



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0142430
(43) 공개일자 2017년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/30 (2006.01) *C01B 31/36* (2006.01)
C01G 45/02 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
H01G 11/34 (2013.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/90 (2017.08)
C01B 32/914 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2016-0075885

(22) 출원일자 2016년06월17일

심사청구일자 2016년06월17일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

문준혁

서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호 (신정동, 양천중앙하이츠아파트)

박규립

경기도 파주시 미래로 422, 110동 2001호 (야당동, 한빛마을1단지한라비발디센트럴파크아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

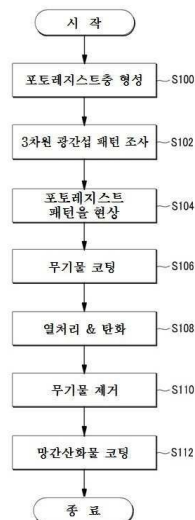
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

3 차원 공간섭 리소그래피를 이용하여 형성된 다공성 탄소 구조체에 망간산화물이 코팅된 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체 및 상기 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 32/921 (2017.08)
C01B 32/956 (2017.08)
C01G 45/02 (2013.01)
G03F 7/2006 (2013.01)
G03F 7/7055 (2013.01)
H01G 11/34 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)
Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345238576
부처명	교육부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	이공학개인지초연구지원
연구과제명	고용량 슈퍼캐패시터를 위한 고밀도의 탄소나노튜브 볼 제조
기 여 율	1/1
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2015.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

기재 상에 포토레지스트층을 형성하는 단계;

상기 형성된 포토레지스트층에 3 차원 광간섭 리소그래피를 이용하여 3 차원 다공성 패턴을 형성하는 단계;

상기 형성된 3 차원 다공성 패턴에 무기물을 코팅하고, 상기 무기물이 코팅된 3 차원 다공성 패턴을 탄화시켜 3 차원 다공성 탄소 구조체를 수득하는 단계; 및,

상기 3 차원 다공성 탄소 구조체를 산으로 처리하여 상기 무기물을 제거한 후, 망간산화물을 코팅하는 단계를 포함하는, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 3 차원 다공성 패턴을 형성하는 단계는, 상기 포토레지스트층에 3 차원 광간섭 패턴을 조사한 후 상기 포토레지스트층을 현상하는 것을 포함하는 것인, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 포토레지스트층을 현상하는 것은, 상기 포토레지스트층에 상기 3 차원 광간섭 패턴을 조사하여 가교시킨 후, 상기 가교된 부분을 제외한 포토레지스트층을 제거하는 것을 포함하는 것인, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 3 차원 다공성 패턴 또는 상기 3 차원 다공성 탄소 구조체는 3 차원으로 배열된 기공을 포함하는 것인, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 기공은 규칙적으로 배열된 3 차원 면심입방 구조로 형성되는 것인, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 3 차원 다공성 패턴에 무기물을 코팅하는 단계는, 상기 3 차원 다공성 패턴에 수분을 흡착시킨 후 무기물 전구체를 포함하는 증기에 노출하는 것을 1 회 이상 수행한 후, 소결 공정에 의하여 상기 수분을 제거함으로써

상기 무기물을 코팅하는 것을 포함하는 것인, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 무기물은 실리카, 타이타니아, 지르코니아, 알루미늄, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 3 차원 다공성 탄소 구조체에 상기 망간산화물을 코팅하는 것은, 상기 3 차원 다공성 탄소 구조체를 망간산화물 전구체 용액에 침지시켜 상기 망간산화물 전구체의 산화 환원 반응에 의하여 상기 3 차원 다공성 탄소 구조체 표면에 상기 망간산화물이 코팅되는 것인, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 9

3 차원 다공성 탄소 구조체의 표면에 코팅된 망간산화물을 포함하는, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체로서,

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되는,

망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 3 차원 다공성 탄소 구조체는 3 차원으로 배열된 기공을 포함하는 것인, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 3 차원 광간섭 리소그래피를 이용하여 형성된 다공성 탄소 구조체에 망간산화물이 코팅된 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체 및 상기 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근의 에너지 저장 소재는 이차전지의 출력 특성을 향상시켜 하이브리드 차량에 적용시키거나 고출력을 가지는 캐패시터를 보조 출력장치로 활용하여 연비를 향상시키는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 자동차용 이차전지는 충방전이 가능한 니켈수소전지, 리튬전지 등을 말하며, 슈퍼캐패시터(초고용량 캐패시터)는 종래의 정전 캐패시터에 비하여 비축전 용량이 약 1,000 배 이상 향상된 캐패시터를 의미한다.

[0003] 초고용량 캐패시터 중, 전기화학적 원리를 이용한 초고용량 전기화학적 캐패시터(electrochemical capacitor)는, 전기이중층(electrical double layer)의 원리를 이용한 전기이중층 캐패시터(electrical double layer capacitor, EDLC)와, 전기화학적 패러데이 반응(faradaic reation)에서 발생하는 의사캐패시턴스(pseudocapacitance)에 의해 상기 EDLC형과 비교 시 최고 용량이 약 10 배 정도 큰 초고용량을 발현하는 의사캐패시터(pseudocapacitor)로 구분된다.

