 측 정되어 벌크 Bi(열전도도: 8W/m-K)에 비하여 약 10 배가 낮은 값을 가짐을 확인하였다. 또한 본 연구팀은 나노선 양단의 온도 차이를 정확하게 측정하여야만 가 능한 단일 나노선의 Seebeck 계수의 측정을 위하여 전 자빔 리소그래피와 플라즈마 에칭 테크닉을 이용하여 Seebeck 계수 측정을 위한 소자를 제작하는 데 성공 하였다.25) 그림 14의 (a)에 단일 Bi 나노선의 Seebeck 계수 측정 원리가 나타나 있다. 우선 전자빔 리소그래 피를 통하여 형성한 micro heater에 전류를 인가하여 Joule heat을 발생시켜 소자 내에 온도구배(thermal gradient)를 형성하고, 동시에 4단자법(4-pointelectrode)을 이용하여 양단간 전압차를 측정하였다. 측정결과 약 120nm 직경의 Bi 나노선의 경우 그 Seebeck 계수가 70,4V/K에 달함을 확인하였으며, 이와 같은 연구와 더불어 본 연구팀은 게이트 전압의 조절 에 따라 Bi 나노선의 전하농도를 조절하여 Seebeck 계 수를 최적화하는 연구를 진행하고 있다.

기존의 단일 나노선의 열전 특성은 Seebeck 계수와 열전도도를 각각 따로 측정하여 동일 나노선에서 열전 성능지수를 정확하게 측정하기 어렵다는 한계를 가지 고 있었다. 이를 극복하기 위하여 본 연구팀에서는 All-



그림 14. (a) All-in-one MEMS의 모식도 및 (b) All-in-one MEMS를 이용한 단일 나노선 소자 제작 방법

in-one MEMS(micro-electromechanical systems)를 이용하여 동일 나노선의 전기전도도, Seebeck 계수 및 열전도도를 동시에 측정할 수 있는 시스템을 개발하고 있다. 그림 14에 나타난 것과 같이 All-in-one MEMS 는 Seebeck 계수, 전기전도도 및 열전도도를 동시에 측정하기 위하여 기판간 열전달을 배재하기 위한 suspended structure를 가졌으며, 동시에 온도구배로 인한 나노선 양단간 전압차를 측정하기 위한 4단자 전 극 구조를 가지고 있다. MEMS 위에 형성된 4단자 전 극과 나노선 사이에 thermal contact 및 전기적 ohmic contact를 만들기 위하여 plasma etching 기법이 사용 되었다. 우선 All-in-one MEMS의 membrane 사이에 나노선을 위치시키고 전극을 형성할 부분을 제외하고 금속마스크를 위치시킨 후, plasma etching 기법을 이 용하여 Bi 나노선의 산화층을 제거한다. 산화층 제거 후 진공을 깨지 않고 바로 전극을 형성하여 thermal contact 및 전기적 ohmic contact을 동시에 형성함으



로써 동일 나노선의 전기전도도, Seebeck 계수 및 열 전도도를 동시에 측정할 수 있다.

나노선 열전재료의 특성 분석에 있어 단일 나노선 의 열전 특성 분석이 필수적이지만, 나노선 열전재료 의 응용을 위해서는 array화가 필수적이다. 그러나 나 노선의 경우 일반적으로 벌크 및 박막에 비하여 그 기 계적 특성이 취약하여 실용화에 어려움이 있다. 또한 열전 모듈 구현을 위해서는 p-type과 n-type의 나노선 정렬이 필수적이다. 이러한 응용성의 문제를 해결하기 위하여 본 연구팀은 기상증착법을 이용하여 나노선 다 발에 페를린(parylene)을 삽입함으로써, 빈틈없이 채워 진 구조를 가지게 되어 나노선 다발의 물리적 안정성 을 확보하는 연구를 수행 중에 있다. 페를린을 이용한



그림 15. 나노선 다발 기반의 열전소자화를 위한 구조설계 및 공정 모식도

공정은 높은 진공도를 요구하지 않으며, 유리전이온도 (glass transition temperature)가 90°C이고 녹는점이 290°C로서 비교적 고온에서도 안정적이라는 장점을 가지고 있어 소자 제작의 안정성을 확보할 수 있다. 또 한 일반적으로 나노선의 지지대로 사용되는 다공성 산 화 알루미늄에 비하여 낮은 열전도도를 가져 높은 열 전성능지수를 기대할 수 있다.

