(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년07월06일
(11) 등록번호 10-1636001
(24) 등록일자 2016년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01L 35/12* (2006.01) *C01B 31/04* (2006.01)
*H01L 35/34* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*H01L 35/12* (2013.01)
*C01B 31/0438* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0002662
(22) 출원일자 2015년01월08일
심사청구일자 2015년01월08일
(56) 선행기술조사문헌
논문(2012. 04. 12)
KR101440850 B1

(73) 특허권자
**울산과학기술원**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
**장지현**
울산광역시 울주군 언양읍 반천강변길 51, 106동 708호 (반천현대아파트)
**이정수**
울산광역시 울주군 언양읍 반천강변길 51, 103동 302호 (반천현대아파트)
**티야그라잔, 프라딥**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
**제일특허법인**

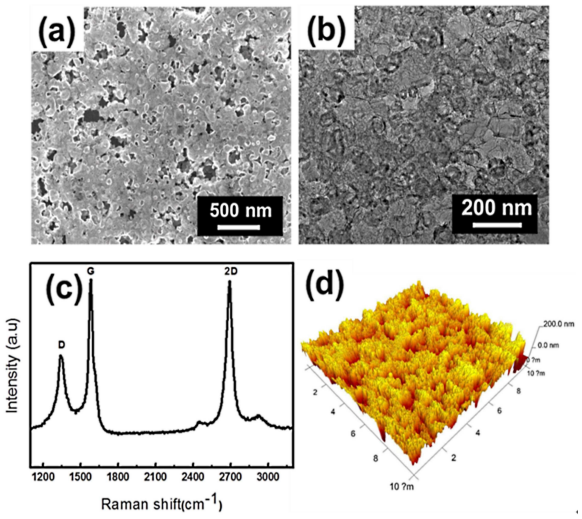
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 이우찬

(54) 발명의 명칭 **3차원 나노발포체 구조의 그래핀을 포함하는 열전 재료**

## (57) 요 약

본 발명은 수개층으로 이루어진 3차원 나노발포체 구조의 그래핀(3D-NFG, three-dimensional nano-foam of few-layer graphene)을 포함하는 열전 재료 또는 상기 그래핀을 열전 재료로 사용하는 방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 3차원 나노발포체 구조의 그래핀은 높은 전기 전도도 및 낮은 열전도도를 통해 우수한 열전 특성을 나타내는바, 열전 재료 또는 열전 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
*H01L 35/34* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2.130534.01
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초·원천 R&D과제 지원사업
연구과제명 3D 그래핀을 이용한 슈퍼커패시터의 제작
기 여 율 1/1
주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간 2014.01.01 ~ 2014.10.31

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀을 포함하는 열전 재료로서,

상기 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀이 (1) 기재 위에, 그래핀 성장용 고체 탄소원 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 코팅하여 박막을 제조하는 단계; (2) 상기 제조된 박막을 수소 기체 하에서 700 내지 1,200℃로 가열함으로써 금속을 함유하는 나노발포체(nano-foam) 구조의 그래핀을 형성하는 단계; 및 (3) 상기 나노발포체 구조의 그래핀 중의 금속을 제거하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되고, 이때 상기 그래핀 성장용 고체 탄소원 및 금속 전구체가 1:3의 중량비로 사용되며,

상기 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀이 10.8 W/mK의 열전도도를 갖는 것을 특징으로 하는, 열전 재료.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀이 3개 내지 8개의 층으로 이루어진 것을 특징으로 하는, 열전 재료.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀이 40 내지 200 nm의 기공 직경을 갖는 것을 특징으로 하는, 열전 재료.

### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 그래핀 성장용 고체 탄소원은 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌(PS), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 폴리비닐알코올(PVA) 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 열전 재료.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 금속 전구체는 질산니켈 육수화물($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 초산니켈($Ni(CH_3COO)_2$), 황산니켈 육수화물($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), 염화니켈 육수화물($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), 염화구리 육수화물($CuCl_2 \cdot 6H_2O$), 염화제이철 육수화물($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 열전 재료.

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (3)의 금속을 제거하는 단계는 불산, 염산, 질산, 암모늄 퍼설페이트 용액 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 식각액을 이용하여 행해지는 것을 특징으로 하는 열전 재료.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (3)에 앞서, 상기 단계 (2)에서 형성된 금속을 함유하는 나노발포체 구조의 그래핀 위에 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 용액을 코팅하는 것을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 열전 재료.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서, 상기 단계 (3)의 금속 제거 후, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 코팅층을 제거하는 공정을 수행하는 것을 특징으로 하는 열전 재료.

**청구항 11**

3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀을 열전 재료로 이용하는 방법으로서,

상기 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀이 (1) 기재 위에, 그래핀 성장용 고체 탄소원 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 코팅하여 박막을 제조하는 단계; (2) 상기 제조된 박막을 수소 기체 하에서 700 내지 1,200℃로 가열함으로써 금속을 함유하는 나노발포체(nano-foam) 구조의 그래핀을 형성하는 단계; 및 (3) 상기 나노발포체 구조의 그래핀 중의 금속을 제거하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되고, 이때 상기 그래핀 성장용 고체 탄소원 및 금속 전구체가 1:3의 중량비로 사용되며,

