



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월29일  
(11) 등록번호 10-2233368  
(24) 등록일자 2021년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 32/16 (2017.01) B01J 19/08 (2015.01)  
(52) CPC특허분류  
C01B 32/16 (2017.08)  
B01J 19/088 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0031528  
(22) 출원일자 2019년03월20일  
심사청구일자 2019년03월20일  
(65) 공개번호 10-2019-0111795  
(43) 공개일자 2019년10월02일  
(30) 우선권주장  
1020180033650 2018년03월23일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2004256375 A\*  
J Mater Sci, 2012, Vol.47, pp.6535-6541  
JP2000344505 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
세종대학교산학협력단  
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)  
(72) 발명자  
이내성  
서울특별시 양천구 목동서로 100 목동신시가지아파트 310동 808호  
신태훈  
경기도 고양시 덕양구 화중로 164 은빛마을5단지아파트 512동 1301호  
(74) 대리인  
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 9 항

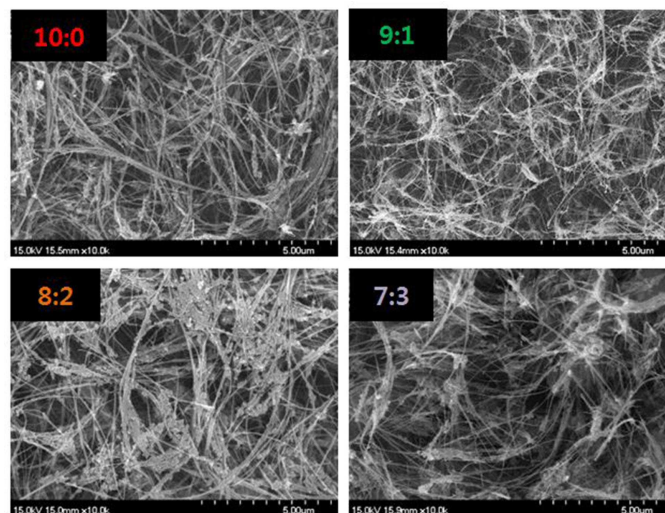
심사관 : 김수미

(54) 발명의 명칭 아크 방전법을 이용한 탄소나노튜브의 제조방법

(57) 요약

아크 방전법을 이용한 탄소나노튜브의 제조방법이 개시된다. 아크 방전시 분위기 가스는 질소 및 산소를 포함한다. 산소를 포함하는 분위기 가스에 의해 방전 영역 부근의 산소는 고온의 활성 산소로 변화되고, 비정질 탄소와 화학적으로 결합한다. 이를 통해 음극에서의 탄소나노튜브의 형성시, 비정질 탄소의 생성은 억제되어 높은 결정성이 확보될 수 있다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

B01J 2219/00051 (2013.01)

B01J 2219/00162 (2013.01)

C01B 2204/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2015M3A9E2067000
부처명	미래창조과학부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	고전류밀도 방출 CNT 전자 에미터 및 신뢰성 향상 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국전자통신연구원(ETRI)
연구기간	2015.11.01 ~ 2020.07.31

공지예외적용 : 있음

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

진공 상태의 챔버에 질소 및 산소로만 구성된 합성 가스를 투입하는 단계;

상기 합성 가스 하에서 음극과 양극 사이에 전압을 인가하여 아크 방전을 수행하여, 상기 양극에서 탄소 이온 및 탄소 클러스터 이온들을 발생시키고 상기 음극 상에 코어 영역 및 셸 영역으로 이루어진 탄소나노튜브 집합체를 형성하는 단계; 및

상기 음극 상에 형성된 상기 탄소나노튜브 집합체에서 상기 음극의 말단부로부터 가장 멀리 위치하고, 상기 코어 영역에서 탄소나노튜브를 추출하는 단계를 포함하고,

상기 합성 가스에서 질소 대 산소의 분압은 9.5 : 0.5 내지 8.7 : 1.3 인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 합성 가스가 대기 중의 공기인 경우, 상기 챔버 내의 압력은 100 torr 내지 150 torr인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 합성 가스가 질소 및 산소로 구성된 경우, 상기 챔버 내의 압력은 80 torr 내지 150 torr인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브가 가지는 산화 피크 온도는 850℃ 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브가 가지는 결정성 평가지수  $I_G/I_D$  는 30 내지 49의 값을 가지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브 집합체에서,

상기 셸 영역은 비정질 탄소 덩어리가 뭉쳐진 형태이며, 상기 코어 영역은 상기 셸 영역으로 둘러싸이고 중심으로 갈수록 상기 탄소나노튜브가 높은 순도를 가지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 상기 음극으로부터 먼 거리에 위치한 상기 탄소나노튜브 집합체의 말단에서 높은 결정성을 가지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브 집합체의 말단의 탄소나노튜브는 상기 아크 방전에 의해 전자를 양극으로 방출하고, 상기 탄소나노튜브 집합체 말단에는 탄소나노튜브가 고순도로 증착되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 탄소나노튜브 집합체의 말단과 상기 양극은 일정한 거리를 유지하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 아크 방전법을 이용한 다중벽 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 탄소나노튜브는 탄소로 구성되어 있는 튜브 모양의 구조체이며, 수 nm의 직경과 수십 um의 길이를 가지는 소체이다. 탄소나노튜브는 직경과 길이의 비가 크므로 높은 종횡비를 가지고, 높은 전기전도도를 가지며, 뛰어난 열적 안정성 및 화학적 안정성을 가진다.

[0003] 탄소나노튜브는 흑연판으로 이루어진 벽을 가지며, 벽의 개수에 따라 단일벽, 이중벽 및 다중벽 탄소나노튜브로 나눌 수 있으며, 이들은 다양한합성법에 의해 제조될 수 있다. 탄소나노튜브를 합성하는 방법으로는 크게 아크 방전법, 레이저 증착법 및 화학 기상 증착법이 있다.