4. 결 론

본 고에서는 열전성능지수 향상을 위한 나노선 기 반의 열전재료 개발 동향에 관하여 살펴보았다. 2000 년대 들어 나노 기술의 이용을 통하여 열전 물질의 성 능지수가 급격히 향상되고 있으며, 그 실험적 결과들 이 계속 보고되고 있다. 최근 녹색성장 및 저탄소 산 업의 확대를 통하여 신재생 에너지의 개발과 에너지 효율의 증가가 강조되고 있으며, 이러한 시점에서 열 전소자는 친환경 에너지 변환 시스템 개발, 미활용 저 급 에너지의 활용뿐만 아니라 자동차 폐열 발전, 전자 부품 냉각소자까지 그 응용범위가 넓어질 것으로 예측 된다. 이를 위하여 양자구속효과와 크기 효과에 기반 을 둔 파워팩터의 향상 및 열전도도 감소를 동시에 달 성할 수 있는 나노선 기반의 열전재료가 차세대 열전 재료로서 주목 받고 있으며, 또한 가시적인 성과가 이 루어지고 있다. 이를 위하여 나노선의 미세구조 조절, 단일 나노선의 열전 특성 측정, 나노선 소자 및 모듈 화 기술의 개발이 요구되고 있다. 나노선 기반의 초고 효율 열전재료의 개발은 미래형 에너지 변환 시스템의 새로운 전환점을 제시할 것으로 예측된다.

후 기

본 연구는 2009년도 한국연구재단의 대학중점연구 소 지원사업(2009-0093823)의 지원으로 수행되었습 니다.

참고문헌

특집 ■■■

- Hicks, L.D. and M.S. Dresselhaus, *Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor*. Physical Review B, 1993. 47(24): p. 16631.
- Hicks, L.D. and M.S. Dresselhaus, *Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit.* Physical Review B, 1993. 47(19): p. 12727.
- Venkatasubramanian, R., et al., MOCVD of Bi2Te3, Sb2Te3 and their superlattice structures for thin-film thermoelectric applications. Journal of Crystal Growth, 1997. 170(1-4): p. 817-821.
- Harman, T.C., et al., *Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices*. Science, 2002. 297(5590): p. 2229.
- Majumdar, A., *Thermoelectricity in semiconductor* nanostructures. Science, 2004. 303(5659): p. 777-778.
- Lin, Y.M., X.Z. Sun, and M.S. Dresselhaus, *Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires*. Physical Review B, 2000. 62(7): p. 4610-4623.
- Dresselhaus, M.S., et al., *The promise of lowdimensional thermoelectric materials*. Microscale Thermophysical Engineering, 1999. 3(2): p. 89-100.
- Gallo, C.F., B.S. Chandrasekhar, and P.H. Sutter, *Transport Properties of Bismuth Single Crystals.* Journal of Applied Physics, 1963. 34(1): p. 144.
- Lin, Y.M., et al., *Transport properties of Bi* nanowire arrays. Applied Physics Letters, 2000. 76(26): p. 3944-3946.
- Zhang, Z.B., et al., *Electronic transport properties* of single-crystal bismuth nanowire arrays. Physical Review B, 2000. 61(7): p. 4850-4861.

- Boukai, A., K. Xu, and J.R. Heath, Size-Dependent Transport and Thermoelectric Properties of Individual Polycrystalline Bismuth Nanowires. Advanced Materials, 2006. 18(7): p. 864.
- Boukai, A.I., et al., *Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials*. Nature, 2008. 451(7175): p. 168-171.
- Hochbaum, A.I., et al., *Enhanced thermoelectric* performance of rough silicon nanowires. Nature, 2008. 451(7175): p. 163-U5.
- Zhang, G.Q., W. Wang, and X.G. Li, *Enhanced Thermoelectric Properties of Core/Shell Heterostructure Nanowire Composites*. Advanced Materials, 2008. 20(19): p. 3654-+.
- Li, D.Y., et al., *Thermal conductivity of Si/SiGe* superlattice nanowires. Applied Physics Letters, 2003. 83(15): p. 3186-3188.
- Rhyee, J., et al., Peierls distortion as a route to high themoelectric perdormance in In₄Se_{3-δ} Crystal Nature, 2009. 459(18): P. 965.
- Shim, W., et al., On-Film Formation of Bi Nanowires with Extraordinary Electron Mobility. Nano Letters, 2008. 9(1): p. 18.
- Shim, W., et al., Shubnikov--de Haas oscillations in an individual single-crystalline bismuth nanowire grown by on-film formation of nanowires. Applied Physics Letters, 2009. 95(23): p. 232107.
- Ham, J., et al., Self-assembled Bi interconnections produced by on-film formation of nanowires for in situ device fabrication. Nanotechnology, 2010. 21(16).
- Lee, S., et al., Direct observation of the semimetalto-semiconductor transition of individual singlecrystal bismuth nanowires grown by on-film formation of nanowires. Nanotechnology, 2010.



