

스크래치 분석을 통한 직접메탄올 연료전지의 전해고분자막과 전극촉매코팅 간의 접합력 평가

이규제 · 이한규* · 김국환 · 박상욱 · 권동일

서울대학교 재료공학부
*삼성 SDI (주) 에너지연구소

Characterization of Adhesion between Electrolyte Polymer Membrane and Electrode Catalytic Coating of DMFC Using Scratch Analysis

Gyujei Lee, Han Kyu Lee*, Kug-Hwan Kim, Sang-Wook Park, and Dongil Kwon

Seoul National University, School of Materials Science and Engineering, Seoul 151-744, Korea

*Samsung SDI Co., Ltd., Energy R&D Center, Suwon 443-731, Korea

Abstract : In this study, microscratch test was combined with fracture-mechanical analysis to characterize the interfacial adhesion of catalyst coating on electrolyte polymer in a direct methanol fuel cell (DMFC). Scratch test was used to determine the critical load for interfacial failure, while fracture-mechanical analysis was used to quantify the adhesion between Nafion (the electrolyte polymer substrate) and Pt-Ru alloy (catalyst coating). Especially, it is appropriate to establish a relationship between interfacial toughness and adhesion failure by scratching because the failure mechanism by electrochemically induced swelling and shrinking at this interface is very similar to that of scratch testing. We also proposed a key of solving ambiguous problems in indentation cracking test by determining geometric information from crack propagation and critical points, as for a hard porous coating on a soft substrate. Finally, three kinds of process manufacturing catalyst layer for anode were compared to verify our new test algorithm qualitatively.

(Received September 5, 2006)

Key Words : interfacial toughness, failure mechanism, microscratch analysis, DMFC, critical strain energy release rate

1. 서 론

연료전지란 화학에너지를 직접 전기에너지로 바꿀 수 있는 전기화학장치로, 일반 배터리와는 달리 연료가 계속 공급된다면 충전과정 없이 연속적인 방전이 이론적으로 가능한 시스템이다. 최근 들어 이동통신, PDA, 노트북 등의 최첨단 정보화기기의 눈부신 발전으로 인해 기존 배터리 보다 더욱 큰 에너지밀도를 가지면서도 초소형인 마이크로 연료전지의 필요성이 매우 커지고 있다 [1]. 연료전지는 작동조건에 따라 여러 종류로 나눌 수 있지만, 그 중에서도 개질장치 없이 연료극(anode)에 메탄올을 직접 흘려 산화시킴으로써 수소로 개질시키는, 고분자 전해질 연료전지의 하나인 직접메탄올 연료전지는 저온에서도 동작이 가능하고 에너지밀도가 매우 높아 개발의 주종을 이루고 있다 [2]. 그러나 저온형 연료전지는 이런 장점들을 가지고 있음에도 불구하고 많은 문제점들이 있는데, 특히 고온형과 달리 전극 촉매의 비중이 크기 때문에 이와 직간접적으로 연계되어 있는 촉매 층간의 계면신뢰성 문제들이 많이 발생한다. 양이온 전도성 고분자를 이용한 전해질과 전극의 어

셈블리 이후에 계면에서 일어나는 수많은 계면분리 현상들은 전지의 성능 및 수명에 직접적인 영향인자로 작용하며, 이들의 정량적인 접합력 평가를 통한 계면특성 향상에 대한 연구가 매우 필요한 실정이다 [3].

일반적으로 코팅의 접합력 평가를 위하여 박리 시험법, 블리스터 시험법, 압입균열 시험법, 스크래치 시험법 등이 사용되어왔다. 하지만, 이 중에서 압입균열 또는 스크래치 시험법이 연성의 고분자 기판 위에 코팅된 경질의 다공성 코팅에 대한 파괴역학적 분석에 있어서 다른 방법들에 비해 보다 합리적인 것으로 보고되고 있다 [4]. 따라서, 본 연구에서는 직접메탄올 연료전지의 핵심부품인 양이온전도성 고분자막(Nafion)과 전극에 있는 촉매층(Pt-Ru) 사이에서 연료전지의 성능 및 수명저하를 야기하는 계면분리로 인한 신뢰성 문제를 해결하기 위해 계면고장메커니즘을 분석하였고, 접합력의 정량적 시험법 개발을 위한 실험적 연구를 수행하였다. 계면접합력을 평가하기 위해 마이크로 스크래치 시험법을 통해 적절한 임계하중의 정의를 통한 파괴역학적 분석을 실시하였고, 이를 계면파괴인성으로 정량화하기 위한 에너지방출률 개념으로의 확장에 대하여 고찰하였으며, 서로 다른 공정으로 제조된 시제품들에 대한 계면접합력을 정성적으로 비교하였다.

