(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0005877
(43) 공개일자 2012년01월17일

(51) Int. Cl.
H01M 8/12 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0066562
(22) 출원일자 2010년07월09일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동, 삼성전자공업단지)
더 보드 오브 트러스티스 오브 더 리랜드 스탠포드 주니어 유니버시티
미국 캘리포니아 94306-1106 팔로 알토 카미노 리얼 1705 이1
(72) 발명자
강상균
서울특별시 강남구 압구정로32길 38, 3동 302호 (신사동, 현대맨숀)
김영범
미국 캘리포니아 94305 스탠포드 334 옴스테드 로드 #344
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

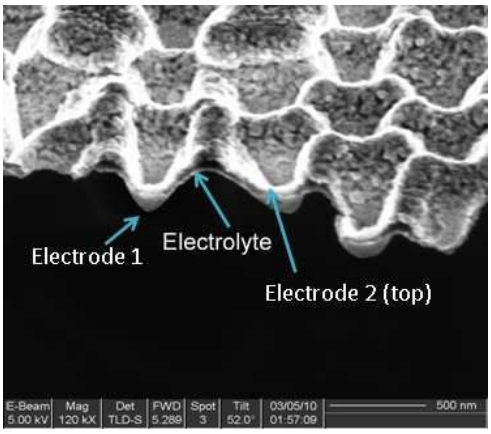
전체 청구항 수 : 총 33 항

(54) 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지

(57) 요 약

기판의 일면에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하는 금속마스크층을 형성하는 단계; 상기 금속마스크층을 이용하여 기판의 일면을 선택적으로 식각하는 단계; 상기 식각에 의해 요철구조가 형성된 기판의 일면에 막전극접합체 구성성분 중 하나 이상의 박막을 증착하는 단계; 및 상기 기판의 반대면을 식각하는 단계;를 포함하는 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지 제조방법이 제시된다.

대 표 도 - 도5c



(72) 발명자

하진수

서울특별시 동작구 상도1동 래미안상도3차아파트 325-305

프린츠 프리드리히 비.

미국 캘리포니아 94062 우드사이드 라스 풀가스 드라이브 480

구르 투루트 엠.

미국 캘리포니아 94303 팔로알토 월넛 드라이브 1595

특허청구의 범위

청구항 1

기판의 일면에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하는 금속마스크층을 형성하는 단계;

상기 금속마스크층을 이용하여 기판의 일면을 선택적으로 식각하는 단계;

상기 식각에 의해 요철구조가 형성된 기판의 일면에 막전극접합체 구성성분 중 하나 이상의 박막을 증착하는 단계; 및

상기 기판의 반대면을 식각하는 단계;를 포함하는 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 기판의 일면에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하는 금속 마스크층을 형성하는 단계가,

기판상에 이격되어 배열된 나노입자를 준비하는 단계;

상기 이격되어 배열된 나노입자 사이에 금속층을 증착하는 단계; 및

상기 나노입자를 제거하여 기판상에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하는 금속 마스크층을 형성하는 단계;를 포함하는 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 기판상에 이격되어 배열된 나노입자를 준비하는 단계가,

기판상에 나노입자를 배열하는 단계; 및

상기 나노입자를 식각하여 이격시키는 단계;를 포함하는 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 금속마스크층을 이용하여 기판의 일면을 선택적으로 식각하는 단계가,

상기 기판의 일부를 선택적으로 상기 기판의 두께 방향으로 식각하는 단계; 및

상기 금속마스크층을 제거하여 일면에 요철구조가 형성된 기판을 준비하는 단계;를 포함하는 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 선택적으로 식각되는 기판의 일부가 상기 금속층이 증착된 부분인 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 요철구조가 기판으로부터 돌출되는 방향으로 이격되어 배열된 나노막대를 포함하는 제조방법.

청구항 7

제 1 항에서 있어서, 상기 요철구조가 형성된 기판의 일면상에 증착되는 막전극접합체 구성성분이 프로톤 전도형 고체산화물 전해질인 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 기판의 반대면을 식각하는 단계가,

상기 기판의 반대면에 보호층을 형성하는 단계;

상기 보호층을 부분적으로 제거하여 기판의 반대면을 노출시키는 단계;

상기 노출된 기판의 반대면을 부분적으로 식각하는 단계; 및

상기 기판의 반대면을 식각하여 요철구조로 이루어진 하나 이상의 막전극접합체 구성성분의 자립 박막을 형성시키는 단계;를 포함하는 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 막전극접합체 구성성분의 자립 박막의 요철구조가 기판으로부터 돌출되는 방향으로 이격되어 배열된 나노튜브를 포함하는 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 나노튜브가 기판으로부터 수직 방향으로 돌출되는 제조방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서, 상기 막전극접합체 구성성분의 자립 박막 상에 다른 막전극접합체 구성성분을 증착시키는 단계를 추가적으로 포함하는 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 식각에 의해 요철구조가 형성된 기판의 일면에 막전극접합체 구성성분 중 하나 이상의 박막을 증착하는 단계; 및

상기 기판의 반대면을 식각하는 단계;에서,

상기 막전극접합체 구성성분 중 하나 이상의 박막이 보호층 박막인 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 요철구조가 형성된 기판의 일면에 보호층 박막을 증착하는 단계가,

상기 요철구조가 형성된 기판의 일면 및 그 반대면에 보호층을 증착하는 단계; 및

상기 요철구조가 형성된 기판의 반대면에 증착된 보호층을 부분적으로 제거하여 상기 기판의 반대면을 부분적으로 노출시키는 단계;를 포함하는 제조방법.

청구항 14

제 4 항에 있어서, 상기 선택적으로 식각되는 기판의 일부가 나노홀을 통하여 노출된 부분인 제조방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서, 상기 기판의 반대면을 식각하는 단계가,

상기 기판의 반대면을 식각하여 요철구조로 이루어진 보호층 자립 박막을 형성시키는 단계;

상기 보호층 자립 박막 상에 막전극접합체 구성성분 중 하나 이상의 박막을 증착하는 단계; 및

상기 보호층 자립 박막을 제거하여 요철구조로 이루어진 하나 이상의 막전극접합체 구성성분의 자립 박막을 형성시키는 단계;를 포함하는 제조방법.

청구항 16

제 12 항에 있어서, 상기 막전극접합체 구성성분의 자립 박막 상에 다른 막전극접합체 구성성분을 증착시키는 단계를 추가적으로 포함하는 제조방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 상기 식각에 의해 요철구조가 형성된 기판의 일면에 막전극접합체 구성성분 중 하나 이상의 박막을 증착하는 단계에서

상기 증착이 상기 요철구조의 함몰부를 충진시키는 제조방법.

청구항 18

제 2 항에 있어서, 상기 기판상에 이격되어 배열되는 나노입자를 준비하는 단계 전에,

일면에 패턴화된 포토레지스트층이 형성되고, 반대면에 패턴화된 보호층이 형성된 기판을 준비하는 단계;를 추가적으로 포함하는 제조방법.

청구항 19

제 2 항에 있어서, 상기 나노입자를 제거하여 기판상에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하는 금속마스크층을 형성하는 단계 전에 또는 이와 동시에,

패턴화된 포토레지스트층을 제거하는 단계를 추가적으로 포함하는 제조방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서, 상기 요철구조가 형성된 기판의 일면이 패턴화된 제조방법.

청구항 21

제 1 항에 있어서, 상기 기판의 반대면을 식각하는 단계에서

상기 식각에 의하여 일면에 요철구조가 형성된 하나 이상의 막전극접합체 구성성분의 자립 박막이 형성되는 제조방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 상기 막전극접합체 구성성분의 자립 박막의 반대면에 다른 막전극체 구성성분을 형성시키는 단계를 추가적으로 포함하는 제조방법.

청구항 23

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지.

청구항 24

애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 프로톤 전도형 고체산화물 전해질막;을 포함하는 막전극접합체를 포함하며,

상기 막전극접합체가 요철구조로 이루어지며,

상기 요철구조가 돌출부 및 함몰부를 포함하는 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 상기 막전극접합체는 하기 수학식 1로 표시되는 면적밀도가 1을 초과하는 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지:

[수학식 1]

면적밀도 = 반응면적/겉보기면적

청구항 26

제 24 항에 있어서, 상기 막전극접합체의 겉보기면적이 0.1㎠ 이상인 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지.

청구항 27

제 24 항에 있어서, 상기 돌출부 및 함몰부에 형성된 테이퍼를 포함하는 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지.

청구항 28

제 24 항에 있어서, 상기 돌출부 및 함몰부 중 하나 이상이 쐐기 형태인 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지.

청구항 29

제 24 항에 있어서, 상기 돌출부의 골과 골 사이의 간격이 2㎛ 미만인 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지.

청구항 30

제 24 항에 있어서, 상기 돌출부의 골과 함몰부의 마루 사이의 막전극접합체 두께 방향 거리가 2㎛ 미만인 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지.

청구항 31

제 24 항에 있어서, 상기 애노드 및 캐소드가 서로 독립적으로 백금; 니켈; 팔라듐; 은; 란타늄, 스트론튬, 바륨 및 코발트 중 하나 이상이 도핑된 페로브스카이트; 이트륨 또는 스칸듐이 도핑된 지르코니아; 가돌리늄(gadolinium), 사마륨(samarium), 란타늄(lanthanium), 이테르븀(ytterbium) 및 네오디뮴(neodymium) 중 하나 이상이 도핑된 세리아; Pd, Pd-Ag 합금 및 V 중 하나 이상의 수소이온 전도성 금속; 제올라이트; 란타늄 또는 칼슘 도핑된 스트론튬 망간 산화물(LSM); 및 란타늄 스트론튬 코발트 철 산화물(LSCF); 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지.