[0004] 아크 방전법은 아크 방전을 이용하여 탄소나노튜브를 합성하는 방법이다. 아크 방전은 비정상 방전의 영역을 상회하는 전류에서 발생하는 현상으로 음극과 양극 사이의 공간을 통해 전류가 급격히 흐르는 현상을 지칭한다. 아크 방전이 일어나면 높은 전류가 흐르고 음극에서는 열저항이 발생되고 가열된다. 또한, 음극에서는 다량의 방출된 열전자는 양극으로 유입된다. 통상적인 아크 방전법에서는 두 개의 그래파이트 막대가 음극과 양극으로 사용된다. 음극과 양극 사이에 직류 전압이 인가되면, 방전이 발생되어 음극에서 방출된 다량의 전자들은 양극으로 이동한다. 양극으로 이동하는 전자들은 그래파이트 막대에 충돌하며, 충돌에 의해 그래파이트 막대에서는 탄소 클러스터들이 이탈되어 상대적으로 낮은 온도를 가지는 음극의 표면에 응축된다. 음극에 응축된 증착물에는 탄소나노튜브와 비정질 탄소 등이 포함된다. 상기 아크 방전법에 의해 합성되는 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브의 구조를 가진다. 다만, 전이금속이 촉매로 그래파이트 전극에 첨가되면 단일벽 또는 이중벽 탄소나노튜브가 합성될 수 있다. 사용되는 촉매 금속으로는 대표적으로 Co, Fe 또는 Ni가 있다.

[0005] 화학 기상 증착법은 대량 합성이 가능한 기술로 상업적으로 많이 이용된다. 화학 기상 증착법에서는 탄소나노튜브의 수직 배향 합성, 저온 합성, 고순도 합성 및 대면적 기판 상의 합성이 가능하다. 제조공법은 탄화수소 가스와 금속 촉매를 반응기에 주입하고, 열 또는 플라즈마를 이용하여 탄화수소 가스에서 탄소와 수소를 분해하는 것이다. 금속 촉매는 탄화수소 가스를 분해하는데 사용되며, 형성되는 탄소나노튜브의 핵 생성 역할을 담당한다. 사용되는 촉매 금속으로는 대표적으로 Co, Fe, Ni가 있으며, 탄화수소 가스로는 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 또는 메탄(CH<sub>4</sub>)이 있다.

[0006] 레이저 증착법은 전이 금속과 그래파이트 분말을 적절한 비율로 혼합한 혼합재를 타겟으로 이용하며, 타겟을 레이저로 조사하여 기화 및 응축을 통해 탄소나노튜브를 형성하는 방법이다. 레이저 증착법에서 혼합재가 순수 그래파이트이면 다중벽 탄소나노튜브가 형성되고, 전이 금속이 촉매로 이용되면 단일벽 탄소나노튜브가 형성된다.

[0007] 또한, 탄소나노튜브는 종류 및 제조방법에 따라 다양한 분야에 적용될 수 있다. 화학 기상 증착법은 대량 생산에 적합하나 반응로 내에서 가스 유속이 불균일하면 특성 또는 형상이 불균일한 탄소나노튜브가 합성되는 단점이 있다. 또한, 레이저 증착법은 순도가 높은 탄소나노튜브를 얻을 수 있으나 대량 합성이 불가능하다는 단점이 있다.

[0008] 또한, 용도의 측면에서 탄소나노튜브는 전자 방출 소재로 이용된다. 전자 방출을 이용하는 부품으로는 CT(Computer Tomography)용 X선 튜브 등이 있으며, 탄소나노튜브는 전자 방출용 에미터로 사용된다. 에미터로 사용되기 위해서는 탄소나노튜브가 높은 결정성과 구조적으로 직진성을 가질 필요가 있다.

[0009] 다만, 높은 결정성과 구조적 직진성을 확보하기 위해 탄소나노튜브는 높은 온도에서 합성이 이루어져야 한다. 고온 합성은 탄소나노튜브의 합성이 개시되는 온도가 높아야 함을 의미한다. 예컨대, 화학 기상 증착법을 이용할 경우, 낮은 합성 온도로 인해 높은 결정성을 가진 탄소나노튜브를 얻을 수 없다. 따라서, 높은 결정성과 직진 구조를 가진 탄소나노튜브를 합성하기 위해서는 합성온도가 높은 아크 방전법이 효과적이다. 다만, 아크 방전법에서는 합성 공정에 사용되는 가스의 종류, 가스압 및 전류의 세기에 따라 탄소나노튜브의 품질의 편차가 매우 심하다. 이를 극복하고, 높은 결정성과 직선형의 구조를 가진 탄소나노튜브를 형성하는 것은 여전히 요청된다 할 것이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 높은 결정성을 가지는 탄소나노튜브의 제조방법을 제공하는데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명은, 음극 및 양극이 이격된 챔버 내에 합성 가스를 공급하는 단계; 및 상기 음극 및 상기 양극에 전압을 인가하여 아크 방전을 발생시켜서 상기 음극 상에 다중벽 탄소나노튜브를 합성하는 단계를 포함하고, 상기 합성 가스는 질소 및 산소를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0012] 상술한 본 발명에 따르면, 높은 결정성과 높은 산화 피크 온도를 가지는 다중벽 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. 특히, 다중벽 탄소나노튜브는 전자 방출 소자로 활용될 수 있다. 전자 방출 소자는 진공의 조건하에서 인가되는 고전압에 의해 전자를 방출한다. 전자의 방출시, 전자 방출 소자인 다중벽 탄소나노튜브에는 다량의 전류가 흐르면서 주울(Joule) 열이 발생하여 고온의 환경이 조성된다. 또한 탄소나노튜브의 말단에는 전계가 집중되어 정전기적 힘이 강하게 작용한다. 고온의 환경과 강한 정전기적 힘이 작용하는 상황에서 탄소나노튜브의 결정성이 낮은 부위는 손상을 받아 절단될 수 있다. 고온의 환경에서 탄소나노튜브의 말단에 강한 전계가 걸리면 말단의 탄소원자들이 증발을 일으켜 손상을 받을 수 있다. 또한, 탄소나노튜브에 고온의 환경이 조성된 환경에서 소량의 산화성 가스가 존재할 경우, 탄소나노튜브의 산화 피크 온도가 낮으면 탄소나노튜브가 쉽게 산화되어 전자 방출 기능을 수행할 수 없게 된다. 본 발명에서는 고온에서도 견딜 수 있는 높은 산화 피크 온도를 가지 결정성이 높은 다중벽 탄소나노튜브를 얻을 수 있다.