상기 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀이 10.8 W/mK의 열전도도를 갖는 것을 특징으로 하는, 방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 수개층으로 이루어진 3차원 나노발포체 구조의 그래핀(3D-NFG, three-dimensional nano-foam of few-layer graphene)을 포함하는 열전 재료 또는 상기 그래핀을 열전 재료로 사용하는 방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 마이크로 전자 산업의 최근 동향은 소자의 집적도 증대, 주형 크기의 극소화 및 10 GHz 수준의 고주파수 조작 증가이다. 고주파수 조작의 결과로서 회로로부터 전력 및 열 손실이 중대한 문제가 되었다(Majumdar, A., *Nat Nanotechnol* 2009, 4 (4), 214-215). 하지만, 현재의 냉각 기술은 나날이 증대하는 이러한 요구사항에 대처하기에는 역부족이며 따라서 보다 우수한 열전특성을 가진 새로운 물질이 요구되고 있다. $sp^2$ 결합된 탄소원자의 2차원 시트인 그래핀은 높은 전기 전도도 및 열전도도 때문에 현재 열전(TE) 및 전자 분야, 태양전지 및 슈퍼캐퍼시터 등을 위한 새로운 재료로서 제안되고 있다(Balandin, A. A., *Nat Mater* 2011, 10 (8), 569-581; Zhu, W. J et al., *Nano Lett* 2012, 12 (7), 3431-3436; Zhu, Y. W et al., *Adv Mater* 2010, 22 (35), 3906-3924). 열전 재료의 에너지 전환 효율은 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$로 정의되는 무차원(dimensionless) 성능지수(ZT)에 의해 평가된다. 상기 식에서 S는 제베크(Seebeck) 계수이며, σ는 전기 전도도, κ는 열전도도, T는 작업 온도를 각각 나타낸다(Ioffe, A. F et al., Rev. and supplemented for the English ed.; Infosearch: London, 1957; p 184). 높은 ZT 값을 얻기 위해서는, $\kappa(=\kappa_{ph}+\kappa_{el})$ 값을 낮추는 한편 고전력계수($S^2\sigma$)를 유지하는 것이 필수적이다. 격자 열전도도($\kappa_{ph}$)는 결정 진동 스펙트럼 및 결정 내부의 조화력(harmonic force)과 관련이 있으며 전하 열전도도($\kappa_{el}$)는 전하 운반자에 의해 전달되는 열을 표시한다. 최근 연구에 따르면 고유 그래핀의 $\kappa_{el}$ 값은 20K 내지 300K의 온도 범위에서 0.5 내지 11 W/mK인 반면, $\kappa_{ph}$는 $\kappa_{el}$보다 2 내지 3자릿수 높은 값으로 보고되었다(Yigen, S et al., *Phys Rev B* 2013, 87 (24), 241411). 따라서, $\kappa_{ph}$ 감소가 그래핀의 열전도도를 낮추는데 매우 중요하다. 이론적 연구는 $\kappa_{ph}$가 주기적 배열의 정공(hole)으로 구성된 그래핀계 안티도트(antidot) 격자

(GAL) 구조에서의 경계 산란에 의해 달성될 수 있으며, 이는 또한 페르미(Fermi) 준위 주변에 전자 밴드갭의 개방을 야기한다고 보고하였다(Furst, J. A et al., *New J Phys* 2009, 11, 095020). 상기 밴드갭 개방은 그래핀을 준금속(semi-metal)에서 반도체로 전환시켜 그래핀의 열전 특성을 미세 조정할 수 있는 기회를 제공한다(Yuan, S. J et al., *Phys Rev B* 2013, 87 (8), 085430). 예를 들어, 엣지 무질서, 결함 및 그래핀의 동위원소 도핑 등의 결합과 더불어 다양한 형상(원형, 이등변삼각형, 6각형, 직각 삼각형 도트)을 갖는 GAL은 κ 값 감소에 큰 영향을 미쳤다. 이론적 예측에 따르면, 주기적인 구조물 내의 열전도도는 원래 값의 1/4까지 감소될 수 있다. 그러나, 합성된 GAL의 주기적 특성과 층수를 변화시켜 전기 전도도를 실험적으로 제어하였음에도 불구하고, 제작된 GAL의 열 특성에 대한 실험 보고는 아직 없다. 또한, 제작된 대부분의 GAL은 식각된 정공(hole)의 엣지부를 제어하는데 한계가 있어 무질서를 갖는다. 높은 ZT 값을 갖는 GAL을 얻기 위해서는 낮은 무질서도가 요구되며, 이는 높은 무질서도가 열전도도의 저하는 물론, 전기전도도 및 제베크 계수를 동시에 감소시킬 수 있기 때문이다(Yuan, S. J et al., 상기 문헌). 물질의 열전 특성은 또한 구조물의 차원성(dimensionality)에 따라 변화한다. 규소 역오팔, 나노도트 초격자, 그래핀 발포체 등의 경우에서 보고된 바와 같이 3차원 물질은 더 양호한 열전 특성을 갖는 것으로 여겨진다. 예를 들어, Lin 등은, 수백 마이크론 크기의 기공을 갖는 그래핀 발포체의 열전도도 값이 182 내지 349 W/mK 범위로서 통상의 단일층 그래핀(SLG)이나 수개층 그래핀(FLG)이 1300 내지 5800 W/mK의 열전도도 값을 갖는 것과 비해 대폭 감소하였음을 보고하였다(Lin, H et al., *Nanotechnology* 2013, 24 (41), 415706). 이와 같이 그래핀 발포체의 열전도도가 감소하는 이유는, (i) 포논(phonon)의 전송을 방해하는 그래핀 구조의 주름; (ii) 발포체의 거친 엣지; 및 (iii) 그래핀 표면 상의 결함 도트간 거리 등이 거론되며, 특히 상기의 도트간 거리는 그래핀의 평균 자유경로(775 nm)보다 짧고 강한 산란효과를 유발한다. 예를 들어, Pettes 등은 희생형 니켈 발포 탬플릿(주형)으로부터 제작된 3차원 그래핀의 열전도도가 낮다고 보고하였다. 이들은 각종 표면 형상 및 식각액 종류가 초박막 그라파이트의 열적 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 그 결과, 약한 식각액 대신 강한 식각액을 사용하여 희생형 Ni 지지체를 제거할 경우 열전도도가 감소한 것으로 관찰되었다(Pettes, M. T et al., *Nano Lett* 2012, 12 (6), 2959-2964). 또 다른 최근의 연구발표에 따르면, Niarchos 등은 균일한 공극률을 갖는 물질에 비해 불균일한 공극률을 갖는 다공질 재료가 열전도도 값을 크게 감소시킬 수 있음을 시사하였다(Niarchos, D. G et al., *MRS Online Proceedings Library* 2013, 1543, 29-38). 불균일 공극률이란 구조물 전반에 걸쳐 무작위하고 상이한 기공 크기를 말한다. 그러나 불균일한 다공질 물질은 실험적으로 제작하기는 어려우며, 다공질 재료가 지나치게 불균일한 경우 이것이 해당 소자의 전체적인 성능(ZT)을 저하시키게 된다.

