

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0053966

(43) 공개일자 2023년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 7/00 (2006.01) H01M 8/1065 (2016.01)

H01M 8/1069 (2016.01)

(52) CPC특허분류

G03F 7/0002 (2013.01)

H01M 8/1065 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0137421

(22) 출원일자 2021년10월15일

심사청구일자 2021년10월15일

(71) 출원인

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

국민대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 정릉로 77 (정릉동, 국민대학교)

(72) 발명자

유성중

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

장주혁

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

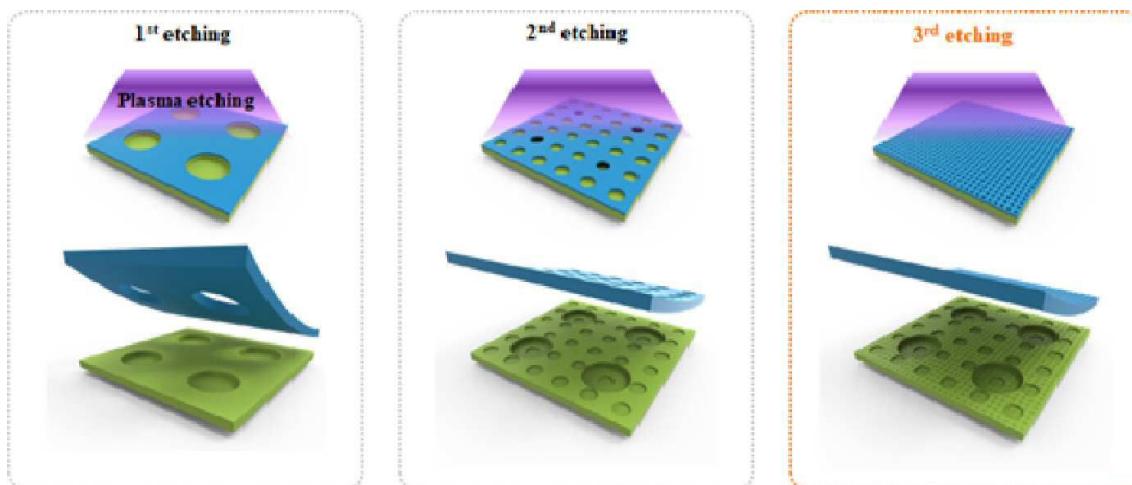
전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 발명의 명칭 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법 및 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막

(57) 요약

본 발명은 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법 및 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막에 관한 것으로, 본 발명에 따른 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막은 3 차원 형상의 홈 패턴이 형성되어 있어 연료전지에 적용되어 촉매층과 가스 확산 매체 사이 공간으로 질량 수송 능력을 향상시킬 수 있으며, 국부적으로 막의 두께가 얇아져 우수한 기계적 안정성을 가짐과 동시에 옴 저항을 감소시킬 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 8/1076 (2013.01)

(72) 발명자

장세근

서울특별시 성북구 장위로29길 17, 402호(장위동)

김상문

경기도 광명시 광명역로 28, 206동 704호(일직동,
광명역센트럴자이)

설창욱

인천광역시 연수구 아트센터대로 203, 22층 A2219
호(송도동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711108117
 과제번호 2019R1C1C1004462
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 신진연구지원사업
 연구과제명 다차원 다층 구조 음이온교환막 연료전지 개발
 기 여 율 1/5
 과제수행기관명 국민대학교 산학협력단
 연구기간 2019.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711107302
 과제번호 2019R1C1C1006392
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 신진연구지원사업
 연구과제명 초박막 자가세정 투명 나노 기공 다층 필터/마스크 개발
 기 여 율 1/5
 과제수행기관명 인천대학교 산학협력단
 연구기간 2019.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2021341020
 과제번호 2021M3H4A1A02042957
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 나노소재기술개발사업
 연구과제명 멀티스케일 패턴 및 기능성 입자층 도입을 통한 차세대 연료전지용 고성능 고내구성

막전극접합체 개발

기 여 율 1/5
 과제수행기관명 인천대학교 산학협력단
 연구기간 2021.04.26 ~ 2025.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415174374
 과제번호 20203020030010
 부처명 산업통상자원부
 과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
 연구사업명 신재생에너지기술개발사업
 연구과제명 친환경 도심형 발전소 확대를 위한 성능 300mA/cm²@0.8V, 내구성 8 μ V/h를 갖는 발

전용 PEMFC MEA 핵심 소재 기술 개발

기 여 율 1/5
 과제수행기관명 한국과학기술연구원
 연구기간 2021.04.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711132176
 과제번호 2018M1A2A2061975
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 기후변화대응기술개발사업
 연구과제명 고체알칼리막 연료전지용 고출력 고내구성 MEA 및 저가형 비귀금속계 촉매 개발
 기 여 율 1/5
 과제수행기관명 한국과학기술연구원
 연구기간 2020.12.27 ~ 2021.12.26

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 복수 개의 기둥이 형성된 제1 몰드 상에 제1 고분자 용액을 도포하는 단계; 및
(B) 상기 제1 고분자 용액이 도포된 제1 몰드 상에 평평한 면이 형성된 제2 몰드를 적층하고 경화한 후 상기 제1 몰드 및 상기 제2 몰드를 제거하는 단계;를 포함하는 상기 복수 개의 기둥과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 홀 패턴이 형성된 식각용 마스크의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 몰드 및 제2 몰드는 폴리디메틸실록산(PDMS), 퍼플루오로폴리에테르(PFPE) 및 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 고분자를 포함하는 소재인 것을 특징으로 하는 식각용 마스크의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 식각용 마스크는 폴리우레탄아크릴레이트(PUA), 폴리카보네이트(PC) 및 폴리우레탄(PU)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 고분자를 포함하는 소재인 것을 특징으로 하는 식각용 마스크의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 복수 개의 홈들은 서로 동일하거나 상이한 크기 및 모양을 가지고,
상기 복수 개의 홈들의 하단면 모양은 원형 또는 다각형이고,
상기 복수 개의 홈들의 평균 크기는 0.1 내지 1200 μm 이고,
상기 복수 개의 홈들의 평균 간격은 0.1 내지 1200 μm 인 것을 특징으로 하는 식각용 마스크의 제조방법.

청구항 5

(a) 고분자 전해질막 상부에 제1 홈 패턴이 형성된 제1 식각용 마스크를 위치시키고 식각하여 상기 제1 홈 패턴과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 제1 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하는 단계;를 포함하는 홈 패턴화된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 6

(a) 고분자 전해질막 상부에 제1 홈 패턴이 형성된 제1 식각용 마스크를 위치시키고 식각하여 상기 제1 홈 패턴과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 제1 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하는 단계; 및
(b) 상기 제1 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 상부에 제2 홈 패턴이 형성된 제2 식각용 마스크를 위치시키고 식각하여 상기 제1 홈 패턴 및 상기 제2 홈 패턴과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 제2 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하는 단계;를 포함하고,
상기 제1 홈 패턴 및 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기는 서로 상이한 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 (b) 단계 이후에,

(c) 상기 제1 홈 패턴 및 상기 제2 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 상부에 제3 홈 패턴이 형성된 제3 식각용 마스크를 위치시키고 식각하여 상기 제1 홈 패턴, 상기 제2 홈 패턴 및 상기 제3 홈 패턴과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 제3 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하는 단계;를 더 포함하고,

상기 제1 홈 패턴 내지 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기는 서로 상이한 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 (c) 단계 이후에,

(d) 상기 제1 홈 패턴 내지 상기 제3 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 상부에 이미 형성된 홈 패턴의 복수 개의 홈들과 평균 크기가 서로 상이한 복수 개의 홈들을 포함하는 홈 패턴이 형성된 식각용 마스크를 위치시키고 식각하는 단계;를 더 포함하고,

상기 (d) 단계를 반복 수행하여 4 개 이상의 홈 패턴이 다층구조로 형성된 고분자 전해질막을 제조하는 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기보다 작은 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

(상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)/(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)의 비는 3 내지 50인 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이 및 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이의 합은 상기 고분자 전해질막 두께의 25 내지 55%인 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서, (상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)/(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)의 비는 0.6 내지 1.6인 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 13

제6항에 있어서, 상기 제1 홈 패턴 및 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 간격은 10 내지 1200 μm 인 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기보다 작고,

상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기보다 작은 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 15

제7항에 있어서,

(상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)/(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)의 비는 3 내지 50이고,

(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)/(상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)의 비는 3 내지 50인 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 16

제7항에 있어서,

상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 200 내지 1000 μm 이고,

상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 20 내지 100 μm 이고,

상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 0.5 내지 30 μm 인 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 17

제7항에 있어서, 상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이, 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이 및 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이의 합은 상기 고분자 전해질막 두께의 30 내지 90%인 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 18

