

## SnO<sub>2</sub> 마찰층을 이용한 마찰 대전 소자의 에너지 생산성 향상

이노호 · 신재록 · 유지은 · 유동훈 · 구본울 · 이성우 · 안효진 · 최병준\*

서울과학기술대학교 신소재공학과

## Improvement of Triboelectric Efficiency using SnO<sub>2</sub> Friction Layer for Triboelectric Generator

No Ho Lee, Jae Rok Shin, Ji Een Yoo, Dong Hun You, Bon-Ryul Koo,  
Sung Woo Lee, Hyo-Jin Ahn and Byung Joon Choi\*

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 139-743, Korea

(Received September 24, 2015; Revised October 21, 2015; Accepted October 25, 2015)

**Abstract** The triboelectric property of a material is important to improve an efficiency of triboelectric generator (TEG) in energy harvesting from an ambient energy. In this study, we have studied the TEG property of a semiconducting SnO<sub>2</sub> which has yet to be explored so far. As a counter triboelectric material, PET and glass are used. Vertical contact mode is utilized to evaluate the TEG efficiency. SnO<sub>2</sub> thin film is deposited by atomic layer deposition on bare Si wafer for various thicknesses from 5.2 nm to 34.6 nm, where the TEG output is increased from 13.9V to 73.5V. Triboelectric series are determined by comparing the polarity of output voltage of 2 samples among SnO<sub>2</sub>, PET, and glass. In conclusion, SnO<sub>2</sub>, as an intrinsic n-type material, has the most strong tendency to be positive side to lose the electron and PET has the most strong tendency to be negative side to get the electron, and glass to be between them. Therefore, the SnO<sub>2</sub>-PET combination shows the highest TEG efficiency.

**Keywords:** Triboelectric generator, Triboelectric series, Energy harvesting, SnO<sub>2</sub>

### 1. 서 론

주위의 버려지는 에너지를 회수하여 소형 전자기기의 동력원이나 기존 에너지의 보조 형태로 사용하는 에너지 하베스팅 (energy harvesting)에 관한 관심이 증가하고 있다[1,2]. 그 중 기계적 에너지를 회수하는 에너지 하베스팅의 한 분야로서 마찰 대전 소자(Triboelectric generator; TEG)가 최근 주목을 받고 있다[3-7]. 이에 따라 TEG에 적용하기 위해 사용 될 수 있는 물질들의 마찰 대전 특성 파악이 중요해졌다[8].

이전까지 TEG에 사용되는 물질들은 주로 PDMS (Polydimethylsiloxane), PET (Polyethylene terephthalate), KAPTON (polyimide film developed by DuPont), PTFE (Polytetrafluoroethylene) 등의 고분자를 사용했고, 고분자 물질에 대

한 마찰 대전 현상이 많이 연구되어 왔다. 하지만 반도체 물질이나 전도체 물질 등 전하 나르개(carrier)의 농도와 이동도가 비교적 높은 물질의 마찰 특성에 관한 연구는 그리 많이 진행되어 있지 않다. 특히, 이전까지 사용되어 오던 고분자 물질들은 열과 기계적 마찰에 약하다는 단점을 가지고 있으며 습식 환경에도 취약하여, 인체 내부의 자체 에너지 공급원으로 사용하려고 할 때나, 수분에 노출되는 사용처에서 그 용도가 제한이 되었다. 이에 반해 반도체 물질은 전하의 이동도가 높으면서 기계적 특성, 내열성, 내화학성이 우수하고, 제작이 용이하다는 강점을 가지고 있다. 따라서 이를 마찰층으로 사용 한다면 위와 같은 고분자 마찰층이 가지는 한계를 극복 할 수 있을 것으로 기대 된다.

