

MEMS 기술을 이용한 연료전지용 마이크로 수소 발생기

나경원¹, 서용교², 성만영²

삼성종합기술원¹, 고려대학교²

Micro-Hydrogen Reactor by MEMS Technology for Fuel Cells

Kyoung-Won Na¹, Young-Gyo Seo², and Man-Young Sung²

SAIT¹, KOREA UNIV.²

Abstract

수소 가스발생을 위한 마이크로 수소 발생기 개발에서 MEMS 공정을 이용하여 기판에 반응 유로를 위해 HAR(High Aspect Ratio) 구조물을 형성하고 Ru(ruthenium) 박막을 증착하여 수소 발생량을 측정하였다. Pyrex glass 기판상에 sand blast 방법으로 반응 구조물을 만들었으며, 그 위에 sputter system을 이용하여 Ru 박막을 5500Å였다. 수소 발생량은 촉매 박막이 증착된 기판 재질과 기판의 표면 상태 그리고 마이크로 수소 발생기에 두께로 증착하였다. 반응 구조물의 전체 크기가 가로 2.0 cm, 세로 2.0cm의 면적에서 약 12.3 ml/min의 수소가 측정되 형성한 구조물의 형상에 의존하였다. Pyrex glass 기판을 사용하여 HAR로 반응 구조물을 형성한 경우에 단위 면적당 Ru 박막의 반응 표면적이 증가되어 기존에 구조물을 형성하지 않은 평면 기판에 비교하여 약 5.5배 이상의 수소 발생이 증가하였다.

Key Words : 수소 발생기, HAR 구조, MEMS, 연료전지

1. 서론

휴대전화, PDA, MP3등 휴대기기가 급속도로 발전하면서 휴대성을 높이기 위해 가볍고 소형이면서 오래 사용할 수 있는 전원에 대한 필요성도 증대하고 있다. 연료전지는 현재 사용되는 2차전지에 비해 10배이상의 에너지를 가질 수 있어 연료전지를 소형으로 제작할 수가 있으며, 장시간 충전해야 하는 불편함을 1분 이내에 재충전으로 대신할 수가 있어서 최근에 많은 연구가 진행되고 있다. 이미 노트북에서 수소탱크를 사용한 연료전지가 충분한 성능을 내고 있으며, palm size 보다 더 작은 휴대기기에서는 더욱 가볍고 소형화가 가능한 새로운 형태의 수소연료 전지 개발을 위하여 소형 수소발생기가 필요하다. 붕산화나트륨(NaBH₄)은 수소를 많이 함유하고 있어 Ru(Ruthenium)등 일부 금속에서 수소를 발생시켜서 분말 상태로 자동차용 연료전지에 사용되고 있으나 소형화를 위해 박막과 MEMS(Micro-Electro Mechanical System) 구조체의 개발이 필요하다.

이러한 MEMS 기술에 의해 박막화된 수소발생 기술은 반도체 공정기술과 같이 소형화에 유리할

뿐만 아니라 양산성을 높일 수 있을 것으로 기대된다.

최근에 포토리소그래피 기술의 발달로 photoresist의 두께가 약 100µm이상의 구조물을 미세한 형상으로 형성이 가능하여 졌으며, 또한 MEMS기술에서 식각 기술의 발달로 인하여 실리콘 기판에 HAR(High Aspect Ratio) 형태의 구조물을 형성 할 수 있다. 이러한 구조물로서 박막으로 증착하는 촉매 물질의 표면적을 수 배 이상 크게 하는 것이 가능하여 촉매표면반응에 의한 수소 발생량을 증가시킬 수 있다. 따라서 이러한 방법으로 수소 발생기를 작은 면적으로 제작한 경우에도 충분한 수소를 발생 시켜서 연료전지를 통해 전원 공급을 할 수가 있다. 본 연구에서는 Ru를 MEMS 공정에 의하여 미세하게 형성한 HAR구조물을 형성하여 보다 작은 면적에서 많은 양의 수소를 발생시켰다.

