

Fabrication of Micro Solid Oxide Fuel Cell by Thin Film Processing Hybridization: I. Multilayer Structure of Sputtered YSZ Thin Film Electrolyte and Ni-Based Anodes deposited by Spray Pyrolysis

Ji-Won Son[†], Hyoungchul Kim, Hae-Ryoung Kim, Jong-Ho Lee, Hae-Weon Lee,
A. Bieberle-Hütter*, J. L. M. Rupp*, U. P. Muecke*, D. Beckel*, and L. J. Gauckler*
Center for Energy Materials Research, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
*Department of Materials Nonmetallic Inorganic Materials, ETH Hönggerberg, Zürich 8093, Switzerland
(Received September 12, 2007; Accepted September 27, 2007)

박막공정의 융합화를 통한 초소형 고체산화물 연료전지의 제작: I. Spray Pyrolysis법으로 증착된 Ni 기반 음극과 스퍼터링으로 증착된 YSZ 전해질의 다층구조

손지원[†] · 김형철 · 김혜령 · 이종호 · 이해원
A. Bieberle-Hütter* · J. L. M. Rupp* · U. P. Muecke* · D. Beckel* · L. J. Gauckler*
한국과학기술연구원 에너지재료연구단
*Department of Materials Nonmetallic Inorganic Materials, ETH Hönggerberg
(2007년 9월 12일 접수; 2007년 9월 27일 승인)

ABSTRACT

Physical properties of sputtered YSZ thin film electrolytes on anode thin film by spray pyrolysis has been investigated to realize the porous electrode and dense electrolyte multilayer structure for micro solid oxide fuel cells. It is shown that for better crystallinity and density, YSZ need to be deposited at an elevated temperature. However, if pure NiO anode was used for high temperature deposition, massive defects such as spalling and delamination were induced due to high thermal expansion mismatch. By changing anode to NiO-CGO composite, defects were significantly reduced even at high deposition temperature. Further research on realization of full cells by processing hybridization and cell performance characterization will be performed in near future.

Key words : Micro solid oxide fuel cell, YSZ thin film, Thin Film Ni-base anode, Sputtering, Spray pyrolysis

1. 서 론

현대 휴대용 전자기기의 기능이 날로 다양화되고 복잡화되어 기존의 휴대용 전원인 배터리는 증가하는 에너지 밀도 요구량을 도저히 충족시키지 못하게 됨에 따라 새로운 휴대용 전력원의 개발 필요성이 점차 증가되고 있다. 연료전지는 배터리에 비해 훨씬 높은 출력 및 에너지 밀도를 가질뿐만 아니라 연료의 빠른 재주입이 가능해 배터리와 같은 오랜 충전 시간이 필요없는 등 많은 장점을 가지고 있어 최근 휴대용 전자기기의 전력원으로 많은 주목을 받고 있다.¹⁾ 현재까지 소형 연료전지의 개발은 주로 고분자전해질 연료전지(PEMFC)와 직접 메탄올 연료전지(DMFC)에 집중되어 왔다. 하지만 PEMFC와 DMFC 모두 저온작동 특성 상 연료산화물을 위한 촉매

로 고가의 백금을 사용하여야 하기에 시스템의 가격경쟁력 면에서 많은 어려움을 겪고 있다. 또한 DMFC는 다른 연료전지에 비해 출력성능이 상대적으로 낮다는 점, PEMFC는 순수 수소만을 연료로 사용해야 하는 점, 그 외에도 연료전지 반응 시 생성되는 물의 관리가 어렵다는 점 등이 시스템의 소형화 및 경제적인 시스템 구성차원에서 한계로 지적되고 있다. 이에 따라 최근에는 이러한 기술적인 한계들에 대해 보다 해결가능성이 높은 소형 고체산화물 연료전지(SOFC)의 개발에 많은 관심이 쏠리고 있다.^{1,2,4)}

하지만 SOFC의 소형화는 단순히 기존 디자인의 물리적인 크기를 축소시키는 것으로 해결되지 않는다.³⁾ 크기가 줄어들면서 제작방법 등에서 근본적인 차이가 생기기 때문에, 마이크론 사이즈의 연료전지 요소들을 제작할 때는 그 크기 때문에 기존의 벌크 세라믹스 공정이 적합하지 않은 영역이 반드시 존재하게 된다. 따라서 소형 SOFC의 개발에 있어서는 기존 공정에 micro-fabrication과

[†]Corresponding author : Ji-Won Son
E-mail : jwson@kist.re.kr
Tel : +82-2-958-5530 Fax : +82-2-958-5529

micro-machining 기법이 필수적으로 접목되어야 한다.