본 연구에서는 반도체 특성을 가지는 산화주석(SnO<sub>2</sub>)

\*Corresponding Author: Byung Joon Choi, TEL: +82-2-970-6641, FAX: +82-2-973-6657, E-mail: bjchoi@seoultech.ac.kr

박막의 마찰 특성에 관하여 실험하였다.  $\text{SnO}_2$ 는 반도체성 산화물로 n-타입 특성을 가지며, 분말이나, 나노 입자, 후막, 박막 등 다양한 형태로의 제작 방법이 잘 알려져 있다 [9-12]. 본 연구에서는 원자층 증착법(Atomic layer deposition; ALD)으로 증착한  $\text{SnO}_2$  박막을 사용한 결과 PET와 마찰했을 때가 유리를 사용했을 때 보다 출력 전압이 더 높은 것을 확인 할 수 있었으며,  $\text{SnO}_2$  두께가 증가함에 따라서 더 높은 마찰 전기 생성 효과를 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한 이를 통해  $\text{SnO}_2$ 와 같은 반도체 물질의 대전열에 대해 고찰 해 보았다.

## 2. 실험방법

실험에 사용한 샘플은 마찰층의 종류에 따라서  $\text{SnO}_2$ , 유리, PET의 세 가지 물질을 사용했다. 사용한 샘플의 종류와 그 단면 구조 모식도 및 사진을 그림 1에 나타내었다. 그 중  $\text{SnO}_2$ 는 ALD를 이용해서  $\text{SnO}_2$  박막을 제조하였다. 그림 1(a)의  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  크기의 실리콘 기판에 증착 온도  $200^\circ\text{C}$ 에서 두 가지 종류의 소스, 즉 TDMA-Sn (Tetrakis(dimethylamino)tin)과 물을 이용해서 박막을 증착시켰다. ALD 1사이클당 증착 속도(growth rate)는  $0.049\text{ nm}$ 이고, 박막의 두께 영향을 알아보기 위해  $5.2\text{ nm}$ 에서

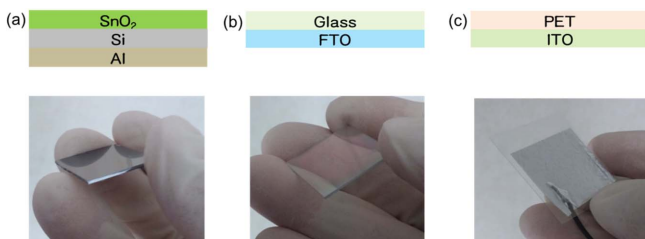


Fig. 1. Schematics (top) and pictures (bottom) of samples to evaluate triboelectric property. (a)  $\text{SnO}_2$  on Si with Al electrode, (b) glass with FTO electrode, and (c) PET with ITO electrode.

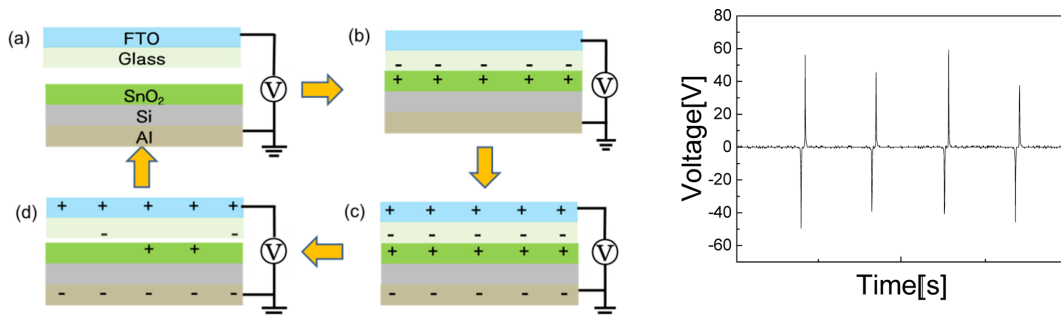


Fig. 3. (a-d) Schematics of charge generation mechanism of TEG. (a) The initial state of the TEG. (b) By contacting the samples, electrostatic triboelectric charges with opposite signs are generated and distributed on the two internal surfaces of the friction films through a friction process. (c) During the time, the opposite triboelectric charges induced dipole in electrode. (d) Charges separated with air gap and remained charges in friction surface disappear. (e) Output voltage with time observed by oscilloscope.