[0003] 본 발명자들은 화학기상증착(CVD)을 통해 주형 없이 제조된 3차원 나노발포체 구조의 그래핀이 낮은 열전도도를 가져 열전 재료로서 사용할 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

## *선행기술문헌*

### *비특허문헌*

[0004]

(비특허문헌 0001) Majumdar, A., Nat Nanotechnol 2009, 4 (4), 214-215

(비특허문헌 0002) Balandin, A. A., Nat Mater 2011, 10 (8), 569-581

(비특허문헌 0003) Zhu, W. J et al., Nano Lett 2012, 12 (7), 3431-3436

(비특허문헌 0004) Zhu, Y. W et al., Adv Mater 2010, 22 (35), 3906-3924

(비특허문헌 0005) Ioffe, A. F et al., Rev. and supplemented for the English ed.; Infosearch: London, 1957; p 184

(비특허문헌 0006) Yigen, S et al., Phys Rev B 2013, 87 (24), 241411

(비특허문헌 0007) Furst, J. A et al., New J Phys 2009, 11, 095020

(비특허문헌 0008) Yuan, S. J et al., Phys Rev B 2013, 87 (8), 085430

(비특허문헌 0009) Lin, H et al., Nanotechnology 2013, 24 (41), 415706

(비특허문헌 0010) Pettes, M. T et al., Nano Lett 2012, 12 (6), 2959-2964

(비특허문헌 0011) Niarchos, D. G et al., MRS Online Proceedings Library 2013, 1543, 29-38

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명의 목적은 3차원 나노발포체 구조의 그래핀(3D-NFG)의 우수한 열전 특성을 이용한 열전 재료를 제공하는 것이다.

[0006] 또한, 본 발명의 목적은 상기 3차원 나노발포체 구조의 그래핀을 열전 재료로 이용하는 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀을 포함하는 열전 재료로서, 상기 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀이 10.8 W/mK의 열전도도를 갖는 것을 특징으로 하는, 열전 재료를 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀을 열전 재료로 이용하는 방법으로서, 상기 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀이 10.8 W/mK의 열전도도를 갖는 것을 특징으로 하는, 방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 3차원 나노발포체 구조의 그래핀은 높은 전기 전도도 및 낮은 열전도도를 통해 우수한 열전 특성을 나타내는바, 열전 재료 또는 열전 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 실시예 1에서 제조된 3차원 나노발포체 구조의 그래핀의 SEM 이미지(a), TEM 이미지(b), 라만 스펙트럼(c) 및 AFM 이미지(d)를 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 1에서 제조된 3차원 나노발포체 구조의 그래핀의 XPS 스펙트럼(a) 및 디콘볼루션(deconvoluted) C1s 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 1에서 제조된 3차원 나노발포체 구조의 그래핀의 열전도도 측정의 개략도(a), 트렌치 상에 위치한 3차원 나노발포체 구조의 라만 현미경 이미지(b)(빨간 십자 표시는 측정 위치를 가리킴), 여기된 레이저 강도의 변화에 따른 G 정점 위치의 변위(c) 및 (d) 열전도도 추출을 위해 사용된 제시된 기하학을 이용한 3D-NFG 내 온도 분포의 유한요소(finite element) 시뮬레이션을 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명은 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀을 포함하는 열전 재료로서, 상기 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀이 10.8 W/mK의 열전도도를 갖는 것을 특징으로 하는, 열전 재료를 제공한다.

[0012] 본 발명에 따른 열전 재료에 사용되는 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀은 3개 내지 8개의 층으로 이루어질 수 있다.

[0013] 또한, 상기 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀은 40 내지 200 nm의 기공 직경을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀은 구조상으로 주름을 갖는 접혀 있는 형태를 가지는데, 이러한

주름 형태는 그래핀의 열전도도를 낮춰 열전 재료로서의 유용성을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀은 최대 약 41.1 nm의 표면 조도(거칠기)를 갖는데, 이러한 거친 표면으로 인해 그래핀 중심에 산란 현상이 발생하여 열전도도가 감소한다. 나아가, 본 발명의 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀은 불균일한 무작위 기공을 가져 열전도도가 감소한다.

[0015] 위와 같이, 본 발명의 3차원 나노발포체 구조의 그래핀은 구조적인 차이로 인해 종래 알려진 그래핀에 비해 낮은 열전도도를 가지며, 이에 따라 우수한 열전 특성을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 3차원 나노발포체 구조의 그래핀은 열전 재료로서 또는 열전소자로서 사용될 수 있다.

[0016] 본 발명의 하나의 구체예에 따른 열전 소자는 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재되는 열전 재료를 포함할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀을 열전 재료로 이용하는 방법으로서, 상기 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀이 10.8 W/mK의 열전도도를 갖는 것을 특징으로 하는, 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명에 따른 열전 재료에 사용되는 3차원 나노발포체 구조를 갖는 그래핀(3D-NFG)은 하기를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다:

[0019] (1) 기재 위에, 그래핀 성장용 고체 탄소원 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 코팅하여 박막을 제조하는 단계;

[0020] (2) 상기 제조된 박막을 수소 기체 하에서 700 내지 1,200℃로 가열함으로써 금속을 함유하는 나노발포체(nano-foam) 구조의 그래핀을 형성하는 단계; 및

[0021] (3) 상기 나노발포체 구조의 그래핀 중의 금속을 제거하는 단계.

[0022] 단계 (1)에서는, 기재 위에, 그래핀 성장용 고체 탄소원 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 코팅하여 박막을 제조한다.

[0023] 상기 박막은 탄소원/금속 전구체의 복합 박막일 수 있다.

[0024] 상기 기재의 예로서는 석영(quartz), $Al_2O_3$, GaN 또는 $SiO_2$/Si 기판을 들 수 있고, 그 두께 범위는 100 nm 내지 1,000 nm, 300 nm 내지 800 nm, 400 내지 600 nm일 수 있다.

[0025] 상기 그래핀 성장용 고체 탄소원의 예로서는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌(PS), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 폴리비닐알코올(PVA) 및 이들의 혼합물을 들 수 있고, 바람직하게는 폴리비닐알코올일 수 있다.

[0026] 상기 금속 전구체는 니켈 전구체, 구리 전구체, 철 전구체 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 그 구체적인 예로서는 질산니켈 육수화물($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 초산니켈($Ni(CH_3COO)_2$), 황산니켈 육수화물($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), 염화니켈 육수화물($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)과 같은 니켈 전구체, 염화구리 육수화물($CuCl_2 \cdot 6H_2O$)와 같은 구리 전구체, 염화제이철 육수화물($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)과 같은 철 전구체를 들 수 있으며, 바람직하게는 질산니켈 육수화물, 초산니켈, 황산니켈 육수화물, 염화니켈 육수화물과 같은 니켈 전구체일 수 있고, 보다 바람직하게는 염화니켈 육수화물일 수 있다.