청구항 32

제 24 항에 있어서, 상기 애노드 및 캐소드의 일 표면상에 촉매가 추가적으로 배치되는 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지.

청구항 33

제 24 항에 있어서, 상기 촉매가 백금, 루테늄, 니켈, 팔라듐, 니켈; 금 및 은(Ag) 중 하나 이상의 금속 촉매; $La_{1-x}Sr_xMnO_3(0<x<1)$, $La_{1-x}Sr_xCoO_3(0<x<1)$ 및 $La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_3(0<x<1,\ 0<y<1)$ 중 하나 이상의 산화물 촉매; 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 대체에너지 중 하나로 관심의 대상이 되는 연료전지는 전해질의 종류에 따라 고분자전해질 연료전지(PEMFC: polymer electrolyte membrane fuel cell), 인산 연료전지(PAFC, phosphoric acid fuel cell), 용융탄산염 연료전지(MCFC: molten carbonate fuel cell), 고체산화물 연료전지(SOFC: solid oxide fuel cell) 등으로 구분된다.

[0003] 상기 고체산화물 연료전지 중에서 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지는 전해질로서 프로톤 전도성을 가지는 프로톤 전도형 고체산화물을 사용한다. 상기 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지는 효율이 높고, 내구성이 높으며, 다양한 종류의 연료를 사용할 수 있으며, 제조 비용이 저렴하다.

[0004] 상기 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지의 출력밀도는 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지의 면적밀도에 비례한다. 상기 면적밀도는 실제 반응면적을 겉보기면적(예를 들어, 연료전지 수평면의 면적)으로 나눈 값이다. 따라서, 상기 반응면적을 증가시키기 위하여 막전극접합체(MEA, membrane electrode assembly)의 평면에 대하여 수직 방향으로 3차원적인 요철구조가 형성될 수 있다.

[0005] 상기 수직방향으로 3차원적인 요철구조가 형성된 막전극접합체의 면적밀도는 요철구조의 종횡비, (예를 들어, 요철의 높이/폭)에 대체로 비례한다. 요철구조의 높이 증가에 의한 종횡비 증가는 전자의 이동거리 증가에 의한 저항 증가를 수반한다.

[0006] 따라서, 상기 3차원 요철구조의 크기를 작게 만드는 방법이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 한 측면은 새로운 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 다른 한 측면은 상기 방법으로 제조된 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 한 측면에 따라

[0010] 기판의 일면에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하는 금속마스크층을 형성하는 단계;

[0011] 상기 금속마스크층을 이용하여 기판의 일면을 선택적으로 식각하는 단계;

[0012] 상기 식각에 의해 요철구조가 형성된 기판의 일면에 막전극접합체 구성성분 중 하나 이상의 박막을 증착하는 단계; 및

[0013] 상기 기판의 반대면을 식각하는 단계;를 포함하는 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지 제조방법이 제공된다.

[0014] 다른 한 측면에 따라, 상기 방법으로 제조된 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지가 제공된다.

발명의 효과

[0015] 한 측면에 따르면 나노입자를 사용함에 의하여 나노수준의 3차원 요철구조를용이하게 제조할 수 있으며, 상기 방법으로 제조된 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지는 테이퍼를 가지는 돌출부 및 함몰부를 포함하는 요철구조가 형성됨에 의하여 출력밀도향상이 가능하다. 또한, 스텝퍼(stepper) 등의 고가의 노광장치를 사용하지 않고도 나노스케일의 패턴을 갖는 연료전지를 만들 수 있으므로 연료전지의 경제성 향상에도 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 일구현예에 따른 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지 제조방법의 순서도이다.

도 2는 다른 일구현예에 따른 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지 제조방법의 순서도이다.

도 3는 다른 일구현예에 따른 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지 제조방법의 순서도이다.

도 4a는 실시예 1에서 기판상에 배열된 나노입자의 주사전자현미경 사진이다.

도 4b는 실시예 1에서 식각되어 이격된 나노입자의 주사전자현미경 사진이다.

도 4c는 실시예 1에서 나노입자가 제거되어 나노홀이 형성된 Ag 마스크의 주사전자현미경 사진이다.

도 4d는 실시예 1에서 나노막대를 포함하는 요철구조가 형성된 기판의 일면에 대한 주사전자현미경 사진이다.

도 5a는 실시예 2에서 두께 방향으로 식각된 기판 표면에 대한 주사전자현미경 사진이다.

도 5b는 실시예 2에서 제조된 실리콘질화물 보호층의 자립 박막에 대한 주사전자현미경 사진이다.

도 5c는 실시예 2에서 제조된 막전극접합체에 대한 주사전자현미경 사진이다.

도 6은 실시예 3에서 제조된 요철구조가 패턴화된 영역에만 형성된 기판에 대한 주사전자현미경 사진이다.

도 7은 실시예 2 및 비교예 1의 막전극접합체를 포함하는 연료전지 성능평가 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하에서 예시적인 하나 이상의 구현예에 따른 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[0018] 일구현예에 따른 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지 제조방법은 기판의 일면에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하는 금속마스크층을 형성하는 단계; 상기 금속마스크층을 이용하여 기판의 일면을 선택적으로 식각하는 단계; 상기 식각에 의해 요철구조가 형성된 기판의 일면에 막전극접합체 구성성분 중 하나 이상의 박막을 증착하는 단

계; 및 상기 기판의 반대면을 식각하는 단계;를 포함한다.

[0019] 상기 막전극접합체의 구성성분은 프로톤 전도형 고체산화물 전해질막, 캐소드 및 애노드이다.

[0020] 상기 상기 기판의 일면에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하는 금속마스크층을 형성하는 단계는, 기판상에 이격되어 배열된 나노입자를 준비하는 단계; 상기 이격되어 배열된 나노입자 사이에 금속층을 증착하는 단계; 상기 나노입자를 제거하여 기판상에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하는 금속마스크층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0021] 상기 이격되어 배열된 나노입자 사이에 금속층을 증착하는 단계에서 상기 금속 마스크층은 상기 나노입자 사이에 노출된 기판상에만 증착된다. 상기 금속층을 증착하는 방법은 당해 기술분야에서 알려진 방법이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 스퍼터링 또는 물리기상증착(PVD)이 사용될 수 있다. 상기 금속층의 금속은 Au, Ag, Al 등일 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 사용될 수 있는 금속이라면 모두 사용될 수 있다.

[0022] 상기 나노입자를 제거하여 기판상에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하는 금속마스크층을 형성하는 단계에서, 나노입자는 초음파 등에 의하여 제거될 수 있다. 상기 나노입자가 제거되면 도 4c에서 보여지는 바와 같이 나노홀이 이격되어 배열된 그물형태의 금속마스크층이 형성된다. 상기 나노홀의 직경은 상기 나노입자의 직경보다 작거나 동일할 수 있다.

[0023] 상기 기판상에 이격되어 배열된 나노입자를 준비하는 단계는 기판상에 나노입자를 배열하는 단계; 및 상기 나노입자를 식각하여 이격시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0024] 상기 나노입자는 예를 들어 도 4a에 보여지는 바와 같이 Langmuir-Blodgett 방법(이하, LB법) 등으로 기판 표면에 서로 조밀하게 접촉된 상태로 연속적으로 배열될 수 있다. 상기 나노입자를 조밀하게 단일층으로 배열하는 방법은 상기 LB법으로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 방법이라면 모두 가능하다. 이어서, 도 4b에서 보여지는 바와 같이 상기 조밀하게 배열된 나노입자를 식각하여 상기 나노입자 사이의 간격을 이격시킬 수 있다. 즉, 나노입자를 식각하여 나노입자의 크기가 작아짐에 의하여 나노입자 사이에 빈 공간이 존재하게 되므로, 결과적으로 나노입자 사이의 간격이 이격될 수 있다.

[0025] 상기 식각된 나노입자의 크기(직경)은 1㎛ 미만일 수 있다. 예를 들어, 상기 나노입자의 크기는 10 내지 990nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 나노입자의 크기는 100 내지 900nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 나노입자의 크기는 150 내지 500nm일 수 있다.

[0026] 상기 기판 및 나노입자는 실리콘 기판 및 실리콘 나노입자일 수 있으나, 반드시 이와 같이 한정되는 것이 아니며 당해 기술 분야에서 사용될 수 있는 모든 재료가 가능하다.

[0027] 상기 금속마스크층을 이용하여 기판의 일면을 선택적으로 식각하는 단계는,상기 기판의 일부를 선택적으로 상기 기판의 두께 방향으로 식각하는 단계; 및 상기 금속층을 제거하여 일면에 요철구조가 형성된 기판을 준비하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0028] 상기 기판의 일부를 선택적으로 상기 기판의 두께 방향으로 식각하는 단계에서 상기 선택적으로 식각되는 기판의 일부는 상기 금속층이 증착된 부분이다. 상기 나노홀을 통하여 노출되는 기판 표면을 제외한 금속층이 증착된 부분의 기판이 식각된다. 상기 식각은 상기 금속층이 촉매로 작용하여 상기 금속층은 형태가 유지되면서 상기 금속층 아래의 기판이 기판 두께 방향으로 식각되는 금속 유발 식각(metal assisted etching)이다.

[0029] 예를 들어, 실리콘 기판을 과산화수소와 불산의 혼합 수용액에 담그면 하기 반응식 1로 표시되는 상기 금속 유발 식각의 반응이 진행되어 금속층은 그대로 유지되면서 금속층 아래의 실리콘 기판이 선택적으로 기판 두께 방향으로 식각될 수 있다. 두께 방향으로 식각되는 깊이는 조건에 따라 선택될 수 있다.