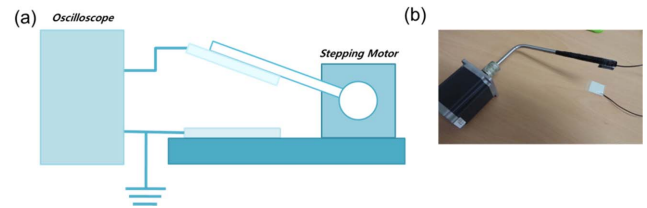


Fig. 2. (a) Schematic and (b) picture of vertical contact mode experiment by attaching samples to the arm of stepping motor, where the samples and oscilloscope are connected by electric wire.

$34.6\text{ nm}$ 까지 다양한 두께로 박막을 증착하였다. 박막의 두께는 분광 엘립소미터(Spectroscopy Ellipsometer; SE)와 단파장 엘립소미터(Single wavelength Ellipsometer; SWE)를 이용하여 측정했다. 마찰 대전 소자의 출력 전압 측정에 쓰일 전극 물질로는 전도성 테이프인 알루미늄 테이프를 사용하여  $\text{SnO}_2$ 의 반대편인 실리콘 기판 뒷면에 부착하였다.

$\text{SnO}_2$ 와 마찰을 하는  $0.7\text{ mm}$  두께의 유리(Corning, Eagle XG)는 전극층으로 분무 열분해 증착법(spray pyrolysis deposition; SPD)을 이용해 FTO (Fluorine doped tin oxide) 박막을  $546\text{ nm}$  두께로 증착 하였다. 시편의 구조는 그림 1(b)에 나타내었다. 또 다른 마찰층으로, 그림 1(c)에 보여지듯이 전극층으로 ITO (In doped Tin oxide)가 코팅된 PET (Sigma Aldrich)를 사용하였다. ITO가 코팅된 PET의 두께는 약  $5\text{ mm}$ 이고 면 저항은  $60\ \Omega/\text{sq}$ 이다.

시편의 마찰은 PET,  $\text{SnO}_2$ , 유리 중 2개의 시편을 선택해 스텝핑 모터를 이용해서 수직 접촉(vertical contact) 형태로 마찰을 시도 했다. 그림 2(a)와 같이 한쪽 시편은 아래면에 고정된 뒤 다른 한 쪽 시편을 스텝핑 모터로부터  $90^\circ$ 로 꺾어 나온 위 쪽 팔에 고정 시켜 실험장치를 구성 했다. 스텝핑 모터는 왕복 회전각도  $45^\circ$ ,  $0.134\text{ m/s}$ 의 속도로 왕복운동을 해서 2개의 시편이 수직 접촉 형태로 면대면(face to face)으로 마찰을 시도했다. TEG 특성 측정

은 오실로스코프를 이용해서 한쪽 샘플은 접지한 상태에서 반대쪽 샘플의 출력 전압을 측정 하였다. 그림 2(b)에는 샘플이 부착된 스테핑 모터의 사진을 나타냈다. 물체의 마찰 대전 성향을 나타내는 대전열을 정하기 위해서 한쪽을 그라운드에 연결하고 다른 한쪽의 전압이 (+)인지 (-)인지 측정해서 대전열 순서를 정하였다. 모든 측정은 대기압, 상온 상태에서 수행되었다.