[0013] 또한, 분위기 가스로 질소 및 산소를 이용하여 저가의 가스를 통해 고품질의 다중벽 탄소나노튜브를 얻을 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0014] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 탄소나노튜브의 제작을 설명하기 위한 모식도이다.  
 도 2는 본 발명의 제조예 1에 따라 제조된 탄소나노튜브 집합체를 도시한 이미지 및 단면을 도시한 개략도이다.  
 도 3은 본 발명의 제조예 1에 따라 제조된 상기 도 2의 탄소나노튜브 집합체의 부위별 이미지이다.  
 도 4는 제조예 1에 의해 제조된 탄소나노튜브와 불활성 가스 분위기에서 제조된 탄소나노튜브의 결정성을 비교한 데이터이다.  
 도 5는 본 발명의 비교예 1의 상기 도 4에 개시된 합성 가스 분위기에서 제조된 탄소나노튜브와 불활성 가스 분위기에서 제조된 탄소나노튜브의 산화 피크 온도를 비교한 데이터이다.  
 도 6은 본 발명의 제조예 2에 따라 합성 가스 분위기에서 챔버 내의 압력을 조절하며 제조된 탄소나노튜브들을 도시한 이미지들이다.  
 도 7은 본 발명의 제조예 2에 개시된 탄소나노튜브들의 결정성 평가 지수  $I_G/I_D$ 를 측정한 그래프이다.  
 도 8은 본 발명의 제조예 3에 따라 합성 가스를 형성하는 질소 가스와 산소 가스의 분압비를 변경하면서 아크 방전법에 의해 제조된 탄소나노튜브들을 도시한 이미지들이다.

도 9는 본 발명의 제조에 3에 따라 상기 도 8의 탄소나노튜브들에 대해 질소 및 산소의 분압비에 따른 결정성 평가지수  $I_G/I_D$ 를 도시한 그래프이다.

도 10은 본 발명의 제조에 3에 따라 상기 도 8에 도시된 탄소나노튜브들의 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 를 도시한 그래프이다.

도 11은 본 발명의 제조에 4에 따라 합성 가스를 구성하는 질소 가스와 산소 가스의 분압비를 9:1로 고정한 상태에서, 챔버 내의 압력을 조절하며 제조된 탄소나노튜브들의 결정성 평가 지수  $I_G/I_D$ 를 측정된 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0015] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.
- [0016] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0017] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.
- [0019] 실시예
- [0020] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 탄소나노튜브의 제작을 설명하기 위한 모식도이다.
- [0021] 도 1을 참조하면, 진공 챔버 내에 음극(110)과 양극(120)이 구비된다.
- [0022] 음극(110)으로 사용되는 그라파이트는 사각 기둥 모양을 가짐이 바람직하며, 4 면에서 탄소나노튜브가 합성되도록 구성된다. 특히, 음극(110)으로 사용되는 그라파이트 4 면 중 1면에서 탄소나노튜브가 합성된 후 종료하고 다음면으로 회전시켜 다시 탄소나노튜브를 합성하는 것이 바람직하다. 음극용 그라파이트로는 산화온도가 735.3 °C, 결정성 평가지수  $I_G/I_D$  비가 1.5인 그라파이트로서 순수 그라파이트 G347이 사용된다. 상기 결정성 평가에는 633nm 파장의 He-Ne 레이저를 사용하였다. 상기 결정성 평가지수  $I_G/I_D$  비에서  $I_G$ 는 라만 피크에서 운동량이 0인 면내포논모드(In-plane phonon mode)에 의해  $1350\text{cm}^{-1}$  부근의 위치에 생성되며, 그라파이트 물질들에서 공통적으로 나타나는 피크의 강도이며,  $I_D$ 는  $1350\text{cm}^{-1}$ 의 에너지를 갖는 포논에 의한 비탄성 산란과 결함(Defect)/치환 지점 주변에서의 탄성산란이 발생할 경우에 발생하는 피크의 강도로 결함이 많을수록 피크의 강도는 크게 나타난다. 따라서, 결정성 평가지수  $I_G/I_D$  는 높은 값을 가질수록 높은 결정성을 가지는 것으로 이해되어야 한다.
- [0023] 또한, 양극(120)으로는 통상의 그라파이트 막대 또는 음극과 동일 재질의 그라파이트가 사용된다. 양극(120)의 직경 또는 단면적은 통상 음극(110)의 직경 또는 단면적보다 작게 할 수 있다.
- [0024] 두 전극 사이의 거리는 약 2mm로 설정하며, 양극(120)에서 탄소가 지속적으로 소모됨에 따라 거리의 변동이 발생될 수 있다. 이를 방지하기 위해 일정한 속도로 양극(120) 또는 음극(110)을 이동시켜 두 전극의 사이가 일정하게 유지되도록 한다.
- [0025] 진공 상태의 챔버에는 합성 가스가 투입된다. 합성 가스는 질소(N<sub>2</sub>) 및 산소(O<sub>2</sub>)를 포함한다. 질소 및 산소를 가지는 합성 가스 하에서 음극(110)과 양극(120) 사이에 전압이 인가되어 아크 방전이 발생된다. 발생한 아크 방전에 의해 전자는 양극 표면에 충돌하고, 양극(120)에서는 탄소 원자, 탄소 이온 또는 탄소 클러스터, 탄소 클러스터 이온 등 탄소 입자들이 발생된다. 양극(120)으로부터 이탈된 탄소 입자들은 전기에 의해 음극(110)으로 이동하고, 음극(110)의 표면에 증착된다. 증착에 의해 음극의 표면에는 탄소나노튜브 집합체(130)가 형성된다. 즉, 형성된 탄소나노튜브 집합체(130)의 코어 영역에는 다중벽 탄소나노튜브들이 생성되며, 형성된 다중벽 탄소나노튜브들은 전자를 방출하고, 방출된 전자는 양극(120)에 충돌하며, 충돌에 의해 형성된 탄소 입자들은 다시 탄소나노튜브 집합체(130)에 증착된다.