[0030] <반응식 1>

[0031] $Si + H_2O_2 + 6HF \rightarrow 2H_2O + H_2SiF_6 + H_2$

[0032] 상기 금속 유발 식각에 의하여 나노홀을 통하여 노출된 기판 표면을 제외한나머지 기판이 선택적으로 기판 두께 방향으로 식각되어 함몰됨에 의하여 도 4d에 보여지는 바와 같이 상기 나노홀에 해당하는 실리콘 기판은 나노막대 형태의 돌출부를 형성할 수 있다.

[0033] 상기 두께 방향으로 식각된 기판의 함몰부에 존재하는 금속층을 제거하여 일면에 요철구조가 형성된 기판을 준

비할 수 있다. 상기 금속층은 예를 들어 상기 기판을 왕수(염산과 질산의 3:1 혼합액, aquaregia)에 함침시켜 제거할 수 있으나, 이로써 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 모든 방법이 가능하다.

[0034] 따라서, 상기 기판의 일면에 요철구조가 형성되며, 상기 요철구조는 기판으로부터 돌출되는 방향으로 이격되어 배열된 나노막대를 포함할 수 있다. 상기 나노막대의 직경은 상기 나노홀의 직경과 동일하거나 작을 수 있다.

[0035] 상기 식각에 의하여 요철구조가 형성된 기판의 일면에 막전극접합체 구성성분 중 하나 이상의 박막을 증착하는 단계에서 상기 구성성분은 프로톤 전도형 고체산화물 전해질일 수 있다. 다르게는, 상기 단계에서 캐소드, 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 및 애노드 중 하나 이상을 순차적으로 증착시킬 수 있다.

[0036] 상기 기판의 반대면을 식각하는 단계는, 상기 기판의 요철면의 반대면에 보호층을 형성하는 단계; 상기 보호층을 부분적으로 제거하여 기판의 요철면의 반대면을 노출시키는 단계; 상기 노출된 반대면을 부분적으로 식각하는 단계; 및 상기 노출된 기판의 반대면을 완전히 식각하여 요철구조로 이루어진 하나 이상의 막전극접합체 구성성분의 자립(freestanding) 박막을 형성시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0037] 상기 기판의 반대면에 기판의 식각을 보호하는 보호층을 형성할 수 있다. 상기 보호층은 식각방지층일 수 있다. 상기 보호층은 실리콘질화물(SiN)층일 수 있으나 이로써 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 알려진 모든 보호층이 사용될 수 있다.

[0038] 이어서, 상기 보호층을 리소그래피 등의 방법으로 부분적으로 제거하여 기판의 요철면의 반대면을 부분적으로 노출시킬 수 있다.

[0039] 상기 노출된 기판의 반대면을 부분적으로 식각하는 단계에서 습식 식각이 사용될 수 있으며, 예를 들어 KOH 용액을 사용할 수 있다. 상기 기판을 습식 식각에 의하여 완전히 식각할 경우 막전극접합체 구성 성분이 손상될 수 있으므로, 상기 막전극접합체 구성성분의 주위에 기판을 부분적으로 남겨둔 상태에서 식각을 중단한다.

[0040] 상기 남겨진 기판을 건식 식각으로 완전히 제거하여 요철구조로 이루어진 하나 이상의 막전극접합체 구성성분의 자립 박막을 형성시킬 수 있다. 상기 건식 식각은 XeF_2 공정 등이 사용될 수 있으나 이로써 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 알려진 모든 방법이 가능하다.

[0041] 상기 막전극접합체 구성성분의 자립(freestanding) 박막에 형성되는 요철구조는 기판으로부터 돌출되는 방향으로 이격되어 배열된 나노튜브를 포함할 수 있다. 상기 나노튜브는 기판의 일표면에 이격되어 배열된 나노막대로부터 복제된 것이다. 상기 나노튜브는 기판으로부터 수직 방향으로 돌출될 수 있다. 상기 나노튜브는 일말단이 밀폐될 수 있다.

[0042] 상기 나노튜브의 직경은 1㎛ 미만일 수 있다. 예를 들어, 상기 나노튜브의 직경은 10 내지 990nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 나노튜브의 직경은 100 내지 900nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 나노튜브의 직경은 250 내지 750nm일 수 있다.

[0043] 상기 나노튜브의 높이 대 직경의 종횡비는 2:1 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 종횡비는 2:1 내지 100:1일 수 있다. 예를 들어, 상기 종횡비는 5:1 내지 100:1일 수 있다. 예를 들어, 상기 종횡비는 10:1 내지 100:1일 수 있다.

[0044] 상기 막전극접합체(MEA) 구성성분의 자립 박막 상에 다른 막전극접합체 구성성분을 증착시키는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다. 즉, 요철구조로 이루어진 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 자립 박막의 양면에 캐소드 및 애노드가 추가적으로 증착되어 막전극접합체가 제조될 수 있다.

[0045] 예를 들어, 상기 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지 제조방법의 예시적인 일구현예는 기판상에 실리콘 나노입자를 연속적으로 배열하는 단계; 및 상기 실리콘 나노입자를 식각하여 이격시키는 단계; 상기 이격되어 배열된 실리콘 나노입자 사이에 금속층을 증착하는 단계; 상기 실리콘 나노입자를 제거하여 실리콘 기판상에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하는 금속마스크층을 형성하는 단계; 상기 기판에서 금속마스크층이 증착된 부분을 선택적으로 상기 실리콘 기판의 두께 방향으로 식각하는 단계; 상기 금속마스크층을 제거하여 일면에 실리콘 나노막대를 포함하는 요철구조가 형성된 실리콘 기판을 준비하는 단계; 상기 실리콘 나노막대를 포함하는 요철구조 상에 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막을 증착하는 단계; 상기 실리콘 기판의 반대면에 실리콘질화물층을 형성시키는 단계; 상기 실리콘질화물층을 부분적으로 식각하여 실리콘 기판의 반대면을 부분적으로 노출시키는 단계; 상기 노출된 실리콘 기판의 반대면을 부분적으로 식각하는 단계; 상기 실리콘 기판의 반대면을 완전히 식각하여 요철구조로 이루어진 자립 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막을 형성시키는 단계; 및 상기 자립 프

로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막의 양면에 캐소드와 애노드를 각각 증착시켜 막전극접합체를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0046] 상기 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지 제조방법의 예시적인 일구현예를 도 1을 참조하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0047] 먼저 실리콘 기판상에 LB법으로 실리콘나노입자를 서로 접촉된 상태로 조밀하게 연속 단일층으로 배열한다(a). 다음으로, 상기 실리콘 나노입자를 플라즈마 식각하여 나노입자 사이를 이격시킨다(b). 다음으로, 상기 이격되어 배열된 실리콘 나노입자 사이에 물리기상증착법(PVD)으로 은(Ag)층을 증착시킨다(c). 다음으로, 초음파를 사용하여 상기 실리콘 나노입자를 제거하여 실리콘 기판상에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하는 은(Ag)마스크층을 형성시킨다(d). 다음으로, 상기 나노입자가 제거된 기판을 과산화수소와 불산의 혼합액에 침전시켜 은(Ag)마스크층이 증착된 부분을 선택적으로 상기 실리콘 기판의 두께 방향으로 식각한다(e). 다음으로, 상기 부분적으로 식각된 기판을 왕수(염산과 질산의 3:1 혼합액)에 침전시켜 은(Ag)마스크층을 제거하여 일면에 실리콘 나노막대를 포함하는 요철구조가 형성된 실리콘 기판을 준비한다(f). 다음으로, 상기 실리콘 나노막대를 포함하는 요철구조 상에 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막을 증착시키고 상기 실리콘 기판의 반대면에 실리콘 질화물층을 증착시킨다(g). 다음으로, 리소그래피법으로 상기 실리콘질화물층을 부분적으로 식각하여 실리콘 기판의 반대면을 부분적으로 노출시킨다(h). 다음으로, 상기 노출된 실리콘 기판의 반대면을 KOH 용액으로 부분적으로 식각한다(i). 다음으로, 상기 실리콘 기판의 반대면을 XeF_2 등의 건식 식각법으로 완전히 식각하여 요철구조로 이루어진 자립 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막을 형성시킨다(j). 그리고, 상기 자립 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막의 양면에 캐소드와 애노드를 각각 증착시켜 막전극접합체를 제조할 수 있다(k).

[0048] 상기 제조방법에서, 상기 식각에 의해 요철구조가 형성된 기판의 일면에 막전극접합체 구성성분 중 하나 이상의 박막을 증착하는 단계; 및 상기 기판의 반대면을 식각하는 단계;에서, 상기 막전극접합체 구성성분 중 하나 이상의 박막이 보호층 박막일 수 있다. 상기 막전극접합체의 구성성분은 프로톤 전도형 고체산화물 전해질막, 캐소드 및 애노드이며, 선택적으로 보호층을 더 포함할 수 있다.

[0049] 즉, 금속 마스크층을 이용하여 기판의 일면을 선택적으로 식각하는 단계까지 수행된 후, 상기 식각에 의해 요철구조가 형성된 기판의 일면에 막전극접합체 구성성분 박막 대신에 보호층 박막을 증착하는 단계가 수행될 수 있다.