Corresponding author: Gyujei Lee

[Tel.: 82-2-880-8025, E-mail: jerome72@snu.ac.kr]

2. 이론적 분석

계면분리 고장메커니즘

본 연구에서 사용된 직접메탄올 연료전지는 그림 1에서와 같이 연료극(anode)인 Pt-Ru 촉매층에서 메탄올이 산화되어 수소이온(proton)을 양이온전도성 고분자막인 Nafion을 통해 공기극(cathode)으로 전달하고 그 곳에서 공기 중의 산소가 환원되어 물을 생성함으로써 전기를 생산한다. 일반적으로, 촉매층은 Pt-Ru 촉매분말을 이오노머 폴리머 용액과 혼합하여 양이온전도성 고분자막 위에 전극을 가열 압착 함으로써 형성된다 [5]. 하지만 연료극에서 지속적으로 발생하는 화학반응으로 촉매층 내에서 Pt-Ru 입자간의 유착으로 인한 수축이 발생하고, 수소이온과 함께 전달되거나 환원과정에서 생성되는 물이 전도성 고분자막 내에 흡수되어 팽창하기 때문에 연료전지의 구동 중에 상호 계면의 불일치로 인한 박리가 발생하게 된다. 이는 전지의 성능 및 수명저하에 직접적인 원인을 제공하며, 그림 2에서 볼 수 있듯이 전압강하와 같은 심각한 신뢰성 문제를 일으키게 된다 [5].

마이크로 스크래치 해석 알고리즘

마이크로 스크래치 시험법은 구형 다이아몬드 압입자를 사용하여, 수직하중(F_n)을 일정 비율로 증가시키면서 일정 속도의 수평이송을 통해 인위적으로 코팅과 기판의 계면에서 균열을 유발하고 이러한 균열을 정의하는 임계하중과 파손계면의 기하학적 정보 및 파손 거동을 분석함으로써 계면의 접합력을 평가하는 시험법이다. 스크래치 거동이 일어나는 동안 압입자에 가해지는 수직하중은 계면파괴가 일어나는 임계하중(L_c)까지 증가하게 된다 [6]. 일반적으로 코팅/기판간 계면분리, 코팅의 수직균열 및 소성변형은 동시

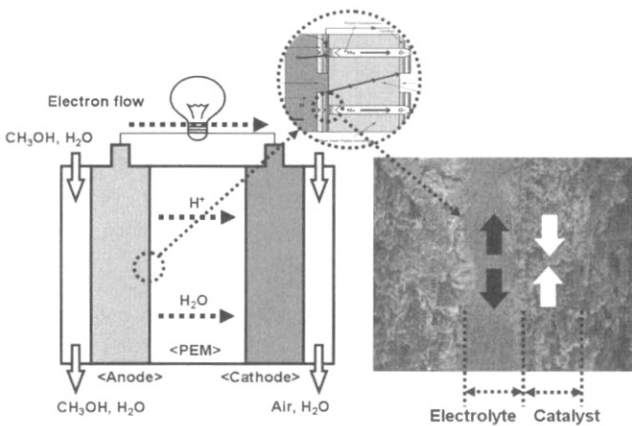


Fig. 1. Schematic of direct methanol fuel cell (DMFC) and interfacial failure site/mechanism between electrolyte polymer membrane (Nafion) and catalytic coating (Pt-Ru).

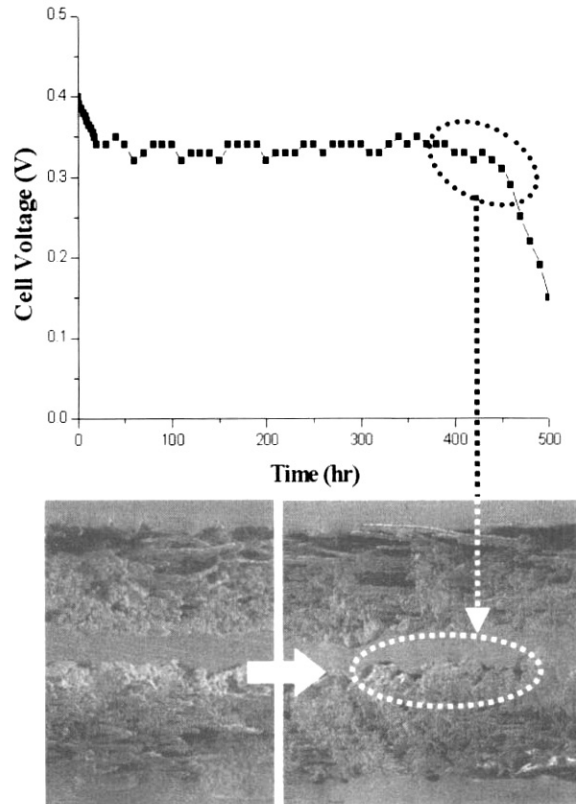


Fig. 2. Deterioration of cell voltage (performance) by interfacial failure between electrolyte polymer membrane (Nafion) and catalytic coating (Pt-Ru).

다발적으로 일어나기 때문에, 결과 분석을 더욱 난해하게 만든다. 하지만, 코팅과 기판을 경도의 파라미터로 특성화한다면 보다 간단하게 모델링할 수 있다 [4]. 연성기판 위에 다공성의 경질 코팅이 된 경우에는 코팅의 수직균열이나 계면분리가 모두 일어날 수 있는데, 전자는 압입자 후반부에 탄성접촉에 의한 인장균열과 연성기판의 지배적인 탄소성 변형으로 인한 등각균열을 포함하는 반면에, 후자는 압입자의 전면의 압축으로 인한 좌굴파괴와 압입자 후반부에 탄성회복에 따른 변형을 불일치에 의한 균열을 포함한다. 본 연구에서는, 모호한 계면파손 현상을 코팅의 수직균열로 최적화하기 위하여 압입자가 수평으로 움직이는 방향의 반대방향에서 발생하는 균열에 초점을 맞추는 새로운 스크래치 해석 알고리즘을 개발하였다. 그림 3은 새로운 해석 알고리즘에 대하여 기하학적으로 설명하고 있다. 먼저, 그림 4에서 볼 수 있듯이, 일반적인 압입균열 시험법에서는 압입자의 압입면적 증가속도가 균열의 진전 속도와 비슷하거나 더 크기 때문에, 균열이 생성되자마자 압입자에 의해 눌림으로써, 파괴역학적 분석을 위한 유효 균열길이를 얻기가 어렵다. 하지만 새로운 해석법에서는 압입자에 의해 잠식되는 코팅의 균열을 반대쪽으로 분리함으로써 모호한 코팅균열을 보다 확실하게 정의할 수 있도록 도와