제7항에 있어서,

(상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)/(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)의 비는 0.6 내지 1.6이고,

(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)/(상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)의 비는 0.6 내지 1.6인 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 19

제7항에 있어서, 상기 제1 내지 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 간격은 0.1 내지 1200 μm 인 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 20

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식각은 플라즈마 건식 식각, 이온 밀링, 화학보조 이온빔 식각 및 습식 화학 식각으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 21

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식각은 1.0×10^{-3} 내지 10^2 Torr 압력에서 10 내지 200 W 전력으로 수행되는 플라즈마 건식 식각인 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 22

제6항에 있어서,

상기 (b) 단계 이후에, (c) 상기 제1 홈 패턴 및 상기 제2 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 상부에 제3 홈 패턴이 형성된 제3 식각용 마스크를 위치시키고 식각하여 상기 제1 홈 패턴, 상기 제2 홈 패턴 및 상기 제3 홈 패턴과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 제3 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하는 단계;를 더 포함하고, 상기 제1 홈 패턴 내지 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기는 서로 상이한 것이고,

(상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)/(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)의 비는 4 내지 15이고, (상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)/(상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)의 비는 4 내지 15이고,

상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 400 내지 600 μm 이고, 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 40 내지 60 μm 이고, 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 3 내지 15 μm 이고,

상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이, 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이 및 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이의 합은 상기 고분자 전해질막 두께의 50 내지 70%이고,

(상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)/(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)의 비는 0.8 내지 1.2 이고, (상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)/(상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)의 비는 0.8 내지 1.2 이고,

상기 제1 내지 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 간격은 각각 0.5 내지 1000 μm 이고,

상기 식각은 1.0×10^{-1} 내지 5.0×10^{-1} Torr 압력에서, 80 내지 120 W 전력으로 수행되는 플라즈마 건식 식각인 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 23

상부 표면에 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막으로서,

상기 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴은 이를 구성하는 각각의 복수 개의 홈들로 구성되어 있고,

상기 복수 개의 홈들의 평균 크기는 서로 다른 홈 패턴마다 서로 상이하고,

상기 복수 개의 홈들은 상기 고분자 전해질 막의 상기 표면에 형성되거나 또는 다른 홈 패턴을 구성하는 홈의 하면에 형성된 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막은 주사탐침현미경(AFM) 분석 결과, 상기 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴의 조도는 1 내지 1500 nm인 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막.

청구항 25

제23항에 있어서,

상기 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 표면의 촉매의 전기화학적 활성 면적(electrochemical surface active area, ECSA)은 상기 다층화된 홈 패턴이 형성되지 않은 고분자 전해질 막보다 3 내지 25% 증가한 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막.

청구항 26

제23항에 있어서, 상기 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴은 플라즈마 건식 식각에 의해 형성된 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막.

청구항 27

제23항에 있어서, 상기 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴을 구성하는 각각의 복수 개의 홈들의 평균 깊이의 합이 상기 고분자 전해질막 가장 두꺼운 부분의 두께의 30 내지 90%인 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막.

청구항 28

제23항에 있어서, 상기 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴을 구성하는 각각의 복수 개의 홈들의 평균 크기를 크기가 큰 순으로 나열하였을 때 인접한 2 개의 평균 크기 중 더 큰 것을 D_1 이라 하고, 더 작은 것을 D_2 라 할 때 D_1/D_2 이 3 내지 50인 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막.

청구항 29

제23항에 있어서, 상기 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴을 이를 구성하는 각각의 복수 개의 홈들의 평균 크기가 큰 순으로 나열하였을 때 인접한 2 개의 홈 패턴 중 더 큰 평균 크기를 갖는 홈 패턴을 구성하는 복수 개의 홈들의 평균 깊이를 H_1 이라 하고, 더 작은 평균 크기를 갖는 홈 패턴을 구성하는 복수 개의 홈들의 평균 깊이를 H_2 라 할 때 H_1/H_2 이 0.6 내지 1.6인 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막.

청구항 30

제23항 내지 제29항 중 어느 한 항에 따른 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 포함하는 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법 및 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자 전해질막 연료전지는 높은 에너지 변환 효율을 기반으로 휴대용 기기, 무인 항공기 등 다양한 응용 분야로 확장되고 있으며, 해로운 물질을 배출하지 않는 친환경 청정에너지 장치로 큰 주목을 받고 있다. 고분자 전해질막 연료전지의 구성 요소 중 하나인 막 전극 접합체는 탄소에 지지된 백금 촉매를 사용한 산화극과 환원극, 그리고 전해질 역할을 하는 고분자 전해질막으로 구성되어 있다. 기존의 고분자 전해질막은 고가습 작동 환경에서 전기화학적 반응에 의해 생성된 물의 범람 현상으로 인하여 반응 물질 전달 능력이 저하되어 이를 포함하는 연료전지의 성능이 감소되거나, 저가습 작동 환경에서 고분자 전해질막의 이온전도도를 결정하는 수화도가 현저히 낮아져 연료전지의 성능이 크게 감소한다는 한계가 존재하였다. 이에 고분자 전해질막의 성능을 향상시켜 이를 포함하는 연료전지의 성능을 향상시키는 연구들이 진행되고 있다.

[0003] 고분자 전해질막의 성능을 향상시키기 위한 방법 중 하나로 고분자 전해질막을 얇게 함으로써 수소 이온 전도도를 향상시키고 옴 저항을 감소시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만, 전면적으로 얇은 막은 종래의 전해질막에 비해 막 주름 현상 및 찢어짐 현상이 나타나 기계적으로 안정성이 취약하다는 단점이 존재한다. 따라서, 기계적 안정성을 유지하면서 막의 두께를 감소시켜 막 성능을 향상시키는 것이 중요하다.

[0004] 한편, 나피온 이오노머 캐스팅, 열 임프린트 등과 같은 전극층과 고분자 전해질막 사이의 계면에 3차원 구조를 설계하여 전기 화학적 활성 표면적을 확대하여 촉매 활용 및 장치 성능 향상시킬 수 있는 고성능 고분자 전해질막 연료전지에 대한 연구들이 진행되고 있다. 그러나, 나피온 이오노머 캐스팅 방식은 용매 증발 시 커피링 효과로 인하여 두께가 불균일해지기 쉬워 대면적 제작에 어려움이 있다. 또한, 가장 일반적으로 사용되는 열 임프린트 방식은 고온/고압 공정을 필수적으로 수반하여 전해질막의 손상을 야기할 수 있다는 단점이 존재한다. 따라서, 고분자 전해질막을 손상시키지 않으면서 대면적 제작에 용이한 3차원 구조가 도입된 고분자 전해질막에 대한 기술개발이 필요한 실정이다.

[0005] 한편, 비접촉 방식의 플라즈마 식각 공정의 경우 대면적 제작에 매우 용이하고 플라즈마 전력, 시간, 가스 유량 등의 공정 파라미터들을 자유롭게 직접 제어할 수 있는 장점을 갖고 있다. 그러나, 플라즈마 식각 공정에 대한 대부분의 연구는 나노 크기의 거칠기를 높이는 데 중점을 두었다는 한계가 존재하였다.