[0050] 상기 식각에 의해 요철구조가 형성된 기판의 일면에 보호층 박막을 증착하는 단계는, 상기 요철구조가 형성된 기판의 일면 및 그 반대면에 보호층을 증착하는 단계; 및 상기 요철구조가 형성된 기판의 반대면에 증착된 보호층을 부분적으로 제거하여 상기 반대면을 부분적으로 노출시키는 단계;를 포함할 수 있다. 상기 보호층은 실리콘질화물층일 수 있다. 상기 보호층의 부분적인 제거는 상술한 바와 같이 리소그래피 등의 방법으로 수행될 수 있다.

[0051] 또한, 요철구조가 형성된 기판의 일면에 막전극접합체 구성성분 박막 대신에 보호층 박막이 증착되는 경우에, 상기 기판의 일부를 선택적으로 상기 기판의 두께 방향으로 식각하는 단계에서 상기 선택적으로 식각되는 기판의 일부가 나노홀을 통하여 노출되는 부분일 수 있다. 즉, 상기 금속층으로 코팅되지 않고 노출된 기판 표면이 기판의 두께 방향으로 식각될 수 있다. 상기 식각은 등방(isotropic) 및 비등방(anisotropic) 식각을 동시에 또는 택일적으로 사용할 수 있다. 상기 등방 식각은 예를 들어 SF_6 가스에 의한 식각일 수 있다. 상기 비등방 식각은 예를 들어 SF_6 및 $CHClF_2$의 혼합 가스에 의한 식각일 수 있다. 상기 등방 식각 및 비등방 식각을 적절히 조합함에 의하여 식각 프로파일의 모양을 조절할 수 있다.

[0052] 상기 식각 후 기판에 존재하는 금속층을 왕수를 사용하여 제거하여, 도 5a에보여지는 바와 같이 기판의 일 표면에 요철구조가 형성될 수 있다.

[0053] 상기 기판의 반대면을 식각하는 단계는, 상기 기판의 반대면을 식각하여 요철구조로 이루어진 보호층 자립 박막을 형성시키는 단계; 상기 보호층 자립 박막 상에 막전극접합체 구성성분 중 하나 이상의 박막을 증착하는 단계; 및 상기 보호층 자립 박막을 제거하여 요철구조로 이루어진 하나 이상의 막전극접합체 구성성분의 자립 박막을 형성시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0054] 상기 부분적으로 노출된 기판의 반대면을 식각하여 도 5b에 보여지는 바와 같이 요철구조로 이루어진 보호층의 자립(freestanding) 박막을 형성시킬 수 있다.

[0055] 상기 보호층 자립 박막 상에 막전극접합체 구성성분 중 하나 이상의 박막을 증착하는 단계에서 상기 막전극접합체 구성성분은 프로톤 전도형 고체산화물 전해질, 캐소드 및 애노드 중 하나 이상일 수 있다. 예를 들어, 프로톤 전도형 고체산화물 전해질일 수 있다.

[0056] 상기 보호층 자립 박막을 제거하여 요철구조로 이루어진 하나 이상의 막전극접합체 구성성분의 자립 박막을 형성시킬 수 있다. 상기 요철구조는 테이퍼가 형성된 돌출부 및 함몰부를 포함할 수 있다. 예를 들어 상기 테이퍼가 형성된 돌출부 또는 함몰부는 쐐기 형태일 수 있다. 예를 들어, 상기 요철구조의 단면은 파동 형태, 쐐기 형태 등일 수 있다.

[0057] 상기 돌출부의 골과 골 사이의 간격이 2㎛ 미만일 수 있다. 예를 들어, 상기 간격이 10 내지 990nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 간격은 100 내지 1900nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 간격은 250 내지 1000nm일 수 있다. 또한, 상기 돌출부의 골과 함몰부의 마루 사이의 막전극접합체 두께 방향 거리가 2㎛ 미만일 수 있다. 예를 들어, 상기 거리는 100 내지 1900nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 거리는 250 내지 1000nm일 수 있다.

[0058] 상기 막전극접합체 구성성분의 자립 박막 상에 다른 막전극접합체 구성성분을 증착시키는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다. 즉, 요철구조로 이루어진 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 자립 박막의 양면에 캐소드 및 애노드가 추가적으로 증착되어 도 5c 에 보여지는 바와 같이 막전극접합체가 제조될 수 있다.

[0059] 예를 들어, 상기 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지 제조방법의 예시적인 다른 구현예는, 기판상에 실리콘 나노입자를 연속적으로 배열하는 단계; 상기 실리콘 나노입자를 식각하여 이격시키는 단계; 상기 이격되어 배열된 실리콘 나노입자 사이에 금속층을 증착하는 단계; 상기 실리콘 나노입자를 제거하여 실리콘 기판상에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하는 금속 마스크층을 형성하는 단계; 상기 실리콘 기판에서 나노홀을 통하여 노출된 부분을 선택적으로 상기 실리콘 기판의 두께 방향으로 식각하는 단계; 상기 금속층을 제거하여 테이퍼가 형성된 돌출부 및 함몰부를 포함하는 요철구조가 일면에 형성된 실리콘 기판을 준비하는 단계; 상기 요철구조가 형성된 실리콘 기판의 일면 및 그 반대면에 보호층을 증착하는 단계; 상기 요철구조가 형성된 실리콘 기판의 반대면에 증착된 보호층을 부분적으로 제거하여 상기 기판의 반대면을 부분적으로 노출시키는 단계; 상기 실리콘 기판의 노출된 반대면을 식각하여 실리콘질화물 자립 박막을 형성하는 단계; 상기 실리콘질화물 자립 박막 상에 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막을 증착하는 단계; 상기 실리콘질화물 자립 박막을 제거하여 테이퍼가 형성된 돌출부 및 함몰부를 포함하는 요철구조가 형성된 자립 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막을 형성시키는 단계; 및 상기 자립 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막의 양면에 캐소드와 애노드를 각각 증착시켜 막전극접합체를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0060] 상기 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지 제조방법의 다른 예시적인 일구현예를 도 2를참조하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0061] 먼저 실리콘 기판상에 LB법으로 실리콘나노입자를 서로 접촉된 상태로 조밀하게 연속 단일층으로 배열한다(a). 다음으로, 상기 실리콘 나노입자를 플라즈마 식각하여 나노입자 사이를 이격시킨다(b). 다음으로, 상기 이격되어 배열된 실리콘 나노입자 사이에 물리기상증착법(PVD)으로 알루미늄(Al)층을 증착시킨다(c). 다음으로, 초음파를 사용하여 상기 실리콘 나노입자를 제거하여 실리콘 기판상에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하는 알루미늄 마스크층을 형성시킨다(d). 다음으로, 상기 실리콘 기판에서 나노홀을 통하여 노출된 부분을 선택적으로 등방식각 및 비등방 식각을 병행 또는 선택적으로 사용하여 상기 실리콘 기판의 두께 방향으로 식각시킨다(e). 다음으로, 상기 알루미늄층을 제거하여 일면에 테이퍼가 형성된 돌출부 및 함몰부를 포함하는 요철구조가 형성된 실리콘 기판을 준비한다(f). 이어서, 요철구조 상에 및 상기 실리콘 기판의 반대면에 실리콘질화물층을 형성시킨 후, 상기 실리콘 기판의 반대면에 형성된 실리콘질화물층을 부분적으로 제거하여 실리콘 기판을 노출시킨다(g). 이어서, 상기 실리콘 기판의 반대면을 KOH 용액으로 식각하여 실리콘질화물 자립 박막을 형성한다(h). 이어서, 상기 실리콘질화물 자립 박막 상에 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막을 증착한 후, 상기 실리콘질화물 자립 박막을 제거하여 테이퍼가 형성된 돌출부 및 함몰부를 포함하는 요철구조가 형성된 자립 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막을 형성시킨다(i). 이어서, 상기 자립 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막의 양면에 캐소드 및 애노드를 각각 증착시켜 막전극접합체를 제조할 수 있다(j).

[0062] 상기 제조방법에서, 상기 식각에 의해 요철구조가 형성된 기판의 일면에 막전극접합체 구성성분 중 하나 이상의 박막을 증착하는 단계에서 상기 증착이 상기 요철구조의 함몰부를 충진시킬 수 있다.

[0063] 상기 제조방법에서, 상기 기판상에 이격되어 배열되는 나노입자를 준비하는 단계 전에, 상면에 패턴화된 포토레

지스트층이 형성되고, 이와 대칭되도록 하면에 패턴화된 보호층이 형성된 기판을 준비하는 단계;를 추가적으로 포함할 수 있다.

[0064] 상기 단계를 포함함에 의하여 기판의 상하면에 패턴화된 포토레지스트층 및 보호층이 각각 형성될 수 있다.

[0065] 상기 나노입자를 제거하여 기판상에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하는 금속마스크층을 형성하는 단계 전에 또는 이와 동시에, 상기 포토레지스트층을 제거하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다.

[0066] 즉, 기판의 상하면에 패턴화된 포토레지스트층이 형성된 기판 상에 나노입자를 배열하고, 금속층을 증착시킨 후, 상기 포토레지스트층을 제거한 후(상기 포토레지스트층 상에 배열된 나노입자도 동시에 제거됨), 상기 기판 상에 존재하는 나노입자를 제거하거나, 상기 포토레지스트층과 상기 기판 상에 존재하는 나노입자를 동시에 제거할 수 있다.

[0067] 상기 기판의 일부를 선택적으로 상기 기판의 두께 방향으로 식각하는 단계에서 선택적으로 식각되는 기판의 일부는 금속층이 증착된 부분이다. 즉, 포토레지스트가 제거된 부분 및 나노홀을 통하여 도출된 부분 외에 금속층이 증착된 부분이다. 상기 식각은 첫번째 일구현예와 동일하게 금속 유발 식각에 의하여 수행될 수 있다.