[0027] 예컨대, 상기 그래핀 성장용 고체 탄소원으로서 PVA를 사용하고, 상기 금속 전구체로서 니켈 전구체, 구리 전구체 또는 철 전구체를 사용하는 경우, 상기 PVA의 히드록시기와 상기 용액 중에 포함되어 있는 금속 이온 간에 정전기 상호작용에 의해 PVA와 금속 전구체가 보다 균일하게 분산될 수 있다.

[0028] 상기 그래핀 성장용 고체 탄소원 및 금속 전구체는 1:2 내지 1:4, 바람직하게는 1:3 내지 1:3.5의 중량비일 수 있다. 상기 중량비와 같이 고체 탄소원 및 금속 전구체를 포함함으로써 이후의 그래핀 성장 단계에서 고체 탄소 원료로 사용될 수 있는 비정질 탄소의 사용량을 최소화할 수 있다.

[0029] 상기 코팅 방법의 예로는 스핀 코팅, 다이 코팅, 그라비아 코팅, 마이크로 그라비아 코팅, 콤마 코팅, 롤 코팅, 딥 코팅, 및 스프레이 코팅 등을 들 수 있고, 바람직하게는 스핀 코팅 또는 스프레이코팅 등을 사용할 수 있다.

[0030] 단계 (2)에서는, 제조된 박막을 수소 기체 하에서 700 내지 1,200℃로 가열함으로써 금속을 함유하는 나노발포

체(nano-foam) 구조의 그래핀을 형성한다.

[0031] 상기 가열에 따라 상기 박막으로부터 금속을 함유하는 나노발포체 구조의 그래핀이 형성되는 것은 화학기상증착법(CVD)에 의한 것일 수 있다.

[0032] 상기 제조된 복합 박막을 수소 기체 하에서 700 내지 1,200℃, 바람직하게는 800 내지 1,100℃, 더욱 바람직하게는 950 내지 1,050℃의 고온에서 가열(어닐링; annealing)하게 되면 상기 복합 박막에 포함되어 있는 탄소원의 탄화가 유도되어 나노발포체 구조의 형성이 이루어진다. 또한 상기 복합 박막에 함께 포함되어 있는 금속이온을 환원시킬 수 있으며, 예컨대, 니켈 이온(II)을 니켈(0)로, 구리 이온(II)을 구리(0)로, 철 이온(III)을 철(0)로 환원시킬 수 있다.

[0033] 즉, 그래핀 성장용 고체 탄소원인 고분자와 금속 전구체의 혼합물의 탄화(carbonization) 공정 중에 유기물질이 손실되어 나노발포체 구조의 나노 공극이 생성된다. 수소 기체 하에서 열분해에 의해 생성된 3차원 나노 프레임(frame) 내에서 감소된 금속과 탄화된 C(carbonized-C)는 각각 CVD 공정 중의 그래핀 성장을 위한 촉매 및 고체 탄소 원료로 작용된다.

[0034] 단계 (3)에서는, 형성된 나노발포체 구조의 그래핀 중의 금속을 제거하게 된다.

[0035] 상기 단계 (3)에서 금속은 식각액을 이용하여 제거될 수 있으며, 금속이 식각액 중에 용해되어 제거되므로 기재상에는 3차원 나노발포체 구조만이 남게 된다.

[0036] 상기 식각액은 불산, 염산, 황산, 암모늄 퍼설페이트 용액 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0037] 본 발명의 3차원 나노발포체 구조의 그래핀 제조방법은 상기 단계 (2)에서 형성된 금속을 함유하는 나노발포체 구조의 그래핀 위에 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 용액을 코팅하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0038] 상기 폴리메틸메타크릴레이트 용액이 금속을 함유하는 나노발포체 구조의 그래핀 위에 코팅되어 구조체를 강화시킬 수 있다.

[0039] 상기 코팅 방법으로서는 상기 단계 (1)에서의 코팅 방법과 동일한 방법들을 예로 들 수 있으며, 바람직하게는 스핀 코팅 또는 스프레이 코팅을 들 수 있다.

[0040] 이와 같이 폴리메틸메타크릴레이트 용액이 금속을 함유하는 나노발포체 구조의 그래핀 위에 코팅된 경우, 상기 단계 (3)에서의 방법과 같이 식각액에서 금속을 제거한 후, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 코팅층을 제거하는 과정을 추가로 수행할 수 있다.

[0041] 상기 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 코팅층의 제거는, 예컨대, 아세톤에 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 코팅층을 용해시킴으로써 이루어질 수 있다.

[0042] 바람직하게는, 상기 식각액을 이용한 금속 제거시 기재도 함께 제거할 수 있으며, 이로서 PMMA의 제거에 의해 자립성(freestanding) 3차원 나노발포체 구조 그래핀을 얻을 수 있다.

[0043] 상기와 같은 본 발명의 3차원 나노발포체 구조의 그래핀 제조방법은 값비싼 금속 촉매의 사전 증착(pre-deposition) 공정 대신 탄소원 및 금속 전구체를 함유하는 용액의 스핀 코팅만을 필요로 하며, 또한 높은 가연성 및 독성을 가지는 $CH_4$ 또는 $C_2H_2$ 가스 대신 일반적으로 사용되는 고분자를 이용한다는 장점을 가진다.

[0044] 본 발명에 따른 3차원 나노발포체 구조의 그래핀의 제조방법의 구체적인 예는 국내특허등록 제10-1317708호에서 확인될 수 있다. 본 발명에 따른 3차원 나노발포체 구조의 그래핀 제조 공정의 바람직한 일 실시예는 하기와 같이 3단계로 나타낼 수 있다.

[0045] 단계 (1)에서는 PVA/$NiCl_2$ 용액을 300 nm 두께의 $SiO_2$/Si 기판 상에 스핀코팅한다. 단계 (2)에서는 $SiO_2$/Si 기판에 코팅된 복합 박막을 석영 튜브 내에서 1,000℃로 가열한다. 단계 (3)에서 금속은 암모늄퍼설페이트 용액 중에서 제거되어, $SiO_2$/Si 기판 상에 3D-NFG 구조가 남게 된다.