그러나 SOFC의 소형화에 있어, 기존의 반도체 공정에서 널리 쓰이고 있는 micro-fabrication 기법을 사용하려면 먼저 반드시 고려되고 극복해야 할 문제점들이 있다. 우선 상대적으로 조성이 단순한 재료를 사용하는 반도체와 달리, SOFC의 구성요소들은 매우 복잡한 조성을 가지는데 특히 더 향상된 물성을 기대할 수 있는 전해질이나 전극 물질일수록 조성이 복잡해지는 경향이 있어 이러한 복잡한 조성을 다룰 수 있는 micro-fabrication 기법이 고려되어야 한다. 또한, SOFC는 기본적으로 치밀한 전해질 막과 기공성의 전극구조로 이루어지는데, micro-fabrication 기법 중 대표적인 진공증착법의 경우 2차원적 치밀막의 구성에는 큰 어려움이 없으나 기공성의 박막구조를 구현하는 데는 한계가 있어 추가적인 공정개선이 이루어져야 한다. 일반적으로 진공증착을 통해 만들어진 박막은 주상구조를 가지는 경우가 많아 상온증착을 통해 일차적으로 덜 치밀한 막구조를 만든 후 이를 다시 열처리하여 기공성 구조를 구현하는 것은 가능하다. 그러나 이러한 기공은 주상구조 막이 2차원적으로 갈라져 형성된 것이라 막구성상간의 3차원적 상호 연결구조를 요구하는 SOFC의 전극구조로는 적합치 않다. 또한 SOFC의 작동은 섭씨 수백도의 고온에서 이뤄지며, 산화제와 연료의 사용으로 인해 구성요소들이 산화 혹은 환원 분위기에 노출되는 경우가 많아 단순한 진공증착을 통해 형성된 막의 안정성에 위험요소로 작용한다. 이런 위험요소들은 micro SOFC의 제작방법과 구성소재에 많은 제약을 주게 되며, 기존의 실리콘 기반 공정에는 친숙하지 않은 새로운 재료와 구조의 도입을 필요로 한다. 따라서, SOFC의 구성요소로서 요구되는 미세구조, 조성 등의 조건을 고려하여 이에 적합한 다양한 공정과 재료의 복합화를 통한 해결책이 모색되어야 하며, 동시에 복합화에 따른 구성요소간의 정합성 연구를 수행하여야 한다.

본 연구에서는 이러한 초소형 SOFC를 구성하기 위한 다공성 전극과 치밀성 전해질을 다양한 micro-fabrication 기법들간의 공정융합화를 통해 구현하고 그 가능성을 탐색하였다. 본 연구에서는 상대적으로 단순한 조성이면서 치밀한 구조가 요구되는 YSZ 전해질막은 진공박막증착방법인 RF sputtering으로, Ni 기반의 다공성 전극구조는 용액을 이용한 spray pyrolysis 법을 이용하여 구현하였다. RF Sputtering은 SOFC 전해질 박막 형성에 가장 널리 쓰이는 방법 중 하나로, 특히 YSZ나 Gd_2O_3 -doped CeO_2 (CGO)와 같이 상대적으로 조성이 단순한 전해질막을 적절한 조성제어하에 치밀하게 형성하는데 유용한 방법이다.⁶⁻⁸⁾ Spray Pyrolysis는 단순한 실험장비구성으로도 치밀막에서 기공성구조까지 다양한 미세구조를 구현할 수 있으며, 다양한 조성을 가진 물질의 기공성 박막, 특히 3차원적으로 연결된 기공구조를 필요로 하는 SOFC의 박막전극 구현

에 용이하다.⁸⁻¹⁰⁾ 이에, 본 연구에서는 이와 같이 상이한 두가지 박막 증착 방법을 이용하여 음극층과 전해질층으로 구성된 다층구조물을 제작하고 공정조건에 따른 다층구조물의 물리적 물성, 정합성 및 구조안정성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 음극층의 형성

본 실험에 사용된 기관-음극구조는 스위스 ETH의 Gauckler 교수 실험실에서 준비되었다. 제작에는 Glass 기관(FOTURAN, mikroglass chemtech GmbH, Germany)이 사용되었으며 음극박막은 기관 표면에 바로 입혀지거나 또는 Pt가 집진체로서 패터닝되어 있는 위에 형성되었다. 음극은 NiO와 NiO-CGO20 ($Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$) 두가지 조성을 선택하였으며 spray pyrolysis법으로 기관 온도를 약 410°C로 유지하며 증착하였다. Spray pyrolysis를 통한 음극층 형성에 대한 자세한 내용은 ref. 10에 나와 있다.

2.2. YSZ 박막의 증착

RF magnetron sputtering을 통해 기관-음극 구조 위에 YSZ 박막 전해질을 형성하였다. 증착 중의 RF power는 200 W였으며 O_2/Ar 가스의 비율이 0.1인 상태에서 공정 압력은 약 12 mTorr로 고정되었다. 증착에는 4인치의 8 mol% $Y_2O_3-ZrO_2$ 타겟을 이용하였으며 균일한 증착을 위해 기관을 약 20 rpm으로 회전시켰다. 증착 중의 기관 온도는 상온과 300°C, 두가지 조건이었으며 증착속도는 약 1 nm/min로 하여 ~500 nm의 박막이 증착되도록 증착시간이 조절되었다. 증착된 YSZ박막의 물리적 특성은 XRD, SEM 등을 통하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NiO 음극 박막과 YSZ 박막의 다층구조

다공성 전극을 구현하기 위한 spray pyrolysis방법과 치밀막 형성을 위한 sputtering법을 융합하는 첫 시도로 유리기관 위에 전자의 방법으로 구현된 NiO를 대상으로 YSZ sputtering이 수행되었다. Fig. 1에 YSZ 증착전 초기 NiO 박막의 미세구조를 나타내었다. Fig. 1의 결과에서 보면 일반적인 진공증착 공정을 통한 박막의 미세구조와 달리 입자가 성글게 충전된 구조를 가져 환원 등의 후속 열처리를 통해 음극으로 사용하기에 충분한 기공성 구조를 얻을 수 있을 것으로 보인다.