21(40).

- Ham, J., et al., Direct Growth of Compound Semiconductor Nanowires by On-Film Formation of Nanowires: Bismuth Telluride. Nano Letters, 2009. 9(8): p. 2867.
- Roh, J.W., et al., Size-dependent thermal conductivity of individual single-crystalline PbTe nanowires. Applied Physics Letters, 2010. 96(10): p. 103101.
- Li, D.Y., et al., *Thermal conductivity of individual silicon nanowires*. Applied Physics Letters, 2003. 83(14): p. 2934-2936.
- Li, W.X., et al., *Phonon transport and thermal conductivity in dielectric quantum wire*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2003. 36(23): p. 3027-3033.
- Jang, S.Y., et al., *Transport properties of single-crystalline n-type semiconducting PbTe nanowires*. Nanotechnology, 2009. 20(41).

압전 세라믹 소재의 고효율화 기술

이 희 철

한국산업기술대 신소재공학과

Highly efficient piezoelectric ceramic materials

H. C. Lee

Department of Advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University

1. 서 론

진 🔹

압전 재료는 외부의 기계적인 에너지에 의해 전기 적인 신호가 발생하는 압전 효과와 전기적 에너지의 입력을 통하여 기계적인 변형을 발생시키는 역압전 효 과를 나타낼 수 있는 재료를 의미한다. 이러한 재료의 특성으로 인해 오래전부터 센서, 초음파 발생기, 액추 에이터 및 에너지 하베스터 분야에서 널리 사용되고 있으며 응용 확대를 위해 연구되고 있다. 이 중 현재 공업적으로 가장 널리 사용되는 대표적인 압전 재료로 서는 Pb(Zr_x,Ti_{1-x})O₃(lead zriconate titanate, PZT)가 있다.¹⁻³) PZT는 현재까지 발견되거나 발명된 압전 재 료에서 가장 높은 압전 계수 및 기전결합 계수를 갖는 재료이지만, 그 응용을 확대하고 높은 성능을 얻기 위 해서는 이러한 압전과 관련된 특성들을 더욱 향상시킬 필요가 있다.

최근에 높은 압전 계수를 얻기 위해서 Pb(Zn_xNb_{1-x}) O₃(PZN)과 같은 분극 유연성을 띄고 있는 압전 소재 에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 순수한 PZN 소재는 합성하기가 어려워서 PZT 등을 안정제로 사용 하고 있다.4) 이러한 기술은 벌크 세라믹 소재에서는 일반적인 기술이지만 박막에 적용된 예는 많지 않다.

최근 소자의 미세화로 인하여 기존의 벌크 기술에 서 후막 또는 박막 기술에 대한 연구가 진행되면서 벌 크 기술에서 사용된 물리적, 화학적, 전기적 연구 결과 들을 박막에 적용하고자 하는 시도가 있다. 박막 형성 방법으로 많이 쓰이고 있는 졸겔법은 화학적 증착법의 일종으로 간단한 장비로 저온에서 낮은 가격으로 제조 가능하고, 고순도 재료를 이용하여 미세하며 균일한 입 자로 된 다결정 세라믹의 합성을 가능하게 한다. 또한 대면적에 균일한 증착이 가능하여 대량생산에 장점을 갖고 있으며, 스퍼터링이나 화학기상증착에 비해 생산 효율도 높다. 반면 졸겔법은 박막을 형성하는 데 시간 이 많이 걸리며 재현성이 떨어지고 다층 코팅으로 인 한 불순물과 응력의 증가로 균열이 발생하기 쉬운 단 점을 갖고 있다.⁵⁾