[0006] 이에 본 발명자 등은 홈 패턴을 갖는 식각용 마스크와 식각 공정을 이용하여 고분자 전해질막에 다층 구조의 홈 패턴을 도입하면, 막 저항 및 물질 전달 저항을 줄일 수 있고 막의 두께를 감소시킴으로써 옴 저항을 감소시켜 이를 포함하는 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국공개특허 제10-2014-0046213호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상기한 문제를 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 (A) 복수 개의 기둥이 형성된 제1 몰드 상에 제1 고분자 용액을 도포하는 단계; 및 (B) 상기 제1 고분자 용액이 도포된 제1 몰드 상에 평평한 면이 형성된 제2 몰드를 적층하고 경화한 후 상기 제1 몰드 및 상기 제2 몰드를 제거하는 단계;를 포함하는 상기 복수 개의 기둥과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 홈 패턴이 형성된 식각용 마스크의 제조방법을 제공하는 것에 있다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 (a) 고분자 전해질막 상부에 제1 홈 패턴이 형성된 제1 식각용 마스크를 위치시키고 식각하여 상기 제1 홈 패턴과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 제1 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하는 단계;를 포함하는 홈 패턴화된 고분자 전해질막의 제조방법을 제공하는 것에 있다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 (a) 고분자 전해질막 상부에 제1 홈 패턴이 형성된 제1 식각용 마스크를 위치시키고 식각하여 상기 제1 홈 패턴과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 제1 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 제1 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 상부에 제2 홈 패턴이 형성된 제2 식각용 마스크를 위치시키고 식각하여 상기 제1 홈 패턴 및 상기 제2 홈 패턴과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 제2 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 제1 홈 패턴 및 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기는 서로 상이한 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법을 제공하는 것에 있다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상부 표면에 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막으로서, 상기 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴은 이를 구성하는 각각의 복수 개의 홈들로 구성되어 있고, 상기 복수 개의 홈들의 평균 크기는 서로 다른 홈 패턴마다 서로 상이하고, 상기 복수 개의 홈들은 상기 고분자 전해질 막의 상기 표면에 형성되거나 또는 다른 홈 패턴을 구성하는 홈의 하면에 형성된 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제공하는 것에 있다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 포함하는 연료전지를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일 측면은 (A) 복수 개의 기둥이 형성된 제1 몰드 상에 제1 고분자 용액을 도포하는 단계; 및 (B) 상기 제1 고분자 용액이 도포된 제1 몰드 상에 평평한 면이 형성된 제2 몰드를 적층하고 경화한 후 상기 제1 몰드 및 상기 제2 몰드를 제거하는 단계;를 포함하는 상기 복수 개의 기둥과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 홈 패턴이 형성된 식각용 마스크의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명의 다른 측면은 (a) 고분자 전해질막 상부에 제1 홈 패턴이 형성된 제1 식각용 마스크를 위치시키고 식각하여 상기 제1 홈 패턴과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 제1 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하는 단계;를 포함하는 홈 패턴화된 고분자 전해질막의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 측면은 (a) 고분자 전해질막 상부에 제1 홈 패턴이 형성된 제1 식각용 마스크를 위치시키고 식각하여 상기 제1 홈 패턴과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 제1 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 제1 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 상부에 제2 홈 패턴이 형성된 제2 식각용 마스크를 위치시키고 식각하여 상기 제1 홈 패턴 및 상기 제2 홈 패턴과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 제2 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 제1 홈 패턴 및 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기는 서로 상이한 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 측면은 상부 표면에 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막으로서, 상기 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴은 이를 구성하는 각각의 복수 개의 홈들로 구성되어 있고, 상기 복수 개의 홈들의 평균 크기는 서로 다른 홈 패턴마다 서로 상이하고, 상기 복수 개의 홈들은 상기 고분자 전해질 막의 상기 표면에 형성되거나 또는 다른 홈 패턴을 구성하는 홈의 하면에 형성된 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제공한다.

[0017] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법은 다양한 크기의 홈 패턴을 갖는 식각용 마스크와 공정 변수들을 자유롭게 조절하여 식각 깊이를 제어할 수 있는 연속 식각 공정을 이용하여 대면적 고분자 전해질막 제작에 용이하다.

[0019] 또한, 본 발명에 따른 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막은 3 차원 형상의 홈 패턴이 형성되어있어 연료전지에 적용되어 촉매층과 가스 확산 매체 사이 공극 공간으로 질량 수송 능력을 향상시킬 수 있으며, 고분자 전해질막과 촉매층 사이의 계면 접촉 면적과 반응 면적이 증가되어 3 상 반응을 개선시키고 물질 전달 능력을 향상시킬 수 있다. 또한, 국부적으로 막의 두께가 얇아져 우수한 기계적 안정성을 가짐과 동시에 오택 저항을 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 식각용 마스크 제작 공정 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 식각용 마스크의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 및 비교예 1의 고분자 전해질막을 포함하는 막 전극 집합체를 이용한 연료전지의 분극 곡선 그래프이다.

도 6은 본 발명의 (a) 비교예 1의 고분자 전해질막, (b) 실시예 1에서 제조된 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 주사탐침현미경(AFM)으로 측정된 표면 조도 평균값을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 및 비교예 1의 고분자 전해질막을 포함하는 막 전극 집합체를 이용한 연료전지의 순환전압전류법 곡선을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하 본 발명을 첨부된 도면 및 실시예와 함께 더욱 상세하게 설명하도록 한다.

[0022] 본 명세서에서 “홈 패턴”이란 패턴이 관통되어 형성된 것을 의미한다.

[0023] 본 명세서에서 “홈 패턴”이란 패턴이 관통되지 않으면서 일정한 깊이를 갖는 것을 의미한다.

[0024] 본 명세서에서 “홈의 크기” 또는 “홈의 크기”란 홈 또는 홈의 하단면이 원형 모양일 때는 원의 직경을 의미하고, 홈 또는 홈의 하단면이 다각형일 경우는 다각형을 구성하는 모든 변들의 평균 길이를 의미한다.

[0025] 본 발명의 일 측면은 (A) 복수 개의 기둥이 형성된 제1 몰드 상에 제1 고분자 용액을 도포하는 단계; 및 (B) 상기 제1 고분자 용액이 도포된 제1 몰드 상에 평평한 면이 형성된 제2 몰드를 적층하고 경화한 후 상기 제1 몰드 및 상기 제2 몰드를 제거하는 단계;를 포함하는 상기 복수 개의 기둥과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 홈 패턴이 형성된 식각용 마스크의 제조방법을 제공한다.

[0026] 상기 제1 몰드는 (i) 홈 패턴이 형성된 마스터 몰드 상에 제2 고분자 용액을 도포하고 경화하는 단계; 및 (ii) 상기 경화된 제2 고분자를 상기 마스터 몰드와 분리하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조되는 것일 수 있다. 이때 상기 마스터 몰드의 재질은 실리콘일 수 있다.

[0027] 상기 제2 고분자는 열 경화성 고분자이며, 상기 (i) 단계의 경화는 30 내지 100 °C에서 1시간 내지 5 시간 수행되는 열 경화 공정일 수 있다.

[0028] 상기 (B) 단계의 경화는 자외선(UV)에 10 초 내지 10 분 노출시키는 것일 수 있다.

[0029] 상기 제1 몰드 및 제2 몰드는 폴리디메틸실록산(PDMS), 퍼플루오로폴리에테르(PFPE) 및 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 고분자를 포함하는 소재일 수 있으며, 가장 바람직하

게는 폴리디메틸실록산(PDMS)을 포함하는 소재일 수 있다. 특히 폴리디메틸실록산(PDMS)은 등각 접착이 용이하고, 표면 에너지가 낮아 경화된 고분자와 쉽게 분리가 가능하다는 이점이 존재한다.

[0030] 상기 식각용 마스크는 폴리우레탄아크릴레이트(PUA), 폴리카보네이트(PC) 및 폴리우레탄(PU)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 고분자를 포함하는 소재일 수 있으며, 가장 바람직하게는 폴리우레탄아크릴레이트를 포함하는 소재일 수 있다. 특히, 상기 폴리우레탄아크릴레이트를 이용한 식각용 마스크는 기계적 강성이 우수하면서도 유연하고 표면 에너지가 낮아 제작 공정 이후에 고분자 전해질 막과 쉽게 분리가 가능하며 공기 플라즈마에 의한 식각물이 고분자 전해질막에 비해 현저히 낮다는 이점이 존재한다.

[0031] 상기 복수 개의 홀들은 서로 동일하거나 상이한 크기 및 모양을 가지고, 상기 복수 개의 홀들의 하단면 모양은 원형 또는 다각형이고, 상기 복수 개의 홀들의 평균 크기는 0.1 내지 1200 μm , 바람직하게는 0.2 내지 1100 μm , 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1000 μm 이고, 상기 복수 개의 홀들의 평균 간격은 0.1 내지 1200 μm , 바람직하게는 0.2 내지 1100 μm , 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1000 μm 일 수 있다. 상기 식각용 마스크의 복수 개의 홀들의 크기 및 간격이 상기 하한치 미만이면, 높은 개구율로 인한 기계적 강성이 저하되어 식각용 마스크로 사용하기 어려울 수 있고, 홀과 홀이 서로 간섭을 일으킬 수 있으며, 무엇보다 식각 공정 적용시 동일한 크기의 패턴이 구현되기 어려울 수 있다. 반대로 상기 상한치 초과이면, 패턴 형성이 어렵게 되어 패턴으로부터의 기대 효과가 발생하지 않을 수 있다.

[0033] 앞서 언급한 바와 같이, 기존의 고분자 전해질막은 이온전도도를 향상시키고 오믹 저항을 감소시키기 위하여 얇은 두께의 고분자 전해질막을 제조하는 과정에서 주름 현상이 나타나거나 막이 찢어지는 등 고분자 전해질막의 기계적 안정성이 취약해진다는 문제점이 존재하였다.

[0034] 이에 본 발명에서는 다양한 크기의 홀 패턴이 형성된 식각용 마스크와 식각 공정을 이용하여 3 차원 형상의 홈 패턴을 고분자 전해질막에 도입함으로써, 막의 두께를 국부적으로 얇아지게 하여 오믹 저항이 감소시킴과 동시에 기계적 강도 저하 현상을 개선할 수 있다. 또한, 고온/고압 공정을 수반하지 않아 막의 손상을 최소화하면서 전기 화학적 활성 표면적을 향상시킬 수 있다.