[0046] 이하 본 발명을 실시예를 들어 상세히 설명하고자 하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 이로

인해 본 발명의 범위가 제한되는 것은 아니다.

[0047] **실시예 1: 3차원 나노발포체 구조의 그래핀(3D-NFG)의 제조**

[0048] 폴리비닐알콜(PVA, Mw: 31,000~50,000) 및 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$를 알드리치 케미칼사(Aldrich Chemical Company)로부터 구입하여 임의의 추가 정제 없이 사용하였다. PVA(10중량%)를 탈이온수 중에 90℃에서 용해시킨 후, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$를 중량을 기준으로 300 phr(parts per hundred parts of resin)로 혼합하였다. 상기 PVA/$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 혼합물을 300 nm $SiO_2$/Si 기판에 스핀 코팅하였다. 제조된 PVA/$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 복합 박막을 진공 오븐에서 약 12시간 동안 건조시켰다.

[0049] 제조된 복합 박막을 4인치 석영관(quartz tube, Scientech Co.)에 넣고 4토르 압력의 $H_2$(100 sccm)/Ar 흐름 하에 20℃/1분의 가열 속도로 1000℃로 가열하고 나서, 등온성 조건(isothermal condition) 하에 30분 동안 두었다(어닐링). 어닐링 후에, 상기 시료를 주위 온도로 냉각시켰다. 니켈을 포함하는 상기 3D-NFG 시료(3D-NFG/Ni)를 PMMA 용액(톨루엔 중에서 1.4 중량%)으로 스핀 코팅하고, 120℃에서 5분 동안 건조시켰다. 이어, 상기 300 nm $SiO_2$/Si 기판 위의 PMMA/3D-NFG/Ni를 HF(5%) 및 암모늄 퍼설페이트(1M)로 구성된 완충 산화물 식각액(BOE) 위에 48시간 띄워 $SiO_2$ 기판 및 니켈을 동시에 제거하였다. 아세톤 중에서 PMMA 코팅층을 4시간 동안 제거하여 자립성(freestanding) 3D-NFG를 수득하였다. 자립성 3D-NFG를 길이 100㎛, 폭 6㎛, 깊이 300nm의 패턴을 가진 $SiO_2$/Si 기판 위로 전사시켜 측정시 기판에 의한 영향을 최소화하였다.

[0050] **실험예 1: 3차원 나노발포체 구조의 그래핀의 특성 확인**

[0051] 실시예 1에서 제조된 3D-NFG의 형태를 주사전자 현미경(scanning electron microscope; SEM) 및 투과형 전자 현미경(transmission electron microscope; TEM, JEM-2100, 200 kV)을 이용하여 시각화하였다(도 1a 및 1b).

[0052] 도 1a 및 1b의 SEM 및 TEM 영상은 실시예 1에서 제조된 3D-NFG가 40 내지 200 nm의 기공 직경을 가짐을 보여준다. 특히, 도 1b의 확대된 TEM 영상은 상기 3D-NFG가 포논(phonon)의 전파에 영향을 미칠 수 있는 많은 주름을 갖는 접혀있는 형태임을 보여준다. 이러한 형태는 CVD를 통한 다결정질 니켈 상에서의 그래핀 성장이 탄소 원자를 상이한 속도로 확산/증착시켜 그래핀 결정들의 상이한 배향성을 야기하기 때문일 수 있다(Chae, S. J. et al., Adv Mater 2009, 21 (22), 2328-2333). 탄소 원자들의 상이한 확산속도로 인하여 그래핀에 추가적인 응력이 가해짐으로써 생성된 주름들은 주름이 없는 그래핀보다 열전도도를 최대 27% 감소시키는 것으로 보고되었다(Chen, S. S. et al., Nanotechnology 2012, 23 (36), 365701).

[0053] 또한, 상기 3D-NFG의 품질을 결정하기 위해 상기 3D-NFG의 표면을 마이크로-라만 분광기(micro-Raman spectrometer, WITec, alpha300R, 532 nm 레이저에 의해 여기)를 이용하여 분석하였다(도 1c). 이때, 레이저 방사에 따른 손상을 피하기 위해 레이저의 강도는 2 mW로 조절하였다.

[0054] 도 1c의 라만 스펙트럼 결과에서 보는 바와 같이, G 정점(~1580 $cm^{-1}$) 및 강한 2D 정점 (~2700 $cm^{-1}$)은 3D-NFG의 결정화도(crystallinity) 및 수개층의 특성을 나타낸다. 무질서도로 인한 3D-NFG의 무작위 기공은 필연적으로 D 정점 (~1342 $cm^{-1}$)을 야기하는데, 이러한 효과는 나노 패턴의 HOPG/무질서한 단일층 그래핀의 경우와 유사하다(Kim, M et al., Nano Lett 2010, 10 (4), 1125-1131; Teweldebrhan, D. et al., Applied Physics Letters 2009, 94 (1), 013101). 페라리(Ferrari)가 발표한 라만 스펙트럼에 근거한 비정질화 경로는 결정형 그라파이트가 나노결정형(nc) 그라파이트로 변화할 때 $I_D/I_G$ 비가 증가하였다가 nc 그라파이트가 $sp^3$ 비정질 탄소가 될 때 다시 감소한다는 것을 보여준다(Ferrari, A. C. et al., Solid State Communications 2007, 143 (1-2), 47-57). 3D-NFG의 경우, 상기 비정질화 경로의 처음 두 단계, 즉 i) 그라파이트에서 나노결정형(nc) 그라파이트로