[0068] 도 6에서 보여지는 바와 같이 상기 기판에서 요철구조는 포토레지스트가 형성되지 않은 패턴화된 영역에만 형성될 수 있다. 즉, 요철구조가 형성된 기판의 일면이 패턴화될 수 있다.

[0069] 상기 식각에 의해 요철구조가 형성된 기판의 일면에 막전극접합체 구성성분 중 하나 이상의 박막층을 기판 상에 증착하는 단계에서, 상기 증착이 요철구조의 함몰부를 충진시킴에 의하여, 상기 박막층이 요철구조를 그대로 복제하는 것이 아니라, 상기 함몰부를 충진시키면서 상기 기판상에 표면이 평평한 박막층을 형성한다는 점에 특징이 있다. 따라서, 상기 박막층은 기판의 두께 방향으로 돌출되는 돌출부가 기판에 매립된 상태로 박막층의 일면에만 형성된다.

[0070] 상기 기판의 반대면을 식각하는 단계에서, 상기 식각에 의하여 일면에 요철구조가 형성된 하나 이상의 막전극접합체 구성성분의 자립 박막을 형성시킬 수 있다. 상기 막전극접합체 구성성분의 자립 박막은 일 표면에만 돌출부가 형성되고 반대면은 요철구조가 없다. 상기 요철구조는 기판 두께 방향으로 돌출되는 나노막대를 포함할 수 있다.

[0071] 상기 기판의 반대면에서 보호층이 존재하는 부분은 식각되지 않으므로, 상기 막전극접합체 구성성분의 자립 박막의 일면에 형성된 돌출부는 박막 전면이 아니라, 보호층이 존재하지 않는 부분에만 형성된다. 즉, 상기 요철구조가 형성된 막전극접합체 구성성분의 자립 박막의 일면이 패턴화될 수 있다.

[0072] 상기 막전극접합체 구성성분의 자립 박막의 반대면에 다른 막전극접합체 구성성분을 증착시키는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다. 즉, 요철구조로 이루어진 전극 자립 박막의 반대면에 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 및/또는 전극이 추가적으로 증착되어 막전극접합체가 제조될 수 있다.

[0073] 예를 들어, 상기 프로톤 전도형 고체산화물 전해질의 제조방법의 예시적인 또 다른 구현예에서, 일면에 패턴화된 포토레지스트층이 형성되고, 반대면에 패턴화된 실리콘질화물층이 형성된 실리콘 기판을 준비하는 단계; 상기 포토레지스트층이 형성된 기판상에 이격되어 배열된 나노입자를 준비하는 단계; 상기 이격되어 배열된 나노입자 사이에 금속층을 증착하는 단계; 상기 이격되어 배열된 실리콘 나노입자 사이에 금속층을 증착하는 단계; 상기 포토레지스트층 및 실리콘 나노입자를 제거하여 실리콘 기판상에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하며 패턴화된 금속층을 형성하는 단계; 상기 실리콘 기판에서 패턴화된 금속층이 증착된 부분을 선택적으로 상기 기판의 두께 방향으로 식각하는 단계; 상기 금속층을 제거하여 일면에 실리콘 나노막대를 포함하는 요철구조가 형성되며 패턴화된 실리콘 기판을 준비하는 단계; 상기 요철구조의 함몰부를 충진시키면서 기판 상에 전극 박막을 기판 상에 증착하는 단계; 상기 실리콘 기판의 반대면을 식각하여 일면에 나노막대를 포함하는 요철구조가 형성된 전극 자립 박막을 형성시키는 단계; 상기 전극 자립 박막의 반대면에 프로톤 전도형 고체산화물 전해질박막 및 다른 전극 박막을 형성시켜 막전극접합체를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0074] 상기 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지 제조방법의 다른 일구현예를 도 3을 참조하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0075] 먼저 실리콘 기판의 일면에 실리콘질화물막을 증착한다(a). 다음으로, 상기 증착된 실리콘질화물막을 소정의 패턴으로 패터닝한다(b). 다음으로, 상기 실리콘 기판의 반대면에 포토레지스트층을 형성시킨 후, 상기 실리콘질화물막 패턴과 대칭되는 패턴으로 포토레지스트층을 패터닝한다(c). 다음으로, 상기 패터닝된 포토레지스트층이 형성된 실리콘 기판의 일면에 LB법으로 실리콘나노입자를 서로 접촉된 상태로 조밀하게 연속 단일층으로

배열한 후, 상기 실리콘 나노입자를 플라즈마 식각하여 나노입자 사이를 이격시킨다(d). 다음으로, 상기 이격되어 배열된 실리콘 나노입자 사이에 물리기상증착법(PVD)으로 은(Ag)층을 증착시킨다(e). 다음으로, 상기 패터닝된 포토레지스트층을 제거한다(f) 이 때, 포토레지스트 위에 존재하는 금속층과 나노입자는 포토레지스트와 함께 제거된다. 다음으로 초음파를 사용하여 실리콘 나노입자를 제거하여 실리콘 기판상의, 포토레지스트가 존재하지 않았던 부분에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하며 패터닝된 은(Ag) 마스크층을 형성시킨다(g). 다음으로, 상기 실리콘 기판에서 은(Ag) 마스크층이 증착된 부분을 선택적으로 금속 유발 식각법을 사용하여 상기 실리콘 기판의 두께 방향으로 식각시킨 후, 상기 금속층을 제거하여 일면에 실리콘 나노막대를 포함하는 요철구조가 형성된 실리콘 기판을 준비한다(h). 이어서, 상기 실리콘 나노막대를 포함하는 요철구조의 함몰부를 충진시키면서 기판 상에 Pd 전극 박막을 기판 상에 증착시킨다(i). 이어서, 상기 실리콘 기판의 노출된 반대면을 KOH 용액으로 식각하여 일면에 나노막대를 포함하는 요철구조가 형성된 Pd 전극의 자립 박막을 형성시킨다(j). 이어서, 요철구조가 없는 상기 Pd 전극의 자립 박막의 반대면에 프로톤 전도형 고체산화물 전해질막 및 다른 전극을 추가적으로 형성시켜 막전극접합체를 제조할 수 있다.

[0076] 상기 모든 구현예들에 따른 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지 제조방법에서, 상기 프로톤 전도형 고체산화물 전해질막, 캐소드, 애노드, 보호층 등의 박막은 서로 독립적으로 스퍼터링, 화학기상증착, 물리기상증착, 원자층증착, 도금, 펄스레이저증착, 분자빔에피택시, 및 진공증착으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 방법으로 증착될 수 있으나, 반드시 이들로 한정되는 것은 아니며 당해 기술분야에서 박막 형성에 사용될 수 있는 방법이라면 모두 사용 가능하다. 상기 도금은 전해도금 및 비전해도금을 모두 포함한다.

[0077] 또 다른 일구현예에 따른 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지는 상술한 다양한 제조방법들로 제조된다. 상기 방법들에 의하여 제조된 연료전지는 나노크기의 3차원적 요철구조를 가짐에 의하여 요철구조의 높이가 감소하므로 전자의 이동거리가 감소되어 저항이 감소될 수 있다. 또한, 스텝퍼(stepper) 등과 같은 고가의 노광 장비 없이 물리기상증착(PVD)등의 방법으로 제조할 수 있으므로 제조가 간단하고 제조비용이 감소될 수 있다.

[0078] 또 다른 일구현예에 따른 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지는 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 프로톤 전도형 고체산화물 전해질막;을 포함하는 막전극접합체를 포함하며, 상기 막전극접합체가 요철구조로 이루어지며, 상기 요철구조가 돌출부 및 함몰부를 포함한다.

[0079] 상기 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지에서 상기 막전극접합체는 하기 수학식 1로 표시되는 면적밀도가 1 초과일 수 있다.

[0080] [수학식 1]

[0081] 면적밀도 = 반응면적/겉보기면적

[0082] 예를 들어, 상기 면적밀도는 1.1 내지 20 일 수 있다. 예를 들어, 상기 면적밀도는 1.5 내지 20일 수 있다. 예를 들어, 상기 면적밀도는 1.7 내지 20일 수 있다.

[0083] 상기 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지에서 상기 막전극접합체의 겉보기면적이 0.1cm^2 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 겉보기면적은 0.1 내지 1000cm^2일 수 있다. 예를 들어, 상기 겉보기면적은 1 내지 100cm^2일 수 있다.

[0084] 상기 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지는 상기 돌출부 및 함몰부에 형성된테이퍼를 포함할 수 있다.

[0085] 상기 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지는 막전극접합체 요철구조의 돌출부 및 함몰부에 테이퍼를 포함함에 의하여 기판의 두께 방향으로 수직면이 존재하지 않으므로 수직 벽면에 대한 부합성(conformality)이 좋지 않은 PVD(물리기상증착) 나 CVD(화학기상증착) 같은 공정을 사용할 수 있다. 이러한 공정들은 수직 벽면에 대한 부합성(conformality)이 좋은 ALD(atomic layer deposition) 공정에 비해 공정 속도가 빨라 공정 가격이 저렴하고, 특히 PVD 계열의 공정의 경우, 타겟(target) 만 형성하면 원하는 조성의 물질을 얻을 수 있어 목적하는 전해질에 대한 전구체 (precursor)를 따로 개발해야 하는 CVD 계열 공정에 비해 간편하다.

[0086] 상기 테이퍼의 각도는 기판 표면으로부터의 법선과 테이퍼의 접선이 이루는 각도로서 10 내지 80°일 수 있다. 예를 들어, 상기 각도는 25 내지 75°일 수 있다. 예를 들어, 상기 각도는 30 내지 60°일 수 있다.