Fig. 2에는 YSZ가 증착되기전 NiO/glass 시편과 서로 다른 증착조건에서 얻어진 YSZ 막에 대한 XRD 결과를 나타내었다. Fig. 2의 결과에서 보면 NiO/glass 시편은 as-deposited 상태에서 매우 약한 결정성을 나타내었다. 반면 상온에서 증착된 YSZ는 매우 약한 결정성만을 나타내어

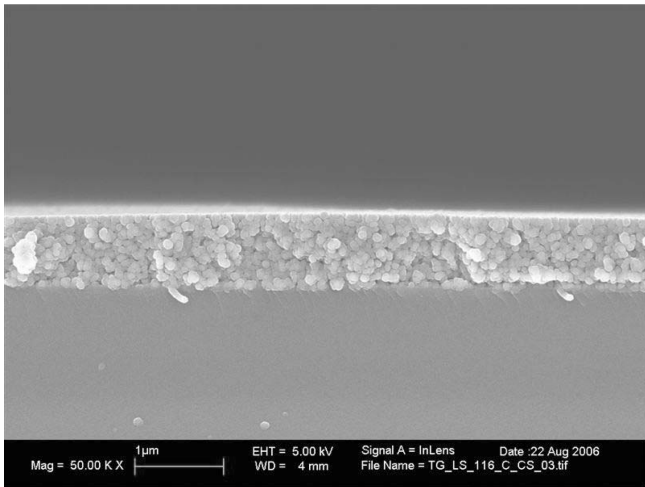


Fig. 1. Cross-Sectional SEM micrograph of NiO by spray pyrolysis.

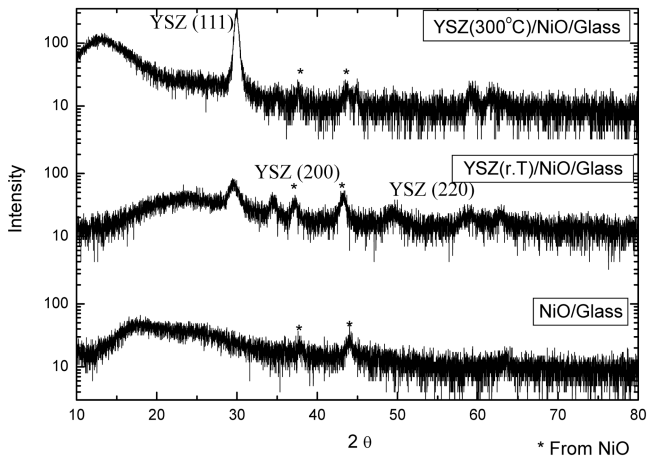
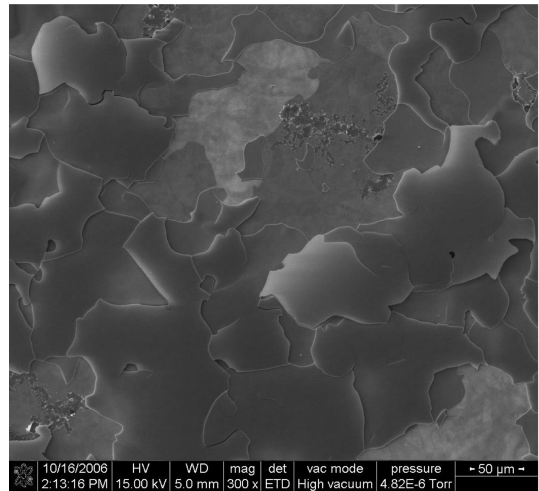


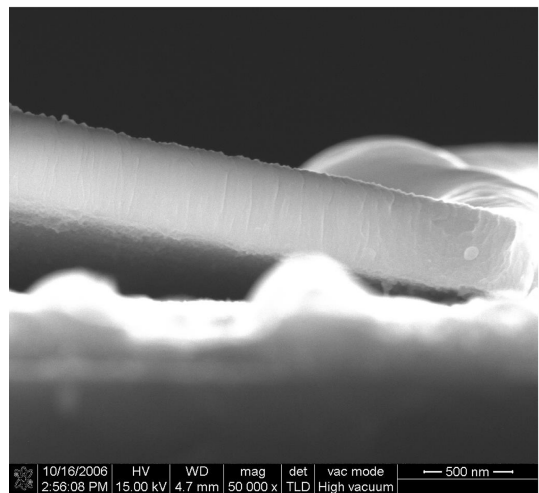
Fig. 2. XRD results of sputtered YSZ over NiO/Glass at room temperature and 300°C. XRD result of NiO/Glass is also shown at bottom for comparison.