- [0026] 종래의 경우, 합성 가스로는 불활성 가스가 이용된다. 특히, 불활성 가스로 헬륨 또는 아르곤이 사용된다. 그러나, 본 발명에서는 합성 가스로 질소 및 산소가 이용된다.
- [0027] 또한, 합성 가스는 산소가 포함된다. 합성 가스 내에 포함된 산소 기체는 아크 방전 시에 높은 온도로 인해 활성화된다. 아크 방전 영역에서는 3000℃ 가까이로 온도가 상승하므로 방전 영역 근처의 산소는 매우 높은 온도로 활성화된다. 활성화된 산소는 음극(110)에 증착되는 탄소 입자들 중 높은 자유 에너지를 가진 탄소와 결합하여 비정질 탄소의 형성을 방지한다. 이를 통해 높은 결정성을 가진 다중벽 탄소나노튜브가 합성될 수 있다. 또한, 상기 합성 가스는 산소가 제외될 수 있는 바, 산소가 제외된 경우, 다소 결정성이 저하될 수 있다. 다만, 아크 방전에 의해 발생된 고온의 탄소 입자들은 합성 온도가 3000℃에 근접하므로 아크 방전으로 합성된 탄소나노튜브는 일반적인 CVD 법에 의해 생성된 탄소나노튜브에 비해 높은 결정성을 가진다.
- [0028] 또한, 합성 가스 내에서 질소를 대체하여 불활성 가스를 채택할 수 있으나, 불활성 가스는 높은 가격으로 인해 제조 상의 단점을 가진다. 따라서, 화학적 안정성이 높으며 저가인 질소 가스가 합성 가스에 포함된다.
- [0030] 제조예 1 : 합성 가스 하에서 탄소나노튜브의 제조
- [0031] 도 2는 본 발명의 제조예 1에 따라 제조된 탄소나노튜브 집합체를 도시한 이미지 및 단면을 도시한 개략도이다.
- [0032] 도 2를 참조하면, 양극으로 길이가 150mm, 직경이 8mm인 G347의 순수 그라파이트가 사용되고, 음극(110)으로는 100 mm×100 mm×100 mm의 크기를 가지는 G347의 4각형 순수 그라파이트가 사용된다. 양극과 음극(110)의 거리는 약 2mm로 일정하게 유지된다.
- [0033] 양 전극의 전압은 20V 내지 25V로 설정하고, 80A의 정전류 모드로 아크 방전이 수행된다. 아크 방전의 수행시 합성 가스는 질소 및 산소를 포함하고, 공급되는 질소 가스 대 산소 가스의 분압비는 9:1이며, 60torr의 챔버 압력이 유지된다. 방전 시간은 10분 동안 수행된다.
- [0034] 설명된 바대로 인가되는 전압에 의해 양 전극 사이에 아크가 발생되면, 양극으로부터 탄소 입자들이 음극(110)의 표면에 증착된다. 또한, 증착에 의해 음극(110)의 표면에서는 탄소나노튜브 집합체(130)가 형성된다. 탄소나노튜브 집합체(130)의 코어 영역(132)에는 탄소나노튜브가 나타나며, 탄소나노튜브는 전자를 방출하고, 양극과 아크를 발생시킬 수 있는 일종의 전극으로 작용한다. 따라서, 음극(110)과 양극 사이의 거리가 2mm로 설정된 것은 탄소나노튜브 집합체(130)가 형성되는 경우, 양극의 말단과 음극(110) 상에 형성된 탄소나노튜브 집합체(130)의 말단 부위 사이의 거리를 지칭하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0035] 형성된 탄소나노튜브 집합체(130)는 길이가 20mm이며, 직경이 8mm이고, 중량은 1754.6mg이다. 육안 상으로 외곽에는 셸 영역(131)이 형성되며, 셸 영역(131)은 비정질 탄소 덩어리가 뭉쳐진 상태이며, 비정질 탄소 등의 탄소 불순물이 다수를 차지하며, 탄소나노튜브는 코어 영역(132)에 비해 낮은 분포를 가진다. 또한, 셸 영역(131)으로 둘러싸인 코어 영역(132)에는 탄소나노튜브들이 주로 형성된다. 따라서, 상기 코어 영역(132)에서는 셸 영역(131)에 비해 높은 탄소나노튜브의 분포를 가진다. 코어 영역(132)에서 생성되는 탄소나노튜브의 대부분은 다중벽 탄소나노튜브이다.
- [0036] 도 3은 본 발명의 제조예 1에 따라 제조된 상기 도 2의 탄소나노튜브 집합체의 부위별 이미지이다.
- [0037] 도 3을 참조하면, 제조된 탄소나노튜브 집합체는 절단되고, 각각의 부위별로 샘플이 채집되어 촬영된다.
- [0038] 탄소나노튜브 집합체의 최외곽인 셸 영역은 "A"로 표시되며, 비정질 탄소 덩어리가 서로 뭉쳐진 형태가 나타난다. 상기 셸 영역의 위치 "A"에서는 탄소나노튜브가 합성된 형태가 거의 나타나지 않는다.
- [0039] 또한, 셸 영역으로 둘러싸인 코어 영역의 최말단 부위인 "B" 부위에서는 탄소나노튜브의 형태가 나타난다. 즉, 탄소나노튜브는 코어 영역에서 나타난다. 다만, 음극으로부터 퇴적된 거리가 멀수록 합성된 탄소나노튜브는 높은 순도를 유지함을 알 수 있다. 즉, 음극과 가장 근접한 코어 영역인 "D" 부위에서는 클러스터 형태로 비정질 탄소 덩어리가 나타나며, 탄소 덩어리들 사이에 탄소나노튜브가 미량 존재한다. 또한, 음극의 말단부로부터 소정 거리로 이격되고, 탄소나노튜브 집합체의 절반의 길이에 해당하는 코어 영역인 "C" 부위에서는 상기 "D" 부위보다 좀 더 순도가 높은 탄소나노튜브들이 나타나, 비정질 탄소 덩어리가 혼재된 형태로 나타난다. 마지막으로 음극의 말단부로부터 가장 멀리 위치하고, 코어 영역에 해당하는 영역 "B" 부위에서는 다량의 탄소나노튜브들이 높은 순도로 나타난다. 특성치의 평가는 영역 "B" 부위의 탄소나노튜브들을 추출하여 수행된다.
- [0040] 즉, 본 발명의 탄소나노튜브는 탄소나노튜브 집합체의 최말단 코어 영역에서 추출됨이 바람직하다.
- [0041] 즉, 성장의 말단부의 코어 영역에서는 탄소나노튜브가 높은 순도를 가진다. 이는 말단의 탄소나노튜브가 아크

방전으로 인해 고온 상태를 가지며, 말단의 탄소나노튜브들 사이에 음극을 향하는 하부 영역에 기 형성된 탄소나노튜브는 상대적으로 낮은 온도를 가진다. 따라서, 양극에서 공급되는 탄소 입자들이 낮은 온도의 하부 영역의 탄소나노튜브들에 증착되어 탄소나노튜브가 아닌 비정질 탄소 등의 불순물을 형성하고, 말단에서는 고온으로 인해 고순도의 탄소나노튜브가 성장된다.