- [0004] 상기 EDLC의 경우, 캐패시터의 전극 활물질로서 활성탄소/섬유를 사용하여 고밀도의 전하를 전기이중층 내에 축전하며, 고출력 에너지 특성을 요하는 분야에 많이 사용되고 있으나, 용량이 작은 단점이 있다.
- [0005] 이에 비하여, 용량이 비교적 큰 의사캐패시터는 전극 활물질로 금속산화물을 사용하며, 기존의 저용량 캐패시터의 용량 특성을 개선할 대안으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 고용량 및 높은 출력밀도 특성에 의해 상기 의사캐패시터는 전기자동차의 전원, 휴대용 이동 통신 기기용 전원, 컴퓨터의 메모리 백업(memory back-up)용 전원, 군사/우주 항공용 장비의 전원, 초소형 의료장비의 전원에 단독 또는 이차전지와 함께 사용될 수 있다.
- [0006] 금속산화물 전극, 분리막(separator), 전해질, 집전체와 케이스(case) 및 단자로 구성되는 의사캐패시터에서 가장 핵심이 되는 소재는 금속산화물계 전극 소재이다. 현재까지 국내외의 연구자들에 의해 보고된 의사캐패시터용 금속산화물계 전극 소재로는 RuO_2 , IrO_2 , NiO_x , CoO_x , MnO_2 등을 들 수 있다. 상기 전극 소재 중에서 RuO_2 는 다른 여러 전극 소재와 비교시 가장 높은 축전용량(720 F/g)을 보유하고 있으나, 고가의 원료로 인하여 그 응용이 우주 항공, 군사용으로 국한되고 있다.
- [0007] 이에 현재 고가의 RuO_2 를 대체할 전극 소재에 대한 많은 연구가 국내 및 미국, 일본 등에서 꾸준히 진행되고 있으며, 특히, 금속산화물의 전기화학적 활용도를 최대로 하기 위하여 나노 크기의 금속산화물 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0008] 이와 관련하여, 대한민국 공개특허 제2011-0087163호에서는 광간섭 리소그래피를 이용한 다공성 탄소 구조체의 제조 방법, 이에 의한 다공성 탄소 구조체, 및 상기 다공성 탄소 구조체를 적용한 슈퍼캐패시터용 전극에 관하여 개시하고 있다.
- [0009] 그러나, 상기 다공성 탄소 구조체는 슈퍼캐패시터용 전극으로 사용함으로써 전도도를 향상시킬 수는 있으나, 낮은 용량을 갖는다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본원은, 3 차원 광간섭 리소그래피를 이용하여 형성된 다공성 탄소 구조체에 망간산화물이 코팅된 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체 및 상기 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0011] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 포토레지스트층을 형성하는 단계; 상기 형성된 포토레지스트층에 3 차원 광간섭 리소그래피를 이용하여 3 차원 다공성 패턴을 형성하는 단계; 상기 형성된 3 차원 다공성 패턴에 무기물을 코팅하고, 상기 무기물이 코팅된 3 차원 다공성 패턴을 탄화시켜 3 차원 다공성 탄소 구조체를 수득하는 단계; 및, 상기 3 차원 다공성 탄소 구조체를 산으로 처리하여 상기 무기물을 제거한 후, 망간산화물을 코팅하는 단계를 포함하는, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법을 제공한다.
- [0013] 본원의 제 2 측면은, 3 차원 다공성 탄소 구조체의 표면에 코팅된 망간산화물을 포함하는, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체로서, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조되는, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체를 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 본원의 일 구현예에 따른 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체는, 3 차원 다공성 탄소 패턴의 구조와 기공 구조를 유지하면서 상기 3 차원 다공성 탄소 패턴에 망간산화물을 코팅함으로써, 간단한 방법으로 종래의 캐패시터보다 우수한 전기화학적 성능을 갖는 전극 소재를 제조할 수 있다.
- [0015] 본원의 일 구현예에 있어서, 광간섭 리소그래피 공정을 통하여 3 차원의 기공 구조를 갖는 포토레지스트 패턴을 형성하고, 상기 형성된 포토레지스트 패턴을 탄화시킴으로써, 다공성 탄화 구조체의 형성에 소요되는 공정 시간

을 단축할 수 있다. 또한, 조사하는 간섭광의 세기 및 조사 조건에 따라 다양한 형태의 기공을 정밀하게 제어하여, 최적화된 다공성 탄소 구조체를 제조할 수 있다.

[0016] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 형성된 포토레지스트 패턴을 무기물로 코팅함으로써, 열처리에 의한 탄화에 의하여 다공성 탄소 구조체가 형성될 때 탄소 구조체가 수축하여 변형되는 현상을 최소화할 수 있다.

[0017] 더불어, 본원의 일 구현예에 있어서, 전도도가 높은 상기 3 차원 다공성 탄소 패턴에 이론적 비정전용량(theoretical specific capacitance)이 큰(약 1,370 F/g) 망간산화물을 코팅하여 슈퍼캐패시터의 전극에 적용 시킴으로써, 전도도 및 비정전용량을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은, 본원의 일 구현예에 따른 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법의 흐름도이다.

도 2는, 본원의 일 구현예에 있어서, 산화 환원 방식을 이용한 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 패턴의 제조 과정을 나타낸 모식도이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 3 차원 다공성 탄소 구조체 표면의 저배율 및 고배율 SEM 이미지이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체 표면의 저배율 및 고배율 SEM 이미지이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체 표면의 저배율 및 고배율 SEM 이미지이다.

도 6은, 비교예 및 본원의 일 실시예에 따른 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석 결과이다.

도 7은, 비교예 및 본원의 일 실시예에 따른 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 순환전압전류법(cyclic voltammetry) 결과이다.