추가적인 열처리 없이는 결정질의 YSZ를 얻어내기 어렵게 것으로 보이며 300°C에서 증착된 YSZ의 경우는 상대적으로 (111)방향성이 강한 결정성 박막으로 나타났다. 또한 상온에서 증착된 박막은 (111) 이외에도 (100) (110) (311) 등의 결정면이 약하게 관찰되는 반면, 고온 증착의 경우 (111) 이외의 픽은 거의 나타나지 않는다. 이는 상온증착의 경우 증착 중 도달하는 입자들이 낮은 기판온도로 인해 표면이동성이 적어 도달한 방향 그대로 자리잡으면서 분말 충전체처럼 다양한 방향성을 가지게 되는 반면, 고온증착의 경우는 기판표면에 도착한 입자들이 표면이동성을 충분히 가지게 되어 보다 표면에너지가 낮은 면인 (111) out-of-orientation으로 배향하였기 때문으로 생각된다.

먼저 결정질 YSZ의 특성을 얻을 수 있는 300°C 증착 시편에 대해 그 미세구조를 관찰하였다. 증착에는 blank



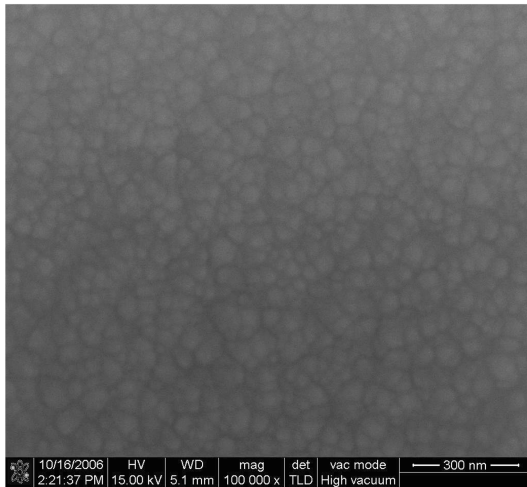
(a)



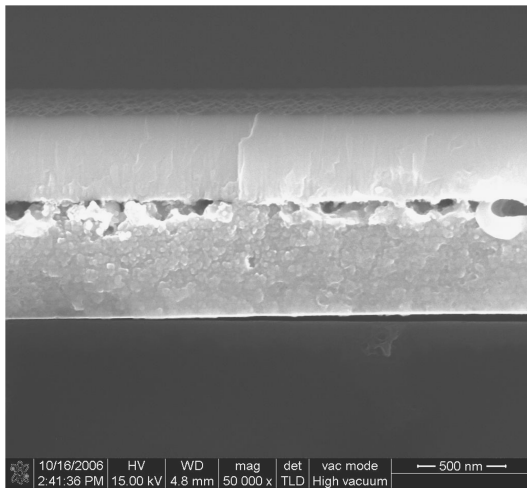
(b)

Fig. 3. (a) Low magnification SEM micrograph of defective surface area of YSZ (300°C deposited)/NiO/Glass, (b) Cross sectional image of (a).

기판과 Pt 패턴이 있는 기판이 사용되었는데, 300°C 증착 후 대부분의 시편에서 육안으로 보기에 구분할 수 있는 막의 박리현상이 관찰되었다. 증착막에서의 결함은 시편의 가장자리에서 더 심하게 나타났으며 상대적으로 시편의 중심부는 육안으로 관찰할 수 있는 큰 결함을 발견할 수 없었다. 결함의 더 자세한 관찰을 위해 결함발생부인 시편의 가장자리와, 상대적으로 결함이 적어보이는 시편 중앙부분을 SEM으로 관찰하였다. Figs. 3과 4에 큰 결함이 발생된 시편부위와 그렇지 않은 시편 중앙부분의 SEM 관찰 결과를 나타내었다. Fig. 3(a)에서 보면 시편 가장자리 부분에선 YSZ와 음극간에 매우 심한 박리가 일어났음을 확인할 수 있는데 Fig. 3(b)에서 보듯이 YSZ 박막 자체의 미세구조는 매우 치밀한 것으로 나타났다. 이러한 YSZ막의 박리현상은 전해질인 YSZ와 전극인 NiO



(a)



(b)

Fig. 4. (a) Surface morphology of YSZ thin film at less defective area of YSZ (300°C deposited)/NiO/Glass, (b) Cross sectional image of (a).

간의 열팽창계수 차이로 인한 응력때문인 것으로 사료된다. 한편 NiO의 경우는 균열 등의 파괴현상 보다는 마치 녹아내리거나 부어오른 것 같은 특이형상을 보이는데 초기 구조를 나타낸 Fig. 1과 비교했을 때 300°C에서의 증착과정 중 매우 심한 구조적 변화를 겪은 것으로 짐작된다. 이러한 결과는 증착 온도가 NiO 막이 버티기에는 너무 높았거나, spray pyrolysis용 precursor의 유기질 잔재물들로 인해 고온증착 중 NiO층의 변형이 야기됐기 때문으로 보인다. 또한 전자의 경우, 스퍼터링 중에 플라즈마로 인해 설정 기판 온도보다 실제 온도는 약 ~80°C 정도의 추가적 온도 상승이 생기는데, 이에 의한 영향도 가능하다.