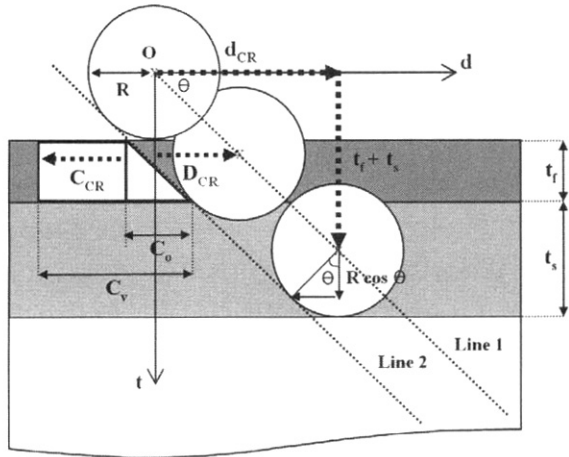


Fig. 3. Geometrical analysis of normal forced cracking by microscratch.

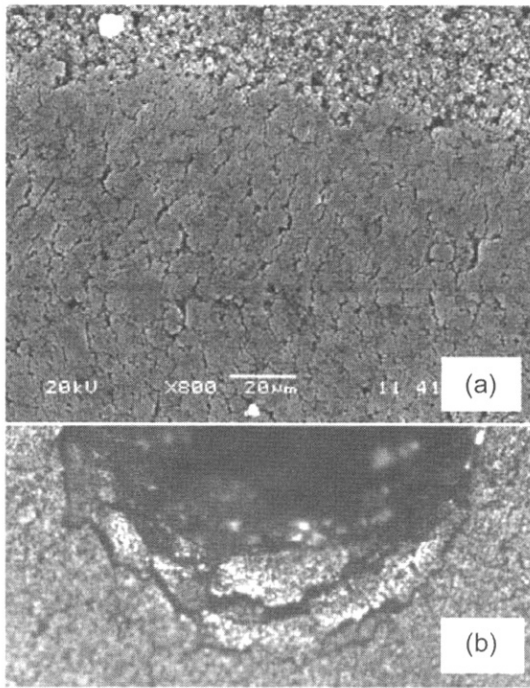


Fig. 4. Morphology of porous coating surface (a) by scratching and (b) indentation cracking behavior.

준다. 본 해석방법에서는 보다 간단한 기하학적 분석을 위하여 다음과 같이 가정을 하였다. (i) 압입자는 수평과 수직방향으로 상호 선형적인 거동을 한다, (ii) 수평 하중은 코팅의 수직균열 확장에 거의 영향을 주지 않는다. 기하학적인 정보로부터, 그림 3과 같은 방법으로 임계값들을 정의하였고, 특히 임계이송거리(D_{CR})를 구하기 위하여 압입자 거동의 기울기를 계산하였다.

$$\tan\theta = \frac{t_s + t_f}{d_{CR}} \quad (1)$$

여기서 t_s 와 t_f 는 각각 기판과 코팅의 두께이며, 초고임계이송

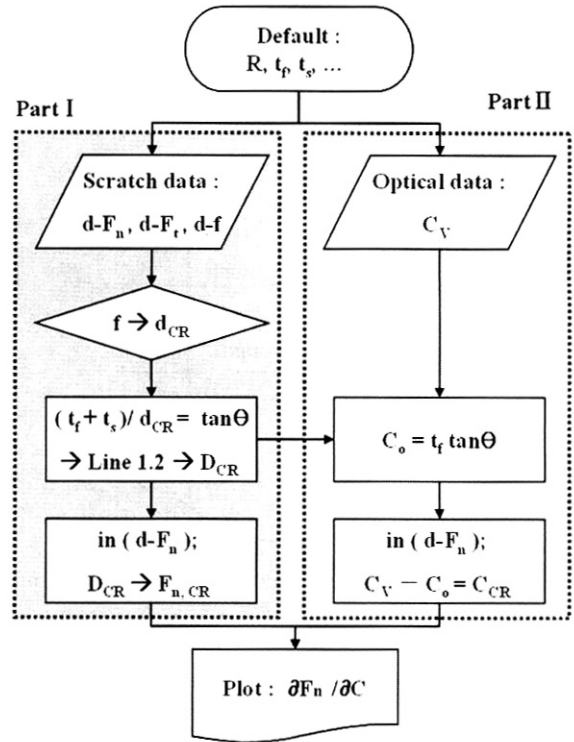


Fig. 5. Analytic algorithm for normal forced cracking by microscratch.