[0043] 비교예 1 : 불활성 가스와 합성 가스 하에서 형성된 탄소나노튜브들의 비교

[0044] 도 4는 제조예 1에 의해 제조된 탄소나노튜브와 불활성 가스 분위기에서 제조된 탄소나노튜브의 결정성을 비교한 데이터이다.

[0045] 도 4를 참조하면, 제조예 1의 영역 "B"에서 추출된 탄소나노튜브는 헬륨 가스 하에서 500 torr로 제조된 탄소나노튜브와 비교된다. 헬륨 가스 분위기에서 제조된 탄소나노튜브는 제조예 1과 동일한 구성의 음극과 양극이 사용되며, 제작된 형태도 탄소나노튜브의 집합체의 양상을 가진다. 따라서, 비교를 위해 헬륨 가스 분위기에서 형성된 탄소나노튜브도 탄소나노튜브 집합체의 "B" 부위에서 추출된다.

[0046] 라만 스펙트럼 상 결정성 평가지수  $I_G/I_D$  는 측정 횟수에 따라 다소간의 변동이 나타난다. 다만, 60 torr에서 질소와 산소가 포함된 합성 가스 하에서 제조된 탄소나노튜브는 영역 "B"에서 높은 결정성을 가짐을 알 수 있다. 또한, 불활성 가스인 헬륨 가스 분위기에서 제조된 탄소나노튜브는 영역 "B"에서 비교적 높은 결정성을 나타내나, 본 발명의 질소와 산소가 포함된 합성 가스 조건에서 제조된 탄소나노튜브에 비해 매우 낮은 결정성을 보이고 있음을 알 수 있다. 즉, 높은 챔버 압력 하에서도 결정성은 매우 낮다.

[0047] 이하 특성치의 평가는 상기 도 2의 탄소나노튜브 집합체의 부위 "B"에서 추출된 탄소나노튜브들을 이용하여 수행된다.

[0048] 도 5는 본 발명의 비교예 1의 상기 도 4에 개시된 합성 가스 분위기에서 제조된 탄소나노튜브와 불활성 가스 분위기에서 제조된 탄소나노튜브의 산화 피크 온도를 비교한 데이터이다. 탄소나노튜브 시료에 공기를 100sccm을 불어넣으면서 분당 섭씨 5℃의 속도로 가열함으로써 열중량분석을 실시하였다. 산화 피크 온도는 열중량분석법으로 얻은 곡선을 1차 미분하여 얻은 곡선에서 피크 온도를 의미한다.

[0049] 도 5를 참조하면, 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 는 탄소나노튜브가 가장 많이 산화되는 온도를 나타낸다. 탄소나노튜브가 높은 결정성을 가지는 경우,  $sp^2$  결합으로 인해 강한 결합력을 유지하며 화학적으로 안정한 상태가 된다. 따라서, 탄소나노튜브가 높은 결정성을 가지면 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 는 높은 값을 가진다.

[0050] 상기 도 5에서 일반 불활성 가스인 헬륨이 공급되고, 가스압이 500 torr인 조건에서 형성된 탄소나노튜브의 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 는 784.5℃이며, 질소와 산소가 포함된 합성 가스 분위기에서 제조된 탄소나노튜브의 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 는 839.5℃로 나타난다. 따라서, 불활성 가스 분위기 보다는 합성 가스 분위기에서 아크 방전법에 의해 제조된 탄소나노튜브가 높은 결정성과 열적 안정성을 가짐을 알 수 있다.

[0052] 제조예 2 : 대기 조건에서 아크 방전법의 수행시 챔버의 압력 조건의 도출

[0053] 도 6은 본 발명의 제조예 2에 따라 합성 가스 분위기에서 챔버 내의 압력을 조절하며 제조된 탄소나노튜브들을 도시한 이미지들이다.

[0054] 상기 도 6에 개시된 탄소나노튜브들은 상기 도 2에서 개시된 양극 및 음극 재질을 그대로 이용하며, 양 전극의 거리도 동일하다. 다만, 압력은 60 torr에서 180 torr까지 변경된다. 본 제조예에서는 압력의 변화에 따라 탄소나노튜브의 결정성이 평가된다. 이를 통해 본 발명에서 최적의 챔버 압력을 설정할 수 있다.

[0055] 도 6을 참조하면, 양극으로 길이가 150mm, 직경이 8mm인 G347의 순수 그라파이트가 사용되고, 음극으로는 100 mm × 100 mm × 100 mm의 크기를 가지는 G347의 순수 그라파이트가 사용된다. 양극과 음극의 거리는 약 2mm로 일정하게 유지된다.

[0056] 양 전극의 전압은 20V 내지 25V로 설정하고, 80A의 정전류 모드로 아크 방전이 수행된다. 아크 방전의 수행시 합성 가스는 질소 및 산소 가스를 포함하며, 합성 가스로는 대기 중의 공기가 사용된다. 따라서, 합성 가스는 질소 가스가 약 78%의 분압을 가지고, 산소 가스가 약 21%의 분압을 가진다. 또한, 합성 가스가 공급되는 챔버의 압력은 60 torr부터 180 torr 로 설정된다. 20 torr 단위로 합성 가스의 압력은 상승되며, 아크 방전법을 통해 탄소나노튜브가 합성된다. 합성된 탄소나노튜브는 상기 도 2의 "B" 부위에서 추출된 것이다. 각각의 탄소나노튜브들을 합성하기 위한 방전 시간은 10분 동안 수행된다.

[0057] "60"으로 표시된 탄소나노튜브의 이미지는 60 torr의 압력 하에서 합성된 것이며, 각각의 숫자가 표시된 이미지



는 해당하는 합성 가스의 압력 하에서 합성된 탄소나노튜브들을 도시한 것이다. 즉, 60 torr, 80 torr, 100 torr, 120 torr, 150 torr 및 180 torr의 합성 가스의 압력 조건에서 탄소나노튜브들이 합성된다. 이미지 상으로 120 torr 하에서 합성된 탄소나노튜브가 가장 높은 결정성을 확보하며, 챔버 내의 압력이 120 torr를 상회하여 증가하면 탄소나노튜브의 직진성이 줄어들어 낮은 결정성을 보이기 시작함을 알 수 있다.