### 3. 실험결과 및 고찰

마찰대전 소자의 두 마찰층 사이에서 전압이 발생하는 과정을 그림 3(a)~(d)에 나타내었다[3]. 전기적으로 중성 상태인 상부 소자가 하부 소자에 가까워 지면서 두 마찰층이 접촉을 하게 되면 대전열에 따라 한쪽은 (+) 전위로 대전되고 다른 쪽은 (-) 전위로 대전이 된다(그림 3(b)). 대전된 전하 또는 전극층 가까운 곳에 유도 분극된 전하는 전극층을 통해 외부로 빠져 나오게 된다. 접촉 후 전하가 빠져 나오게 되면 전극 물질이 그 반대편 부호로 각각 분극이 일어 나면서 두 마찰층 사이의 전위차가 사라지게 된다(그림 3(c)). 이후 두 마찰층의 거리가 다시 벌어지게 되면 마찰층에 대전된 전하가 사라지게 되고 소자에는 처음 생긴 전위차와 반대되는 부호의 전위차가 생기게 된다(그림 3(d)). 그림 3(e)는 위의 과정에 따라 나타나는 시간에 따른 발생 전압 변화를 보여주고 있다. 이와 같은 메커니즘에 의해 발생하는 출력 전압은 오실로스코프를 통해 확인 할 수 있었다.

그림 4는 SnO<sub>2</sub>와 유리를 마찰 시킬 때 SnO<sub>2</sub> 마찰층의 두께 변화에 따른 TEG 출력전압의 변화를 나타냈다. 먼저 그림 4(a)는 SnO<sub>2</sub>의 두께를 10.1 nm, 19.9 nm, 34.6 nm로 증가시키에 따라 나타난 TEG 출력 전압의 결과를 나타낸 그래프이다. 이 중 수 ~ 수십 차례 수직 접촉 마찰 시 오실로스코프에 캡처 되는 출력전압 파형 중 가장 높은 피크를 제외하고 상위 3개의 피크를 선별해, 각 두께 별 평균 출력전압을 산출한 결과를 그림 4(b)에 나타내었다.

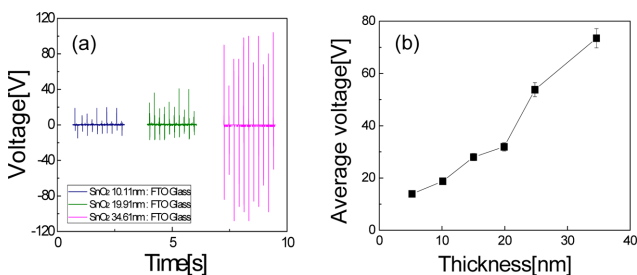


Fig. 4. (a) Output voltage of TEG with various SnO<sub>2</sub> thin film in thickness. (b) Average output voltage as a function of a SnO<sub>2</sub> film thickness

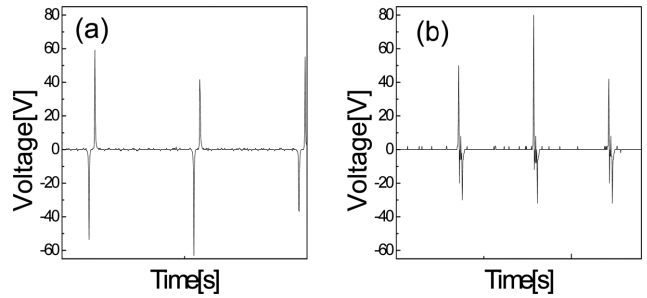


Fig. 5. Determination of triboelectric series; (a) SnO<sub>2</sub> - glass triboelectric output voltage when SnO<sub>2</sub> is connected to ground, (b) SnO<sub>2</sub> - PET output voltage when PET is connected to ground.

SnO<sub>2</sub> 두께가 증가함에 따라 전체적인 출력이 선형적으로 증가하는 경향성을 보였으며 5.2 nm의 두께에서 13.9V였던 출력전압이 34.6 nm의 두께에서는 출력이 73.5V까지 증가했다. 즉 SnO<sub>2</sub>층의 두께가 두꺼워 지면서 출력이 증가한 것이다. 이는 SnO<sub>2</sub>층이 가지는 반도체 특성에서 기인한 것으로 보인다. 이러한 마찰 전하의 두께 영향에 대한 원인에 대해서 고찰한 결과는 아래에 자세하게 설명하겠다.