[0035] 보다 구체적으로, 본 발명의 다른 측면은 (a) 고분자 전해질막 상부에 제1 홀 패턴이 형성된 제1 식각용 마스크를 위치시키고 식각하여 상기 제1 홀 패턴과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 제1 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하는 단계;를 포함하는 홈 패턴화된 고분자 전해질막의 제조방법을 제공한다.

[0036] 상기 복수 개의 홈들은 서로 동일하거나 상이한 크기 및 모양을 가지고, 상기 복수개의 홈들의 하단면 모양은 원형 또는 다각형일 수 있다.

[0037] 상기 홈 패턴화된 고분자 전해질막의 제조방법은 식각 공정을 이용하여 고분자 전해질막의 두께를 얇게 하여 오믹 저항을 감소시킬 수 있을 뿐 아니라, 패턴으로 인하여 막이 국부적으로 얇아져 기계적 강도 저하 현상이 개선될 수 있고 표면적이 증가할 수 있다. 또한, 상기 식각 공정은 홈 패턴을 구성하는 복수개의 홈들의 크기 및 깊이를 조절하는 것과 대면적 제작이 용이하다는 이점이 존재한다.

[0038] 본 발명의 또 다른 측면은 (a) 고분자 전해질막 상부에 제1 홀 패턴이 형성된 제1 식각용 마스크를 위치시키고 식각하여 상기 제1 홀 패턴과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 제1 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 제1 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 상부에 제2 홀 패턴이 형성된 제2 식각용 마스크를 위치시키고 식각하여 상기 제1 홈 패턴 및 상기 제2 홀 패턴과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 제2 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 제1 홈 패턴 및 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기는 서로 상이한 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법을 제공한다.

[0039] 상기 (b) 단계는 상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들과 평균 크기가 서로 상이한 복수 개의 홈들을 포함하는 제2 홈 패턴이 형성된 제2 식각용 마스크를 사용하여 고분자 전해질막에 2 개의 홈 패턴이 다층화된 구조를 형성하는 단계이다. 이러한 다층화된 홈 패턴 구조가 도입된 고분자 전해질막은 막의 두께를 국부적으로 얇게 하여 오믹 저항을 감소시킴과 동시에 단층 구조보다 더 향상된 전기화학반응 면적을 제공함으로써 촉매이용률을 높일 수 있으며, 공기극에서 생성된 물의 산화극으로의 역확산 및 공기극에서의 효과적인 물 제거를 통하여 고분자 전해질 연료전지 시스템의 전체적인 성능을 향상시킬 수 있다.

[0040] 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기보다 작은 것일 수 있

다. 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기가 상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기보다 크면, 작은 크기의 홈 패턴 상에 상대적으로 큰 크기를 가진 홈 패턴이 식각되어야 하므로 앞서 형성된 작은 크기의 홈 패턴의 높이가 줄어들 수 있으며 패턴의 형상을 보존하기 어려울 수 있다. 반대로, 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기가 상기 제1 홈 패턴의 복수개의 홈들의 크기보다 작은 사이즈를 갖게 되면 상기 제1 홈 패턴 복수 개의 홈들의 높이 및 크기가 보존되면서 추가적으로 작은 홈 패턴이 바닥면에 형성되기 때문에 멀티스케일 계층 형상을 성공적으로 도입할 수 있다.

[0041] (상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)/(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)의 비는 3 내지 50, 바람직하게는 3.5 내지 20, 더욱 바람직하게는 4 내지 15일 수 있다. (상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)/(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)의 비가 3 미만이면, 상기 제1 홈 패턴 및 상기 제2 홈 패턴 각각을 구성하는 복수 개의 홈들의 크기 차이가 상대적으로 매우 작아 전면적에 걸쳐 일정한 다층 구조를 형성하기가 어려울 수 있으며, 패턴 간의 간섭이 나타날 수 있다. 또한, 50 초과이면, 상기 제1 홈 패턴 및 상기 제2 홈 패턴 각각을 구성하는 복수 개의 홈들의 크기 차이가 상대적으로 매우 크기 때문에, 단층 구조와 비슷해질 수 있으며 이에 따라, 표면적의 극대화 및 멀티스케일 계층 구조의 효과가 퇴색될 수 있다.

[0042] 상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이 및 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이의 합은 상기 고분자 전해질막 두께의 25 내지 55%, 바람직하게는 30 내지 50%, 더욱 바람직하게는 35 내지 45%일 수 있다. 상기 제1 홈 패턴 및 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이의 합이 상기 고분자 전해질막 두께의 25% 미만이면, 막의 두께의 얇아짐으로 인한 극적인 옴 저항 감소 효과를 기대할 수 없고, 55% 초과이면, 막이 과도하게 얇아져 기계적 강도가 현저하게 저하될 수 있다.

[0043] (상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)/(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)의 비는 0.6 내지 1.6, 바람직하게는 0.7 내지 1.4, 더욱 바람직하게는 0.8 내지 1.2 일 수 있다. (상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)/(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)의 비가 0.6 미만이면, 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들이 작은 크기로 깊게 형성되어 전극층 구성 시 전극 물질들의 침투가 어려워 고르게 분포하지 않을 수 있으며, 빈 공간을 형성할 수 있다. 이로 인해, 연료전지 반응이 가장 활발하게 일어나는 막/전극 계면을 효과적으로 활용할 수 없으며, 연료전지 작동 시 반응물의 유입 및 생성된 물의 제거가 쉽지 않아 성능에 지장을 줄 수 있다. 반대로, 1.6 초과이면, 상기 제2 홈 패턴이 작은 크기로 얇게 형성되어 홈 패턴 추가 형성에 따른 표면적 확대 및 다층 구조물의 효과를 극대화시키기 어려울 수 있다.

[0044] 상기 제1 홈 패턴 내지 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 간격은 10 내지 1200 μm , 바람직하게는 20 내지 1000 μm , 더욱 바람직하게는 30 내지 800 μm 일 수 있다. 상기 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 간격이 상기 하한치 미만이면, 상기 복수 개의 홈들 간의 간격이 과도하게 작아 막의 두께가 전면적으로 얇아져 막 주름 형상이 발생하거나 기계적 강도가 현저하게 저하될 수 있다. 반면, 상기 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 간격이 상기 상한치 초과이면, 형성되는 홈들의 수가 상대적으로 줄어들어 옴 저항 감소 및 표면적 증가 효과를 기대할 수 없다.

[0045] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계 이후에, (c) 상기 제1 홈 패턴 및 상기 제2 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 상부에 제3 홈 패턴이 형성된 제3 식각용 마스크를 위치시키고 식각하여 상기 제1 홈 패턴, 상기 제2 홈 패턴 및 상기 제3 홈 패턴과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 제3 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하는 단계;를 더 포함하고, 상기 제1 홈 패턴 내지 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기는 서로 상이한 것일 수 있다.

[0046] 상기 (c) 단계는 상기 고분자 전해질막에 홈 패턴을 구성하는 복수 개의 홈들의 평균 크기가 서로 상이한 세 개의 홈 패턴이 다층화된 구조를 형성하는 단계로서, 이를 통해 옴 저항 감소가 더욱 개선되고, 반응 면적 증가에 따른 촉매이용률이 향상되며, 시스템내의 전반적인 물 관리 능력이 향상될 수 있다.

[0047] 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기보다 작고, 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기보다 작은 것일 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 연속적인 식각 동안 후에 형성되는 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기가 고분자 전해질막 상에 이미 형성되어 있는 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기보다 크면 상기 제3 홈 패턴을 구성하는 복수 개의 홈들의 크기 및 높이가 불균일할 수 있으며, 이전 공정에서 형성된 패턴 형상의 일부분이 제거될 수 있는 문제점이 존재한다.

[0048] (상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)/(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)의 비는 3 내지 50, 바람직하게는 3.5 내지 20, 더욱 바람직하게는 4 내지 15이고, (상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의

평균 크기)/(상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)의 비는 3 내지 50, 바람직하게는 3.5 내지 20, 더욱 바람직하게는 4 내지 15일 수 있다. (상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)/(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)의 비 및 (상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)/(상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)의 비가 상기 하한치 미만이면, 상기 제1 내지 제3 홈 패턴 각각을 구성하는 복수 개의 홈들의 크기 차이가 상대적으로 매우 작기 때문에 전면적에 걸쳐 일정한 다층 구조를 형성하기가 어려울 수 있고, 상기 상한치 초과이면, 상기 제1 내지 제3 홈 패턴 각각을 구성하는 복수 개의 홈들의 크기 차이가 상대적으로 매우 크기 때문에, 단층 구조와 비슷하여 표면적 확대 및 다층 구조의 기대 효과가 퇴색될 수 있다.