- [0058] 도 7은 본 발명의 제조예 2에 개시된 탄소나노튜브들의 결정성 평가 지수  $I_G/I_D$ 를 측정한 그래프이다.
- [0059] 결정성 평가 지수  $I_G/I_D$ 는 라만 스펙트럼을 근거로 측정되는 값이므로 측정 횟수에 따른 편차가 나타난다. 또한, 상기 도 6에서 제조된 6종의 탄소나노튜브들 각각의 라만 스펙트럼에서의 편차들이 나타난다. 합성 가스가 공급된 챔버 내의 압력 120 torr에서 결정성 평가지수  $I_G/I_D$  는  $36.9 \pm 5.7$ 의 값을 나타내며, 100 torr에서 제조된 탄소나노튜브의 결정성 평가지수  $I_G/I_D$  는  $32.8 \pm 2.7$ 을 나타내고, 150 torr에서 제조된 탄소나노튜브의 결정성 평가지수  $I_G/I_D$  는  $34.3 \pm 5.2$ 의 값을 나타낸다.
- [0060] 따라서, 높은 결정성을 가진 탄소나노튜브를 얻기 위해서 합성 가스로 대기 중의 공기를 이용할 경우, 챔버 내부의 압력은 100 torr 내지 150 torr로 유지될 필요가 있다.
- [0061] 본 제조예 2에서는 이를 통해 최적의 챔버 내부의 압력을 도출한다. 본 발명에서 사용되는 분위기 가스는 질소 및 산소로 구성된 합성 가스이며, 본 발명의 합성 가스의 압력을 조절하면, 고품질의 탄소나노튜브를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0063] 제조예 3 : 아크 방전법의 수행시 합성 가스의 분압 조건 도출
- [0064] 도 8은 본 발명의 제조예 3에 따라 합성 가스를 형성하는 질소 가스와 산소 가스의 분압비를 변경하면서 아크 방전법에 의해 제조된 탄소나노튜브들을 도시한 이미지들이다.
- [0065] 도 8을 참조하면, 질소와 산소를 포함하는 합성 가스 분위기에서 제조된 탄소나노튜브들을 도시한 이미지들이 개시되며, 양극으로 길이가 150mm, 직경이 8mm인 G347의 순수 그래파이트가 사용되고, 음극으로는 100 mm × 100 mm × 100 mm의 크기를 가지는 G347의 순수 그래파이트가 사용된다. 양극과 음극의 거리는 약 2mm로 일정하게 유지된다.
- [0066] 양 전극의 전압은 20V 내지 25V로 설정하고, 80A의 정전류 모드로 10분 동안의 아크 방전이 수행된다. 아크 방전의 수행시 합성 가스는 질소와 산소를 포함하고, 상기 제조예 2에서 도출된 최적의 압력인 120 torr에서 탄소나노튜브들이 제조된다. 또한, 상기 도 2의 "B" 영역에서 탄소나노튜브들이 추출된다.
- [0067] 상기 도 8에서 질소와 산소의 분압비에 따른 탄소나노튜브의 이미지들이 나타난다. 즉, 질소와 산소의 분압비가 10:0, 9:1, 8:2 및 7:3인 경우의 탄소나노튜브들의 이미지들이 개시된다. 특히, 질소 대 산소의 분압비가 7 대 3인 경우에는 탄소나노튜브의 휨 정도가 크게 나타난다. 나머지 분압비에서는 육안 상으로 큰 차이를 보이지 않는다.
- [0068] 도 9는 본 발명의 제조예 3에 따라 상기 도 8의 탄소나노튜브들에 대해 질소 및 산소의 분압비에 따른 결정성 평가지수  $I_G/I_D$ 를 도시한 그래프이다.
- [0069] 도 9를 참조하면, 질소 대 산소의 분압비가 10:0으로 질소 가스만으로 이루어진 경우, 결정성 평가지수  $I_G/I_D$  는  $38.7 \pm 3.5$ 의 값을 가지고, 9:1이면 결정성 평가지수  $I_G/I_D$  는  $43.7 \pm 5.3$ 의 값을 가진다. 즉, 질소 대 산소의 분압비가 9:1인 조건에서는 결정성 평가지수  $I_G/I_D$  가 최대 49의 값을 가진다. 또한, 질소 대 산소의 분압비가 8:2이면 결정성 평가지수  $I_G/I_D$  는  $37.6 \pm 2.2$ 의 값을 가지고, 분압비가 7:3이면 결정성 평가지수  $I_G/I_D$  는  $33.2 \pm 1.3$ 의 값을 가진다.
- [0070] 즉, 질소와 산소의 분압비가 9:1을 중심으로 서서히 증가할수록 결정성 평가지수  $I_G/I_D$ 가 낮아지는 경향이 나타난다.
- [0071] 또한, 질소 가스와 산소 가스의 분압비가 9:1에서 서서히 감소하면, 상기 도 2에서 부위 "B"의 영역이 축소되는 경향이 있으며, 결정성 평가지수  $I_G/I_D$  도 감소한다.
- [0072] 즉, 질소 대 산소의 분압비가 9:1인 조건에서 제조된 탄소나노튜브가 가장 높은 결정성을 가진 것으로

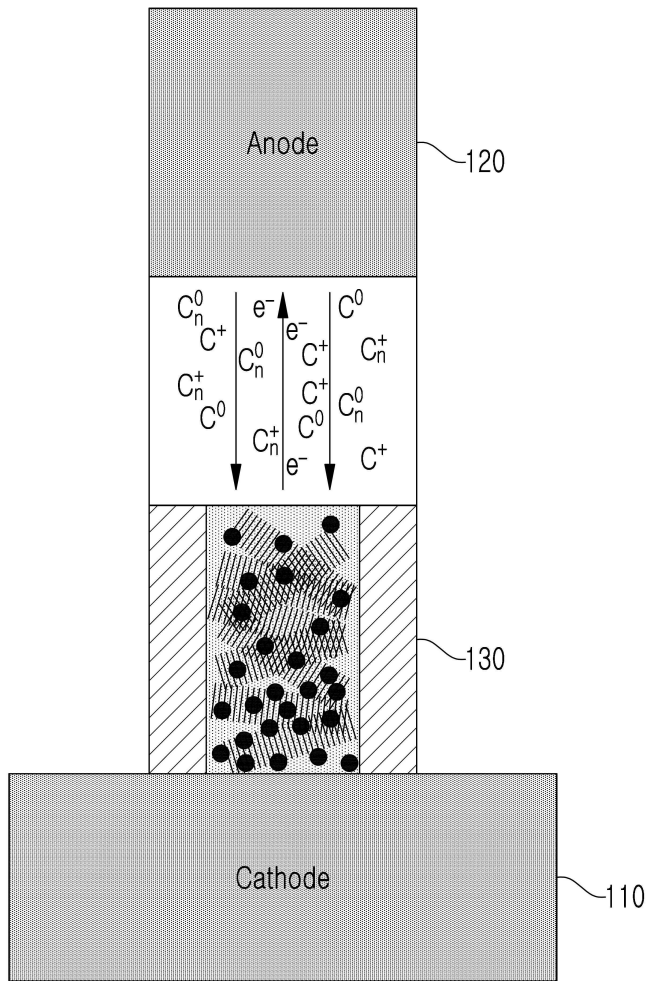
나타난다.