[0087] 상기 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지에서 상기 막전극접합체의 돌출부 및 함몰부 중 하나 이상이 쐐기(wedge) 형태일 수 있다. 상기 돌출부의 골과 골 사이의 간격이 2㎛ 미만일 수 있다. 예를 들어, 상기 간격은 200 내지 1900nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 간격은 250 내지 1300nm일 수 있다. 또한, 상기 돌출부의 골과 함몰부의 마루 사이의 막전극접합체 두께 방향 거리가 1㎛ 미만일 수 있다. 예를 들어, 상기 거리는 100 내지 900nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 거리는 250 내지 750nm일 수 있다.

[0088] 상기 애노드와 캐소드는 산소이온이나 수소이온 혹은 산소이온과 수소이온이 동시에 투과하는 박막 혹은 기공구조일 수 있다. 상기 애노드 및 캐소드는 서로 독립적으로 백금, 니켈, 팔라듐, 은(Ag) 등의 금속; 란타늄, 스트론튬, 바륨 및 코발트 중 하나 이상이 도핑된 페로브스카이트(perovskite); 이트륨 또는 스칸듐이 도핑된 지르코니아, 가돌리늄(gadolinium), 사마륨(samarium), 란타늄(lanthanium), 이테르븀(ytterbium) 및 네오디뮴(neodymium) 중 하나 이상이 도핑된 세리아(ceria) 등과 같은 산소이온 전도체; Pd, Pd-Ag 합금, V 등과 같은 수소이온 전도성 금속; 제올라이트(zeolite); 란타늄 또는 칼슘 도핑된 스트론튬 망간 산화물(LSM); 및 란타늄 스트론튬 코발트 철 산화물(LSCF)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되는 것은 아니며 당해 기술 분야에서 사용될 수 있는 애노드 또는 캐소드 재료라면 모두 사용 가능하다.

[0089] 상기 애노드 및 캐소드는 서로 독립적으로 10㎛ 미만의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 애노드 및 캐소드는 서로 독립적으로 5nm 내지 5㎛ 미만의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 애노드 및 캐소드는 서로 독립적으로 5nm 내지 2.5㎛의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 애노드 및 캐소드는 서로 독립적으로 5nm 내지 500nm의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 애노드 및 캐소드는 서로 독립적으로 5nm 내지 200nm의 두께를 가질 수 있다.

[0090] 상기 프로톤 전도형 고체산화물 연료전지에서 상기 막전극접합체에 포함되는 애노드 및 캐소드의 일 표면상에 촉매가 추가적으로 배치될 수 있다. 예를 들어, 캐소드 및 애노드 표면에 촉매가 추가적으로 배치될 수 있다. 상기 촉매는 서브 마이크론 크기의 입자 형태일 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매는 나노입자 형태일 수 있다.

[0091] 상기 촉매는 백금, 루테늄, 니켈, 팔라듐, 니켈, 금, 은 등의 금속 촉매; $La_{1-x}Sr_xMnO_3$(0<x<1), $La_{1-x}Sr_xCoO_3$(0<x<1), $La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_3$(0<x<1, 0<y<1) 등의 산화물 촉매; 및 이들의 합금;으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되는 것은 아니며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용 가능하다.

[0092] 상기 고체산화물 연료전지에서 상기 박막 고체산화물 전해질은 양성자 전도성 고체산화물, 및 산소이온 및 양성자 혼합 전도성 고체산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 박막 고체산화물 전해질은 도핑된 산화이트륨과 같은 도핑된 플루오라이트(fluorite), 도핑된 페로브스카이트(perovskite) 등일 수 있다.

[0093] 예를 들어, 상기 양성자 전도성 고체산화물은 수소이온으로 치환된 제올라이트(zeolite); β-알루미나(alumina); 및 2가나 3가 양이온으로 도핑된 바륨 지르코네이트(barium zirconate), 2가나 3가 양이온으로 도핑된 바륨 세레이트(barium cerate), 2가나 3가 양이온으로 도핑된 스트론튬 세레이트(strontium cerate), 또는 2가나 3가 양이온으로 도핑된 스트론튬 지르코네이트(strontium zirconate);로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0094] 예를 들어, 상기 산소이온 및 양성자 혼합 전도성 고체산화물은 Y, Yb 등의 3가 원소를 도핑한 $BaZrO_3$, $BaCeO_3$, $SrZrO_3$, 또는 $SrCeO_3$; 및 바나듐(vanadium), 니오븀(niobium), 탄탈륨(tantalum), 몰리브데늄(molybdenum), 텅스텐(tungsten) 중 하나 이상의 양이온이 도핑된 $Ba_2In_2O_5$;로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0095] 상기 박막 프로톤 전도형 고체산화물 전해질의 두께는 1㎛ 미만일 수 있다. 예를 들어, 상기 박막 프로톤 전도형 고체산화물 전해질은 5nm 내지 1㎛ 미만의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 박막 프로톤 전도형 고체산화물 전해질은 5nm 내지 500nm의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 박막 프로톤 전도형 고체산화물 전해질은 5nm 내지 200nm의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 박막 프로톤 전도형 고체산화물 전해질은 5nm 내지 200nm의 두께를 가질 수 있다.

[0096] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한

것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0097] 실시예 1: 나노튜브 형태의 연료전지의 제조

[0098] 실리콘 기판상에 LB법으로 실리콘나노입자를 서로 접촉된 상태로 조밀하게 연속 단일층으로 배열하였다(도 4a). 다음으로, 상기 실리콘 나노입자를 플라즈마 식각하여 나노입자 사이를 이격시켰다(도 4b). 플라즈마 식각 조건은 에칭챔버 에 산소를 10 SCCM, CHF3 가스를 85 SCCM으로 흘려준 상태에서 기본압력(base pressure)을 0.8 mTorr로 유지한 후 플라즈마를 3 ~ 5분 가하여 식각하였다. 플라즈마는 플라즈마 발생장치를 DC bias는 530 V, 최대 출력은 1600 W 로 설정하여 발생시켰다.. 식각된 나노입자의 입경은 약 300 nm이었다. 다음으로, 상기 이격되어 배열된 실리콘 나노입자 사이에 물리기상증착법(PVD)으로 은(Ag)층을 증착시켰다. 다음으로, 초음파를 사용하여 상기 실리콘 나노입자를 제거하여 실리콘 기판상에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하는 은(Ag) 마스크층을 형성시켰다(도 4c). 다음으로, 상기 나노입자가 제거된 기판을 과산화수소와 불산의 수용액(H_2O_2:HF:H_2O = 5:10:35 부피비 혼합액)에 침전시켜 은(Ag) 마스크층이 증착된 부분을 선택적으로 상기 실리콘 기판의 두께 방향으로 식각시켰다. 다음으로, 상기 부분적으로 식각된 기판을 왕수(염산과 질산의 3:1 혼합액)에 침전시켜 은(Ag)층을 제거하여 일면에 실리콘 나노막대를 포함하는 요철구조가 형성된 실리콘 기판을 준비하였다(도 4d). 다음으로, 상기 실리콘 나노막대를 포함하는 요철구조 상에 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막(BYZ: Y:$BaZrO_3$)을 약 130nm 두께로 증착시키고 상기 실리콘 기판의 반대면에 실리콘질화물(SiN)층을 증착시켰다. 다음으로, 리소그래피법으로 상기 실리콘질화물층을 부분적으로 식각하여 실리콘 기판의 반대면을 부분적으로 노출시켰다. 다음으로, 상기 노출된 실리콘 기판의 반대면을 KOH 용액으로 부분적으로 식각하였다. 다음으로, 상기 실리콘 기판의 반대면을 XeF_2를 사용하여 완전히 식각하여 요철구조로 이루어진 자립 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막(BYZ: Y:$BaZrO_3$)을 형성시켰다. 그리고, 상기 자립 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막의 양면에 약 80 nm 두께의 Pt 캐소드와 약 80 nm 두께의 Pt 애노드를 각각 증착시켜 막전극접합체를 제조하였다.

[0099] 실시예 2: 나노 쐐기 형태의 연료전지의 제조

[0100] 실리콘 기판상에 LB법으로 실리콘나노입자를 서로 접촉된 상태로 조밀하게 연속 단일층으로 배열시켰다. 다음으로, 상기 실리콘 나노입자를 플라즈마 식각하여 나노입자 사이를 이격시켰다. 플라즈마 식각 조건은 식각 챔버(etching chamber) 에 산소를 10 SCCM, CHF_3 가스를 85 SCCM으로 흘려준 상태에서 기본압력(base pressure)을 0.8 mTorr로 유지한 후 플라즈마를 3 ~ 5분 가하여 식각하였다. 플라즈마는 플라즈마 발생장치를 DC bias는 530 V, 최대 출력은 1600 W 로 설정하여 발생시켰다. 식각된 나노입자의 입경은 약 300 nm 이었다. 다음으로, 상기 이격되어 배열된 실리콘 나노입자 사이에 물리기상증착법(PVD)으로 알루미늄(Al)층을 증착시켰다. 다음으로, 초음파를 사용하여 상기 실리콘 나노입자를 제거하여 실리콘 기판상에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하는 알루미늄 마스크층을 형성시켰다. 다음으로, 상기 실리콘 기판에서 나노홀을 통하여 노출된 부분을 선택적으로 등방 식각 및 비등방 식각을 병행 또는 선택적으로 사용하여 상기 실리콘 기판의 두께 방향으로 식각시켰다. 다음으로, 상기 알루미늄층을 제거하여 일면에 테이퍼가 형성된 돌출부 및 함몰부를 포함하는 요철구조가 형성된 실리콘 기판을 준비하였다(도 5a). 이어서, 요철구조 상에 및 상기 실리콘 기판의 반대면에 실리콘질화물(SiN)층을 형성시킨 후, 상기 실리콘 기판의 반대면에 형성된 실리콘질화물층을 부분적으로 제거하여 실리콘 기판을 노출시켰다. 이어서, 상기 실리콘 기판의 반대면을 KOH 용액으로 식각하여 실리콘질화물 자립 박막을 형성하였다(도 5b). 이어서, 상기 실리콘질화물 자립 박막 상에 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막(BYZ: Y:$BaZrO_3$)을 약 130nm 두께로 증착한 후, 상기 실리콘질화물 자립 박막을 제거하여 테이퍼가 형성된 돌출부 및 함몰부를 포함하는 요철구조가 형성된 자립 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막(BYZ: Y:$BaZrO_3$)을 형성시켰다. 이어서, 상기 자립 프로톤 전도형 고체산화물 전해질 박막의 양면에 약 80 nm 두께의 Pt 캐소드 및 약 80 nm 두께의 Pt 애노드를 각각 증착시켜 막전극접합체를 제조하였다(도 5c).