본 연구에서는 다층스핀코팅을 통하여 적층한 후에 건조 및 소결을 반복 진행하여 균열이 없으면서도 박

막의 제조시간을 줄일 수 있는 개선된 졸겔법을 사용 하여 압전 센서에 적합한 약 1µm 두께의 PZT 박막을 제조하였다. 또한, 압전 계수를 향상시키기 위해서 Zn 및 Nb을 첨가하여 높은 압전 계수를 갖는 PZN-PZT 박막을 제조하였다. 마지막으로 PZN-PZT 압전 세라 믹 벌크 소재와 관련된 연구를 수행하였는데 높은 압 전 계수를 갖는 PZN-PZT 세라믹 벌크 소재를 제조하 기 위해서 PZN-PZT 졸겔 박막을 이용하여 압전 소재 와 전극과의 계면을 안정화하는 연구를 수행하였다.

2. 고효율 압전 세리믹 박막 제조

PZT 졸겔 용액의 원료로 lead acetate trihydrate, titanium isopropoxide 및 zirconium(IV) propoxide 등 이 사용되었으며, 용매로는 2-methoxyethanol를 사용 하였다. 추가적으로 물질들의 교차결합을 위해 ethylene glycol을 첨가하였다. 졸겔 용액 및 공정은 습 도에 민감하기 때문에 스핀코팅 공정은 질소 분위기의 글러브 박스 안에서 진행하였다. 졸겔 공정은 그림 1 과 같이 진행되었는데, Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 먼저



그림 1. 제조 시간 및 균열 특성 면에서 개선된 압전 세라믹 박막의 졸겔 증착법 개략도

3000rpm에서 20초 동안 씨앗 층(seed layer)으로 PbTiO3 용액을 한 층 올린 후, 코팅된 박막 내의 유기 물 제거를 위해 가열판 위에서 300℃로 10분 동안 건 조시켰다. 그 위에 압전 PZT 용액을 동일한 조건의 스 핀코팅법과 건조법을 이용하여 코팅하였다. 3~4회 반 복 코팅 후 박스로에서 D.I(direct insert)법을 이용하 여 650℃에서 15분간 열처리 공정을 했다. 위 공정을 반복하여 원하는 두께의 압전 PZT 박막을 얻은 후 최 종 열처리를 650℃에서 30분간 실시하였다. 최종적으 로 얻은 압전 PZT 박막의 두께는 약 1 m로서 미세균 열이 전혀 발견되지 않았으며 전체 공정 시간은 약 4 시간이었다. P-E 이력곡선은 TF-Analyzer 2000 (Aixacct Inc., Germany)을 통해 측정하였다. 압전 계 수(d₃₃)는 PIEZOVIEW 2005(Piezolab Co.)를 통해, 누설전류는 2636a I-V meter(Keithley Co.) 로 평가하 였다.

그림 2는 PZT 졸겔 용액의 농도에 따른 압전 PZT 박막의 결정 배향 변화를 나타낸다. PZT 박막의 결정 학적 배향 조절을 위해 사용된 PZT 졸겔 용액의 농도 변화는 졸겔 용액의 증류 과정에서 10%~60%의 범위 로 증류량을 다르게 하여 시행할 수 있었다.

PZT 졸겔 용액의 농도 변화에 따라 (100), (110) 및 (111) XRD 패턴의 신호 강도가 뚜렷한 경향성을 갖



그림 2. PZT 졸겔 용액의 농도에 따른 PZT 박막의 XRD 패 턴 변화

특집 ■■■

고 변화함을 관찰할 수 있었는데, PZT 졸겔 용액의 농 도가 증가 할수록 (111) 방향으로 우선 배향성이 뚜렷 이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 높은 농도 의 용액에서는 PZT 박막을 구성하는 단위 분자 물질 간의 상대적 거리가 짧기 때문에 상호반응이 촉진되어 격자정합성 측면에서 유리한 (111) 방향으로의 배향성 이 증가하는 것으로 보인다.