2. 실험

2.1 평판 기판상의 Ru 박막 증착

마이크로 수소 발생기는 붕산화나트륨 용액과 촉매 물질이 서로 반응하여 수소를 발생시키게 하기 위하여 기판에 미세한 구조물을 형성한다. 본

실험에서는 촉매 물질로서 Ru를 사용하였으며, 기판 재질에 따른 Ru의 수소 발생량을 비교하기 위하여 구조물이 없는 평판의 실리콘과 pyrex glass 기판 상에 Ru를 스퍼터링 방법으로 증착하였다. 실리콘 기판의 경우, 붕산화나트륨에 의하여 기판이 손상되는 것을 방지하기 위하여 3000Å의 두께로 thermal oxide 형성하여 사용하였으며, 기판과 Ru 박막의 접착력 향상을 위하여 Ti을 50Å 두께로 증착한 후 Ru를 5500Å의 두께로 각각의 기판에 증착하였다.

2. 2 HAR 구조물 형성 및 Ru 박막 증착

실리콘 기판과 Pyrex glass 기판을 사용하여 기판에 수소 발생기를 위한 HAR 구조물을 형성하였다. 실리콘 기판의 경우, 기판에 포토레지스트(AZ9260)를 도포하여 약 8µm의 두께로 패턴을 형성한 후, ICP RIE system으로 실리콘 기판을 deep trench etching하여 50µm의 선폭과 50 µm의 선 간격의 패턴으로 실리콘 기판을 40µm의 깊이로 식각하여 HAR 구조물을 형성하였다. 다음으로 HAR 구조물을 3000Å의 두께로 thermal oxide층을 형성한 후에 스퍼터링 방법으로 Ti를 50Å으로 증착한 후 5500Å 두께로 Ru 박막을 증착하였다.

또한, Pyrex glass 기판에 HAR 구조물을 형성하기 위하여, 기판에 감광성 필름인 dry thick film(Ordyle 125)을 lamination 설비를 사용하여 필름을 20µm의 두께로 균일하게 도포하였다. 도포된 필름을 포토리소그래피 공정을 이용하여 가로 폭 50µm, 세로 폭 410µm을 가진 사각형의 패턴을 300µm의 간격으로 균일하게 형성하였다. 다음 기판을 식각하기 위한 공정으로 sand blast system을 사용하여 기판을 약 325µm 깊이로 식각하여 사각 뿔 기둥 형태의 마이크로 구조물을 기판에 균일하게 형성하였다. 여기서 sand blast system을 사용하면 ICP RIE 방법으로 식각이 어려운 pyrex glass도 깊게 식각 할 수 있다. 마지막으로 형성된 마이크로 사각 뿔 기둥의 구조물 상에 실리콘 기판에서 실시한 동일한 방법으로 Ti(50Å) / Ru(5500Å)으로 증착하여 마이크로 수소 발생기를 형성하였다.

3. 결과

3.1 평판 기판 상의 Ru박막 표면 분석

구조물을 형성하지 않은 평판 실리콘 기판과 pyrex glass 기판 상에 증착된 Ru 박막의 표면을 분석하기 위하여 SEM 설비로 박막 표면을 관찰하였다. 그림 1은 평판의 실리콘 기판과 pyrex glass

기판상의 Ru 박막의 표면 분석을 나타내고 있다. 그림 1에서 실리콘 기판 상에 증착된 Ru 박막이 pyrex glass 기판의 보다 균일하게 증착되었다. 또한 그림 2는 실리콘 기판에 증착되어진 Ru 박막의 단면을 분석한 결과이며, 증착된 Ru의 두께가 약 5500Å 두께로 측정 되었다.