[0101] 실시예 3: 나노 막대 형태의 전극을 포함하는 연료전지의 제조

[0102] 실리콘 기판의 일면에 실리콘질화물막을 증착하였다. 다음으로, 상기 증착된 실리콘질화물막을 소정의 패턴으로 패터닝하였다. 다음으로, 상기 실리콘 기판의 반대면에 포토레지스트층을 형성시킨 후, 상기 실리콘질화물막 패턴과 대칭되는 패턴으로 포토레지스트층을 패터닝하였다. 다음으로, 상기 패터닝된 포토레지스트층이 형성된 실리콘 기판의 일면에 LB법으로 실리콘나노입자를 서로 접촉된 상태로 조밀하게 연속 단일층으로 배열한

후, 상기 실리콘 나노입자를 플라즈마 식각하여 나노입자 사이를 이격시켰다. 플라즈마 식각 조건은 식각 챔버(etching chamber)에 산소를 10 SCCM, CHF_3 가스를 85 SCCM으로 흘려준 상태에서 기본압력(base pressure)을 0.8 mTorr로 유지한 후 플라즈마를 3 ~ 5분 가하여 식각하였다. 플라즈마는 플라즈마 발생장치를 DC bias는 530 V, 최대 출력은 1600 W 로 설정하여 발생시켰다. 식각된 나노입자의 입경은 약 250 nm 이었다. 다음으로, 상기 이격되어 배열된 실리콘 나노입자 사이에 물리기상증착법(PVD)으로 은(Ag)층을 증착시켰다. 다음으로, 상기 패터닝된 포토레지스트층을 제거하였다. 다음으로 초음파를 사용하여 실리콘 나노입자를 제거하여 실리콘 기판상에 이격되어 배열된 나노홀을 포함하며 패터닝된 은(Ag) 마스크층을 형성시켰다. 다음으로, 상기 실리콘 기판에서 은(Ag) 마스크층이 증착된 부분을 선택적으로 금속 유발 식각법을 사용하여 상기 실리콘 기판의 두께 방향으로 식각시킨 후, 상기 금속층을 제거하여 일면에 실리콘 나노막대를 포함하는 요철구조가 형성된 실리콘 기판을 준비하였다(도 6). 이어서, 상기 실리콘 나노막대를 포함하는 요철구조의 함몰부를 충진시키면서 기판 상에 Pd 전극 박막을 기판 상에 증착시킨다. 이어서, 상기 실리콘 기판의 노출된 반대면을 KOH 용액으로 식각하여 일면에 나노막대를 포함하는 요철구조가 형성된 약 80nm 두께의 Pd 전극의 자립 박막을 형성시켰다. 이어서, 요철구조가 없는 상기 Pd 전극의 자립 박막의 반대면에 약 130nm 두께로 프로톤 전도형 고체산화물 전해질막(BYZ: Y:$BaZrO_3$) 및 약 80nm 두께로 Pt 전극을 추가적으로 형성시켜 막전극접합체를 제조하였다. 상기 Pd는 수소이온과 전자의 혼합 전도체이다.

[0103] 비교예 1

[0104] 요철구조가 없는 평면인 것을 제외하는 실시예 2와 동일한 프로톤 전도형 고체산화물 전해질막, 캐소드 및 애노드를 사용하는 막전극접합체를 제조하였다.

[0105] 평가예 1: 연료전지의 성능 시험

[0106] 실시예 2에서 제조된 막전극접합체의 면적밀도는 1.7~1.8 이었고, 비교예 1에서제조된 막전극접합체의 면적밀도는 1이었다.

[0107] 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 막전극접합체의 최대 출력 밀도를 측정하여 그 결과를 하기 표 1 및 도 7에 나타내었다.

[0108] 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 막전극접합체를 시험장치(test station) 위에 설치하여 전위차계(Potentiometer, Gamry FAS2 Femtostat)에 연결한 후, 450 ℃까지 가열한 상태에서 I-V (전류-전압) 성능을 측정하여 표 1 및 도 7과 같은 결과를 얻었다.

표 1

[0109]

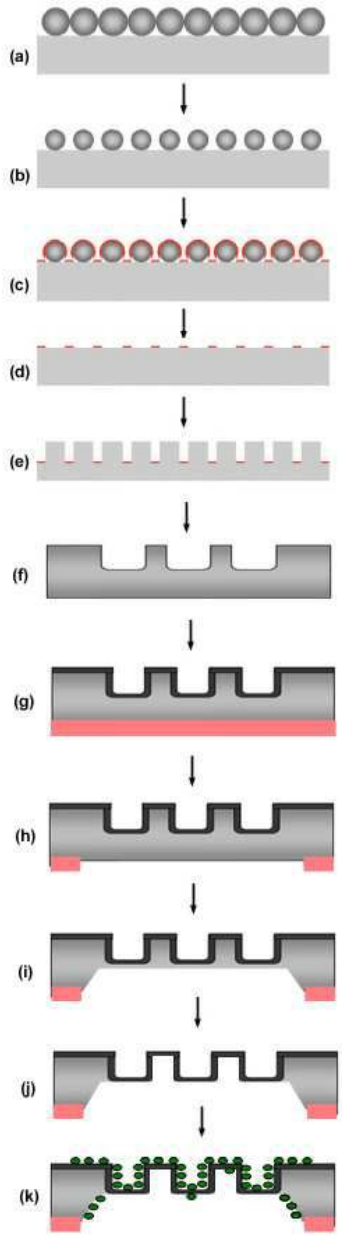
	최대출력밀도[mA/cm2]
실시예 2	170
비교예 1	116

[0110] 상기 표 1에서 보여지는 바와 같이 실시예 2의 막전극접합체를 포함하는 연료전지는 비교예 2에 비하여 면적밀도가 1.8배 증가할 경우 최대출력밀도가 45% 이상 증가하였다.

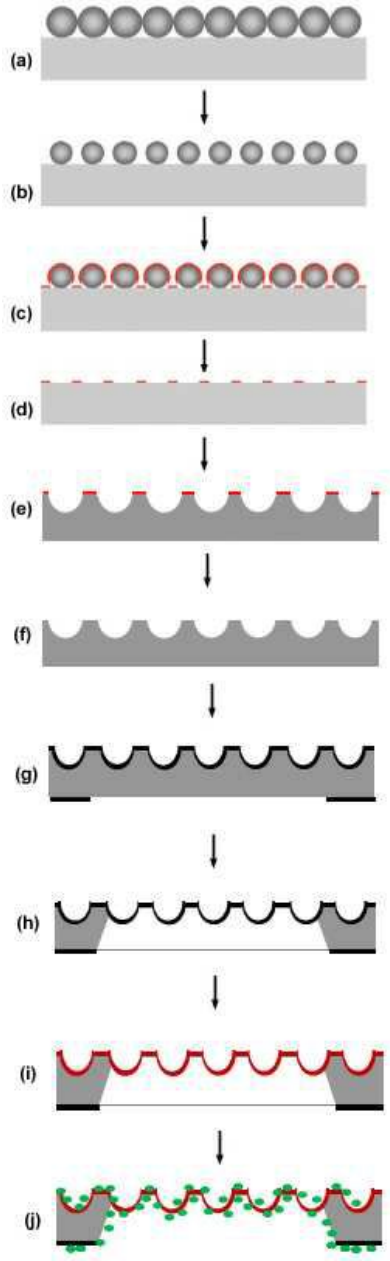
[0111] 따라서, 면적밀도가 5배 증가하여도 최대출력밀도가 50% 정도만 증가하는 종래기술(Nano letters, 8(8), pp. 2289-2292, 2008)에 비하여 현저히 향상된 성능을 나타내었다.

