

# 고체산화물 전해질의 원자층 증착 공정시 플라즈마 인가를 통한 공정 전력 감소

## Reducing the Process Energy through Applying Plasma in Atomic Layer Deposition of Solid Oxide Fuel Cell Electrolyte

지상훈<sup>1,#</sup>  
Sanghoon Ji<sup>1,#</sup>

<sup>1</sup> 한국건설기술연구원 국토보전연구본부 (Department of Land, Water and Environment, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology)  
# Corresponding Author / E-mail: sanghoonji@kict.re.kr, TEL: +82-31-910-0521  
ORCID: 0000-0002-3071-8641

KEYWORDS: Process energy (공정 전력), Oxygen plasma (산소 플라즈마), Atomic layer deposition (원자층 증착법), Thin-film electrolyte (박막 전해질), Solid oxide fuel cell (고체산화물 연료전지)

*The energy saving effect of reactant plasma in Atomic Layer Deposition (ALD) of ultrathin solid oxide fuel cell electrolyte was examined by measuring electrical current in real time. Actuating a plasma generator led to a remarkable change in electric current and therefore a Plasma Enhanced ALD (PE-ALD) Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) supercycle demanded ~12% higher process energy than a Thermal ALD (T-ALD) YSZ supercycle. Nonetheless, because PE-ALD YSZ electrolyte providing higher growth rate and higher gas tightness needed 2 times smaller cycle number compared to T-ALD YSZ electrolyte, applying oxygen plasma in ALD of YSZ electrolyte resultantly reduced total process energy by ~44%.*

Manuscript received: November 16, 2018 / Revised: December 7, 2018 / Accepted: December 12, 2018

### 1. 배경

고체산화물 연료전지는 높은 에너지 변환 효율과 우수한 연료 유연성으로 인해 유망한 전기 생산 장치로 각광받고 있다. 하지만, 고체산화물 연료전지는 높은 작동 온도로 인해 재료 선택의 폭이 좁고 열 충격 가능성이 높은 약점을 가지고 있다.<sup>1</sup>

매우 작은 오믹 저항을 가지는 초박막 전해질을 사용하는 것은 고체산화물 연료전지의 작동 온도를 수백 도 낮추는 효과적인 방안으로 고려되고 있다.<sup>1</sup> 이러한 초박막 전해질은 물리적 기상 증착법, 화학적 기상 증착법 등의 다양한 방법을 통해 제작된 바 있다.<sup>2</sup> 최근, 매우 얇고 치밀한 박막을 형성할 수 있는 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 기법은 고체산화물 연료전지를 위한 초박막 전해질을 제작하기 위해 사용된 바 있다.<sup>3</sup> Shim 등은 ALD 기법으로 증착되는 약 60 nm 두께의 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ) 전해질을 가지는 실리콘 기반 Free-Standing 고체산화물 연료전지

를 시연하였다. 연료전지는 섭씨 350도에서 약 1.05 V의 개회로 전압을 생성하였다.<sup>4</sup> Hong 등은 ALD 기법으로 증착되는 약 180 nm 두께의 YSZ 전해질을 가지는 다공성 세라믹 기판 지지형 고체산화물 연료전지를 시연하였다.<sup>5</sup> 연료전지는 섭씨 450도에서 약 1.05 V의 개회로전압을 생성하였다. Park 등은 ALD 기법으로 증착되는 약 500 nm 두께의 YSZ 전해질을 가지는 다공성 세라믹 기판 지지형 고체산화물 연료전지를 시연하였다.<sup>6</sup> 연료전지는 섭씨 450도에서 약 1.1 V의 개회로전압을 생성하였다.