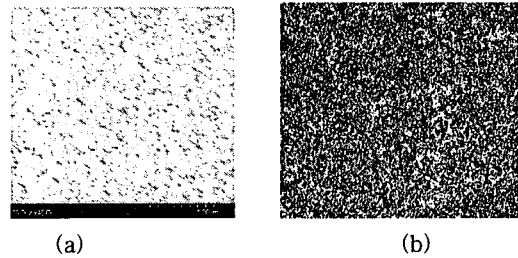


그림 1. 평판 기판상에 스퍼터링으로 증착한 Ru 박막의 표면 분석 사진: (a) 실리콘 기판, (b) pyrex glass 기판.

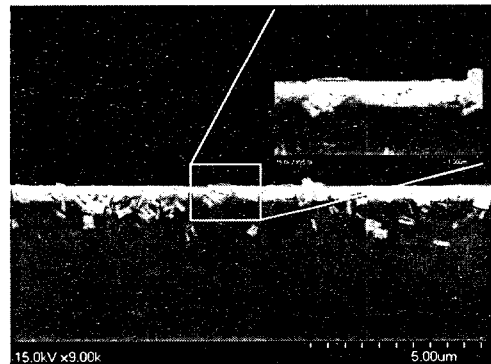


그림 2. 평판 실리콘 기판상의 Ru 박막 SEM 단면 분석 사진.

3.2 HAR 구조물 분석

실리콘 기판에 HAR 구조물로 제작되어진 수소 발생기의 형상을 분석한 결과, ICP RIE 식각된 트랜치(trench) 구조의 크기가 선폭 50µm와 선폭 간격 50µm의 미세한 구조로 식각되어졌으며, 실리콘 기판의 식각된 깊이는 약 31µm이었다. 그림 3은 실리콘 기판에 트랜치로 식각된 HAR 구조물과 실리콘 기판의 다른 영역에 동시에 형성된 나선형의 HAR 구조물을 나타내었다, 나선 구조물의 경우, 선폭 2.8µm와 선 간격 2.8µm의 패턴으로 식각 되어졌으며, HAR 구조물위에 증착된 Ru 박막이 균일하게 증착되어지지 않은 결과를 보였다.

또한 pyrex glass를 이용하여 수소 발생기의 반응 구조물을 제작한 경우에는 그림 4와 같이 반구형

의 흠을 가진 사각 뿔 기둥의 형상으로 HAR 구조물이 균일하게 형성되어졌다.

SEM으로 사각 뿔 기둥의 크기를 관찰한 결과 상부에 형성된 사각 형의 크기는 가로 402 μm 와 세로 39.5 μm 의 넓이로 식각되었으며, 사각 뿔 기둥의 높이는 약 325 μm 이다. 또한 sand blast 설비를 이용하여 식각한 사각 뿔 기둥의 표면을 관찰하여 그림 5에 나타내었다. SEM 사진의 결과에서 sand blast에 의하여 식각되어진 pyrex glass 표면이 상당히 거칠게 식각되어진 결과를 보이고 있다.

3.3 수소 발생량 측정

위와 같이 여러 가지 방법으로 제작되어진 수소 발생기의 구조물을 이용하여 수소 발생량을 측정했하였다. 수소 발생을 위한 반응 용액으로 붕산화나트륨을 $\text{NaBH}_4 : \text{DI} = 4 : 1$ 의 비율로 조성하여 사용하였다.

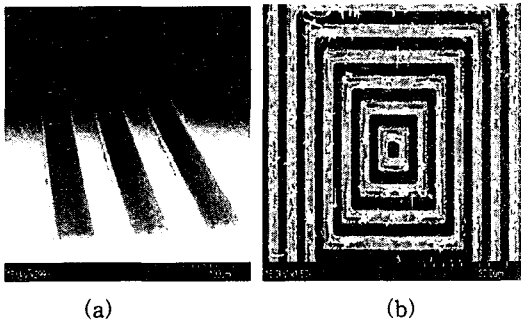


그림 3. 실리콘 기판을 이용하여 HAR 구조물을 형성하여 SEM으로 분석한 평면 사진: (a) 트랜치 HAR 구조물, (b) 나선형 구조의 HAR 구조물.