거리(d_{CR})는 폴리머 기판과 금속 지그 표면간의 마찰계수의 급격한 전환점으로부터 정해진다. 위의 기울기 데이터로부터, 그림 3에 있는 직선 2의 방정식은 다음과 같이 주어진다.

$$t = \frac{t_s + t_f}{d_{CR}} (d + R \sin\theta) + R \cos\theta \quad (2)$$

여기서 R 은 압입자의 반경이며 t , d 는 각각 두께와 스크래치 길이를 표현하는 변수이다. 그러므로 임계이송거리(D_{CR})를 구하면 다음과 같다.

$$D_{CR} = \frac{d_{CR}}{t_s + t_f} (R + t_f - R \cos\theta) \quad (3)$$

위의 식과 같이, 임계이송거리(D_{CR})가 결정됨에 따라 계면분리가 발생하는 곳에서의 임계수직하중($F_{n,CR}$)을 수평이송거리-수직하중($d-F_n$) 선도로부터 구할 수 있다. 또한, 균열길이(C_v)를 광학적으로 측정하여 임계균열길이(C_{CR})를 결정할 수 있다. 이러한 기하학적 분석의 모든 단계를 간략하게 그림 5에 나타내었다. 파트 I은 임계수직하중을 구하는 과정이고, 파트 II는 임계균열길이를 구하는 과정이다.

접합력 (Work of Adhesion)

그림 6은 스크래치 테스트의 수직 힘에 의해 야기된 계면균열의 개략도를 나타낸다. 계면균열이 시작되어 진행되

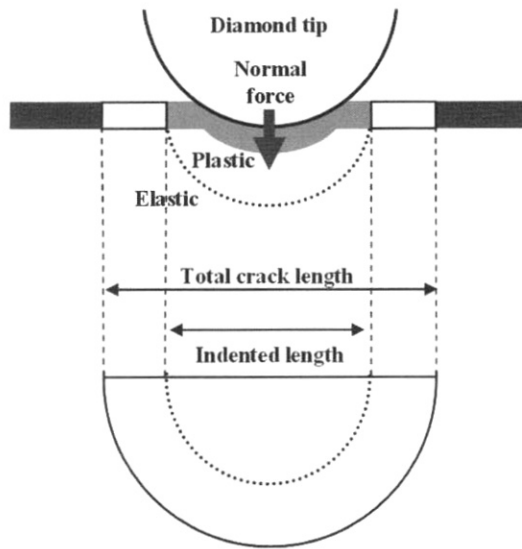


Fig. 6. Schematic diagram of interfacial crack and deformation induced by normal force in scratch test.

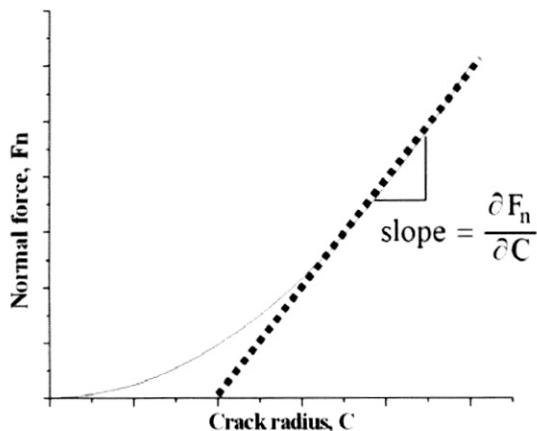


Fig. 7. Schematic profiles of scratched normal force for different interfacial crack radius.

고 결국 계면분리를 초래하는 지점에 도착할 때까지 경질 코팅과 연성 기관간의 소성구간의 불일치는 수직하중이 증가함에 따라 증가하게 된다. 수직하중(F_n)이 증가함에 따라 계면균열반경(C)도 그림 7과 같이 다양해진다. 수직하중과 계면균열반경 선도의 수렴하는 부분의 기울기인 균열확장력속도($\partial F_n / \partial C$)는 접합에너지에 해당하는 임계변형에너지방출률(G_c)과 비례적인 함수관계에 있기 때문에, 균열확장력속도($\partial F_n / \partial C$)는 경험적이지만 준 정량적인 접합력의 척도로 사용될 수 있다 [7, 8].