도 8은, 비교예 및 본원의 일 실시예에 따른 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 정전류 조건 충방전(galvanostatic charge/discharge) 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

- [0024] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 포토레지스트층을 형성하는 단계; 상기 형성된 포토레지스트층에 3 차원 광간섭 리소그래피를 이용하여 3 차원 다공성 패턴을 형성하는 단계; 상기 형성된 3 차원 다공성 패턴에 무기물을 코팅하고, 상기 무기물이 코팅된 3 차원 다공성 패턴을 탄화시켜 3 차원 다공성 탄소 구조체를 획득하는 단계; 및, 상기 3 차원 다공성 탄소 구조체를 산으로 처리하여 상기 무기물을 제거한 후, 망간산화물을 코팅하는 단계를 포함하는, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법을 제공한다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 3 차원 다공성 패턴 또는 3 차원 다공성 탄소 구조체는 3 차원으로 배열된 기공을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기공은 규칙적으로 배열된 3 차원 면심입방 구조로 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0031] 이 경우, 상기 포토레지스트층에 형성된 패턴은 면심입방 구조의 기공이 반복되는 형태를 가질 수 있으며, 조사되는 빛의 각도 및 방향을 조절하여 다양한 격자 구조로 형성 가능하다. 나아가, 조사되는 간섭광의 조사(exposure) 시간 및 가교(post-exposure baking) 시간 등을 조절하여, 패턴의 크기를 효과적으로 조절할 수 있다.
- [0032] 도 1은, 본원의 일 구현예에 따른 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법의 흐름도이다.
- [0033] 도 1을 참조하면, 우선, 단계 S100은 기재 상에 포토레지스트층을 형성하는 단계이다.
- [0034] 단계 S100에서는 다양한 코팅 방법을 통하여 기재 상에 포토레지스트층을 형성할 수 있으며, 상기 포토레지스트는 광반응에 의해 가교되거나 화학 구조가 변화되어 선택적으로 용해도가 바뀌는 다양한 고분자를 사용할 수 있다. 상기 포토레지스트 네거티브 타입 또는 포지티브 타입 모두 사용할 수 있다. 예를 들어, 네거티브 타입의 에폭시-기재 네거티브 포토레지스트인 SU-8을 사용할 수 있으며, 포토레지스트 용액은 SU-8 포토레지스트와 광개시제(photo initiator, 예를 들어, triarylsulfonium hexafluorophosphate salts 등)를 γ -부티로락톤(γ -butyrolactone, GBL)에 용해시켜 제조할 수 있다.
- [0035] 단계 S102는 포토레지스트층에 3 차원의 광간섭 패턴을 조사하는 단계이다. 단계 S102에서는, 광로차가 부여된 복수의 간섭성 평행광을 이용하여 형성된 광간섭 패턴을 조사하여, 광간섭 리소그래피 방식으로 포토레지스트층에 3 차원의 다공성 패턴을 형성할 수 있다. 상기 광간섭 패턴은 보강 간섭과 상쇄 간섭이 주기적으로 반복되는 무늬이며, 포토레지스트에 조사하는 경우에, 보강 간섭 영역에서만 상대적으로 광반응이 진행되며, 상쇄 간섭 영역에서는 광반응이 진행되지 않게 된다.
- [0036] 단계 S102에서는, 예를 들어, 4 개의 간섭성 평행광을 이용하여 형성된 3 차원 광간섭 패턴을 포토레지스트층에 조사하여 3 차원의 다공성 패턴을 형성할 수 있다. 이 경우 상기 4 개의 빛은, 하나의 간섭성 평행광을 복수의 광으로 분할하거나, 하나의 간섭성 평행광을 다면체의 프리즘에 조사하는 방법을 적용하여 생성할 수 있다. 예를 들어, 포토레지스트가 코팅되어 있는 기재 위에 다면체 프리즘을 고정시킨 후, 약 300 nm 내지 약 400 nm의 UV 광원을 조사하여 형성되는 복수의 평행광을 이용하여 상기 3 차원 광간섭 패턴을 형성할 수 있다.
- [0037] 또한, 단계 S102에서는 포토레지스트층에 다양한 주기를 갖는 두 개 이상의 3 차원 광간섭 패턴을 중첩하여 조사할 수 있으며, 이 경우에는 포토레지스트층에 멀티스케일의 격자 패턴이 형성될 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 3 차원 다공성 패턴을 형성하는 단계는 상기 3 차원 광간섭 패턴을 조사한 후 상기 포토레지스트층을 현상(developing)하는 것을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 포토레지스트층을 현상하는 것은, 상기 포토레지스트층에 상기 3 차원 광간섭 패턴을 조사하여 가교시킨 후, 상기 가교된 부분을 제외한 포토레지스트층을 제거하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 포토레지스트 패턴을 현상(developing)하는 단계 S104에서는, 현상액을 이용하여 상기 포토레지스트층의 소정 부위를 제거함으로써 포토레지스트 패턴(3 차원 다공성 패턴)을 형성할 수 있다. 상기 포토레지스트층의 소정

부위는 사용되는 포토레지스트에 따라 노광된 포토레지스트 영역 또는 노광되지 않은 포토레지스트 영역일 수 있으며, 또는 상기 가교된 부분을 제외한 포토레지스트층일 수 있다. 단계 S104에서는, 예를 들어, 광원 조사 후에 약 55℃에서 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세트산(propylene glycol methyl ether acetate, PGMEA) 용액에 기재를 담그고, 증류수(H₂O)로 세척하여 3 차원 다공성 패턴을 현상할 수 있다.

[0040] 단계 S106은 포토레지스트 다공성 패턴에 무기물을 코팅하는 단계이다.