다음으로는 SnO<sub>2</sub>의 대전열 내 위치를 정하고 대전열 차이에 따른 마찰 대전 효과 차이를 규명하기 위해 수행한 마찰 대전 순서에 관한 결과를 그림 5에 나타내었다. 여기서 대전열을 정한 방법은, 선택한 두 시편의 마찰 시 (+) 전압 신호가 먼저 발생하면 그라운드에 연결되지 않은 시편이 대전열에서 상위에 위치하게 된다. 이는 그 물체가 마찰 시 전자를 잃고 (+) 전위를 띄게 되는 것을 의미한다. 반대로 (-) 전압 신호가 먼저 발생하면 그라운드에 연결되지 않은 시편이 (-) 전위를 띄려는 성질이 강하며 따라서 대전열의 하위에 위치하게 된다. 그림 5(a)에는 SnO<sub>2</sub>와 유리를 마찰한 결과를 나타냈다. SnO<sub>2</sub>가 접지되어 있는 상태에서 (-) 신호가 먼저 발생하는 것을 볼 수 있고, 이는 유리가 SnO<sub>2</sub>와 마찰 시 (-) 전위가 더 잘 되는 성질을 나타낸다. 마찬가지로 그림 5(b)에는 SnO<sub>2</sub>와 PET를 마찰한 결과로, PET가 접지되어 있는 상태에서 (+) 신호가 먼저 발생한 것을 나타내고 있으며, 이는 SnO<sub>2</sub>가 PET보다 마찰 시 (+) 전위가 더 잘 되는 성질을 나타낸다. 뿐만 아니라, SnO<sub>2</sub>와 유리, PET를 각각 마찰 시켰을 때, 유리보다 PET에서 더 높은 출력을 보였으므로 SnO<sub>2</sub>와 PET가 대전열에서 더 멀리 떨어져 있다는 사실을 다시 확인할 수 있다. 따라서 본 실험에서 알 수 있는 대전열은 그림 6과 같이 SnO<sub>2</sub>-유리-PET의 순서가 된다. 즉 SnO<sub>2</sub>가 가장 (+)가 되려는 성질이 강하고 PET가 가장 (-)가 되려는 성질이 강하다. 그림 6에는 이미 알려진 여러 물질에 대한 대전열도 함께 나타냈다[3,8]. 알려져 있는 고분자 물질 간의 마

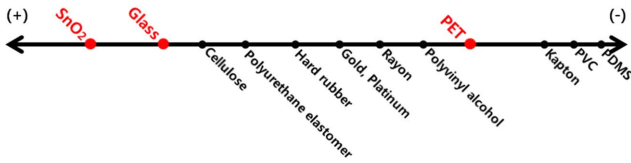


Fig. 6. Triboelectric series [3,8].

찰 대전에 비해 SnO<sub>2</sub>를 마찰층으로 사용했을 때 더 높은 출력 전압을 얻을 수 있다는 것을 예상해 볼 수 있다. 또한 Au나 Pt와 같은 금속 물질과 고분자 물질의 대전열 차에 비해서도 SnO<sub>2</sub> 마찰층이 고분자 물질과의 대전열 차이가 더 큰 것으로 판단된다. 하지만, 이 대전열은 고분자 물질에 대한 상대적인 성향을 나타낸 것으로 반도체성 물질과 금속 물질 간의 마찰은 다른 메커니즘이 작용하는 것으로 알려져 있다[8].