도면

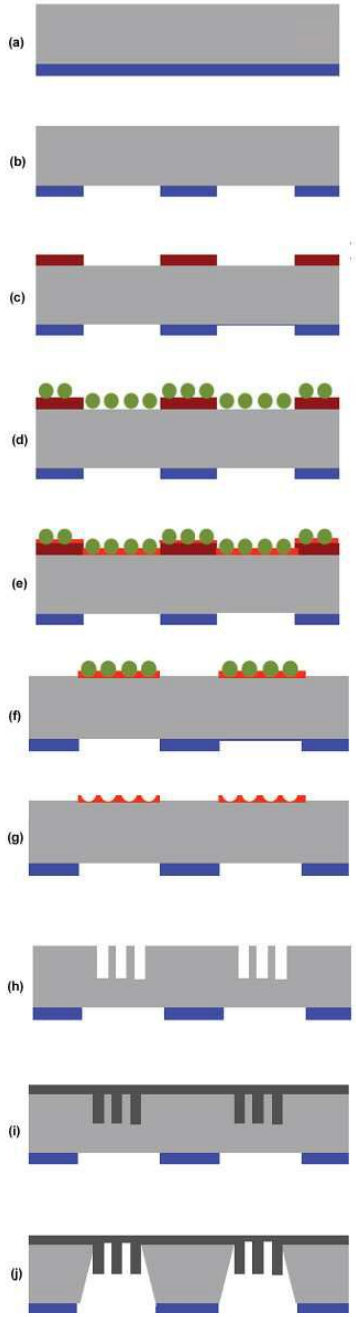
도면1



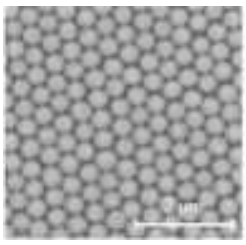
도면2



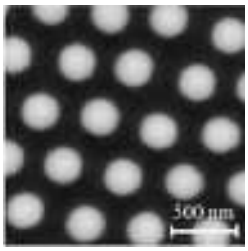
도면3



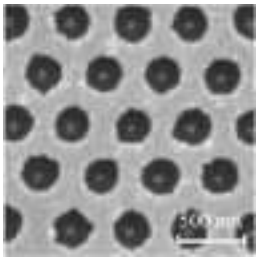
도면4a



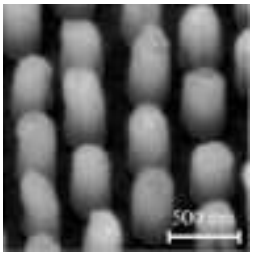
도면4b



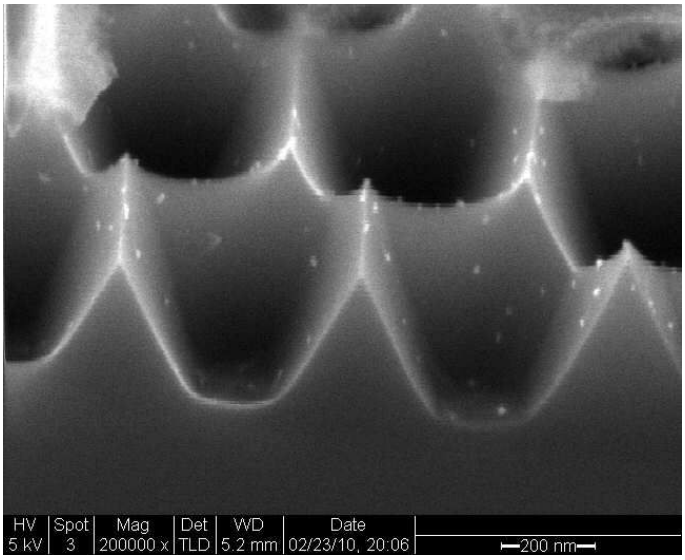
도면4c



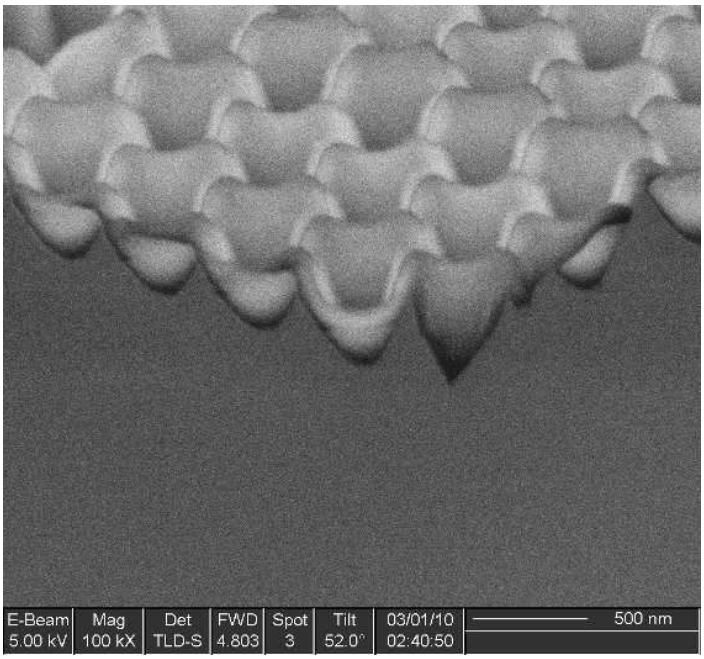
도면4d



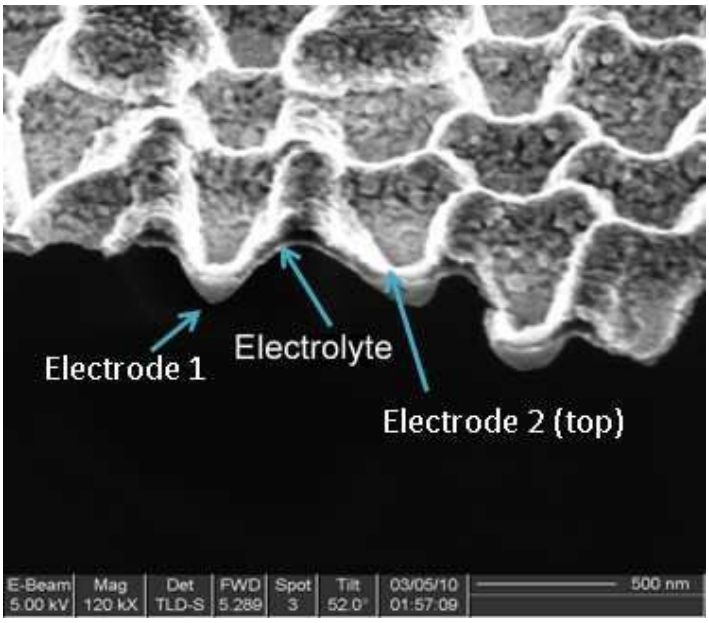
도면5a



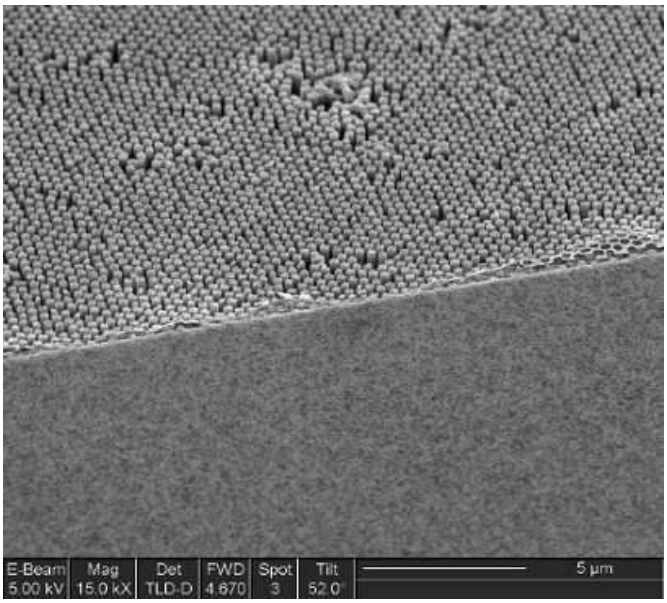
도면5b


E-Beam
5.00 kV
Mag
100 kX
Det
TLD-S
FWD
4.803
Spot
3
Tilt
52.0°
03/01/10
02:40:50
500 nm

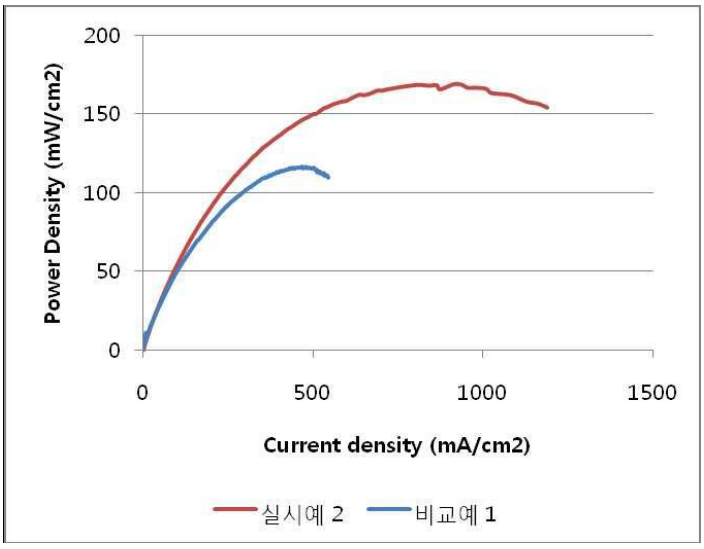
도면5c


Electrode 1
Electrolyte
Electrode 2 (top)
E-Beam
5.00 kV
Mag
120 kX
Det
TLD-S
FWD
5.289
Spot
3
Tilt
52.0°
03/05/10
01:57:09
500 nm

도면6


E-Beam
5.00 kV
Mag
15.0 kX
Det
TLD-D
FWD
4.670
Spot
3
Tilt
52.0
5 µm

도면7


200
150
100
50
0
Power Density (mW/cm2)
0
500
1000
1500
Current density (mA/cm2)
실시예 2
비교예 1