[0041] 단계 S106에서는, 3 차원 다공성 패턴이 탄화될 때 그 구조를 유지할 수 있도록 하기 위하여, 상기 형성된 3 차원 다공성 패턴을 무기물로 코팅할 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 3 차원 탄소 패턴에 무기물을 코팅하는 단계는, 졸-겔법에 의하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 3 차원 탄소 패턴에 수분을 흡착시킨 후 무기물 전구체를 포함하는 증기에 노출하는 것을 1 회 이상 수행한 후, 소결 공정에 의하여 상기 무기물 전구체와 증기의 반응에 의해 상기 무기물을 코팅하는 것을 포함하는 것일 수 있고, 상기 무기물 코팅에 의해 탄소 구조를 유지할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 포토레지스트 패턴에 화학 기상 증착 방법(CVD)을 통해 무기물 전구체를 이용하여 무기물을 코팅할 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무기물은 실리카, 타이타니아, 지르코니아, 알루미늄, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0045] 상기 무기물 코팅의 경우, 상기 무기물 코팅 두께는 화학 기상 증착 공정의 시간에 따라 제어할 수 있으며, 약 10 nm 내지 약 200 nm의 두께를 갖도록 코팅할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 무기물 코팅은 수분 증착 후 무기물 전구체를 증착하는 과정을 1 회 이상 수행하는 것을 포함할 수 있으며, 상기 증착은 진공 또는 상압 조건에서 증착하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 포토레지스트 패턴의 표면에 수분을 흡착시킨 후, 무기물 전구체를 포함하는 증기에 노출하는 것을 1 회 이상 수행할 수 있다. 상기 증착 과정을 열처리 또는 소결 공정을 추가 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 무기물이 실리카인 경우, 실리카 코팅의 두께는 화학 기상 증착 공정의 시간에 따라 제어할 수 있으며, 약 10 nm 내지 약 200 nm의 두께를 갖도록 코팅할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 실리카 코팅은 수분 증착 후 실리카 전구체를 증착하는 과정을 1 회 이상 수행하는 것을 포함할 수 있으며, 상기 증착은 진공 또는 상압 조건에서 증착하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 형성된 포토레지스트 다공성 패턴을 수분에 노출하여 그 표면에 수분을 흡착시키고, 수 분 후 실리콘 테트라클로라이드(SiCl₄) 기체에 노출하여 상기 형성된 포토레지스트 다공성 패턴 표면에 흡착된 수분과 상기 전구체를 반응시켜 실리카 수화물을 증착시킬 수 있다. 이 과정을 여러 번 반복하는 경우, 두꺼운 실리카 증착이 가능하다. 또한, 소결 과정을 통해 수분을 제거하여 실리카 수화물을 실리카로 전환시킬 수 있다.

[0046] 단계 S108은 상기한 바와 같이 무기물이 코팅된 3 차원 다공성 패턴을 탄화하는 단계이다.

[0047] 단계 S108에서는, 상기 무기물이 코팅된 3 차원 다공성 패턴을 고온에서 열처리하여 포토레지스트 부분을 탄화시킬 수 있으며, 포토레지스트의 종류에 따라 각기 다른 온도에서 열처리할 수 있다. 예를 들어, SU-8 포토레지스트 패턴의 경우에는 약 500℃ 이상에서 열처리하여 포토레지스트를 탄화시킬 수 있다.

[0048] 예를 들어, 실리카가 코팅된 3 차원 다공성 패턴을 열처리하여 탄화시키는 과정에서, 상기 포토레지스트가 탄화되는 동안에 코팅된 무기물이 그 형태를 유지하도록 하기 때문에, 상기 탄화로 인해 3 차원 다공성 패턴의 구조의 변형을 최소화하고, 상기 3 차원 다공성 패턴의 파괴를 방지할 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄화는 비활성 가스 분위기에서 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 비활성 가스는 Ar, He, N₂, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이제 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 단계 S110은 상기 코팅된 무기물을 제거하는 단계이다.

[0051] 단계 S110에서, 상기 코팅된 무기물은 산 용액과 탈이온수를 이용하여 제거할 수 있다. 예를 들어, 3 차원 다공성 패턴에 실리카가 코팅된 경우에는, 불산을 탈이온수에 희석시킨 불산 용액에 실리카가 코팅된 3 차원 다공성 패턴이 형성된 상기 기재를 함침시킨 후 꺼내어 탈이온수로 여러 번 세척하여 상기 3 차원 다공성 패턴에 코팅된 실리카를 제거함으로써, 3 차원 다공성 탄소 구조체를 제조할 수 있다.