3. 실험 방법

직접메탄을 연료전지의 전해고분자막-전극촉매코팅 패키지 제작

Pt-Ru black (Johnson Matty, Hispec™ 6000) 용액을

음극형성을 위한 촉매로써 사용하여, 세 종류의 시편을 다음과 같이 제조하였다. (a) 시편 A의 경우, 촉매물질인 Nafion 용액(Dupont, 5wt%)에서 물을 증류한 후, 1.0/0.12/1.0/9.0의 무게 비율로 이소프로필 알콜과 혼합을 하였다. 첫 번째 촉매층 형성을 위하여, Nafion 115 위에 스프레이 방식으로 혼합물을 뿌렸다. 두 번째 촉매층을 형성하기 이전에 Vulcan XC-72 (Cabot, USA)와 PTFE (XC-72 : PTFE = 1 : 1, wt)으로 구성된 미세 다공질 막을 코팅하였다. 첫 번째와 두 번째 음극 촉매층을 위하여 사용된 Pt-Ru의 양은 각각 1 mg/cm^2 , 6 mg/cm^2 이며, 증착이 끝난 후, 잔여 용매를 완전히 제거하기 위하여 60°C 에서 2시간 동안 건조되었다. (b) 시편 B의 경우, Unsupported Pt-Ru black (Johnson Matty, Hispec™ 6000, 4 mg/cm^2)을 테트라부틸 암모늄에 혼합하여, $50 \mu\text{m}$ 두께를 지닌 PTFE-FEP 시트 위에 스크린 프린팅을 하였다. 건조된 프린팅 시편은 데칼 코마니에 방식으로 195°C , 500psi의 가열압착을 하였다. 첫 번째 촉매층은 황산용액을 이용하여 슬론화 하였으며, 증류수로 세척 후, 전자부하장치(electronic load, Scribner Series 890B)와 연결되어 있는 25 cm^2 의 전지에 부착되었다. 건조된 공기를 산화제로 사용하였으며, 1~7 M의 메탄올이 $\lambda = 3.0$ 의 속도로 음극 쪽에 공급되었다. (c) 시편 C의 경우, 전기촉매의 안정성을 향상시키기 위하여, 슬러리가 첨가된 양자화된 형태의 Nafion에 1M의 수산화 테트라부틸 암모늄(TBAOH)을 첨가함으로써 열가소성화 하였다. 슬러리의 도장성은 디프로필렌 글리콜(dipropylene glycol)의 첨가로 인하여 향상시켰다. 스프레이 코팅 장비를 이용하여 촉매 페이스트를 전이 PTFE 코팅에 증착 후, 80의 질소 분위기에서 6시간 동안 건조 시켰다. 건조된 탄화수소 코팅 위에 190°C , 1000psi에서 약 3분 간 방치함으로써 전이코팅 위에 음극 촉매층을 만들었다. 탄화수소 코팅/촉매 접합물을 냉각시키고 난 후, 탄화수소 박막으로부터 PTFE 막을 제거하여, 탄화수소 박막위에 촉매층을 만들었다. 마지막으로, 촉매층이 형성된 막을 약간 끓는 0.5 M의 황산 용액에 담금으로써 수소이온을 형성할 수 있게 변화시켰다. Pt-Ru의 로딩은 4 mg/cm^2 으로 제어하였고, 황산층(SGL31BC)을 첫 번째 산화층에 가열압착 하였다.

마이크로 스크래치 시험

수직하중에 의한 균열을 유발하기 위해 마이크로스크래치 시험기(MST; CSM, Neuchatel, Switzerland)가 사용되었다. $50 \mu\text{m}$ 의 반경을 가진 반구형의 Rockwell C 다이아몬드 압입자를 사용하였으며, 스크래치 이동거리는 $500 \mu\text{m}$ 로 제한하였다. 실험에 사용된 기기의 변위, 수직하중, 마찰력에 대한 분해능은 각각 0.3 nm, 0.3 mN, 0.3 mN이다.

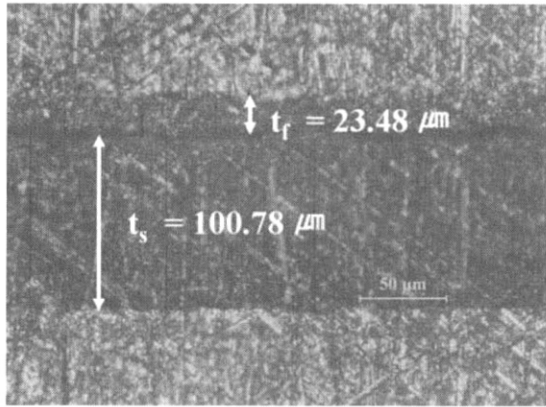


Fig. 8. Cross-section micrograph and thickness between Pt-Ru and Nafion laminates.

수직하중-균열길이(F_n-C) 선도로부터 균열확장력속도($\partial F_n / \partial C$)를 더욱 정확하게 결정하기 위해 수직하중-균열길이 (F_n-C)선도의 다양한 데이터들을 얻는 것이 필요하기 때문에 1, 3, 5, 10, 20 mm/min의 다양한 스크래치 속도로 실험을 하였으며, 임계균열길이는 속도에 따라 각각 구해졌다. 마이크로스크래치 시험을 위한 시험편의 모습은 그림 8에서 보는 것처럼 Nafion 전해고분자막을 100.78 μm 두께로 형성한 이후, 그 위에 Pt-Ru 촉매층을 23.48 μm 두께만큼 형성하였다. 각각 두께의 표준편차는 0.24 μm 와 0.88 μm 이다.

4. 실험결과 및 고찰

임계하중의 정의

다양한 스크래치 속도에서 Nafion 고분자 기판 위의 Pt-Ru 코팅에 스크래치에 의해 야기된 균열의 광학현미경 사진을 그림 9에 나타내었다. 압입자의 거동이 다양한 스크래치 속도에 따라 다르게 나타나기 때문에 코팅과 기판의 계면에서 수직하중과 균열길이의 다양한 데이터들을 얻을 수 있다. 본 시스템에서는 계면에 대한 수직하중이 수평하중에 비해 코팅과 계면의 파괴에 훨씬 더 큰 영향을 끼치기 때문에, 버클링이나 좌굴파쇄에 의한 모호한 균열 현상이 발생되지 않는 한, 균열 길이는 스크래치 속도가 감소함에 따라 증가하는 양상을 띠게 된다. 계면분리가 발생할 때의 임계하중을 감지하기 위하여 일반적으로 음파방출법(AE), 급격한 하중변화, 마찰계수의 급변화 등을 이용하는데 [9, 10, 11], 본 실험에서는 그림 10(a)에 보는 바와 같이 설정수직하중($F_{n,d}$)을 마찰계수의 급격한 변화로부터 측정하였고, 식 1에 있는 $\tan\theta$ 의 값으로부터 초고임계이송거리(d_{CR})를 구하였다. 임계수직하중($F_{n,CR}$)에 대한 임계이송거리(D_{CR})는 식 3으로부터 얻어진다. 이러한 단계들을 그림 10에 간단한 알고리즘으로 요약하였다. 임계이송거리를 직