- [0073] 도 10은 본 발명의 제조예 3에 따라 상기 도 8에 도시된 탄소나노튜브들의 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 를 도시한 그래프이다.
- [0074] 도 10을 참조하면, 질소 대 산소의 분압비가 10:0부터 7:3에 이르기까지 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 가 측정된다. 특히, 그래프의 보안을 위해 질소 대 산소의 분압비가 8.5:1.5인 조건에서 제조된 탄소나노튜브의 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 도 추가된다.
- [0075] 질소 대 산소의 분압비가 9:1인 경우, 가장 높은 산화 피크 온도인 861.4°C의 값을 가진다. 또한, 질소 대 산소의 분압비가 10:0으로 순수 질소 분위기에서 합성된 탄소나노튜브는 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 는 849.2°C로 감소함을 알 수 있다. 또한, 질소 대 산소의 분압비가 8:2인 가스 분위기에서 합성된 탄소나노튜브는 843.7°C의 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 를 가진다.
- [0076] 상기 도 9 및 도 10을 살펴보면, 질소 대 산소의 분압 변화에 따른 결정성 평가지수  $I_G/I_D$ 의 경향과 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 의 경향은 일치하고 있다. 즉, 질소 대 산소의 분압비가 9:1인 조건에서 결정성 평가지수  $I_G/I_D$ 는 가장 높은 값을 가지고, 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 도 가장 높은 값을 가진다. 즉, 결정성 평가지수  $I_G/I_D$ 와 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 는 동일한 특성의 변화를 나타낸다. 이는 결정성이 높은 탄소나노튜브는  $sp^2$  결합으로 인해 열적 화학적 안정성을 가지기 때문이다. 따라서, 탄소나노튜브의 표면의 산화가 가장 활발해지는 온도인 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 도 높은 값을 유지한다.
- [0077] 또한, 질소 가스에 비해 산소 가스의 분압이 9:1에서 감소하는 경우, 결정성 평가지수  $I_G/I_D$  및 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 도 감소함을 알 수 있다. 이는 아크 방전에 따라 생성된 활성 산소의 양이 감소되면, 아크 방전에 의해 생성되는 비정질 탄소가 충분히 제거하지 못하기 때문으로 추측된다. 즉, 산소의 분압이 지나치게 감소하면, 탄소 입자와 반응이 가능한 화학적 반응종인 활성 산소 또는 산소 이온이 감소하여 비정질 탄소의 형성을 저지하지 못하는 문제가 발생된다.
- [0078] 또한, 산소 가스의 분압이 상대적으로 감소하여 순수한 질소 가스만으로 분위기 가스가 형성되면, 결정성이 높은 탄소나노튜브를 형성할 수 없다. 특히, 상기 도 2에서 가장 결정성 또는 순도가 높은 영역의 확보가 곤란해진다.
- [0079] 또한, 질소 가스에 비해 산소 가스의 분압이 9:1에서 증가하는 경우, 높은 반응종 산소 또는 활성 산소의 농도가 증가하고, 비정질 탄소 이외에 결정질 결합을 가지는 탄소와 반응하여 탄소나노튜브의 결정성이 손상되는 문제가 발생된다.
- [0080] 또한, 아크 방전법에 의해 제조된 다중벽 탄소나노튜브가 전자 방출 소자로 사용되기 위해서는 850°C 이상의 높은 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 를 가질 것이 요구된다. 따라서, 질소 대 산소의 분압은 9.5:0.5 내지 8.7:1.3의 범위를 가짐이 바람직하다.
- [0081] 이는 챔버 내부의 압력을 120 torr로 한정된 것에 기인한다. 즉, 챔버 내부의 압력이 120 torr인 경우, 제조되는 탄소나노튜브가 가장 높은 결정성을 가지며, 필요한 가스의 압력은 100 torr 내지 150 torr로 설정된다. 챔버 내부의 가스압이 100 torr 미만이면 결정성 평가지수  $I_G/I_D$ 가 30 미만으로 감소하여 850°C 미만의 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 를 가지고, 신뢰성을 확보할 수 없다. 또한, 챔버 내부의 가스압이 150 torr를 상회하는 경우에도 결정성 평가지수  $I_G/I_D$ 가 30 미만으로 감소하여 원하는 산화 피크 온도  $T_{ox}$ 를 얻을 수 없다.
- [0083] 따라서, 본 발명에서는 아크 방전법에 의해 다중벽 탄소나노튜브를 제조하며, 제조 공정시 챔버 내에 공급되는 분위기 가스로 질소 및 산소의 혼합가스가 이용된다. 질소 및 산소로 구성되는 혼합 가스에서 질소 대 산소의 분압비는 9.5:0.5 내지 8.7:1.3로 유지된다. 또한, 혼합 가스로 이루어진 분위기 가스의 챔버 내의 압력은 100 torr 내지 150 torr로 설정된다.
- [0085] 제조예 4 : 아크 방전법의 수행시 챔버의 합성 가스의 분압비가 고정된 조건에서 압력 조건의 도출
- [0086] 도 11은 본 발명의 제조예 4에 따라 합성 가스를 구성하는 질소 가스와 산소 가스의 분압비를 9:1로 고정된 상태에서, 챔버 내의 압력을 조절하며 제조된 탄소나노튜브들의 결정성 평가 지수  $I_G/I_D$ 를 측정한 그래프이다.
- [0087] 제조되는 탄소나노튜브들은 상기 도 2에서 개시된 양극 및 음극 재질을 그대로 이용하며, 양 전극의 거리도 동