- [0052] 단계 S112는 상기 3 차원 다공성 탄소 구조체에 망간산화물을 코팅하는 단계이다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 3 차원 다공성 탄소 구조체에 상기 망간산화물을 코팅하기 전, 상기 3 차원 다공성 탄소 구조체의 표면을 박리 및 산처리하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 박리에 의해 상기 기재에서 상기 3 차원 다공성 탄소 구조체를 분리시키는 것일 수 있고, 상기 산 처리에 의해 상기 3 차원 다공성 탄소 구조체의 표면을 친수성으로 형성하는 것일 수 있다.
- [0054] 상기 3 차원 다공성 탄소 구조체의 표면을 박리 및 산처리한 후, 망간산화물 전구체를 소량 혼합하여 약 80℃에서 산화 환원 반응시켜 망간산화물을 코팅하고, 탈이온수로 여러 번 세척하여 건조시켜 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체를 제조할 수 있다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 3 차원 탄소 구조체에 상기 망간산화물을 코팅하는 것은, 상기 3 차원 탄소 구조체를 망간산화물 전구체 용액에 침지시켜 상기 망간산화물 전구체의 산화 환원 반응을 통하여 상기 3 차원 탄소 구조체 표면에 상기 망간산화물이 코팅되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간산화물 전구체의 혼합 후 반응시키는 시간에 따라 상기 망간산화물의 양, 코팅 두께, 및 구조가 제어되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0058] 본원의 제 2 측면은, 3 차원 다공성 탄소 구조체의 표면에 코팅된 망간산화물을 포함하는, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체로서, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조되는, 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체를 제공한다. 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다고 동일하게 적용될 수 있다.
- [0059] 도 2에 나타난 바와 같이, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 3 차원 다공성 탄소 구조체의 표면은 상기 3 차원 다공성 탄소 구조체의 외부 표면 및 내부, 즉, 기공의 표면을 모두 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 3 차원 다공성 탄소 구조체는 3 차원으로 배열된 기공을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0062] 이하, 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0064] **[실시예]**
- [0065] 본원의 일 실시예에 있어서, 개시제인 Irgacure 261을 첨가한 SU-8을 포토레지스트로서 사용하였고, 포토리소그래피 방법을 이용하여 3 차원 구조의 탄소 패턴을 형성하였으며, 황산과의 산화환원 반응을 이용하여 망간산화물을 3 차원 탄소 구조에 코팅하였다. 상기 산화환원 반응 온도를 높이거나 반응 시간을 늘이면 코팅되는 양이 증가하며, 상기 반응 온도와 반응 시간을 제어하여 코팅되는 망간옥사이드의 양을 제어하였다.
- [0066] 구체적으로, 3 차원 다공성 패턴의 전구체로서 SU-8을 사용하였다. γ -부티로락톤(γ -butyrolactone, GBL)을 용매로서 이용하여 SU-8을 용해시킨 용액에 Irgacure 261을 소량 첨가하였다. 스핀코팅 방법을 이용하여 쿼츠(quartz) 상에 도포한 후, 65℃에서 10 분, 95℃에서 10 분 이상 건조하여 용매를 건조시킨 후 포토레지스트 패턴으로서 사용하였다. 포토리소그래피 방법을 이용하여 상기 포토레지스트 패턴 상에 3 차원 다공성 패턴 구조를 형성하였다. 구체적으로, 포토리소그래피의 방법으로 SU-8을 가교시켜 3 차원 다공성 패턴을 형성한 후, 65℃에서 3분, 95℃에서 1분 동안 가교시켰다. 상기 가교된 부분을 제외한 포토레지스트를 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate, PGMEA)를 이용하여 용해시켜 제거하였다.
- [0067] 상기 수득한 SU-8의 3 차원 다공성 패턴을 소결하여 탄화시키기 위해 화학 기상 증착 방법(CVD)을 이용하여 상기 패턴에 실리카를 코팅하여 상기 3 차원 다공성 패턴의 소결 시 수축하여 구조가 무너지는 현상을 방지하였다. 구체적으로, 상기 3 차원 다공성 패턴을 수분에 노출하여 수분을 함착시키고, 수 분 후 실리카 전구체로서 실리콘 테트라클로라이드(silicon tetrachloride) 기체에 노출하여, 상기 3 차원 다공성 패턴 표면에 흡착된 습기와 상기 실리카 전구체를 반응시켜 실리카 수화물을 증착하였다. 이 과정을 여러 번 반복하고 소결 과정을 통해 수분을 제거하여 실리카 수화물을 실리카로 전환시킴으로써, 상기 3 차원 다공성 패턴에 실리카를

코팅하였다.