(111) 페로브스카이트 상을 가진 PZT 박막과 (111) 배향인 Pt 하부 전극 간의 격자 정합성을 비교하면, (111) 배향인 Pt 단위격자 2개 위에 (111) 배향인 PZT 단위격자 하나가 올라가 격자상수 3.8% 차이의 우수 한 정합성을 가지므로, 기판 위에서의 막을 구성하는 단위 분자간의 초기 반응이 촉진된다면 핵생성에 필요 한 활성화 에너지가 감소하여 주 배향은 (111)이 될 것 으로 판단된다.⁶⁾

그림 3은 PZT 졸겔 용액의 농도에 따른 압전 PZT 박막 커패시터의 P-E 이력곡선 변화 및 압전 계수의 변화를 나타낸다. 용액의 농도가 증가할수록 PZT 박 막의 분극 특성 값들이 뚜렷하게 증가함을 관찰할 수 있었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 (111) 방향으로 우선 배향할수록 전계에 따른 내부 도메인 구조의 정 렬하고자 하는 경향이 커지고, (111) 방향으로 형성된

40 5Un 30 212 10% 20% 30% 40% -30 50% -40 60% -50-200 -100100 200 Applied electric field (kV/cm)

그림 3. 졸겔 용액의 농도에 따른 PZT 박막 커패시터의 P-E 이력곡선 및 압전 계수 변화

쌍극자 간의 거리가 상대적으로 길기 때문이다. 또한, 농도가 높은 졸겔 용액으로 제조한 PZT 박막이 높은 압전 계수를 나타내는데, 이러한 특성 향상은 앞에서 언급한 내용과 같이 (100) 및 (110)보다 면밀도가 높 은 (111) 페로브스카이트 상이 박막 내의 단위면적 안 에 더 많이 존재하여 외부에서 주어지는 기계적 에너 지에 의한 요동(perturbation)에 대해 더 큰 전기적 분 극을 형성할 수 있기 때문인 것으로 사료된다.

그림 4는 앞선 박막 커패시터들의 누설전류 값을 나 타내고 있다. 그림에서 보듯이 양의 전압과 음의 전압 에 대해 대칭적인 누설전류 특성을 나타내는 것은 전 류 전도 기구가 박막 내부의 전하 운반자의 이동에 의 존하는 벌크 제한 전류임을 의미한다." 각 시편들을 비교하면 거의 비슷한 누설전류 값을 나타내고 있는 데, 이는 결정성의 차이가 발생하여도 박막 내부의 전 하 운반자의 이동과 관련된 산소 공공, 납 공공 및 산 란 요인인 결함 분포 등은 큰 차이가 나지 않음을 의 미한다. 따라서 앞선 분극 및 압전 특성 등의 전기적 특성의 차이는 순수하게 결정성 차이에 의한 요인으로 판단된다.

압전 벌크 소재 기술에서는 PZT 조성의 압전 소재 보다 더 높은 압전 계수 및 기전결합 계수를 얻기 위



그림 4. 졸겔 용액의 농도에 따른 PZT 박막 커패시터의 누설 전류 특성 변화

46 (재료마당

해서 분극 유연성이 높은 PZN 소재에 대한 연구가 주 목을 받고 있다. 본 연구에서는 이와 비슷하게 PZT 박 막의 압전 특성을 향상하기 위해서 Zn 및 Nb 성분을 졸겔 용액의 제조과정에서 첨가하여 PZN-PZT 박막 을 형성하는 기술을 개발하였다. 선행된 연구 논문에 서 첨가하는 Zn과 Nb의 비율은 1:2, PZN과 PZT 격 자 비율이 2:8에서 가장 좋은 전기적 특성 결과를 얻 었 기 에 Pb[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.2}(Zr₅₂/Ti₄₈)_{0.8}]O₃(0.2PZN-0.8PZT)의 조성을 기반으로 연구를 진행하였다.⁸⁾

그림 5는 650°C와 800°C 사이의 온도에서 소결한 0.2PZN-0.8PZT 박막의 XRD 패턴 변화를 나타낸다. 650°C에서 소결한 경우는 파이로클로로 이차상을 포 함하고 있었으나 700°C 이상에서 소결한 경우에는 (111) 방향으로 잘 배향된 순수한 페로브스카이트 상 을 나타내었다. 기존 연구에 따르면 Nb 단일 원소로 도핑한 경우는 소재의 결정화가 소결 온도에 매우 민 감하다고 알려져 있다.⁹ Nb 및 Zn을 함께 첨가한 PZN-PZT 박막의 경우도 낮은 소결 온도에서는 Nb 성 분이 안정적으로 페로브스카이트 격자에 포함되기 위 한 에너지가 부족하기 때문에 이차상이 형성된 것으로 판단된다.