의 변환, 및 (ii) nc 그라파이트에서 저 $sp^3$ 탄소로의 변환 단계가 적용될 수 있다. 비정질화 경로의 제3 단계, 즉, (iii) 저 $sp^3$ 탄소에서 고 $sp^3$ 탄소로의 변환은 높은 에너지 공정을 요구하므로 본 발명에서는 적절치 않으며, 이는 3D-NFG의 적절한 결정화도(품질)를 확인시켜준다. $I_D/I_G$ 비가 0.63인 실시예 1의 3D-NFG는 비정질 그래핀 영역이 크지 않은 고품질 그래핀임을 보여준다. 라만 스펙트럼에서 3240 $cm^{-1}$ 주변에서 2D 정점 및 2D* 밴드와 더불어 2450 $cm^{-1}$에서 이중 공명 라만 정점($G^*$) 밴드가 관찰되었다. 2930 $cm^{-1}$ 주변의 정점은 D+G 오버톤(overtone)에 기인한다. 3D-NFG 필름의 상이한 전달위치에서의 라만 스펙트럼 및 TEM 영상을 이용하여, 고분자 재료의 잔사가 남아있지 않음을 확인할 수 있었다. 3D-NFG의 품질을 검사하는 또 다른 방법은 D 정점 대 G 정점의 비를 이용하는 것으로서, 이는 두 가지 방법, 즉 (i) 강도 정점 높이 및 (ii) 적분면적에 의해 계산될 수 있다. 강도 정점 높이를 이용하여 계산된 $I_D/I_G$ 비 및 $I_{2D}/I_G$ 비는 각각 0.63 및 0.99이었고, 적분 면적법을 이용하여 계산된 $I_D/I_G$ 비 및 $I_{2D}/I_G$ 비는 각각 0.57 및 1.34이었다. 라만 스펙트럼에서 3D-NFG의 반최대치(half maximum: FWHM)에서의 전체 폭은 최대 52 $cm^{-1}$로서 이는 상기 구조물이 소수의 다층 그래핀임을 보여준다.

[0055] 나아가, 상기 3D-NFG의 표면 조도(거칠기)를 살펴보기 위하여, 상기 3D-NFG의 표면을 원자간력 현미경(Atomic Force Microscope, AFM)을 이용하여 시각화하였다(도 1d).

[0056] 표면 조도 및 엣지 조도는 전기적 성질 및 열적 성질에 관한 결정적 변수이다. 유(Yu, J. K) 등은 벽에 기공을 도입하였는데, 이는 초격자(super-lattice) 나노와이어 패턴 전달 기술(SNAP)를 응용하여 제조된 나노메쉬의 $\kappa$ 값을 감소시켰다(Yu, J. K et al., Nat Nanotechnol 2010, 5 (10), 718-721). 열전도도 감소는 초구조물(super-structure)의 형성 및 벌크 포논 분산의 변형에 따른 결과이다. 실제로, 조도는 계면에서 포논의 후방산란 또는 확산반사율 증가에 영향을 미쳤고 이 결과로써 열전도도 값이 감소했다. 또한, 엣지 조도를 가진 그래핀 나노리본은 고 엣지-산란효과 탓에 낮은 열전도도를 나타냈다(Bae, M. H et al., Nat Commun 2013, 4, 1734). 상기 도 1d의 AFM에 의해 측정된 결과에서 보는 바와 같이, 50 nm-두께의 3D-NFG는 최대 41.1 nm의 표면 조도를 갖는 것으로 확인되었다. 이는 단일층 그래핀(SLG; Reina, A. et al., Nano Lett 2009, 9 (1), 30-35) 및 수개층 그래핀(FLG; Peng, K.-J. et al., Journal of Materials Chemistry C 2013, 1 (24), 3862-3870)이 각각 3.2 nm 및 5 nm인 것과 비교할 때 훨씬 큰 값으로서, 거친 표면 때문에 중심에 산란 현상이 있음을 나타낸다. 엣지 산란만 있거나 상부면 및 후방면까지 산란이 없는 FLG와 비교하면, 3D-NFG는 표면 산란의 원인이 될 수 있는 불균일한 정공/기공의 모습이다. 다공질 구조에서 기공크기 대 넥(neck) 폭의 다양한 비율은 기공벽 내부의 산란에 영향을 미치며 이것이 열전도도를 감소시킨다(Tang, J. Y. et al., Nano Lett 2010, 10 (10), 4279-4283). 또한, 상기 분석에 따른 3D-NFG의 무작위적 기공크기도 기공 대 넥 폭의 비율 변화로 인해 열전도도가 감소하는 현상을 설명하는 단서가 될 것이다.

[0057] 더욱 정확한 혼성비($sp^2/sp^3$) 값 및 3D-NFG의 결정화도를 구하기 위하여 XPS 실험을 수행했으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2a 및 도 2b는, 가우스 분포 함수를 이용하여 데이터를 그래프화한 후 얻은 3D-NFG의 XPS 결과 및 디콘볼루션(deconvoluted) C1S 정점을 나타낸다. 적분 면적법을 이용하여 정점을 그래프화하였다. 결합 에너지 284.48 eV에서의 주요 정점은 산소가 없는 C-C 결합($sp^2$ 결합)에 기인한 것이다. 결합 에너지 285.82, 286.93 및 288.18 eV 에서의 디콘볼루션 정점들은 각각 C-OH, C=O, O=C-OH 결합($sp^3$ 결합)에 해당한다. C-OH 및 C=O 함량 증가는 상기 구조적 무질서도 이외에도 사용된 식각 조건으로 인한 것일 수 있다. C1s 스펙트럼(284.48 eV)을 통하여, 3D-NFG의 반최대치(FWHM)에서의 전체 폭이 1.18인 것으로 확인되었다. $sp^3$ 결합의 존재를 XPS 결과로부터 확인할 수 있었고, 이는 또한 도 1c에 나타난 라만 결과(D peak)와 일치하였다. Si 기판 상에 다층 그래핀(MLG) 나노월(nanowall)이 성장하면 나노월 사이에 $sp^3$ 결합이 형성된다는 사실은 이미 발표된 바 있다(Tu, C. H. et al., Carbon 2013, 54, 234-240). XPS 결과는 3D-NFG에 관한 라만 데이터의 결과와 충분한 상관관계가 있다.