[0049] 상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 200 내지 1000 μm , 바람직하게는 250 내지 900 μm , 더욱 바람직하게는 300 내지 700 μm , 가장 바람직하게는 400 내지 600 μm 이고, 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 20 내지 100 μm , 바람직하게는 25 내지 90 μm , 더욱 바람직하게는 30 내지 80 μm , 가장 바람직하게는 40 내지 60 μm 이고, 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 0.5 내지 30 μm , 바람직하게는 1 내지 25 μm , 더욱 바람직하게는 2 내지 20 μm , 가장 바람직하게는 3 내지 15 μm 일 수 있다. 상기 제1 내지 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기가 상기 범위를 벗어나는 경우 고분자 전해질 막 상의 다층 구조 형성이 적절히 형성되지 아니하여, 물 배출 관리 능력 및 연료전지의 성능 향상 폭이 현저하게 떨어질 수 있다. 반면 상기 범위를 만족하는 경우, 기계적 강도가 저하되지 않으면서 표면적 증가 및 오믹 저항 감소로 인하여 상기 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 포함하는 연료전지의 성능이 현저하게 향상됨을 확인하였다.

[0050] 상기 제1 내지 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 서로 동일할 때는 공정 변수 조절이 필요치 않아, 공정상의 편의성 및 신속성 확보의 이점이 존재하고, 서로 상이하면 표면적을 최대화하고, 패턴에 따른 형상의 최적화가 가능하다는 이점이 존재한다.

[0051] 상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이, 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이 및 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이의 합은 상기 고분자 전해질막 두께의 30 내지 90%, 바람직하게는 40 내지 80% 더욱 바람직하게는 50 내지 70%일 수 있다. 상기 제1 내지 제3 홈 패턴 각 복수 개의 홈들의 평균 깊이의 합이 상기 고분자 전해질막 두께의 30% 미만이면, 막의 두께의 얇아짐으로 인한 오믹 저항 감소 효과를 기대할 수 없고, 90% 초과이면, 막이 과도하게 얇아져 기계적 강도가 현저하게 저하될 수 있다.

[0052] 보다 구체적으로, 상기 고분자 전해질막의 두께가 25 μm 일 때 상기 제1 내지 제3 홈 패턴 각각의 복수 개의 홈들의 평균 깊이의 합은 7.5 내지 22.5 μm , 바람직하게는 10 내지 20 μm , 더욱 바람직하게는 12.5 내지 17.5 μm 일 수 있다. 상기 제1 내지 제3 홈 패턴 각각의 복수 개의 홈들의 평균 깊이의 합이 7.5 μm 미만이면, 고분자 전해질막 두께 감소를 통한 개선된 오믹 저항의 극적인 감소 효과를 기대하기 어려울 수 있다. 반대로 22.5 μm 초과이면, 고분자 전해질막이 과도하게 얇아짐으로 주름 현상이 나타나거나 기계적 안정성이 현저하게 저하될 수 있고, 이로 인해 장기간 사용이 어려울 수 있다. 이때, 상기 제1 내지 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 깊이는 식각 시간을 제어하여 조절될 수 있다.

[0053] (상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)/(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)의 비는 0.6 내지 1.6, 바람직하게는 0.7 내지 1.4, 더욱 바람직하게는 0.8 내지 1.2 이고, (상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)/(상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)의 비는 0.6 내지 1.6, 바람직하게는 0.7 내지 1.4, 더욱 바람직하게는 0.8 내지 1.2일 수 있다. (상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)/(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)의 비 및 (상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)/(상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)의 비가 상기 하한치 미만이면 상기 제3 홈 패턴으로 전극층 구성시 전극 물질들의 침투가 어려워 고르게 분포하지 않을 수 있으며, 빈 공간을 형성할 가능성이 있다. 이로 인해, 연료전지 반응이 가장 활발하게 일어나는 막/전극 계면을 효과적으로 활용할 수 없으며, 연료전지 작동 시 반응물의 유입 및 생성된 물의 제거가 쉽지 않아 성능에 지장을 줄 수 있다. 반대로, 상기 상한치 초과이면, 표면적 확대 및 다층 구조물의 효과를 극대화시키기 어려울 수 있다.

[0054] 상기 제1 내지 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 간격은 0.1 내지 1200 μm , 바람직하게는 0.2 내지 1100 μm , 가장 바람직하게는 0.5 내지 1000 μm 일 수 있다. 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 간격이 상기 하한치 미만이면, 홈들 간의 간격이 과도하게 작아 막의 두께가 전면적으로 얇아져 막 주름 현상이 발생하거나 기계적 강도가 현저하게 저하될 수 있다. 반면, 상기 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 간격이 상기 상한치 초과이면, 형성되는 홈들의 수가 상대적으로 줄어들어, 제조되는 고분자 전해질막의 오믹 저항 감소 및 표면적 증가 효과를 기대할 수 없다.

[0055] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계 이후에, (d) 상기 제1 홈 패턴 내지 상기 제3 홈 패턴이 형성

된 고분자 전해질막 상부에 이미 형성된 홈 패턴의 복수 개의 홈들과 평균 크기가 서로 상이한 복수 개의 홀들을 포함하는 홈 패턴이 형성된 식각용 마스크를 위치시키고 식각하는 단계;를 더 포함하고, 상기 (d) 단계를 반복 수행하여 4 개 이상의 홈 패턴이 다층구조로 형성된 고분자 전해질막을 제조할 수 있다. 이때 4 개 이상의 홈 패턴이 다층구조로 형성되어 있어 표면적이 증가되고 막의 두께가 얇아진 고분자 전해질막을 대면적으로 제조할 수 있다는 이점이 존재한다.

[0056] 상기 제1 내지 제3 식각용 마스크는 테플론 코팅층이 형성된 것일 수 있으며, 상기 테플론 코팅층은 스핀코팅(Spin-coating)법으로 형성된 것일 수 있다. 테플론 코팅층은 상기 고분자 전해질막과 등각 접촉을 이룰 수 있게 하며, 식각 후 상기 제1 내지 제3 식각용 마스크의 분리를 더욱 용이하게 할 수 있다.

[0057] 상기 고분자 전해질막은 나피온(Nafion), 플레미온(Flemion) 및 아퀴비온(Aquivion)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 고분자를 소재로 하는 것일 수 있으며, 가장 바람직하게는 나피온(Nafion)일 수 있다. 특히 나피온(Nafion)은 이온 전도도가 높고 기계적 안정성이 우수하다는 이점이 존재한다.

[0058] 상기 식각은 플라즈마 건식 식각, 이온 밀링, 화학보조 이온빔 식각 및 습식 화학 식각으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 수행되는 것일 수 있으며, 가장 바람직하게는 플라즈마 건식 식각으로 수행되는 것일 수 있다. 특히 플라즈마 건식 식각은 공정 변수 조절을 통한 식각 깊이 조절 기능성이 뛰어나며, 물리적 물성을 저하시키지 않으면서 두께를 얇게 하여 오믹 저항을 감소시킬 수 있다는 이점이 존재한다. 또한 상기 플라즈마 건식 식각으로 제조되는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막은 고분자 전해질막과 전극 계면의 확장을 통해 촉매의 전기화학적 활성 면적을 현저하게 향상시킬 수 있고 플라즈마 처리에 의해 표면상의 특정 작용기 도입 및 계면에서의 결합력을 향상을 기대할 수 있으며, 평균 표면 조도와 전기화학적 활성 면적이 증가될 수 있다. 또한 상기 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질 막이 적용된 연료전지는 구동 시 전기화학적 반응으로 생성된 물 관리 배출 능력, 촉매층과 반응물 간의 개선된 반응 속도를 기대할 수 있다.

[0059] 보다 구체적으로, 상기 식각이 플라즈마 건식 식각으로 수행되는 경우 제조되는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 평균 표면 조도가 증가되어 1 내지 1500 nm, 바람직하게는 5 내지 1300 nm, 가장 바람직하게는 10 내지 1000 nm 범위의 조도를 나타낼 수 있다. 또한, 상기 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막은 표면의 촉매 전기화학적 활성 면적(electrochemical surface area, ECSA)이 다층화된 홈 패턴이 형성되지 않은 고분자 전해질 막에 비하여 3 내지 25% 증가할 수 있다.

[0060] 상기 식각은 1.0×10^{-3} 내지 10^2 Torr, 더욱 바람직하게는 5.0×10^{-2} 내지 1 Torr, 가장 바람직하게는 1.0×10^{-1} 내지 5.0×10^{-1} Torr 압력에서, 10 내지 200 W, 바람직하게는 30 내지 180 W, 더욱 바람직하게는 50 내지 150 W, 가장 바람직하게는 80 내지 120 W 전력으로 수행되는 플라즈마 건식 식각일 수 있다.