비록 ALD 기법을 통해 매우 작은 오믹 저항을 가지면서도 기체 기밀도가 높은 전해질을 형성할 수 있지만, 이러한 기법의 자기제한적 성장 거동은, 다소 긴 성장 시간으로 인해, 결과적으로 높은 전력 소비를 요구하며 연료전지의 제작 비용을 높이는 요인이 될 수 있다. 따라서 궁극적으로 제품 단가를 줄이기 위해서는 ALD 공정에서 필요로 하는 사이클 수를 최소화할 필요가 있다.<sup>7</sup> 최근, 이러한 약점을 보완하기 위한 노력으로 저자는

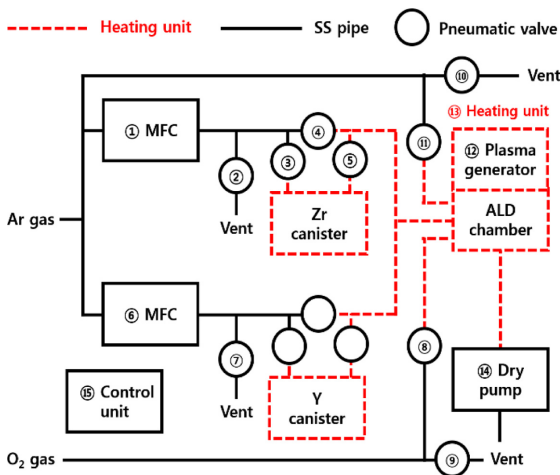


Fig. 1 Schematic diagram of the utilized atomic layer deposition (ALD) system with a plasma generator (SS and MFC stand for stainless steel and mass flow controller, respectively)

반응제 노출 단계에서 산소 플라즈마를 적용하여 YSZ 전해질 제작을 위한 ALD 공정의 사이클 수를 대폭 줄이는데 성공한 바 있다.<sup>8</sup> 그럼에도 불구하고, 그러한 산소 플라즈마의 적용에 의한 공정 전력소비 절감 효과는 정량적으로 평가된 바 없다. 본 연구에서는, 기체 기밀도가 확보된 YSZ 초박막 전해질의 ALD 공정에 있어서 산소 플라즈마 적용에 대한 전체 공정 전력 소비 절감 효과를 정량적으로 살펴보았다. 기존 공정과 산소 플라즈마가 적용된 공정은, 각각, T-ALD (Thermal ALD) 기법과 PE-ALD (Plasma Enhanced ALD) 기법으로 명명하였다.

2. 방법

2.1 초박막 전해질 제작

YSZ 초박막 전해질은 플라즈마 생성기가 설치된 상용 ALD 시스템(Atomic Premium, CN1, Korea)을 사용하여 T-ALD 기법과 PE-ALD 기법을 통해 제작되었다. Fig. 1은 ALD 시스템의 주요 부품 구성을 보여주고 있다. T-ALD 지르코니아 단일층 제조법은 지르코늄 전구체 노출 3초, 아르곤 가스 퍼지 40초, 산소 반응제 노출 1초, 아르곤 가스 퍼지 40초로 구성하였다. 그리고, T-ALD 이트리아 단일층 제조법은 이트륨 전구체 노출 3초, 아르곤 가스 퍼지 80초, 산소 반응제 노출 1초, 아르곤 가스 퍼지 80초로 구성하였다. 8 mol% 이트리아 함유 YSZ 증착을 위한 지르코니아 ALD 대비 이트리아 ALD의 사이클 비율은 7:1로 설정하였다. PE-ALD YSZ 공정에 있어서 8초 동안의 50 W 산소 플라즈마 인가 단계를 산소 반응제 노출과 아르곤 가스 퍼지 단계 사이에 삽입하였다. 그 외 상세한 제작 조건은 저자의 이전 연구들로부터 확인 가능하다.<sup>3,8</sup>

2.2 전기적/전기화학적 측정

60 Hz 교류 220 V 전기를 통해 작동되는 ALD 시스템의 전류는

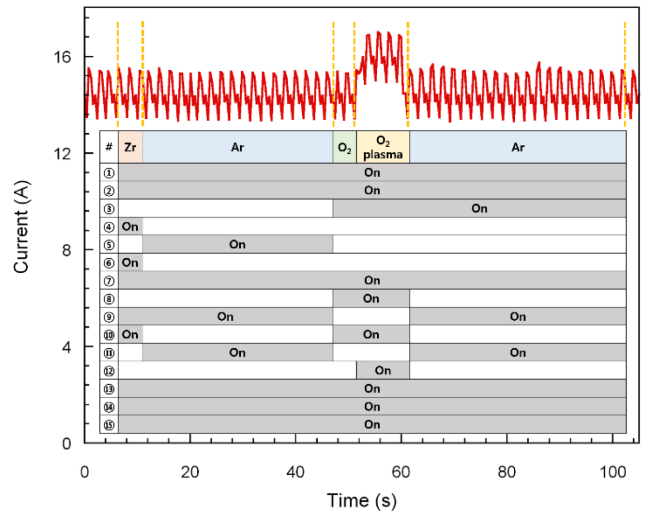


Fig. 2 Current variation versus time in plasma enhanced ALD (PE-ALD) of a zirconia monolayer and its operational status (inset)