그림 6은 순수한 페로브스카이 상을 나타낸 700°C



그림 5. 소결 온도에 따른 PZN-PZT 박막의 XRD 패턴 변화



그림 6. 소결 온도에 따른 PZN-PZT 박막 커패시터의 P-E 이 력곡선 및 압전 계수 변화

와 800°C 사이의 온도에서 소결한 0.2PZN-0.8PZT 박 막 커패시터의 이력곡선 및 압전 계수의 변화를 나타 낸다. 가장 높은 잔류 분극은 750°C에서 소결한 경우 에 얻을 수 있었는데 25.09µC/cm²이었으며, 가장 높 은 압전 계수는 800°C에서 소결한 경우에 얻을 수 있 었고 240pC/N이었다. 어떠한 경우에도 PZN-PZT 박 막의 잔류 분극 및 압전 계수는 PZT 박막에서 얻은 값들에 비해 월등하게 높았다.

그림 7에서는 (111) 방향으로 배향된 PZT 박막,



그림 7. (111) 배향 PZT 박막, Nb 도핑된 PNZT 박막, PZN-PZT 박막으로 형성한 커패시터들의 P-E 이력곡선 및 압전 계수

특집 ■■■

PZT 박막에 1% Nb을 도핑한 PNZT 박막 및 0.2PZN-0.8PZT 박막으로 형성한 커패시터들의 P-E 이력곡선 및 압전 계수를 비교하였다. 0.2PZN-0.8PZT 박막 커 패시터는 다른 경우에 비해 20% 가량 높은 잔류 분극 및 50% 가량 높은 압전 계수를 나타내고 있다. 이는 Nb 및 Zn 원자가 페로브스카이트 격자의 중심에 위 치할 때 도메인의 이동이 용이하게 되어 항전계가 줄 어든다는 기존의 벌크 소재에 대한 연구 논문과 상관 관계가 있는 연구 결과이다.¹⁰⁾

3. 고효율 압전 벌크 세리믹 제조

고효율 압전 벌크 세라믹을 제조하기 위한 원료로 는 PbO, ZnO, Nb₂O₅, ZrO 및 TiO₂분말 등을 사용하 였다. 고속 볼 밀링 방법을 통하여 평균 입자 크기가 1.291µm의 혼합 분말 원료를 제조할 수 있었다. 혼합 분말 조성은 0.2Pb(Zn1/3Nb2/3)O3-0.8Pb(Zr1/2Ti1/2)O3 의 분율 법칙에 따라 제조하였다. 낮은 온도에서 소결 이 이루어질 수 있게 하기 위하여 0.5wt%의 ZnO을 추가로 첨가하였다. 몰딩 과정에서 높은 밀도를 얻기 위해서 혼합 분말의 점도를 적절히 조절하여야 하는데 이를 위한 분산제 및 접합제로 PVA(poly vinyl alcohol) 바인더를 2wt%에서 5wt%의 범위로 첨가하 였다. 반경 2mm의 디스크 형태의 벌크 세라믹 제조를 위하여 몰딩을 147MPa의 유압 프레스로 실시하였으 며, 균일한 압력 인가를 위한 CIP(cold isostatic pressing) 공정의 경우는 98MPa의 압력을 수압으로 인 가하였다. 이러한 시편들은 수분 및 유기 성분을 제거 하기 위해서 600°C에서 4시간 동안 가열하였으며 소 결을 위해서 900°C에서 2시간 열처리하였다. 전기적 특성 측정을 위해서 모든 시편은 120°C의 실리콘 오 일 욕조에서 5.5kV의 DC 인가전압으로 50분 동안 폴 링 처리하였다. 압전 벌크 세라믹의 압전 계수 d₃₃ 측 정은 Piezometer (Piezotest Co.)로 시행하였다.

그림 8에서는 PZN-PZT 압전 벌크 세라믹 제조 시

에 첨가되는 PVA 바인더의 질량 분율에 따른 표면 미 세조직 사진의 변화를 나타내고 있다. 이 시편들은 900 °C의 소결 온도에서 결정화시켰는데, PVA 바인더의 첨가량에 관계없이 이차상 없는 순수한 페로브스카이 트 상으로 이루어져 있었다. PVA 바인더의 첨가량에 따라 시편들을 형성하는 결정립의 크기 분포에 경향성 을 나타내고 있다. 바인더의 첨가량이 2wt%인 경우는 결합 성분의 부족으로 불균일한 결정 미세조직을 나타 내었으며, 바인더의 첨가량이 4wt% 이상인 경우는 유 기 성분의 휘발과정에서 발생한 것으로 보이는 미세한 기공들이 표면에 형성되었다. 미세한 기공 없이 균일 한 결정립으로 구성된 평탄한 형상은 3wt%의 PVA 바 인더 첨가시에 얻을 수 있었다.