[0061] 상기 압력이 1.0×10^{-3} Torr 미만 또는 10^2 Torr 초과이면 파센의 법칙에 따라 방전 개시전압이 증가하여 플라즈마가 충분히 형성되지 못할 수 있으며, 이로 인해 홈 패턴이 형성되지 않거나, 형성되더라도 충분한 깊이를 나타내지 못하여 표면적이 충분히 증가하지 않거나 얇은 막 두께로 인한 극적인 오믹 저항 감소가 일어나지 않을 수 있다. 또한, 10 W 미만의 전력에서는 플라즈마가 충분히 형성되지 못하여 홈 패턴이 형성되지 않을 수 있고, 200 W 초과 전력에서는 매우 높은 식각률에 의해 식각 깊이가 조절이 어려울 수 있다.

[0062] 상기 플라즈마 건식 식각은 공기 플라즈마를 이용하여 수행되는 것일 수 있으며, 이때 공기의 유량은 1 내지 70 sscm으로 주입될 수 있다.

[0063] 하기 실시예 및 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명의 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법에 있어서, 하기 조건들을 달리하여 고분자 전해질막을 제조한 후 이를 이용하여 막 전극 접합체를 제조하고, 70 °C, 상대 습도 100% 작동 환경 하에서 수소와 공기를 주입하여 200 회 충방전 사이클을 실시하였으며, 200 회 사이클 이후 고분자 전해질막의 표면을 주사전자 현미경으로 분석하였다.

[0064] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 통상의 고분자 전해질막을 사용한 전지에 비하여 30% 이상 성능이 향상되는 것을 확인하였다. 또한, 반복적인 200 회 충방전 사이클 후에도 전지의 성능 및 수명 특성이 우수한 수준으로 유지되는 것을 확인하였으며, 우수한 기계적 물성을 바탕으로 막의 주름 현상 및 균열이 발견되지 않았다.

[0065] ① 상기 (b) 단계 이후에, (c) 상기 제1 홈 패턴 및 상기 제2 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 상부에 제3 홈 패턴이 형성된 제3 식각용 마스크를 위치시키고 식각하여 상기 제1 홈 패턴, 상기 제2 홈 패턴 및 상기 제3 홈 패턴과 대응되는 복수 개의 홈들을 포함하는 제3 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하는 단계;를 더 포

함하고, 상기 제1 홈 패턴 내지 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기는 서로 상이한 것이고,

[0066] ② (상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)/(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)의 비는 4 내지 15이고, (상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)/(상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 크기)의 비는 4 내지 15이고,

[0067] ③ 상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 400 내지 600 μm 이고, 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 40 내지 60 μm 이고, 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 크기는 3 내지 15 μm 이고,

[0068] ④ 상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이, 상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이 및 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이의 합은 상기 고분자 전해질막 두께의 50 내지 70%이고,

[0069] ⑤ (상기 제1 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)/(상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)의 비는 0.8 내지 1.2 이고, (상기 제2 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)/(상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 평균 깊이)의 비는 0.8 내지 1.2 이고,

[0070] ⑥ 상기 제1 내지 상기 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 간격은 0.5 내지 1000 μm 이고,

[0071] ⑦ 상기 식각은 1.0×10^{-1} 내지 5.0×10^{-1} Torr 압력에서, 80 내지 120 W 전력으로 수행되는 플라즈마 건식 식각일 수 있다.

[0072] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 전지의 성능이 기존 고분자 전해질막을 이용한 전지에 비하여 크게 향상되지 못하였다. 또한, 200 회 충방전 사이클 후 고분자 전해질막에 주름 또는 균열이 발생되었으며, 기계적 강도가 급격하게 저하되어 200 회 충방전 사이클 동안 성능이 지속적으로 감소하여 전지의 수명 특성이 현저하게 저하되었다.

[0074] 본 발명의 또 다른 측면은 상부 표면에 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막으로서, 상기 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴은 이를 구성하는 각각의 복수 개의 홈들로 구성되어 있고, 상기 복수 개의 홈들의 평균 크기는 서로 다른 홈 패턴마다 서로 상이하고, 상기 복수 개의 홈들은 상기 고분자 전해질 막의 상기 표면에 형성되거나 또는 다른 홈 패턴을 구성하는 홈의 하면에 형성된 것을 특징으로 하는 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제공한다.

[0075] 본 발명에 따른 고분자 전해질막은 홈 패턴이 형성되어 있어 국부적으로 얇아진 막 두께를 기반으로 오믹 저항을 감소시키고 동시에 두께가 얇아짐에 따라 나타날 수 있는 기계적 안정성 저하 현상이 현저하게 개선될 수 있다. 뿐만 아니라 반응 면적이 증가됨으로써, 이를 연료전지에 적용 시 촉매층간의 계면 접촉 면적이 증가되어 반응 속도를 개선할 수 있고, 촉매층과 가스 확산 매체 사이에 생성된 공극 공간으로 질량 수송 능력을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0076] 상기 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막은 주사탐침현미경(AFM) 분석 결과, 상기 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴의 조도는 1 내지 1500 nm, 바람직하게는 5 내지 1300 nm, 가장 바람직하게는 10 내지 1000 nm일 수 있다. 나노 스케일 단위의 거칠기가 증가할수록 나뉜 막의 표면적을 증가시켜, 전극층의 전기화학적 활성 면적 증가를 동시에 유도할 수 있지만, 특정 범위 이상으로 조도가 높아질 경우, 제조 공정 및 전지 구동시 무작위로 분포되어 있는 표면 결함에 의한 막의 파단과 같은 기계적 결함이 발생할 수 있다는 점에서 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

[0077] 상기 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 표면의 촉매의 전기화학적 활성 면적(electrochemical surface active area, ECSA)은 상기 다층화된 홈 패턴이 형성되지 않은 고분자 전해질 막보다 3 내지 25% 증가한 것일 수 있어 이를 연료전지에 적용시 촉매층과 반응물의 전기화학 반응속도가 증가하여 패러데이 저항이 현저하게 감소될 수 있다.

[0078] 상기 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴은 플라즈마 건식 식각에 의해 형성된 것일 수 있다.

[0079] 상기 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막에 있어서, 상기 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴을 구성하는 각각의 복수 개의 홈들 중 어느 하나의 홈의 크기를 d1이라고 할 때 크기가 d1인 상기 홈의 하면에 형성된 홈의 크기는 d1보다 작은 것일 수 있다.

[0080] 상기 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴을 구성하는 각각의 복수 개의 홈들의 평균 깊이의 합이 상기 고분자 전해질

막 가장 두꺼운 부분의 두께의 30 내지 90%, 바람직하게는 40 내지 80%, 더욱 바람직하게는 50 내지 70%인 것일 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 상기 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴을 구성하는 각각의 복수 개의 홈들의 평균 깊이의 합이 상기 고분자 전해질막 가장 두꺼운 부분의 두께의 30 내지 90% 범위를 벗어나면, 오택 저항이 감소되지 않거나 기계적 강도가 현저하게 저하될 수 있다.

[0081] 상기 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴을 구성하는 각각의 복수 개의 홈들의 평균 크기를 크기가 큰 순으로 나열하였을 때 인접한 2 개의 평균 크기 중 더 큰 것을 D_1 이라 하고, 더 작은 것을 D_2 라 할 때 D_1/D_2 이 3 내지 50, 바람직하게는 3.5 내지 20, 더욱 바람직하게는 4 내지 15일 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 D_1/D_2 의 비율이 상기 범위를 만족할 때 패턴의 간섭 없이 다층 구조가 전면적으로 형성되어 극대화된 표면적을 나타낼 수 있다.

[0082] 상기 서로 다른 둘 이상의 홈 패턴을 이를 구성하는 각각의 복수 개의 홈들의 평균 크기가 큰 순으로 나열하였을 때 인접한 2 개의 홈 패턴 중 더 큰 평균 크기를 갖는 홈 패턴을 구성하는 복수 개의 홈들의 평균 깊이를 H_1 이라 하고, 더 작은 평균 크기를 갖는 홈 패턴을 구성하는 복수 개의 홈들의 평균 깊이를 H_2 라 할 때 H_1/H_2 이 0.6 내지 1.6, 바람직하게는 0.7 내지 1.4, 더욱 바람직하게는 0.8 내지 1.2 일 수 있다. 앞서 설명했던 바와 같이 상기 H_1/H_2 이 상기 범위를 만족할 때 전극물질의 침투와 생성되는 물의 제거가 용이함과 동시에 표면적 확대 효과가 극대화될 수 있다.

[0083] 또한, 본 발명은 상기 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

[0085] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0086] 실시예 1

[0087] 식각용 마스크 제조

[0088] (1) 제1 식각용 마스크 제조

[0089] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 식각용 마스크 제작 공정 모식도로서, 이를 참조하여 식각용 마스크 제조공정을 설명하도록 한다.