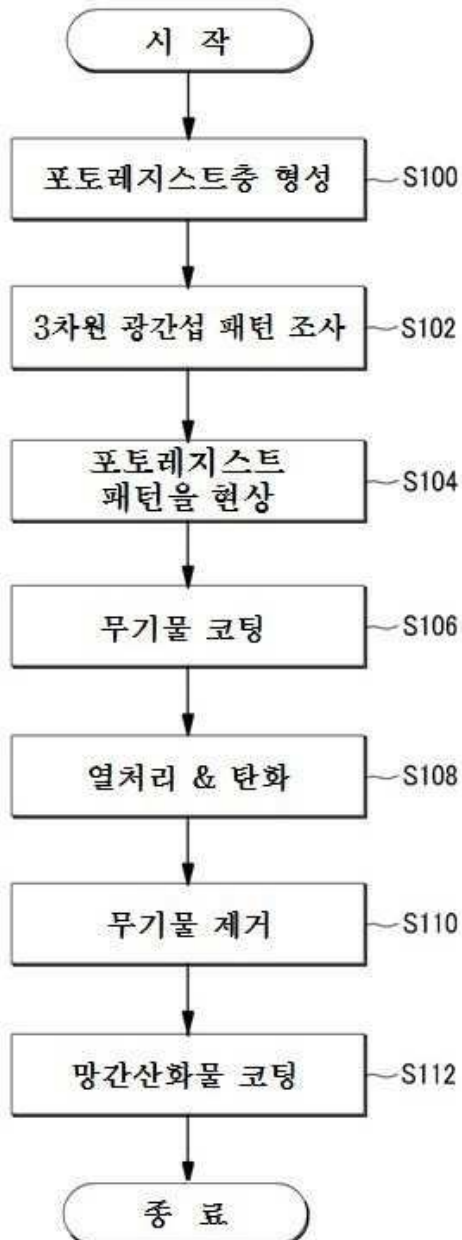
- [0068] 이후, 상기 3 차원 다공성 패턴을 탄화시키기 위하여, 아르곤 조건에서 700℃ 조건으로 2 시간 동안 소결하여 3 차원 다공성 탄소 구조체를 제조하였다. 상기 실리카 코팅 후 열처리 시 상기 3 차원 다공성 패턴을 유지하면서 탄화되며, 상기 수득된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 저배율 및 고배율 전자현미경 이미지를 도 3에 나타내었다.
- [0069] 상기 수득한 3 차원 다공성 탄소 구조체에 망간산화물을 코팅하기 위하여, 먼저 3 차원 다공성 탄소 구조체, 물, 및 소량의 황산을 1 시간 동안 처리하여 3 차원 다공성 탄소 구조체의 표면을 부분적으로 박리 및 산처리를 진행하였다. 이후, 과망간산칼륨을 소량 혼합하였다. 상기 혼합액을 80℃ 온도 조건에서 5 분, 10 분으로 제어하여 반응시켜 과망간산칼륨의 산화 환원 반응에 의하여 형성된 망간산화물이 코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체를 수득하였다. 상기 수득한 망간산화물이 코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체를 물로 수 차례 세척한 후, 60℃ 온도 조건에서 건조시켰다. 상기 혼합액을 80℃ 온도 조건에서 반응시키는 시간에 따라 망간산화물의 양, 코팅 두께, 및 구조가 제어되며, 5 분 동안 반응시켜 형성된 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 저배율 및 고배율 전자현미경 이미지를 도 4에 나타냈으며, 10 분 동안 반응시켜 형성된 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 저배율 및 고배율 전자현미경 이미지를 도 5에 나타내었다. 도 4 및 도 5를 비교하면, 반응 시간이 길수록 더 많은 양의 망간산화물이 코팅되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0070] 또한, 상기 3 차원 다공성 탄소 구조체(비교예), 상기 5 분 동안 반응시켜 형성된 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체(실시에 1), 및 상기 10 분 동안 반응시켜 형성된 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체(실시에 2)의 구조를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 통해 확인하였으며, 이를 도 6에 나타내었다.
- [0071] 도 6에 도시된 바와 같이, 망간산화물이 코팅된 실시에 1 및 2의 경우 각각 643 eV 및 654 eV에서 Mn 2p 피크를 확인할 수 있었고, 실시에 1에 비해 더 긴 시간 동안 반응시킨 실시에 2는 코팅된 망간산화물의 양이 증가함에 따라 Mn에 해당하는 피크가 실시에 1에 비해 증가한 것을 확인할 수 있었다.
- [0072] 상기 비교예, 실시에 1, 및 실시에 2에 따른 3 차원 다공성 탄소 구조체 및 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 슈퍼캐패시터용 전극 물질 적용을 위해, Potentiostat/Galvanostat(AMETEK PAR사, VersaSTAT3)을 사용하여 비교예, 실시에 1, 및 실시에 2 물질의 순환전압전류법(cyclic voltammetry) 실험을 수행하였고, 이에 따른 결과를 도 7에 나타내었다. 순환전압전류법은 1 M Na₂SO₄ 전해질 조건에서 10 mV/s의 동일한 주사율(scan rate) 조건에서 수행되었다.
- [0073] 도 7에 나타난 바와 같이, 비교예에서 나타내는 밀집된 구형의 탄소나노튜브 입자보다 실시에 1 및 2에 따른 망간산화물-코팅된 밀집된 구형의 탄소나노튜브 입자가 전기화학적 활성이 우수함을 알 수 있으며, 이는 더 넓은 영역의 개형을 나타냄으로 알 수 있다. 또한, 이것은 정전용량이 증가한 것을 의미하며, 고용량 슈퍼캐패시터용 전극 물질로서 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체가 망간산화물이 코팅되지 않은 3 차원 다공성 탄소 구조체 보다 약 20% 더 높은 면적당 용량을 가질 수 있음을 의미한다.
- [0074] 상기 비교예, 실시에 1, 및 실시에 2에 따른 3 차원 다공성 탄소 구조체 및 망간산화물-코팅된 3 차원 다공성 탄소 구조체의 면적당 용량 특성을 확인하기 위해 정전류 조건 충방전(galvanostatic charge/discharge) 실험을 수행하였고, 이에 따른 결과를 도 8에 나타내었다.
- [0075] 도 8에 나타난 바와 같이, 1 M Na₂SO₄ 전해질 내의 단위 질량당 동일한 정전류 조건(1 A/cm²)에서 망간산화물이 코팅되지 않은 3 차원 다공성 탄소 구조체(비교예)는 0.3 F/cm²의 면적 당 용량을 나타내는데 반해, 망간산화물이 코팅된 3 차원의 탄소 구조체는 반응 시간에 따라 코팅이 적게 된 경우(실시에 1) 0.83 F/cm², 코팅이 많이 된 경우(실시에 2) 0.61 F/cm²의 면적 당 용량을 나타내어, 망간산화물이 코팅되지 않은 3 차원 다공성 탄소 구조체에 비하여 각각 약 2.5 배, 약 2 배의 상승된 정전용량의 향상을 나타내었다. 따라서 망간산화물-코팅된 3 차원 탄소 구조는 슈퍼캐패시터의 전극 물질로서 매우 높은 용량 특성을 나타낼 수 있는 물질로 적용될 수 있을 것으로 기대된다.
- [0077] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을

것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

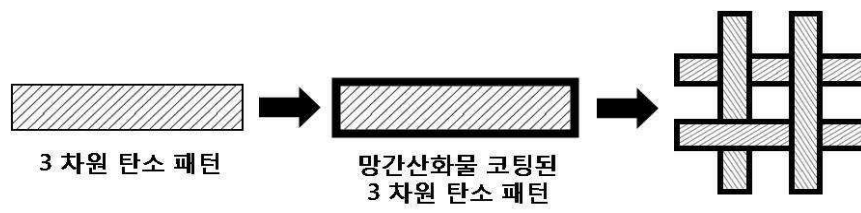
[0078] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