그림 9는 PVA 바인더 첨가량에 따른 PZN-PZT 벌 크 세라믹 소재의 압전 계수 변화를 나타낸 그림이다. 가장 높은 압전 계수는 3wt%의 바인더 첨가량에서 얻 을 수 있었는데 522pC/N이었다. 이러한 압전 계수의 변화 경향은 앞서 관찰한 기공이 없는 균일한 표면 형 상과 밀접한 관계를 가지는 것으로 사료된다. 기공이 많은 압전 세라믹 소재가 낮은 압전 계수를 갖는 것은 기공이 공간 전하를 축적하여 압전 현상에 의해서 발



그림 8. PVA 바인더 첨가량에 따른 PZN-PZT 벌크 세라믹 의 표면 SEM 사진



그림 9. PVA 바인더 첨가량에 따른 PZN-PZT 벌크 세라믹 의 압전 계수 변화

생하는 전기적 신호를 상쇄하기 때문이다. 가장 균일 한 결정립을 가지고 있는 3wt%의 바인더를 첨가한 경 우는 전극과 평탄한 계면을 형성하기 때문에 효과적인 압전 현상을 만들기 위한 균일한 내부 전기장이 형성 될 것으로 기대된다.

전극과 압전체와의 평탄한 계면을 만들어 효과적인 내부 전기장을 형성하기 위해서 본 연구에서는 두 가 지 시도를 시행하였다. 하나는 PZN-PZT 압전 벌크 세 라믹 표면에 앞에서 연구한 PZN-PZT 졸겔 박막을 증 착하는 것이며, 다른 하나는 소결된 압전 세라믹을 기 계적으로 연마하는 것이다.

그림 10은 소결 직후 및 평탄한 표면을 만들기 위해 표면처리 공정을 적용한 후의 표면 형상을 비교한 그림 이다. 졸겔 박막 증착 시편의 경우는 400nm의 막을 시 편 양면에 코팅하였는데 결정립계가 채워지면서 매우 평탄한 표면을 얻을 수 있었다. 기계적 연마 시편의 경 우는 기계적 마찰에 의해서 평탄해진 결정립과 손상된 결정립이 혼재되어 있는 표면 형상을 나타내고 있다.

그림 11은 몰딩 방법 및 후속 표면처리 방법에 따른 압전 벌크 세라믹 시편들의 압전 계수 변화를 나타낸 그림이다. 일반적으로 동일한 소재의 경우 벌크의 압 전 계수는 박막의 압전 계수와 비교하여 2~3배 정도



그림 10. 후속 표면처리에 따른 PZN-PZT 벌크 세라믹의 표 면 형상 (a) 소결 직후 (b) 졸껠 박막 증착 후 (c) 기계적 표면 연마 후



그림 11. 몰딩 방법 및 후속 표면처리에 따른 PZN-PZT 벌크 세라믹의 압전 계수 변화 (a) 유압 몰딩 (b) CIP 몰딩 (c) 졸 겔 박막 표면 증착 (d) 기계적 표면 연마

높다고 알려져 있는데, 본 연구에서도 비슷한 범위를 나타내었다. CIP 공정을 몰딩 과정에서 적용한 경우는 균일한 압력 인가에 따라 균열이나 휨 현상을 감소시 킬 수 있었으나, 압전 계수의 증가는 4pC/N 정도로 유 압 프레스 몰딩을 적용한 경우와 비교하여 약간 증가 하였다.¹¹⁻¹²⁾

졸겔 박막을 이용하여 표면처리를 하였을 경우는 압 전 계수가 크게 증가하여 537pC/N을 가졌는데 이는

앞서 설명한 바와 같이 극도로 평탄해진 표면 형상과 큰 연관성을 가지는 것으로 판단된다. 기계적 연마에 의해 표면처리를 실시할 경우는 압전 계수가 505pC/N 으로 크게 감소하였는데 이는 기계적으로 손상 받은 결정립에 의해 도메인의 분극 반응이 오히려 저하되었 기 때문이다.