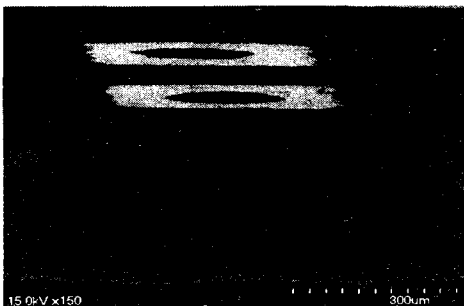


그림 4. SEM 분석 사진: pyrex glass 기판상에 sand blast 설비를 이용하여 형성한 마이크로 삼각 뿔 기둥의 HAR 구조물.

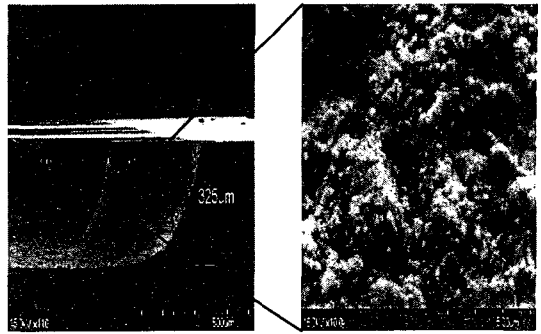


그림 5. SEM 분석 사진: (a) Pyrex glass를 sand blast로 식각한 HAR 구조물의 식각 깊이 분석 (b) Pyrex glass에 식각된 부위의 표면 분석 관찰

구조물이 전혀 없는 평판의 실리콘 기판과 Pyrex glass 기판에 Ru를 5500 \AA 의 두께로 박막을 증착한 시편을 가로 2cm와 세로 2cm의 크기로 절단하여 측정된 결과 평판 실리콘 기판의 경우, 온도 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 1.7 ml/min의 수소가 측정되었으며, 평판 pyrex glass 기판상의 Ru 박막에서는 2.4 ml/min의 수소가 측정되었다. 그림 6은 위의 두 가지 평판 기판들을 사용하여 외부 온도 변화에 따라 발생된 수소의 변화량을 측정된 그래프이다. 다음으로 실리콘 기판과 pyrex glass 기판에 각각 HAR 구조물을 형성한 후에 Ru 박막을 증착하여 수소 발생량을 측정하였다. 실리콘 기판에 HAR 구조물로 형성하여 Ru 박막을 증착한 경우에 붕산화나트륨 용액에서 외부 온도 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 7.5 ml/min으로 수소가 측정되었다. 또한 pyrex glass 기판에 HAR 구조물을 형성하여 수소 발생기를 제작한 경우에 발생된 수소는 약 12.3 ml/min으로 측정되어졌다. 그림 7은 위의 두 가지 기판에 HAR 구조물로 제작된 경우에서 발생된 수소 측정 그래프이다.

4. 고찰

기판의 재질을 비교하기 위하여 평판 상태인 실리콘 기판과 pyrex glass에 Ru 박막을 증착하여 실험한 결과, pyrex glass 기판의 경우 실리콘 기판의 경우 보다 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 0.7 ml/min의 미소한 양의 차이를 보였으며, 두 가지 경우 모두 약 2 ml/min 정도의 적은 양의 수소가 발생되어졌다. 이 실험의 결과에서 기판의 재질에 따라 수소 발생량이 미소한 차이를 보이는 것은 그림 1의 결과에서 실리콘 기판에 비교하여 pyrex glass 기판에 증착된 Ru 박막이 보다 표면이 거친 상태이기 때

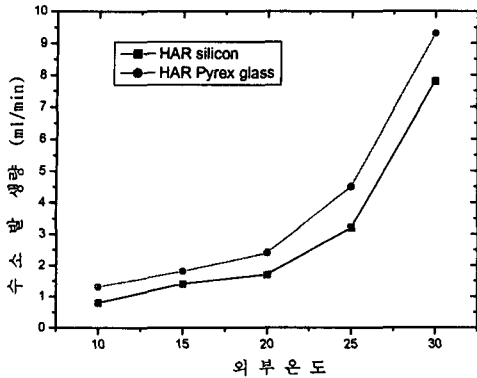


그림 6. 평판 실리콘 기판 및 pyrex glass 기판위에 증착된 Ru 박막에서의 수소 발생량 측정.