[0058] 3D-NFG의 열전도도 값을 라만 분광법에 기초한 광열(optothermal)법으로 측정하였다(Balandin, A. A. et al.,

Nat Mater 2011, 10 (8), 569-581). 상이한 레이저의 강도에서 G 정점의 라만 정점 위치는 도 3c에서 보는 바와 같다. 강도가 증가하면 G 정점 위치가 낮은 파수 범위(적색 변위)로 이동하며, 측정 온도 범위 내에서 G 정점의 강도 의존성은 대체로 선형 함수 $\omega = \omega_p + \chi T$ 로 나타낼 수 있다. 이 식에서, $\omega_p$는 강도(p)를 0 mW로 외삽 처리한 때의 라만 정점의 주파수이며 $\chi$는 1차원 강도계수이다. x100 배율로 측정된 G 정점의 강도계수 추출값은 -4.8024 $cm^{-1}$/mW이었다. 마찬가지로, x10 및 x50 배율로 측정된 G 정점의 강도 계수는 각각 -1.63954 $cm^{-1}$/mW 및 -2.475 $cm^{-1}$/mW이었다. 도 3a는 광열 측정 대상인 시료의 구성을 보여주는 개략도이다. 레이저의 가열력(△P)은 3D-NFG층에 집중하고 이에 상응한 온도상승을 라만 분광계로 측정하였다. 3D-NFG에 1 내지 2 mW 정도의 저전력을 가하여 측정 동안 국소적인 가열을 제한하였다. 3D-NFG에서 방산된 열의 양은 G 정점의 강도로부터 계산하였다. 도 3b는 기판에 의한 영향을 최소화하기 위해 패턴 위에 놓여진 3D-NFG의 라만 현미경 이미지를 보여준다. 도 3c는 저 및 고 여기력으로 시험한 3D-NFG 필름의 특징적인 라만 G 정점을 보여준다. 하기의 열 측정법에서, 국소 가열을 유도하도록 여기 레이저의 강도를 의도적으로 증가시켜 보았다. 여기력을 0.5 mW에서 4.0 mW으로 증가시키자 G 정점의 라만 정점 위치가 1582.8 $cm^{-1}$ 에서 1566.6 $cm^{-1}$로 이동하였다.

[0059] 유한요소법(FEM)을 적용하여 시험 대상 시료의 열 방산(heat dissipation)을 시뮬레이션하였다. 공지의 방산력에 대한 온도상승 및 시료의 기하적 형태를 응용하여 열전도도를 결정할 수 있다. 더 구체적으로는, 반복적인 접근을 통해 열전도도를 결정하였다(Ghosh, S. et al., Nat Mater 2010, 9 (7), 555-558). 1차 시뮬레이션 실행시, 3D-NFG의 열전도도를 $K_0$ 값으로 가정했다. 열전도도 가정값을 이용하여 수치 시뮬레이션해서 모델링된 온도상승값($\Delta T_0$)을 얻었다. 시뮬레이션으로 얻은 온도상승값을 실험으로 얻은 온도상승값($\Delta T$)과 비교했다. $\Delta T_0$가 $\Delta T$보다 크면(작으면), 열전도도(K)의 가정값을 증가시켜(감소시켜) 후속 실행에 이용하며, 시뮬레이션으로 얻은 온도상승값이 실험 데이타와 일치할 때까지 이를 반복하여 최종 K 값을 수득했다. 도 3d는, 시뮬레이션 결과가 실험 데이타와 일치할 때, 소정의 기하적 형태를 가진 3D-NFG에서의 온도 분포에 대한 유한요소 시뮬레이션 결과를 도시하며, 3D-NFG의 열전도도 추출값은 10.8 W/mK이었다.

[0060] 3D-NFG 필름의 전기전도도 값을 4-포인트 프로브 기술을 이용해 측정하였다. 표 1은 2차원 및 3차원 그래핀 구조물의 전기전도도를 나타내며, 그래핀과 그래핀 나노메쉬(GNM)/나노-천공 그래핀/3D-NFG 간에 큰 차이가 있음을 보여준다. 이 차이는 밴드갭 개방과 구조의 결함(엣지, 표면)에 기인한다. 고 전도도를 갖는 수개층 그래핀과 비교시, 3차원 그래핀 구조체는 비교적 낮은 전도도를 갖는데 이는 그 독특한 구조, 평균 자유경로의 변화, 개별층 사이의 층간 접합 저항 등에 기인한 것이다. 실시예 1의 3D-NFG 필름은 실온에서 최대 8 S/cm의 전도도를 갖는데 이는 기존 발표된 그래핀 발포체의 전도도 값과 일치한다. 본 발명자들은 열전 특성을 크게 악화시키지 않는 3D-NFG의 이러한 고전도도 값을 CVD 성장법에 따른 결과로 판단하였다. 그래핀 합성에 이용되는 다양한 기술 중에서도 CVD 법은 결함이 적고 양호한 전기적 성질을 갖는 그래핀을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 산업 측면에서 친화적인 기술이다. 이 밖에도, 그래핀의 전기적 성질은 성장법 뿐만 아니라 결함 및 불순물 도핑에 따라서도 변할 수 있다.

*표 1*

[0061]

| 재료 | 전도도 |
|---|---|
| 수개층 그래핀 | $10^4$ S/m |
| 그래핀 종이 | 50 S/cm |
| 그래핀 에어로겔 | 100 S/m |
| 레이저 스크라이빙 처리된 그래핀 | 17 S/cm |
| rGO 하이드로겔 | $5 \times 10^{-3}$ S/cm |
| 그래핀/PDMS 발포체 | 0.6~2.0 S/cm |
| 그래핀 발포체 | 10 S/cm |
| 3D-NFG (본 발명) | 8 S/cm |

[0062] 수개층 그래핀: Xiao, N et al., Acs Nano 2011, 5 (4), 2749-2755

[0063] 그래핀 종이: Chen, H et al., Adv Mater 2008, 20 (18), 3557-3561

[0064] 그래핀 에어로겔: Worsley, M. A et al., J Am Chem Soc 2010, 132 (40), 14067-14069

[0065] 레이저 스크라이빙 처리된 그래핀: El-Kady, M. F et al., Science 2012, 335 (6074), 1326-1330