4. 결 론

반복 코팅 후에 건조 및 후속 열처리를 시행하는 개 선된 공정을 적용한 졸겔 증착법을 이용하여 미세 균 열 없는 순수한 페로브스카이트 상의 압전 PZT 박막 을 비교적 짧은 시간에 제조할 수 있었다. 졸겔 용액 의 농도가 진할수록 (111) 방향으로 우선 배향된 PZT 박막을 얻을 수 있었으며, 제조된 PZT 박막의 (111) 배향성이 클수록 높은 잔류 분극 값 및 높은 압전 계 수와 같은 우수한 전기적 특성을 얻을 수 있었다. Zn 및 Nb를 첨가하여 형성한 PZN-PZT 박막의 잔류 분 극 및 압전 계수는 25.09µC/cm² 및 240pC/N으로 기 존에 보고된 1µm 내외의 압전 박막 중에서 가장 높은 수준을 가졌다.

이 PZN-PZT 박막을 PZN-PZT 압전 벌크 세라믹에 표면 코팅할 경우 평탄한 표면을 형성하여 전극과 안 정적인 계면을 형성할 수 있기 때문에 537pC/N의 매 우 우수한 압전 계수를 얻을 수 있었다.

이러한 압전 소재의 고효율화 기술들은 높은 감도 의 MEMS 센서, 액추에이터, 및 에너지 하베스터 등 다양한 전기적 소자에 널리 적용될 수 있을 것으로 기 대된다.

후 기

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한 국과학재단의 연구지원프로그램으로 지원받았습니다. (연구과제 관리코드: 2010-0024231)

참고문헌

- B. Morten, G. D. Cicco and M. Prudenziati, Resonant pressure sensor based on piezo-electric properties, Sensor and Actuators A, 31 (1992) 153
- K. Yao and W. Zhu, Improved preparation procedure and properties for a multilayer piezoelectric thick-film actuator, Sensors and Actuators A, 71 (1998) 139
- T. Haccart, E. Cattan, D. Remiens, S. Hiboux, and P. Mural, Ferroelectric and piezoelectric properties of Nb doped PZT films, Integrated Ferroelectrics, 35 (2001) 239
- H. Fan, S. H. Lee, C. B. Yoon, G. T. Park, J. J. Choi, and H. E. Kim., Perovskite structure development and electrical properties of PZN based thin films, J. Euro. Ceram. Soc., 22 (2002) 1699
- Q. Zhang, S. Corkovic, C.P. Shaw, Z. Huang and R.W. Whantmore, Effect of porosity on the ferroelectric properties of sol-gel prepared lead zirconate titanate thin films, Thin Solid Films, 488 (2005) 258
- J. M. Byun, H. N. Lee, H. K. Lee, S. E. Lee, and H. C. Lee, A study on the crystalline orientation and electric properties of sol-gel PZT thin film for piezoelectric sensors, J. Kor. Sen. Soc., 19 (2010) 202
- H. C. Lee, and W. J. Lee, Preparation and chracterization of Pb(Zr,Ti)O3 films deposited on Pt/RuO2 hybrid electrode for ferroelectric randon access memory devices, Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001) 6566
- Halliyal, A. and Safari, A., Synthesis and properties of lead zinc niobate Pb(Zn1/3Nb2/3)O3



based relaxor ferroelectrics, Ferroelectrics, 158 (1994) 295

- R.D. Klissurska, K.G. Brooks, I.M. Reaney, C. Pawalaczyk, M. Kosec, and N. Setter, Effect of Nb doping on the microstructure of sol-gel-derived PZT thin films, J. Am. Ceram. Soc., 78 (1995) 1513
- Park, S.-E. and Shorout, T. R., Ultrahigh strain and piezoelectric properties in relaxor based ferroelectric single crystals, J. Appl. Phys., 82 (1997) 1804
- S. H. Lee, J. S. Han, S. E. Lee, and H. C. Lee, Application of CIP processing and sol-gel surface coating to PZN-PZT piezoelectric ceramics for use as energy harvesters, International conference on electronic materials and nanotechnology for green environment(ENGE), (2010) 42
- Gang Xu, Gaoling Zhao, Zhaohui Ren, Ge Shen, and Gaorong Han, PVA assisted synthesis of nanosized perovskite PZT powder by a two-stage precipitation routeMaterials Letters, 60 (2006) 685