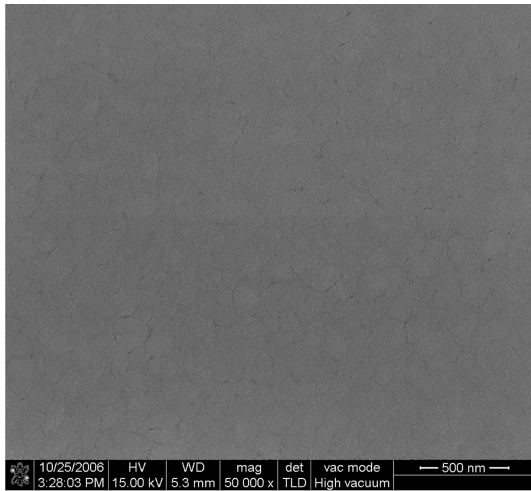
한편 상대적으로 결함이 적게 보이는 시편 중앙부분의 경우, Fig. 4(a)에 보이는 YSZ 박막 표면에선 특별한 결함이 관찰되지 않았다. 그러나 Fig. 4(b)의 단면 구조에서

보면 유리기판과 NiO 계면, 그리고 NiO와 YSZ 계면에 박리현상이 발생된 것을 확인할 수 있어 NiO/glass 위에 YSZ를 고온증착하는 경우 신뢰성있는 다층구조가 얻어지기는 어려울 것으로 판단된다.

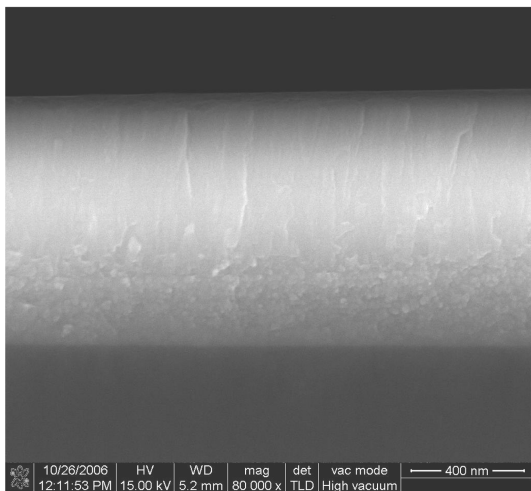
고온 증착과정 중 나타나는 이같은 다층구조 박막의 구조적 취약성을 피하기 위해 이번에는 후열처리를 고려한 상온 증착공정으로 시편을 제작하고 그 미세구조를 관찰하였다. 상온에서 증착한 시편은 고온에서 증착한 시편과 달리 육안으로 관찰되는 큰 결함은 발견되지 않았다. 그러나 Fig. 5(a)의 YSZ 표면형상에서 보면 Fig. 4(a)에 비해 입자구조가 덜 발달되어 치밀성이 떨어지는 것처럼 나타났는데 이는 앞서 Fig. 2의 XRD 결과에서 설명하였듯이 기판온도가 낮아 증착되는 입자의 표면이동성이 보장되지 않았기 때문으로 판단된다. 한편 Fig. 5(b)에 나타낸 시편의 단면구조를 보면 앞선 Fig. 4(b)의 미세구조와 비교했을 때 계면결함이 상당부분 완화된 상태로 주상구조의 전해질층이 형성되었음을 볼 수 있다. 하지만 이 경우도 Fig. 5(c)에 보이는 것과 같이 파단면에서 부분적으로 YSZ 박막과 NiO 박막 사이에 박리현상이 발견되었다. 이러한 박리현상은 증착중에 일어난다기 보다 시편관찰을 위한 시료준비과정에서 주어지는 기계적인 충격에 의해 발생하는 것으로 보이는데, 이러한 현상 또한 약한 계면 접합도에 기인한 것이라 할 수 있다. 따라서 상온 증착을 통한 YSZ 증착은 고온 증착중 발생하는 결함발생은 방지할 수 있다하더라도 취약한 계면부착성에 의해 후속 열처리 공정에서 추가적인 결함발생 가능성이 높을 것으로 생각된다. 즉 Fig. 5(a)에서 관찰된 바와 같이 치밀하지 못한 YSZ 막이 후속 열처리 공정 중 추가적으로 치밀화하면서 수축함에 따라 내부균열 등의 결함이 발생할 가능성이 높고 아울러 NiO와의 열팽창 계수 차이로 인해 열응력에 의한 파괴가능성도 높을 것으로 예상된다. 또한 YSZ의 결정화와 NiO의 환원, 그리고 실제로 단전지의 구동 중 주어지는 열싸이클 등 전해질막에 주어지는 응력 발생의 요인들을 고려하면 증착조건의 변화를 통해 as-deposited 막의 결함방생을 억제하는 것만으로는 궁극적인 대안이 될 수 없을 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 증착공정의 최적화를 추구하기보다 벌크 SOFC와 같이 YSZ에 주어지는 응력을 완화시키기 위해 음극부분을 NiO 단일상이 아닌 복합체를 사용함으로써 YSZ와의 정합성을 높여 공정 및 운전 중의 결함발생을 줄이기 위한 시도를 하였다.