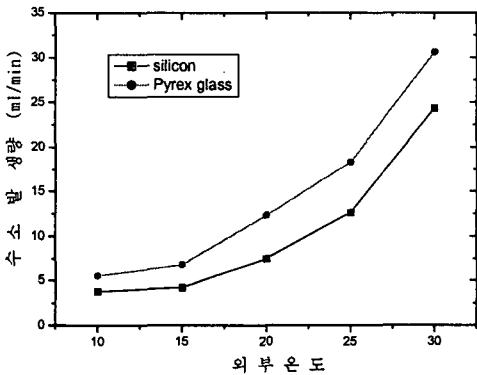


그림 7. HAR 구조로 형성된 실리콘 및 pyrex glass 기판상에 박막 증착된 Ru에서 측정된 수소 발생량.

문이다. 따라서 기판의 재질 및 표면 상태가 수소 발생량에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

HAR 구조물로 형성된 기판의 결과가 그림 7에서 평판 기판에 Ru를 증착한 경우 보다 약 5.5 배 이상 수소 발생이 증가하였다. 즉, HAR 구조 기판의 경우, 선폭 50 μ m와 선 간격 50 μ m으로 실리콘 기판을 40 μ m 깊이로 트랜치 식각하여 평판 기판에 비교하여 약 2배로 Ru 표면적이 증가하였다. 더욱이 ICP RIE 과정에서 식각된 표면이 거칠어져서 Ru 박막의 반응 표면적이 상당히 증가하였다. 또한 pyrex glass 기판에 HAR 구조물을 형성한 경우, 그림 5와 같이 sand blast로 식각하면 식각 표면이 더욱 거칠어져 표면에 증착된 Ru 박막

이 실리콘에 ICP RIE 로 식각한 HAR 구조물의 경우 보다 수소 발생량이 더 증가되어진 결과를 알 수 있다.

5. 결론

MEMS 공정을 이용하여 마이크로 구조로 수소 발생기를 HAR 구조로 제작하였다. HAR 구조에 Ru 박막을 증착하여 평판 기판상의 Ru 박막에 비교하여 약 2배 정도 반응 표면적을 크게 형성하여 5.5배 이상으로 수소 발생을 증가시켰다. 또한 sand blast로 pyrex glass 기판에 사각 뿔기둥 형상으로 마이크로 구조물하여 400 mm²의 작은 기판 면적에서 외부 온도가 20°C인 경우에 12.3 ml/min의 수소를 발생 시켰다.

참고 문헌

- [1] Jeffrey DM, Alan FJ, Jeffery PH, Robert TG (2002) "Micro-Fabrication Thin-Film Cells for Portable Power Requirements," Small Fuel Cells 2002, April 21-23.
- [2] Marsacq D, Laurent JY, Roux C, Nayoze C, Bloch D, Arroyo J (2002), "Development of Micro Fuel Cell by Using Microelectronic Process for Next Generation of Portable Equipment," Small Fuel Cells 2002, April 21-23.
- [3] Flores, Flack, Tai, "An investigation of the properties of Thick Photoresist films,"Advances in Resist Technology and Processing XI Proceeding, SPIE 2195, 1994.
- [4] Forrest G (1991), "Technologies of High Aspect Ratio Plating. Printed Circuit Fabrication," Vol. 14, No. 7: 44-47
- [5] Flores, Flack, Tai, Mack, "Lithographic Performance in Thick Photoresist Applications," OCG Microlithography Seminar, Interface '93 Proceedings, 1993