0.4초의 샘플 취득 주기를 가지는 교류 클램프 미터를 통해 실시간으로 측정되었다(3280-20F, HIOKI, Japan). YSZ 초박막 전해질의 기체 기밀도 평가를 위한 개회로전압 측정을 위해 양극 산화 알루미늄 기판/Pt 수소극/YSZ 초박막 전해질/Pt 공기극으로 이루어진 단위 셀이 사용되었다. 그 외 상세한 측정 조건은 저자의 이전 연구로부터 확인 가능하다.<sup>8</sup>

3. 결과 및 고찰

3.1 플라즈마 생성 인가 전류 파악

플라즈마 생성을 위해 필요한 전류를 파악하기 위해, 지르코니아 단일층 PE-ALD 공정에 대한 시간에 따른 전류의 변화 양상을 살펴보았다(Fig. 2). Fig. 2에 삽입된 표는 주요 부품들의 작동 상태(On/Off)를 나타내고 있다. Fig. 2에서 알 수 있듯이, 아르곤/산소 가스의 유동을 조절하기 위한 부품들의 작동 유무는 인가 전류 변화에 거의 영향을 미치지 않았다. 반면 플라즈마 생성기를 작동시키는 시키는 것(약 52초 후 발생)은 약 1.6 A의 전류 증가를 이끌었다.

3.2 단일 사이클 전력 소비량 비교

Figs. 3(a)와 3(b)는 각각 T-ALD YSZ 단일 사이클과 PE-ALD YSZ 단일 사이클에 대한 시스템 부하 전류의 변화를 보여준다. 앞 절에서 확인한 것처럼 플라즈마의 생성은 눈에 띄는 전류 인가량 증가(약 1.6 A)와 100초만큼의 공정 시간 증가를 야기하였다. 결과적으로, PE-ALD YSZ 단일 사이클의 전력 소비량은 T-ALD YSZ 단일 사이클의 전력 소비량보다 약 12% 높은 것으로 평가되었다(Fig. 3(c)).

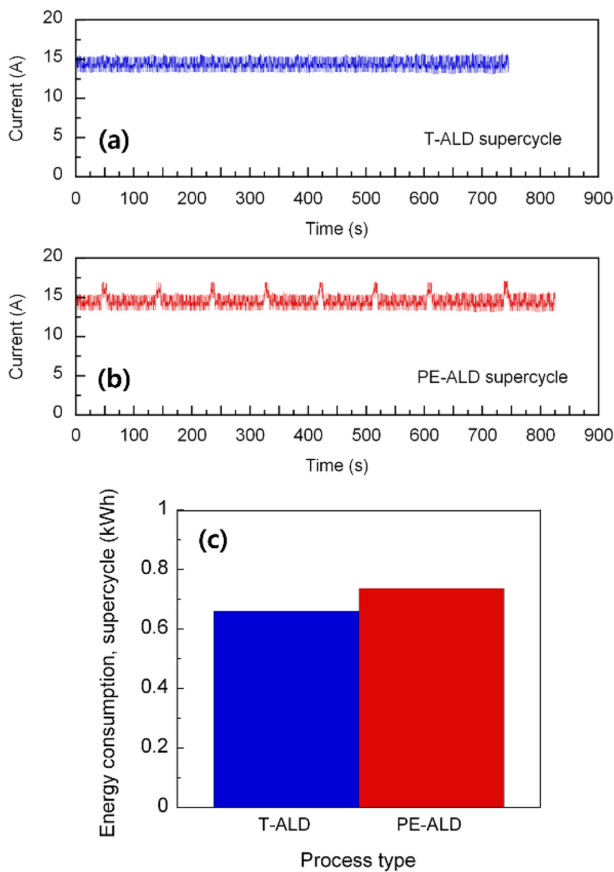


Fig. 3 Current variation versus time in (a) thermal ALD (T-ALD) Ytria-Stabilized Zirconia (YSZ) supercycle and (b) PE-ALD YSZ supercycle and (c) their energy consumption in process