3.2. NiO/CGO 복합체 음극 박막과 YSZ 박막의 다층구조

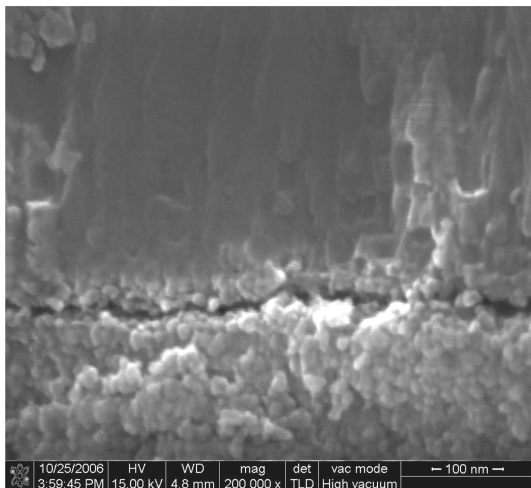
3.1절에서 본 바와 같이 NiO/YSZ 구조는 증착조건의 최적화를 통한 구조 신뢰성을 얻어내기 힘들 것으로 판단되어 음극층에 NiO가 아닌 NiO-전해질 복합체를 적용하여 다층구조를 구현하고자 하였다. 실제로 본 실험에



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. (a) Room temperature deposited YSZ thin film on NiO/glass, (b) Cross sectional image of YSZ(room T)/NiO interface without defect, (c) Cross sectional image of YSZ(room T)/NiO interface with defect.

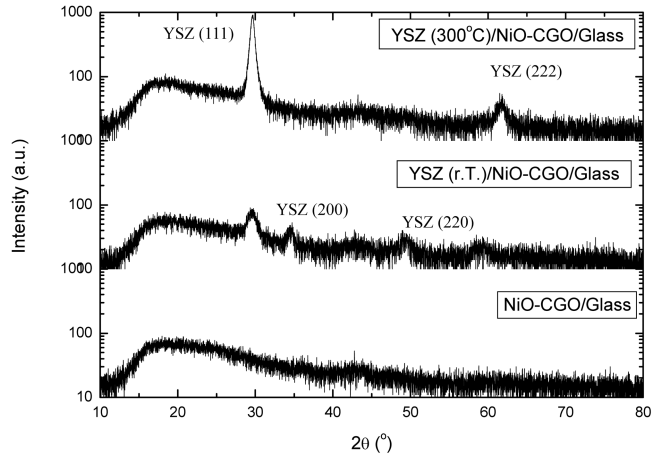


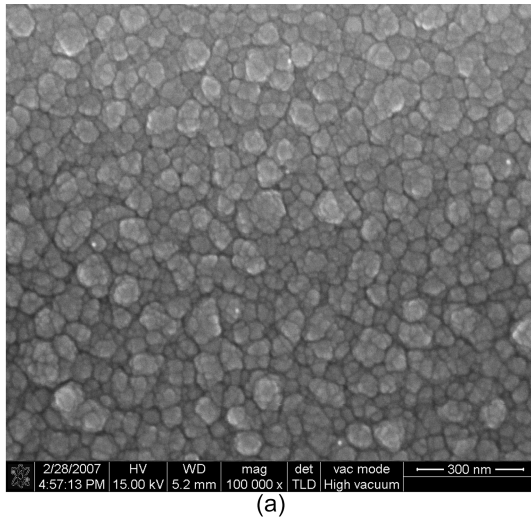
Fig. 6. XRD results of YSZ/NiO-CGO/Glass specimens.

쓰인 다층구조의 구성요소들인 유리기판, Pt 집전체, NiO, YSZ의 열팽창계수는 상온 ~800°C 구간에서 각각 ~9, ~9, 14, 그리고 $10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 로써 NiO의 열팽창계수가 다른 구성요소들과 매우 큰 차이를 보인다. 따라서 음극층을 NiO 대신 NiO-CGO20 (60:40)로 사용함으로써 열팽창계수 차이에 의한 응력발생을 최소화하고자 하였다. 본 연구에서 사용한 CGO20의 열팽창계수는 $12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 로써 YSZ보다 큰 값을 가지나 NiO보다는 작아 YSZ와 NiO 사이의 열팽창계수 차이를 완화시켜줄 것으로 예상되었다. 앞서와 마찬가지로 NiO-CGO20 음극박막은 유리기판 위에 spray-pyrolysis법으로 입혀졌으며 증착된 음극층의 미세구조는 Fig. 1과 유사하였다. 새로운 음극층위에 형성시킬 YSZ 박막은 앞선 결과와 비교를 위해 300°C 고온증착과 상온증착의 두가지 경우가 시도되었다.