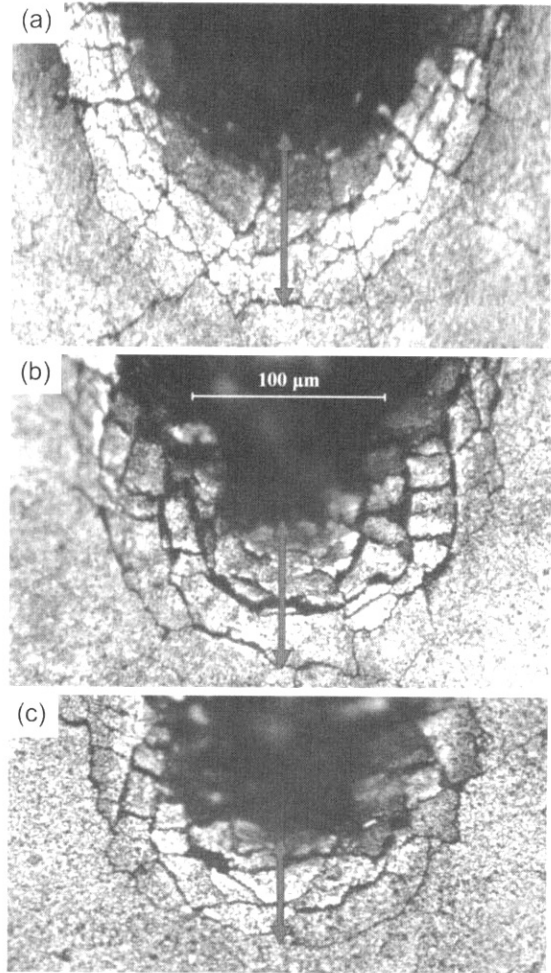


Fig. 9. Optical micrographs of scratch-induced crack propagation with the scratching speed: (a) 1 mm/min, (b) 10 mm/min and (c) 20 mm/min.

접적으로 사용하지 않은 이유는 모호한 계면임계점을 피해 보다 명확한 임계점을 얻기 위해서이며, 이 측정 방법의 타당성은 기하학적인 정보의 광학적인 측정으로 입증된 바 있다 [12].

균열 확장력 속도

앞에서 언급된 알고리즘을 통하여 그림 11에서 볼 수 있듯이 서로 다르게 진행되는 균열길이에 대한 임계수직하중을 얻을 수 있었다. 그림 12는 세 종류의 제조공정 간의 차이점을 균열확장력속도($\partial F_n / \partial C$)의 관점에서 준정량적으로 비교한 것이다. 균열확장력속도는 균열이 확장하는데 필요한 수직하중의 증가속도로서, 접착력의 정량적인 접근을 위한 중요한 인자이다. 그러나 이 값은 코팅막과 기판의 소재물성이 고려되지 않았기 때문에, 같은 종류의 재료를 비교할 때에만 의미가 있는 준 정량적이고 상대적인 수치이다. 본 연구에서는 전지의 성능을 시험하여, 현장에서 입증된 전지의 전압강하와 계면분리간의 상호 관계를 통해, 결

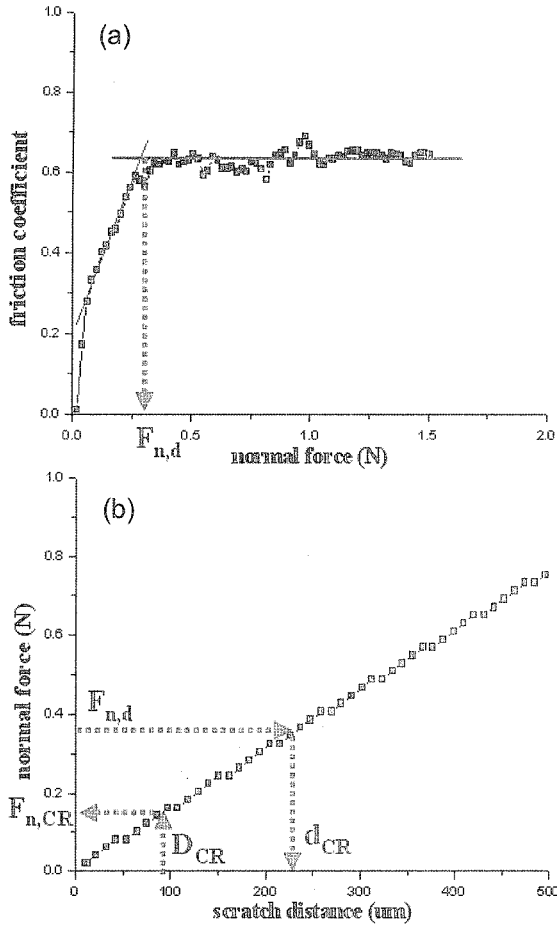


Fig. 10. Sampling procedure to obtain critical points from the Sample C: (a) friction coefficient profiles for normal force and (b) normal force profiles for scratch distance.