3.3 공정별 전해질 두께 및 사이클 수 결정

YSZ 초박막 전해질의 기체 기밀도 평가를 위해 200 nm 이하의 두께를 가지는 T-ALD YSZ 그리고 PE-ALD YSZ 전해질 연료전지들에 대한 개회로 전압을 측정하였다. 요약하면, 1.1 V 이상의 개회로 전압을 생성하기 위해서는 T-ALD YSZ 전해질과 PE-ALD YSZ 전해질이, 각각, 100 nm와 70 nm보다 두께를 필요가 있었다(Fig. 4(a)). 충분히 높은 기체 기밀도를 제공하는 PE-ALD YSZ 전해질의 두께(100 nm)가 T-ALD YSZ 전해질의 두께(70 nm)보다 훨씬 얇은 이유는 1) 상대적으로 높은 체적 밀도와 상대적으로 낮은 불순물 함유도 그리고 2) 상대적으로 낮은 등방성 때문으로 고려해볼 수 있다.<sup>9-11</sup> 첫번째로 제시하는 이유와 관련하여 플라즈마 인가에 의한 반응제의 활성화는 막의 체적 밀도와 순도를 향상시킬 수 있음이 보고된 바 있다.<sup>9</sup> 체적 밀도가 높다면 상대적으로 두께가 얇아도 전해질을 통한 기체 투과도가 낮아질 것이다. 아울러, 막의 불순물 함유도가 낮으면 두께가 얇아도 전해질의 통한 누설 전류의 발생 가능성이 낮아질 것이다.<sup>10</sup> 두번째로 제시하는 이유와 관련하여 플라즈마 인가로부터 기인하는 재결합 현상의 증가는 자기제한적 성장 거동 특성을 낮추어 등방성을 저하시킬 수 있음이 보고된 바 있다.<sup>11-13</sup> 등방성의 저하는 하부전극에 형성되어 있는 기공을 보다 얇은

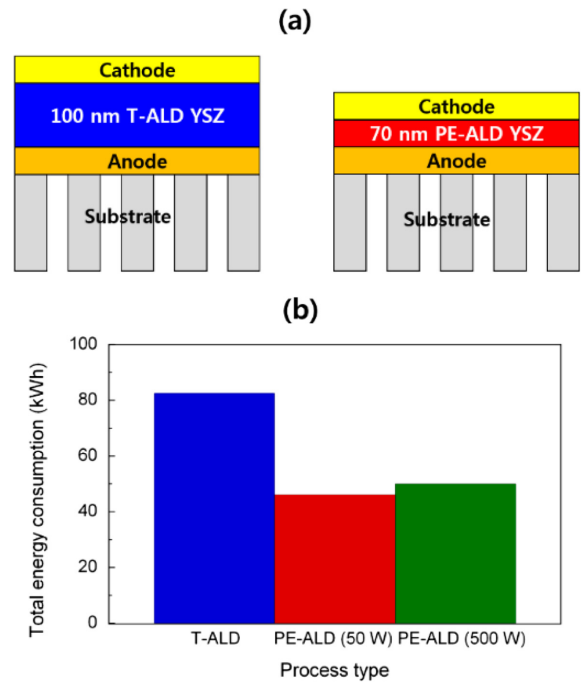


Fig. 4 (a) Schematic diagram of T-ALD YSZ electrolyte and PE-ALD YSZ electrolyte cells generating open circuit voltages above ~1.1 V and (b) their total energy consumption in process

전해질을 통해서도 막아줄 수 있을 것으로 사료된다.