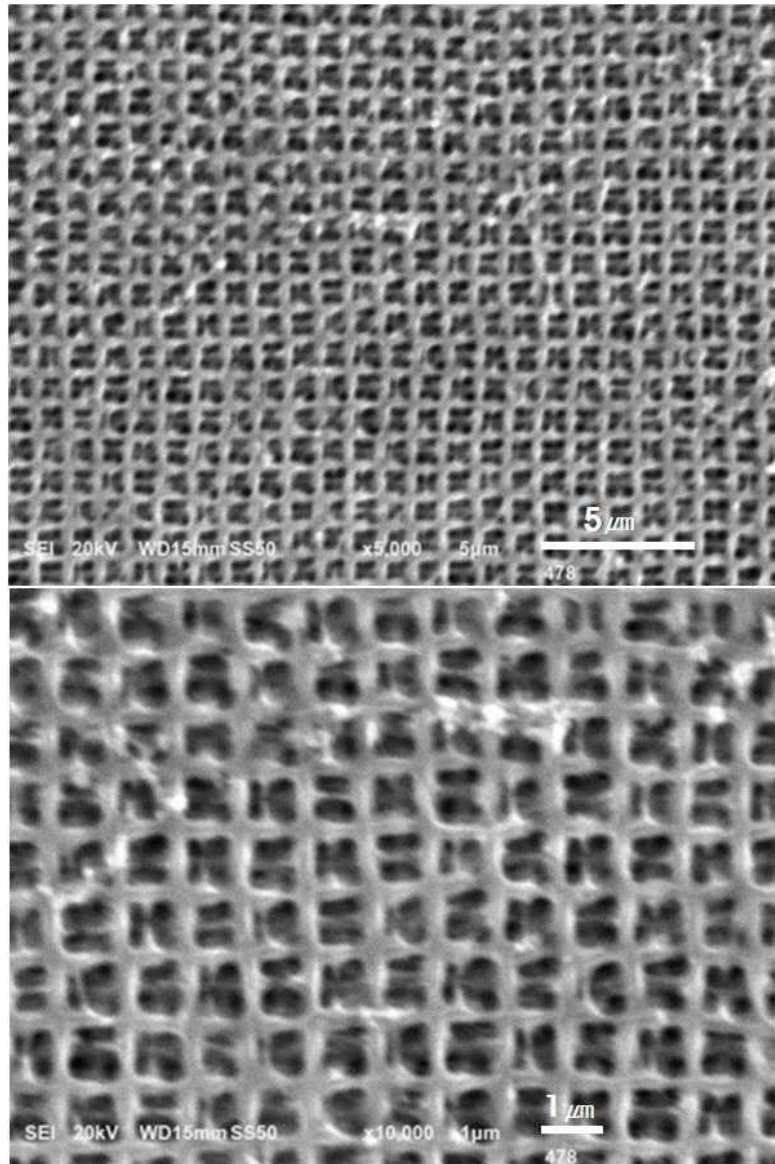
도면1



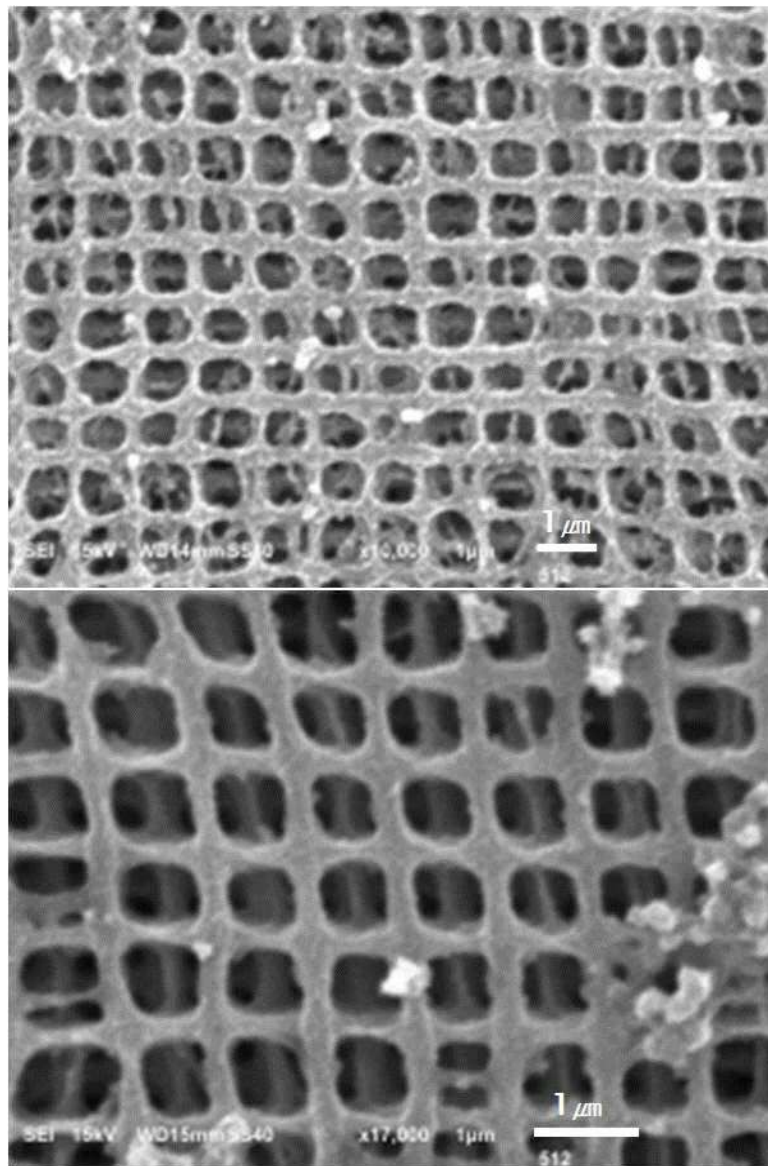
도면2



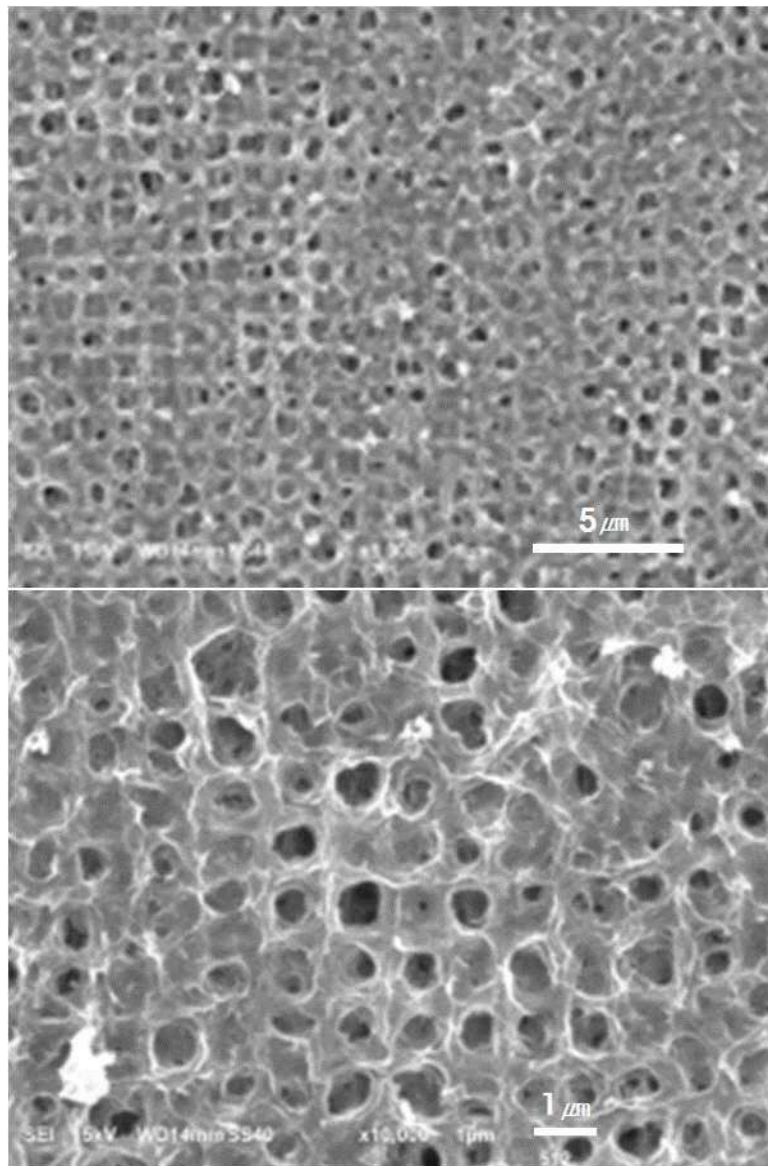