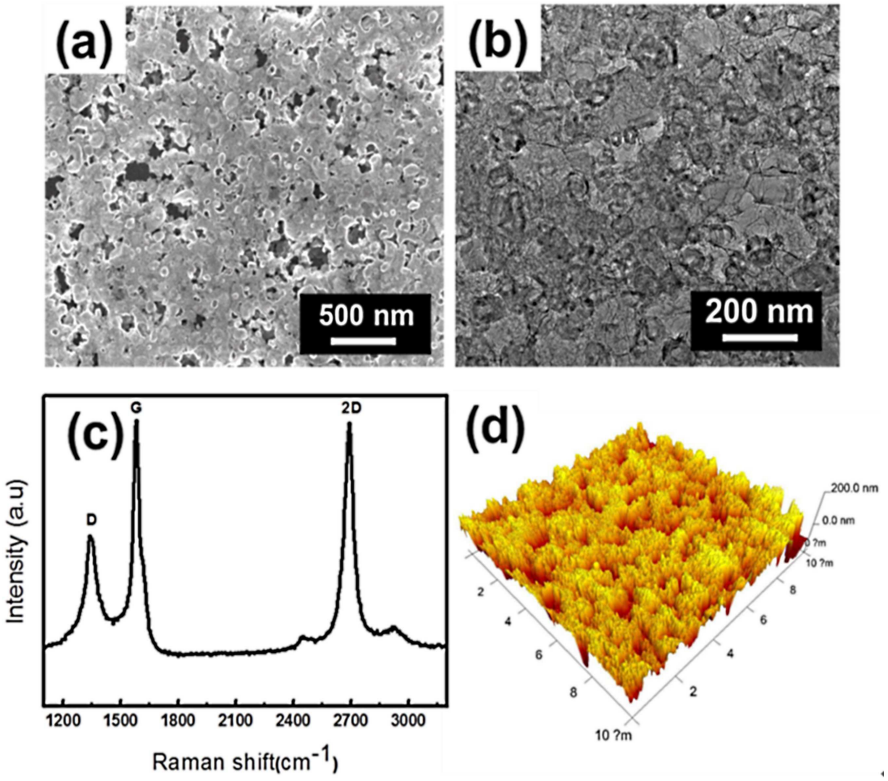
[0066] rGO 하이드로겔: Li, C et al., Nanoscale 2012, 4 (18), 5549-5563

[0067] 그래핀/PDMS 발포체: Chen, Z. P et al., Adv Mater 2013, 25 (9), 1296-1300

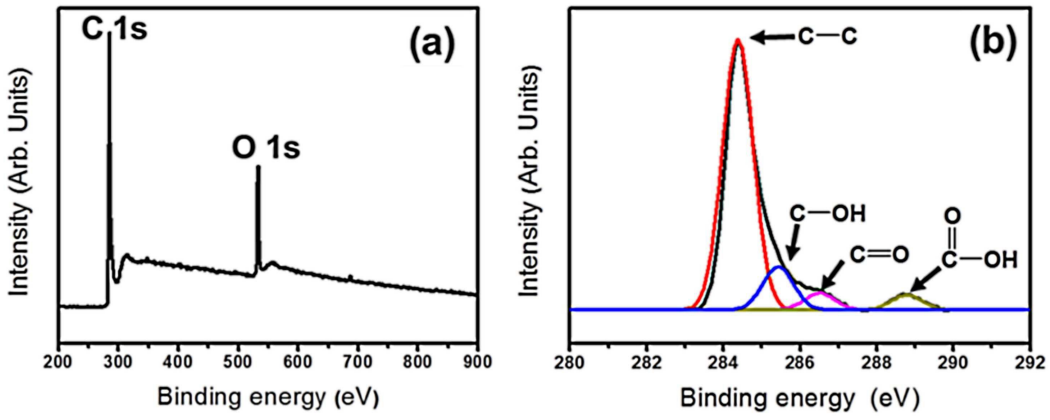
[0068] 그래핀 발포체: Ahn, H. S et al., Sci Rep(Nature) 2013, 3, 1396

## 도면

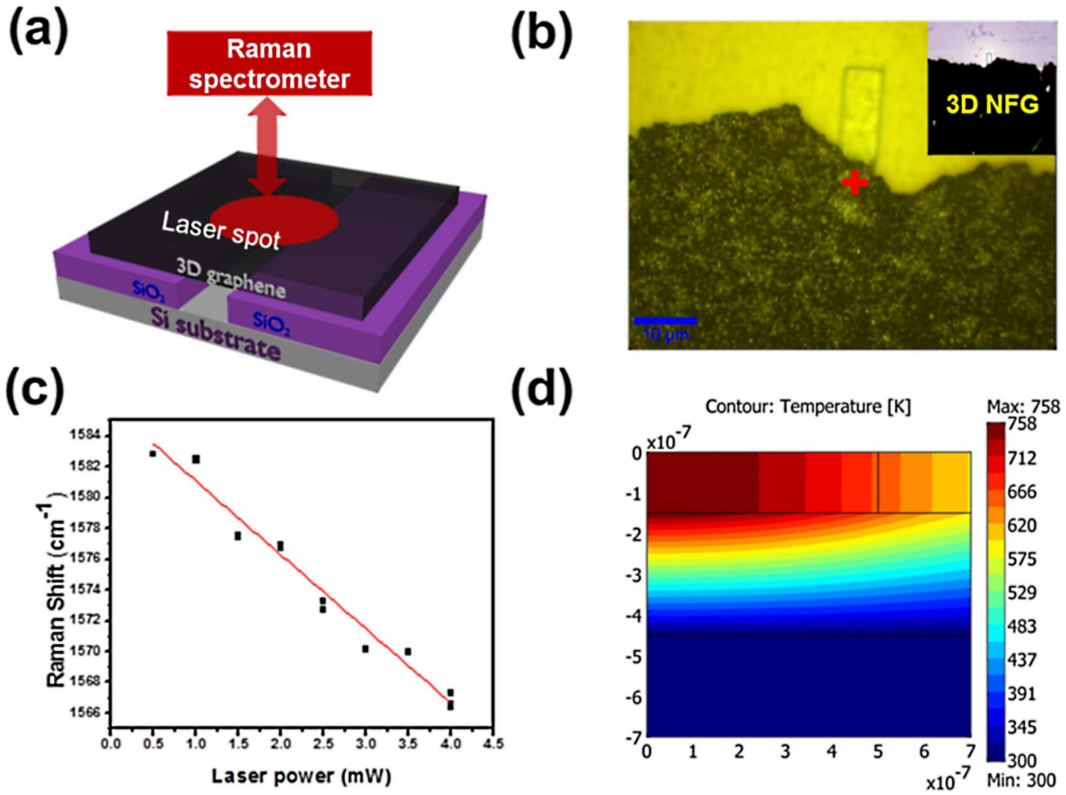
### 도면1




### 도면2



도면3


(a)
Raman spectrometer
Laser spot
3D graphene
SiO2
Si substrate
SiO2
(b)
3D NFG
50 μm
(c)
Raman Shift (cm-1)
Laser power (mW)
(d)
Contour: Temperature [K]
Max: 758
Min: 300