한편, 약 0.1 nm/사이클의 증착율을 가지는 T-ALD YSZ 전해질은 100 nm의 두께를 형성하기 위해 1000사이클 수가 요구되었고, 0.14 nm/사이클의 증착율을 가지는 PE-ALD YSZ 전해질은 70 nm의 두께를 형성하기 위해 500 사이클 수가 요구되었다. 결과적으로, 기체 기밀도가 확보된 PE-ALD YSZ 전해질은 상대적으로 얇은 두께와 높은 증착율로 인해 절반의 사이클 수를 필요로 하였다.

3.4 전체 공정 전력 소비량 비교

최종적으로, 전체 전력 소비량은 단일 사이클 당 전력 소비량을 단일 사이클 반복 횟수와 곱하여 산출하였다. Fig. 4(b)의 왼쪽과 가운데 막대 그래프는, 각각, 100 nm 두께의 T-ALD YSZ 전해질과 70 nm 두께의 50 W 산소 플라즈마 PE-ALD YSZ 전해질 공정에 대한 전체 전력 소비량을 보여주고 있다. 단일 사이클 당 전력 소비량(Fig. 3)과는 대조적으로, 70 nm 두께의 PE-ALD YSZ 전해질 제작 공정의 전체 전력 소비량은 100 nm 두께의 T-ALD YSZ 전해질 제작 공정보다 약 44% 높았다. 이러한 전력 소비 절감 효과는, 앞 절에서 살펴본 것처럼, 명백히 PE-ALD YSZ 공정에 있어서의 상대적으로 적은 사이클 수에 의한 것이다.<sup>8</sup> 만약, 기체 기밀도가 높은 전해질을 제작하기 위한 요구 사이클의 수가 동일하고 플라즈마 출력을 500 W 만큼 높게 설정한다 하더라도, 전체 전력 소비량은 50 W 출력의 플라즈마 인가 시와 비교하여도 단 8% 만큼만 높았다(플라즈마 출력을 증가시키기에 따라, 막의 질이 유지되면서 동시에 증착율이

증가한다면 전체 전력 소비량은 8%보다도 작아질 것이다).

종합하면, 플라즈마 인가는 단일 사이클의 전력 소비량은 다소 증가시킬 수 있는 반면 전해질 제작 공정의 총 비용을 감소시키며 연료전지 제품 단가를 줄일 수 있는 효과적인 방안으로 적용될 수 있음을 시사하고 있다.

#### 4. 결론

작동 중 ALD 시스템의 전류 측정 결과를 바탕으로, 저온 고체산화물 연료전지용 초박막 전해질 제작 공정에 있어서의 전력 소비량 절감을 위한 플라즈마 인가 효과를 정량적으로 살펴 보았다. 플라즈마를 산소 반응제 노출 단계에서 인가하는 것은, T-ALD YSZ 공정에 비해, 약 12%의 단일 사이클 전력 소비량을 증가시킨 반면 전체 전력 소비량에 있어서는 약 44%의 감소를 이끌었다. 따라서, ALD 공정에 있어서의 플라즈마 적용은 총 공정 전력 소비량을 획기적으로 감소시키며 저온 고체산화물 연료전지를 위한 초박막 전해질의 에너지-환경 친화적 제작 공정에 기여할 수 있을 것이고 나아가 연료전지 제품 비용을 결정하는 중요 요소로 고려되는 초박막 고체산화물 전해질 제작 비용을 획기적으로 줄여줄 수 있을 것으로 기대된다. 나아가, 본 연구에서 사용된 ALD 시스템은 플라즈마 생성기보다는 재료/기관의 온도 조절을 위한 히터와 진공도 유지를 위한 펌프가 총 전력 소비량의 70% 이상을 차지하였기 때문에 추가적인 제작 비용 절감을 위해서는 이러한 부품들에 대한 에너지 절감 또한 수반될 필요가 있다. 또한, 소형 ALD 시스템의 경우 플라즈마 생성을 위한 전력 소비량이 총 전력 소비량에 비하여 상대적으로 많은 부분을 차지할 수 있으며, 이의 영향을 줄이기 위해서는 반응제가 요구하는 플라즈마 출력을 최소화하기 위한 챔버 및 가스 배관 형상의 최적 설계가 필요할 것이다.