끝으로 그림 7에는 여러 SnO<sub>2</sub> 두께 및 마찰층 물질 조합에 따른 TEG 출력 전압을 나타내었다. SnO<sub>2</sub> 10.1 nm와 유리의 경우 출력전압이 약 20V에 불과한데 반해, SnO<sub>2</sub> 24.8 nm와 유리의 경우 두께 증가 효과에 따라 출력전압이 50V로 상승했고, SnO<sub>2</sub> 24.8 nm와 PET를 마찰시킨 경우 출력 전압이 약 60V까지 증가했다.

이와 같이 SnO<sub>2</sub>의 대전열이 유리나 PET보다 높게 나타나는 이유는, SnO<sub>2</sub>가 진성 n-타입(intrinsic n-type) 반도체 물성을 가지고 있기 때문인 것으로 생각 된다. SnO<sub>2</sub>는 산소 공공(oxygen vacancy)의 자연적인 발생에 의해 잉여전자가 생성되는 것으로 알려져 있고 이러한 성질로 인해 반도체형 가스 센서로도 응용되고 있다[13-17]. 이 때 생성된 잉여전자를 마찰 시 대전열이 낮은 상대 마찰층에게 쉽게 내보내 주기 때문에 대전열에서 유리나 고분자 계열의 물질에 비해 상위에 있는 것으로 보인다. 이러한 관점에서, 두께 효과의 경우에는 SnO<sub>2</sub>가 반도체로서 전자를 내놓는 역할을 하는 층이기 때문에 두께가 너무 얇으면

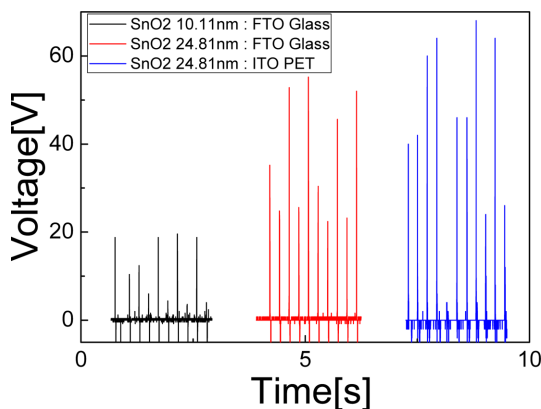


Fig. 7. Variations in the output voltage of various combinations of TEG friction materials and SnO<sub>2</sub> thickness.

SnO<sub>2</sub>에서 내놓는 전자의 수가 적어지게 되어, 상대편 마찰층에 전하를 충분히 공급하지 못하여 출력전압이 떨어지는 것으로 보인다. 따라서 SnO<sub>2</sub> 층이 두꺼우면 공급할 수 있는 전자의 수가 많아져서 출력이 증가하게 되며, 상대 마찰 층이 대전열에서 (-)가 잘 되는 경향성을 가지고 있어서 전자를 잘 받아들이는 경우 출력이 증가하는 것도 설명이 가능하다. 반도체형 가스 센서에서 발생하는 SnO<sub>2</sub> 층의 자연적인 전하공핍층(depletion layer) 두께가 3-5 nm라는 보고로부터, 전하공핍층의 두께는 SnO<sub>2</sub> 두께 증가에 따라 큰 영향이 없을 것으로 판단 된다[13]. 또한 본 실험에서 사용한 SnO<sub>2</sub> 박막은 평탄성이 우수한 ALD 방법으로 제작했기 때문에 두께 증가에 따른 표면 거칠기 증가로 인한 마찰 대전 효과 증대로도 설명하기 어렵다. 다만, 비교적 낮은 온도에서 SnO<sub>2</sub> 박막이 형성되어 모든 두께에서 비정질 상태로 결정성이 없기 때문에 결정성에 따른 마찰 대전 효과에 대해서는 추가적인 실험이 필요할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