[0090] 500 μm 직경 및 500 μm 간격의 복수 개의 홀을 포함하는 홀 패턴이 형성된 실리콘 마스터 상에 폴리디메틸실록산(PDMS, Polydimethylsiloxane)을 열 경화시켜 상기 홀 패턴과 대응되는 기둥 패턴이 형성된 폴리디메틸실록산 블록을 제작하고, 같은 방법으로 평평한 면을 가진 실리콘 마스터를 사용하여 평평한 폴리디메틸실록산 기판을 제작하였다. 그 다음 상기 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 기둥 패턴이 형성된 폴리디메틸실록산 블록에 폴리우레탄아크릴레이트(Polyurethane acrylate) 레진을 도포한 다음 상기 평평한 폴리디메틸실록산 기판으로 덮은 후, UV 조사기에 1 분 동안 노출시켜 제1 홀 패턴이 형성된 제1 식각용 마스크를 제조하였다.

[0091] (2) 제2 식각용 마스크 제조

[0092] 상기 제1 식각용 마스크와 동일하게 제조하되, 500 μm 직경 및 500 μm 간격이 아닌 50 μm 직경 및 50 μm 간격의 복수 개의 홀을 포함하는 홀 패턴이 형성된 실리콘 마스터를 이용하여 제2 홀 패턴이 형성된 제2 식각용 마스크를 제조하였다.

[0093] (3) 제3 식각용 마스크 제조

[0094] 상기 제1 식각용 마스크와 동일하게 제조하되, 500 μm 직경 및 500 μm 간격이 아닌 10 μm 직경 및 10 μm 간격의 복수 개의 홀을 포함하는 홀 패턴이 형성된 실리콘 마스터를 이용하여 제3 홀 패턴이 형성된 제3 식각용 마스크를 제조하였다.

[0095] 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 제조

[0096] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 제조방법을 개략적으로 나타낸 모식도로서, 이를 참조하여 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 제조공정을 설명하도록 한다.

[0097] 용매(FC-40)와 테플론을 혼합하여 테플론이 1 중량% 포함된 코팅용액을 제조하였다. 그 다음 상기 제조된 제1

내지 제3 식각용 마스크 표면에 상기 코팅용액을 도포하고 스핀코터를 이용하여 500 rpm에서 10 초 가속 후 60 초 동안 1500 rpm으로 스핀코팅하였다. 그 다음 65 °C 오븐에서 1 시간 이상 건조하여 잔여 용매를 제거하여 테플론 코팅된 제1 내지 제3 식각용 마스크를 제조하였다.

[0098] 그 다음 유리기관 위에 폴리이미드 필름, 고분자 전해질막(두께 25 μm , 나피온(NR-211)), 테플론 코팅된 제1 식각용 마스크 및 폴리이미드 필름을 연속적으로 붙인 후 핸드 롤러를 사용하여 식각용 마스크와 고분자 전해질막을 균일하게 밀착시켰다. 그 다음 유리 기관 위 조립체를 플라즈마 장비 챔버 안에 넣은 뒤 챔버 압력을 3.0×10^{-1} torr 로 유지시키고, 일정 압력으로 진공이 잡힌 챔버에 15 sccm 유량의 공기를 주입하면서 100 Watt 파워 및 50 Hz 주파수를 발생시켜 이온, 전자 및 자유 라디칼로 구성된 에어 플라즈마를 형성하였다. 그 다음 상기 에어 플라즈마를 상기 유리 기관 위 조립체에 60 분 동안 조사(플라즈마 건식 식각)하여 상기 제1 홀 패턴과 대응하는 복수 개의 홈들을 포함하는 제1 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하였다.

[0099] 그 다음 유리기관 위에 폴리이미드 필름, 제1 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막, 테플론 코팅된 제2 식각용 마스크 및 폴리이미드 필름을 연속적으로 붙인 후 핸드 롤러를 사용하여 식각용 마스크와 고분자 전해질막을 균일하게 밀착시켰다. 그 다음 유리 기관 위 조립체에 앞서 형성된 플라즈마를 60 분 동안 조사(플라즈마 건식 식각)하여 제1 홈 패턴 및 상기 제2 홀 패턴과 대응하는 복수 개의 홈들을 포함하는 제2 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하였다.

[0100] 그 다음 유리기관 위에 폴리이미드 필름, 제1 홈 패턴 및 제2 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막, 테플론 코팅된 제3 식각용 마스크 및 폴리이미드 필름을 연속적으로 붙인 후 핸드 롤러를 사용하여 식각용 마스크와 고분자 전해질막을 균일하게 밀착시켰다. 그 다음 유리 기관 위 조립체에 앞서 형성된 플라즈마를 60 분 동안 조사(플라즈마 건식식각)하여 상기 제1 홈 패턴, 상기 제2 홈 패턴 및 상기 제3 홈 패턴과 대응하는 복수 개의 홈들을 포함하는 제3 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 제조하였다.

[0101] 이때, 제1 내지 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 깊이는 식각률($\mu\text{m/hr}$)에 따른 플라즈마 노출 시간에 의하여 결정되었으며, 최종적으로 제조된 고분자 전해질막의 제1 내지 제3 홈 패턴의 복수 개의 홈들의 깊이는 각각 5 μm 이었다.

[0102] 막 전극 집합체 제조

[0103] 상기 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 상에 카본으로 지지되는 백금 촉매 용액을 스프레이 방식으로 도포하고 상온에서 24 시간 이상 동안 촉매에 함유된 용매를 증발시켜 막 전극 집합체를 제조하였다.

[0104] **비교예 1**

[0105] 고분자 전해질막

[0106] 상기 실시예 1에서 사용된 고분자 전해질막과 같은 막 두께 25 μm 의 나피온(NR-211)을 준비하되, 어떠한 처리도 하지 않았다.

[0107] 막 전극 집합체

[0108] 상기 고분자 전해질막 상에 카본으로 지지되는 백금 촉매 용액을 스프레이 방식으로 도포하고 24 시간 이상 상온에서 촉매에 함유된 용매를 증발시켜 막 전극 집합체를 제조하였다.

[0109] **실험예 1. 주사전자 현미경 분석**

[0110] 본 발명의 실시예 1에서 제조한 식각용 마스크 및 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 표면을 주사전자현미경으로 분석하여 도 3 내지 4에 나타내었다.

[0111] 도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 식각용 마스크의 주사전자현미경(SEM) 이미지로서, 상기 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 제1 내지 제3 식각용 마스크는 각각 홀 패턴을 가지고 있음을 알 수 있으며, 상기 제1 내지 제3 식각용 마스크의 홀 패턴을 구성하는 복수 개의 홀들의 직경은 서로 다르며 각각 500 μm , 50 μm 및 10 μm 임을 알 수 있다.

[0112] 도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 주사전자현미경(SEM) 이미지로서, 이를 참조하면, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막은 3 개의 홈 패턴이 형성되어 있으며, 연속적인 식각 공정에 의해 고분자 전해질막이 선택적으로 식각되어 홈 패턴이 다층구조로 형성되어 있음을 알 수 있다.

[0113] **실험예 2. 단위전지 성능 테스트**

[0114] 상기 실시예 1에서 제조된 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 및 비교예 1의 고분자 전해질막을 이용하여 막 전극 집합체를 제조하고, 상기 막 전극 집합체를 테플론 개스킷, 가스확산층 (Gas diffusion layer; GDL), 1 mm 폭의 사형 유로 채널을 지닌 그라파이트 분리판(Bipolar plate)과 순차적으로 조립하여 단위전지를 제조하였으며, 이때 활성화 면적은 5 cm^2 이었다.

[0115] 그 다음 제조된 단위전지를 70°C 셀 온도, 상대 습도 100% 작동 환경에서 수소 기체 유량 150 ccm 및 공기 기체 유량 800 ccm을 주입하여 분극 곡선을 측정하여 제조된 단위전지의 성능 평가를 진행하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0116] 도 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 및 비교예 1의 고분자 전해질막을 포함하는 막 전극 집합체를 이용한 연료전지의 분극 곡선 그래프이다. 상기 도 5를 참조하면, 분극 곡선 도시를 통한 성능 비교 평가 결과 상기 실시예 1에서 제조된 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막을 이용한 막 전극 집합체의 성능은 일반적으로 사용되는 나피온 상용 막을 이용한 상기 비교예 1에 비해서 약 30% 높은 성능을 나타낼 수 있음을 알 수 있다. 이는 다층 3 차원 형태의 홈 패턴을 통해 전극 계면이 확장되고, 막의 얇아짐 효과와 패턴의 결합된 효과로 인하여 오믹 저항 및 물질 전달 저항이 감소된 결과에 기인한다.