#### ACKNOWLEDGEMENT

본 연구는 한국건설기술연구원 내부사업(No. 20190129)과 한국연구재단 이공분야기초연구사업(No. NRF-2018R1D1A1B07048082)의 지원에 수행되었으며 실험 인프라 활용에 아낌없는 지원을 해주신 서울대학교 기계항공공학부 재생에너지변환 연구실에 감사드립니다.

#### REFERENCES

- Lee, Y. H., Chang, I., Cho, G. Y., Park, J., Yu, W., et al., "Thin Film Solid Oxide Fuel Cells Operating Below 600°C: A Review," *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, Vol. 5, No. 3, pp. 441-453, 2018.
- Ji, S., Ha, J., Park, T., Kim, Y., Koo, B., et al., "Substrate-Dependent Growth of Nanoscale Thin Film Solid Oxide Fuel Cells Toward Cost-Effective Nanostructuring," *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, Vol. 3, No. 1, pp. 35-39, 2016.
- Ji, S., Chang, I., Lee, Y. H., Park, J., Paek, J. Y., et al., "Fabrication of Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells with a Nanoscale Protective Layer by Atomic Layer Deposition," *Nanoscale Research Letters*, Vol. 8, Paper No. 48, 2013.
- Shim, J. H., Chao, C. C., Huang, H., and Prinz, F. B., "Atomic Layer Deposition of Yttria-Stabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cells," *Chemistry of Materials*, Vol. 19, No. 15, pp. 3850-3854, 2007.
- Hong, S., Bae, J., Koo, B., and Kim, Y. B., "High-Performance Ultra-Thin Film Solid Oxide Fuel Cell Using Anodized-Aluminum-Oxide Supporting Structure," *Electrochemistry Communications*, Vol. 47, pp. 1-4, 2014.
- Park, J., Lee, Y., Chang, I., Cho, G. Y., Ji, S., et al., "Atomic Layer Deposition of Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films for Enhanced Reactivity and Stability of Solid Oxide Fuel Cells," *Energy*, Vol. 116, pp. 170-176, 2016.
- Yu, W., Ji, S., Cho, G. Y., Noh, S., Tanveer, W. H., et al., "Atomic Layer Deposition of Ultrathin Blocking Layer for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cell on Nanoporous Substrate," *Journal of Vacuum Science & Technology*, Vol. 33, No. 1, Paper No. 01A145, 2014.
- Ji, S., Cho, G. Y., Yu, W., Su, P. C., Lee, M. H., et al., "Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Nanoscale Yttria-Stabilized Zirconia Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells with Porous Substrate," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 7, No. 5, pp. 2998-3002, 2015.
- Song, M.-K. and Rhee, S.-W., "Phase Formation in the Tantalum Carbonitride Film Deposited with Atomic Layer Deposition Using Ammonia," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 155, No. 10, pp. H823-H828, 2008.
- Cha, S. W., Cho, G. Y., Lee, Y., Park, T., Kim, Y., et al., "Effect of Carbon Contaminations on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized ZrO<sub>2</sub> Thin Film Electrolyte Prepared by Atomic Layer Deposition for Thin Film Solid Oxide Fuel Cells," *CIRP Annals*, Vol. 65, No. 1, pp. 515-518, 2016.
- Kim, H. and Oh, I. K., "Review of Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition: Technical Enabler of Nanoscale Device Fabrication," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 53, No. 3S2, Paper No. 03DA01, 2014.
- Cho, G. Y., Noh, S., Lee, Y. H., Ji, S., Hong, S. W., et al., "Properties of Nanostructured Undoped ZrO<sub>2</sub> Thin Film Electrolytes by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition for Thin Film Solid Oxide Fuel Cells," *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol. 34, No. 1, Paper No. 014151, 2016.

13. Park, T., Cho, G. Y., Lee, Y. H., Tanveer, W. H., Yu, W., et al.,  
“Effect of Anode Morphology on the Performance of Thin Film  
Solid Oxide Fuel Cell with PEALD YSZ Electrolyte,”  
International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 41, No. 22, pp.  
9638-9643, 2016.



**Sanghoon Ji**

Senior researcher in Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology. His research interest is fuel cell and hydrogen infrastructure.

E-mail: sanghoonji@kict.re.kr