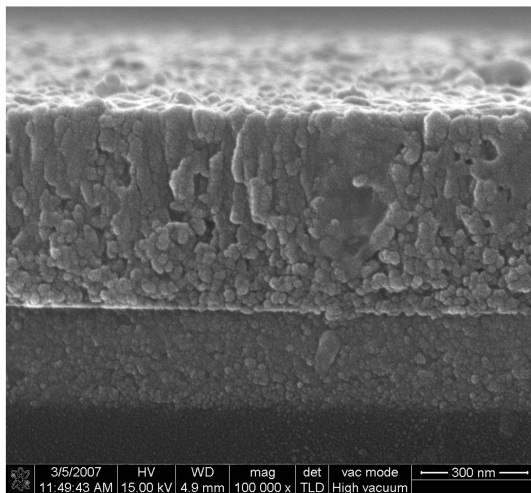
Fig. 6에 나타난 증착막에 대한 XRD 결과를 보면 앞서 Fig. 2에 나타난 YSZ/NiO의 경우와 유사하게 상온에서 증착된 YSZ는 매우 약한 결정성만을 나타내었고, 300°C에서 증착된 YSZ의 경우엔 (111)방향성이 강한 결정성 박막으로 나타났다. 이 경우 역시 상온 증착된 박막은 보다 random oriented되어 있는 경향을, 고온 증착된 박막은 textured된 경향을 나타내었다.

Fig. 7에 NiO/CGO20 위에 상온증착된 YSZ의 미세구조를 나타내었다. Fig. 7의 결과에서 보면 앞선 Fig. 5의 경우와 달리 증착된 YSZ의 미세구조가 마치 1차입자로 이루어진 응집체들이 충전되어 있는 것처럼 보이며 단면의 미세구조 (Fig. 7(b))를 보아도 전형적인 주상구조보다는 분말들이 충전되어 있는 구조처럼 보인다. 이러한 현상은 상온증착조건에서 표면이동도가 보장되지 않아 생긴 현상으로 보여지나, 같은 상온 증착인 Fig. 5의 결과와도 다르게 나타난 점에 대해서는 추가적인 확인이 필요할 것으로 사료된다.

또한 Fig. 7의 결과에서 보면 상온증착을 통해 형성된



(a)

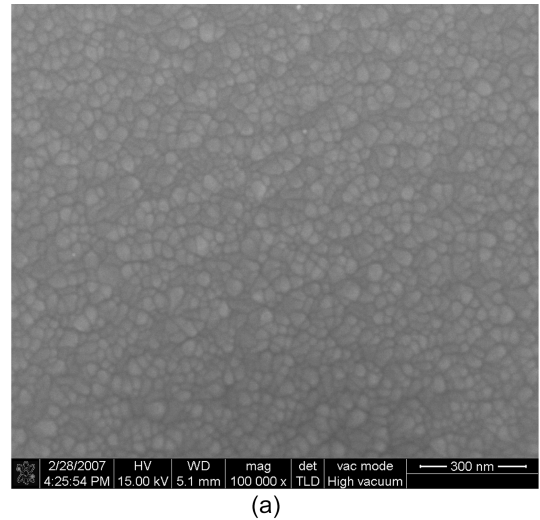


(b)

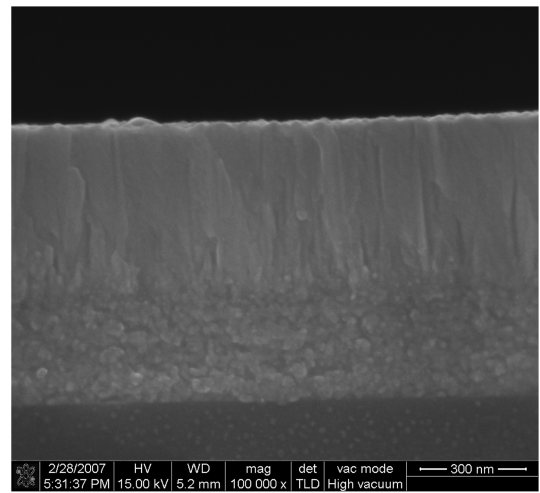
Fig. 7. (a) Surface morphology of YSZ deposited at room temperature on NiO-CGO20, (b) Cross sectional image of YSZ deposited at room temperature on NiO-CGO20.

박막의 치밀도가 그리 높아보이지가 않으며 Fig. 7(b)에서 보듯이 음극층과 전해질층 계면에 확실하게 단차가 나타나는 것으로 보아 앞선 Fig. 5의 상온증착막에서와 마찬가지로 추가적인 열처리나 고온 운전과정을 통해 전해질막의 치밀화에 따른 결함발생 가능성이 여전히 높을 것으로 생각된다.