[0117] **실험예 3. 주사탐침현미경(AFM) 분석**

[0118] 상기 실시예 1에서 제조된 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막과 다층화된 홈 패턴이 형성되지 않은 상기 비교예 1의 고분자 전해질 막의 표면 거칠기를 비교 분석하기 위하여 주사탐침현미경을 이용하여 측정된 표면 조도 평균값을 구하여 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0119] 도 6은 본 발명의 (a) 비교예 1의 고분자 전해질막, (b) 실시예 1에서 제조된 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 주사탐침현미경(AFM)으로 측정된 표면 조도 평균값을 나타낸 것으로 이를 참조하면, 상기 실시예 1의 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 표면 조도 제곱평균제곱값(RMS)은 상기 비교예 1의 상용 나피온 막의 표면 조도 제곱평균제곱값(RMS) 값인 1 nm 보다 현저하게 향상된 466 nm를 나타내었다. 이를 통해 본 발명의 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막의 전기화학적 활성 면적이 증가하였음을 확인하였다.

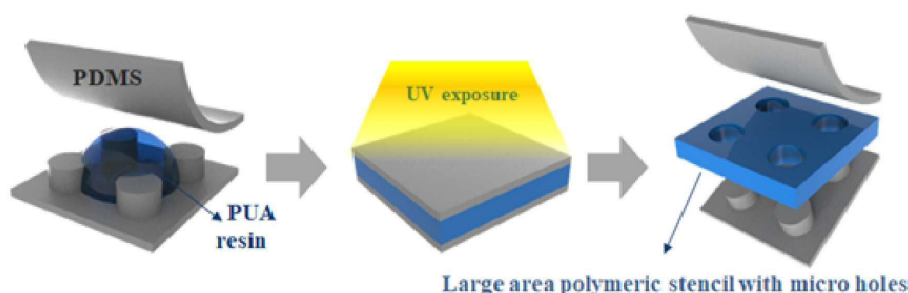
[0120] **실험예 4. 전기화학적 활성 면적(electrochemical surface active area, ECSA) 분석**

[0121] 도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막 및 비교예 1의 고분자 전해질막을 포함하는 막 전극 집합체를 이용한 연료전지의 순환전압전류법 곡선을 나타낸 것으로, 상기 도 7에 나타낸 순환전압전류법 곡선으로부터 전기화학적 활성 면적을 계산하여 촉매 활용도를 분석하였다.

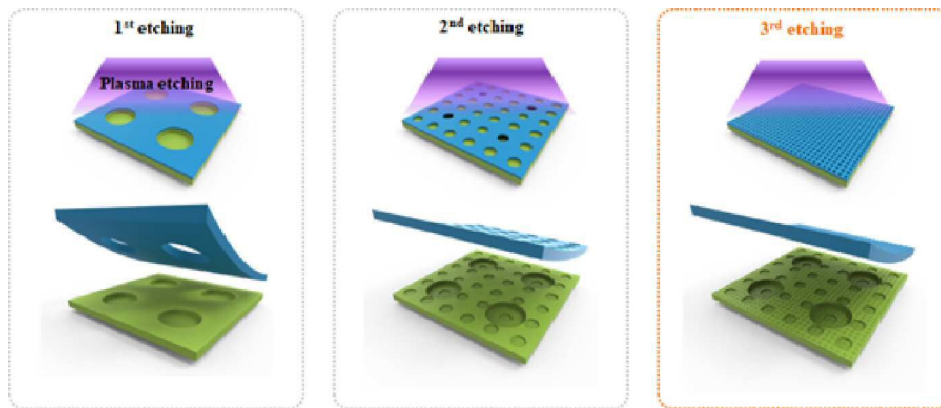
[0122] 상기 실시예 1의 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막과 상기 비교예 1의 고분자 전해질 막에 같은 촉매량을 도포하여 막 전극 집합체를 제조하였음에도, 상기 실시예 1은 비교예 1의 전기화학적 활성 면적 $69.48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 보다 약 22.6% 상승한 $85.21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 값을 나타내었다. 이로부터 본 발명의 다층화된 홈 패턴이 형성된 고분자 전해질막은 다층으로 형성된 홈 구조에 의한 표면적 증가로 인한 촉매층의 전기화학적 활성 면적이 크게 향상될 수 있음을 확인하였다.

도면

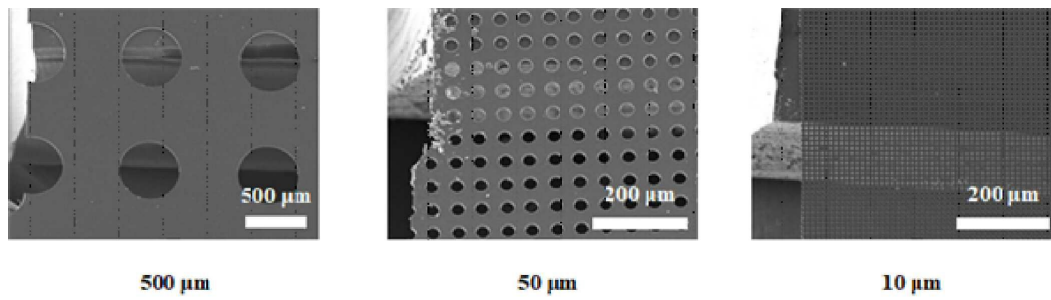
도면1



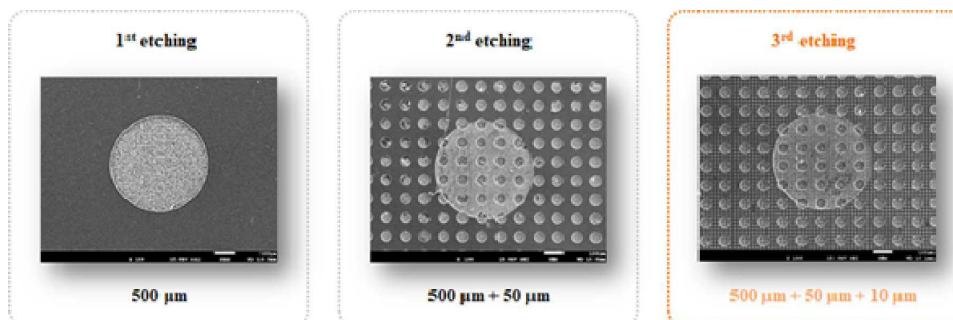
도면2



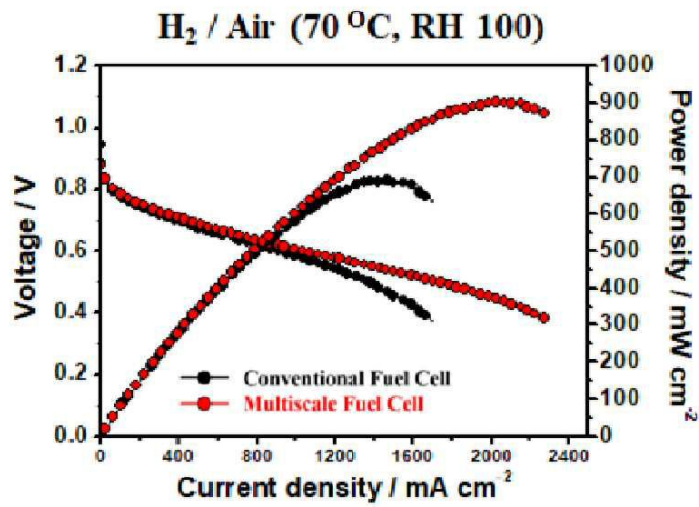
도면3



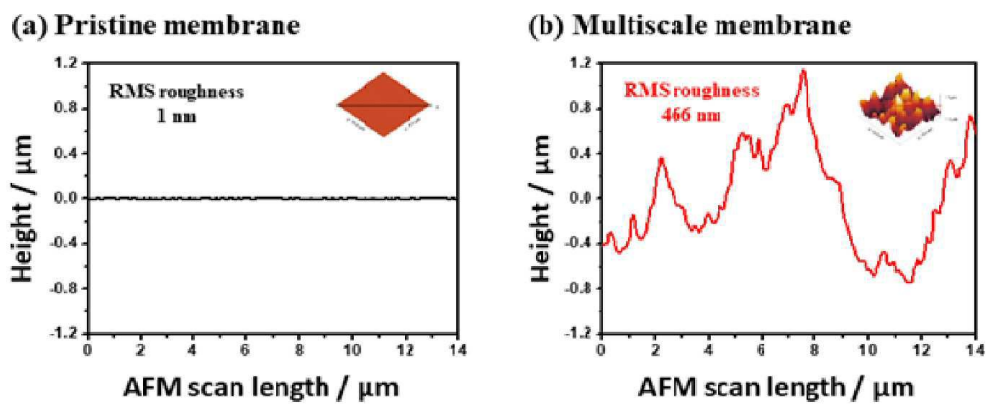
도면4



도면5



도면6



도면7