도면3



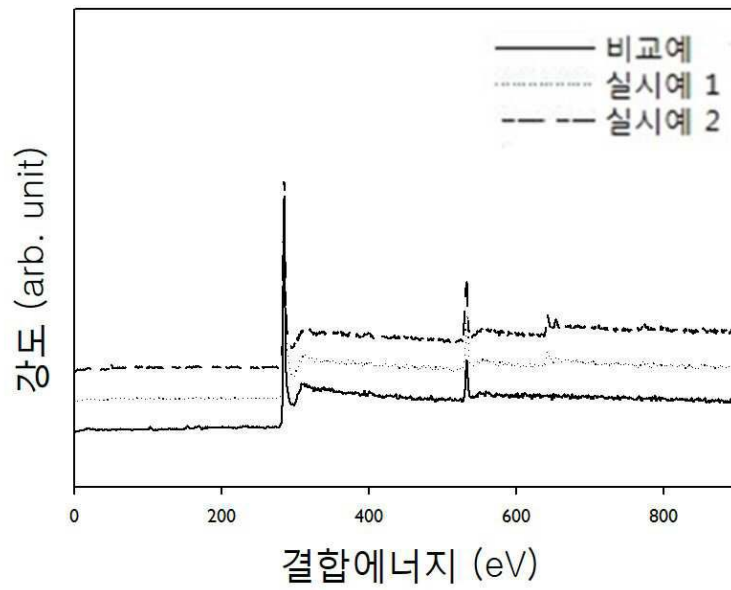
도면4



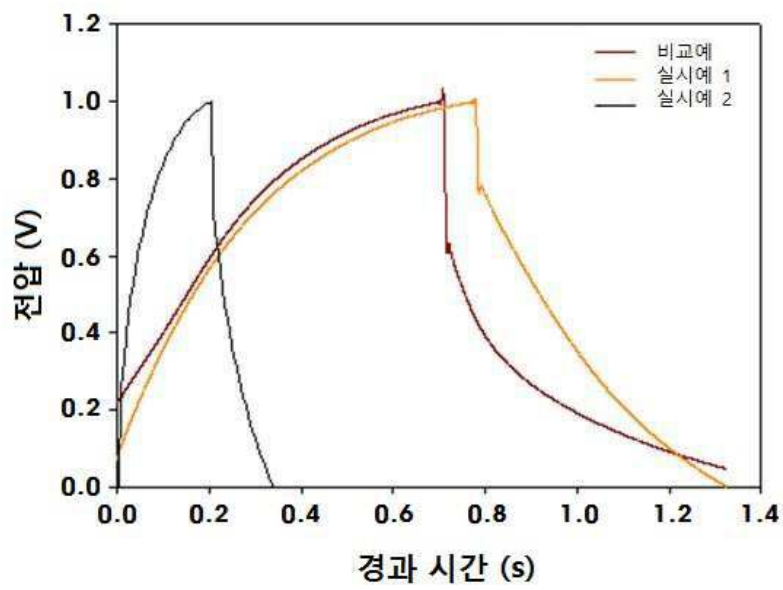
도면5



도면6



도면7



도면8