한편 고온증착(300°C 증착)조건에서의 미세구조를 나타낸 Fig. 8의 결과에서 보면 앞선 YSZ/NiO의 경우와 달리 눈에 띄는 결함없이 매우 잘 발달한 입자구조를 관찰할 수 있으며 Fig. 8(b)에 보이듯이 spray pyrolysis를 통해 형성된 음극층과 주상구조를 가진 sputtered YSZ 층이 계면 결함 없이 다층으로 잘 형성된 것을 볼 수 있다. 특히 시편 준비과정에서 물리적인 힘이 가해짐에도 앞선 Fig. 5(c)에서 관찰되었던 음극층과 전해질층간 또는 음극층과 기판간의 박리현상은 관찰되지 않아 계면부착력 또한 우수



(a)



(b)

Fig. 8. (a) Surface morphology of YSZ deposited at 300°C on NiO-CGO20, (b) Cross sectional image of YSZ deposited at 300°C on NiO-CGO20.

함을 알 수 있었다. 이로부터 복합체 형태의 음극층을 사용하고 고온증착조건에서 전해질층을 형성시키는 것이 다층구조내의 균열 및 박리와 같은 심각한 결함을 방지하는데 더 효과적임을 확인할 수 있었으며, 이러한 구조적인 안정성은 특히 고온에서 운전되는 SOFC에서는 필수적인 요소일 것으로 사료된다. 향후 추가적인 공정융합을 통해 양극층을 형성하여 전체 micro SOFC 단전지를 제작하고 그 성능을 평가함으로써 고온작동조건에서도 구조적인 안정성을 유지할 수 있는 공정융합화의 가능성을 보고할 것이다.

4. 결 론

다공성 전극과 치밀한 전해질 막으로 구성된 다층복합체를 다양한 미세공정기법들의 융합화를 통해 구현하고자

하였다. 이를 위해 spray pyrolysis를 사용하여 다공성 음극을 형성하고 그 위에 진공증착방법인 sputtering을 이용하여 치밀한 YSZ 전해질을 입히는 실험이 수행되었다. NiO 단일상을 음극으로 사용한 경우 고온 증착조건에선 구성성분간 열팽창계수 차이에 의한 응력발생으로 박리, 균열 등 극심한 결함이 발생되었으며 상온증착의 경우에도 박막의 치밀도가 떨어지고 계면강도가 보장되지 않아 후속 열처리공정 또는 고온운전 시 추가적인 결함발생 가능성이 높을 것으로 예상되었다. 그러나 구성층간 열팽창계수 차를 줄이기 위해 NiO-CGO의 복합체를 음극으로 사용하는 경우 고온증착조건에서 박막형성시 균열이나 박리등의 결함이 발생하지 않았으며 계면부착력 또한 매우 우수한 다층구조를 얻을 수 있었다. 그러나 상온 증착의 경우는 여전히 박막의 치밀도가 떨어져 후속 공정이나 고온운전시 결함발생 확률이 높을 것으로 예상되었다.

Acknowledgement

본 연구는 한국과학기술연구원 초소형 고체산화물 연료전지 기관고유사업과 국가지정연구실 사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. L. Hertz and H. L. Tuller, "Electrochemical Characterization of Thin Films for a Micro-Solid Oxide Fuel Cell," *J. Electroceramics*, **13** [1-3] 663-68 (2004).
2. J. Fleig, H. L. Tuller, and J. Maier, "Electrodes and Electrolytes in Micro-SOFCs: a Discussion of Geometrical Constraints," *Solid State Ionics*, **174** 261-70 (2004).
3. R. O'Hayre, "Micro Scale Electrochemistry: Application to Fuel Cells," Ph. D. Thesis, Stanford University, Stanford, CA, 2004.
4. A. Bieberle-Hutter, D. Beckel, U. P. Muecke, J. L. M. Rupp, A. Infortuna, and L. J. Gauckler, "Micro-Solid Oxide Fuel Cells as Battery Replacement," *mst news*, **4** [5] 12-5 (2005).
5. Z. Shao, S. M. Haile, J. Ahn, P. D. Ronney, Z. Zhan, and S. A. Barnett, "A Thermally Self-Sustained Micro Solid-Oxide Fuel-Cell Stack with High Power Density," *Nature*, **435** [9] 795-98 (2005).
6. L. R. Pederson, P. Singh, and X.-D. Zhou, "Application of Vacuum Deposition Methods to Solid Oxide Fuel Cells," *Vacuum*, **80** 1066-83 (2006).
7. L. C. De Jonghe, C. P. Jacobson, and S. J. Visco, "Supported Electrolyte Thin Film Synthesis of Solid Oxide Fuel Cells," *Annu. Rev. Mater. Res.* **33** 169-82 (2003).
8. J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, and L. J. Gauckler, "Fabrication of Thin Electrolytes for Second-Generation Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **131** 79-96 (2000).
9. D. Beckel, U. P. Muecke, T. Gyger, G. Florey, A. Infortuna, and L. J. Gauckler, "Electrochemical Performance of LSCF based Thin Film Cathodes Prepared by Spray Pyrolysis," *Solid State Ionics*, **178** 407-15 (2007).
10. U. P. Muecke, K. Akiba, T. Salkus, N. Stus, and L. J. Gauckler, "Electrochemical Performance of Ni-CGO Nano-Grained Thin Film Anodes for Micro SOFCs," *ECS Transactions*, **7** [1] 1617-21 (2007).