과의 경향적인 타당성을 입증하는 준 정량적인 인자로서 사용하였다. 그림 12에서 보듯이, 시편 A의 공정이 시편 B 보다는 약간, 시편 C보다는 훨씬 더 계면분리방지에 효율적인 것을 관찰할 수 있었다.

임계 변형 에너지 방출률, G_c

일반적으로, 스크래치 거동 중에 코팅/기판 구조물에 적용된 수직하중은 시스템의 가장 취약한 부분, 즉 계면에 응력집중을 야기한다. 집중된 응력의 크기가 계면의 접합강도보다 크게 되면, 코팅은 저장된 탄성에너지를 방출하기 위해서 점진적으로 분리된다. 그러므로 코팅/기판 시스템에서의 접합력의 파괴역학적 접근을 통한 응력해석을 위해서는 수직하중에 대한 응력해석이 필요하다 [13]. 파괴역학에서 말하는 변형에너지방출률은 균열 전의 탄성영역에서 균열확장의 비탄성영역으로 전이하는 과정에서 소산되는 에너지의 전달률로 여겨진다 [14]. 임계변형에너지방출(G_c)은 코팅/기판 시스템에서 분리되는 지역에서의 단위 면적당 전체 저장된 에너지의 방출률로 정의되고, 소위 계면파괴인성이라고도 불린다. 연성 기판에서 저장된 에너지의 방출은

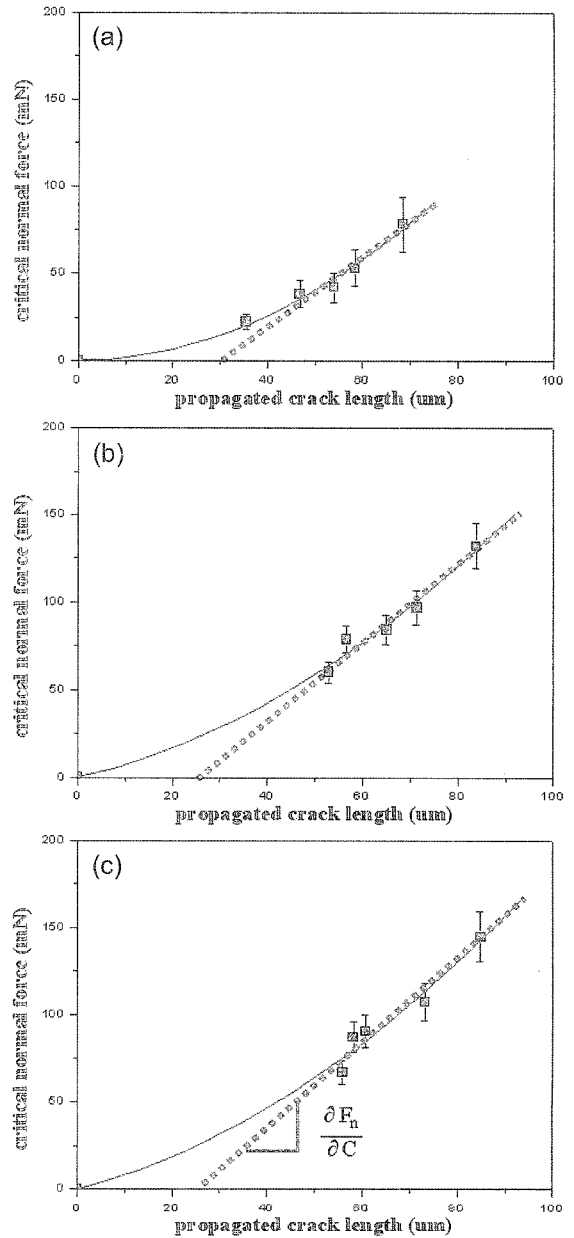


Fig. 11. Critical normal force profiles for different propagated crack lengths in: (a) Sample A, (b) Sample B and (c) Sample C.

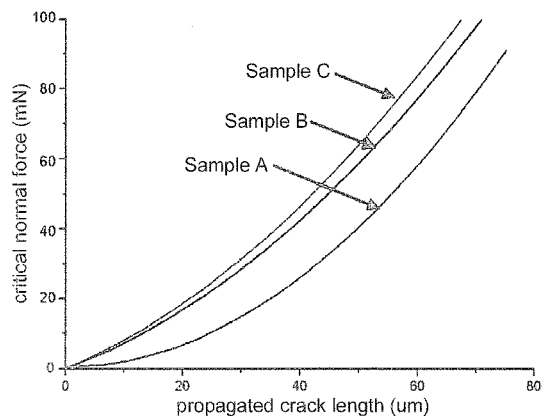


Fig. 12. Comparison between increasing rates of crack extension force (F_n/C) of samples by different manufacturing process.