반도체 특성을 가진 SnO<sub>2</sub>를 마찰판으로 삼아 유리 및 PET와 마찰 실험을 진행하였다. 수직 접촉형 마찰 방식은 TEG 특성을 측정하는데 적당한 방식이며 이를 통해서 3 가지 마찰층 물질(SnO<sub>2</sub>, 유리, PET)의 대전성향을 비교해서 대전열 순서도를 그릴 수 있었다. 이에 따라 기존에 사용되던 기타 고분자 계열 물질 간의 조합 보다 대전열에서 더 멀리 떨어진 SnO<sub>2</sub>와 PET의 조합이 더 높은 출력을 얻는 것을 예상할 수 있다. 이는 진성 n-타입 반도체 특성을 갖는 SnO<sub>2</sub>가 유리나 고분자 계열의 물질보다 전자를 잘 내놓기 때문인 것으로 생각된다. 또한 SnO<sub>2</sub>의 두께 증가에 따라서 TEG 소자의 명확한 출력의 증가를 확인할 수 있었다. 향후에는 SnO<sub>2</sub> 결정화도가 미치는 영향, 반도체성 물질에 따른 대전열, 또는 표면적이 넓어서 높은 마찰 대전 효과가 기대되는 분말 또는 나노 입자 형태일 때의 마찰 대전 효과를 살펴 볼 예정이다.

#### 감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] Z. L. Wang, G. Zhu, Y. Yang, S. Wang and C. Pan: Mater. Today, **15** (2012) 532.
- [2] Y. Yang, H. Zhang, Z. H. Lin, Y. S. Zhou, Q. Jing, Y. Su,

- J. Yang, J. Chen, C. Hu and Z. L. Wang: ACS Nano, **7** (2013) 9213.
- [3] F. R. Fan, L. Lin, G. Zhu, W. Wu, R. Zhang and Z. L. Wang: Nano Lett., **12** (2012) 3109.
- [4] S. Wang, L. Lin, Y. Xie, Q. Jing, S. Niu and Z. L. Wang: Nano Lett., **13** (2013) 2226.
- [5] W. Yang, J. Chen, G. Zhu, X. Wen, P. Bai, Y. Su, Y. Lin and Z. Wang: Nano Res., **6** (2013) 880.
- [6] Y. H. Ko, G. Nagaraju, S. H. Lee and J. S. Yu: ACS Appl. Mater. Interfaces, **6** (2014) 6631.
- [7] W.-S. Jung, M.-G. Kang, H. G. Moon, S.-H. Baek, S.-J. Yoon, Z.-L. Wang, S.-W. Kim and C.-Y. Kang: Sci. Rep., **5** (2015) 9309.
- [8] A. F. Diaz and R. M. Felix-Navarro: J. Electrostat., **62** (2004) 277.
- [9] N. Murayama, N. Izu, W. Shin and I. Matsubara: Journal Ceram. Soc. Japan, **113**, (2005) 330.
- [10] Y.-I. Lee and Y.-H. Choa: J. Korean Powder Metall. Inst., **19** (2012) 271 (*Korean*).
- [11] T. Feng, A. K. Ghosh and C. Fishman: Appl. Phys. Lett., **35** (1979) 266.
- [12] W.-S. Choi: Trans. Electr. Electron. Mater., **10** (2009) 200.
- [13] X. Du and S. M. George: Sens. Actuators B, **135** (2008) 152.
- [14] C. W. Cho, J. H. Lee, D. H. Riu and C. Y. Kim: Jpn. J. Appl. Phys., **51** (2012) 045001.
- [15] Y. Mo, Y. Okawa, M. Tajima, T. Nakai, N. Yoshiike and K. Natukawa: Sens. Actuators B, **79** (2001) 175.
- [16] Y. J. Chen, L. Nie, X. Y. Xue, Y. G. Wang and T. H. Wang: Appl. Phys. Lett., **88** (2006) 083105.
- [17] Y.-J. Choi, I.-S. Hwang, J.-G. Park, K. J. Choi, J.-H. Park and J.-H. Lee: Nanotechnology, **19** (2008) 095508.