기관에서의 응력변화가 매우 작기(즉, $\partial U_s / \partial A \approx 0$) 때문에, 무시할 수 있는 정도라고 여겨지므로 [12], G_c 는 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$G_c = \frac{\partial U_f}{\partial A} = \frac{\partial (U_s + U_f)}{\partial A} \approx \frac{\partial U_f}{\partial A} \quad (4)$$

여기서 A 는 코팅이 분리된 면적인 $\pi(C^2 - R^2)$ 이며, U_s , U_f U_s 는 각각 전체에너지, 코팅의 에너지, 기관의 에너지를 나타낸다. 기존 연구 [13]에 의하면, 계면의 균열전파길이(C)에 대하여 저장에너지(U_f)를 미분한 $\partial U_f / \partial C$ 값이 임계변형에너지를 구하는데 사용된다.

$$\frac{\partial U_f}{\partial C} = 2\pi \left(\kappa \frac{\partial F_n}{\partial C} + \lambda \right) \quad (5)$$

여기서 κ 와 λ 은 재료의 특성에 의존하는 상수 값이다 [13]. 따라서 우리는 균열확장력속도($\partial F_n / \partial C$)의 함수로써 G_c 값을 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$G_c \approx \frac{\partial U_f}{\partial A} = \frac{\partial U_f}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial A} = t \left(\kappa \frac{\partial F_n}{\partial C} + \lambda \right) / \left(C - R \frac{\partial R}{\partial F_n} \frac{\partial F_n}{\partial C} \right) \quad (6)$$

본 절에서는 접합력 측정의 준 정량적 인자인 균열확장력속도($\partial F_n / \partial C$)를 사용하여 정량적이고 객관적인 인자인 임계변형에너지방출률을 계산하였다. 만일 다양한 물성의 소재간 계면접합력 평가를 원한다면, 계면인성으로의 전환은 필수불가결할 것이다. 본 실험결과 나온 균열확장력속도($\partial F_n / \partial C$)와 임계변형에너지방출률(G_c)의 결과들을 표 1에서 비교하였다.

Table 1. Results for F_n/C and G_c of Pt-Ru coating on Nafion substrate.

Adhesion parameters	Coating methods for a membrane structure	Sample		
		Sample A	Sample B	Sample C
F_n/C	mN/ μ m	1.6212	2.1260	2.3225
G_c	J/m ²	98.25	125.06	122.24

5. 결 론

본 연구에서는, 마이크로스크래치 시험을 통해서 새로운 기하학적 해석 알고리즘을 사용하여 직접매탄을 연료전지의 전해고분자막(Nafion)과 전극촉매코팅(Pt-Ru) 사이의 접합력을 계면파괴인성의 인자로 평가하였다. 본 방법의 장

점은 기하학적인 균열 정보와 임계값을 측정함에 있어서 일반적인 압입균열시험법에서 임계하중 감지에 있어서의 모호성 문제를 해결한 것이다. 연성 고분자 기관 위에 경질 다공성 코팅의 계면접합력을 정밀하게 계장화된 기기를 사 용함으로써 일반적인 테이프 시험법에 비해 보다 정량적이고 재현성 있는 방법으로 평가할 수 있었다. 또한, 균열확장력속도($\partial F_n / \partial C$)의 함수로서 계면접합력 측정의 정량적인 척도인 임계변형에너지방출률(G_c)을 구하기 위하여 수 직하중-균열길이(F_n-C) 선도의 데이터를 분석하는 알고리즘을 개발하였다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 전자부품 신뢰성설계기술사업(과제번호: 2004-04392)과 나노메카트로닉스기술개발사업(과제번호: M102KN010009-06K-1401-00921)의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. Y. Ha, I. H. Oh and S. A. Hong, *NICE* 20 2, 180 (2002).
2. H. Liu, C. Song, and D. P. Wilkinson, *J. Power Sources* 155, 95 (2006).
3. V. S. Silva, B. Ruffmann, and S. P. Nunes, *J. Power Sources* 140, 34 (2005).
4. S. J. Bull and E. G. Berasetegui, *Tribology Int.* 39, 99 (2006).
5. F. Liu and C. Y. Wang, *Electrochim. Acta* 50, 1413 (2005).
6. A. A. Volinsky, N. R. Moody, and W. W. Gerberich, *Acta Mater.* 50, 441 (2002).
7. P. C. Jindal, D. T. Quinto, and G. J. Wolfe, *Thin Solid Films* 154, 361 (1987).
8. S. S. Chiang, D. B. Marshall, and A. G. Evans, in: *Materials Science Research*, edited by J. A. Pask, A.G. Evans, Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems, 14, Plenum, New York, 603 (1981).
9. D. Rats, V. Hajek, and L. Martinu, *Thin Solids Films* 340, 33 (1999).
10. D. Rats, L. Martinu, and J. V. Stebut, *Surface & Coating Tech.* 123, 36 (2000).
11. V. N. Zhitomirsky, T. David, and L. Rapoport, *Thin Solids Films* 492, 187 (2005).
12. G. Lee, H. Lee, and D. Kwon, *Proc. Kor. Soc. Mech. Eng., Spring Conf.* p. 46 (2006).
13. J. J. Kim, J. H. Jung, and D. Kwon, *Thin Solid Films* 441, 172 (2003).
14. G. E. Dieter, *Fracture Mechanics*, adapted by D. Bacon, chapter 7, McGraw-Hill (1988).