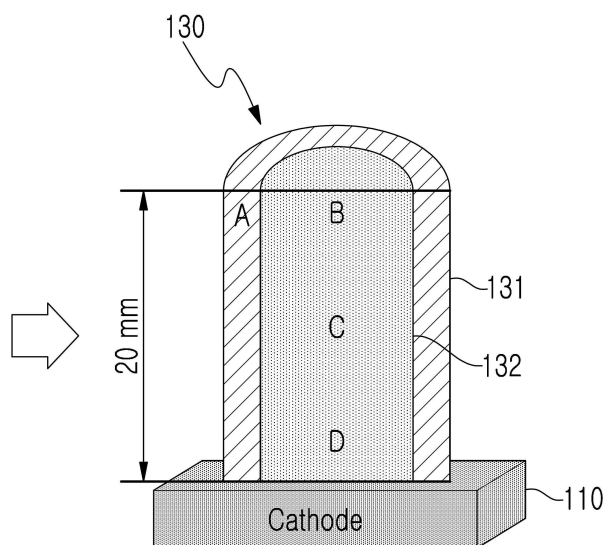


도면

도면1

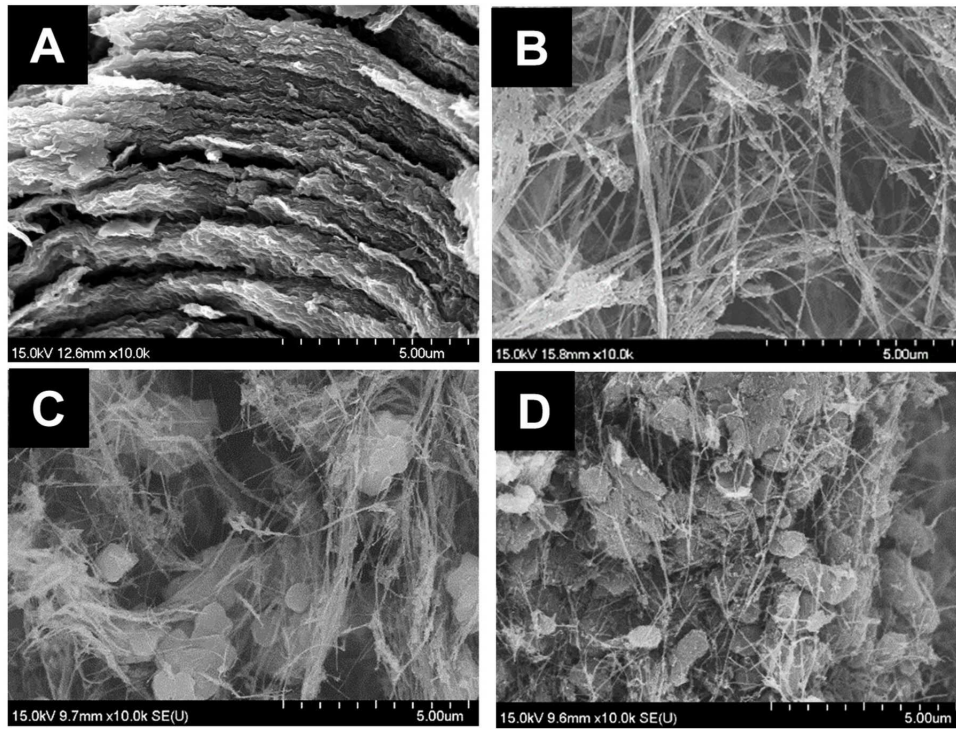


도면2

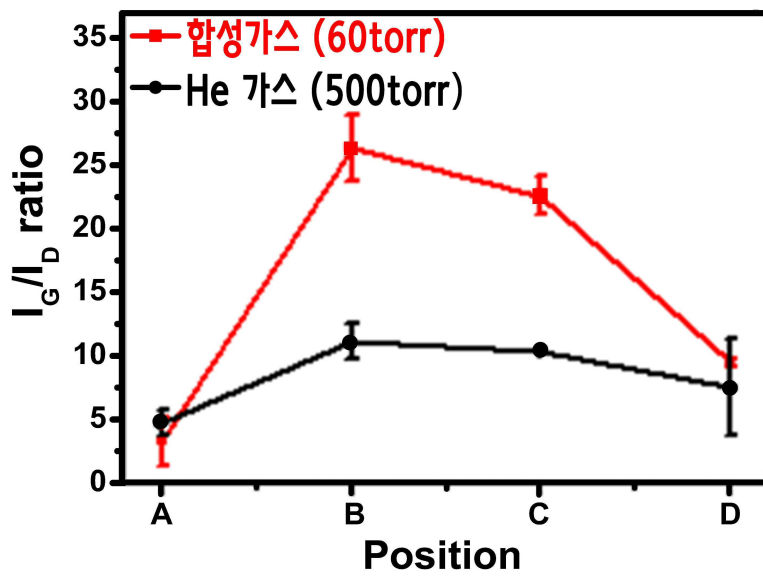




도면3

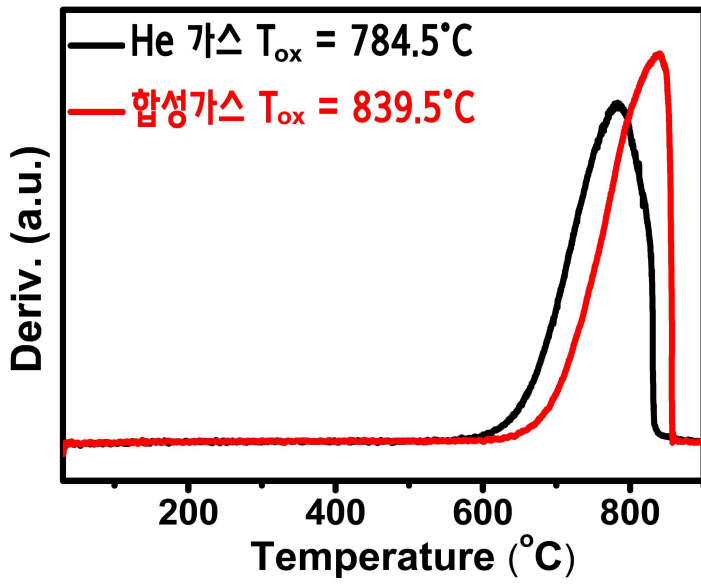


도면4

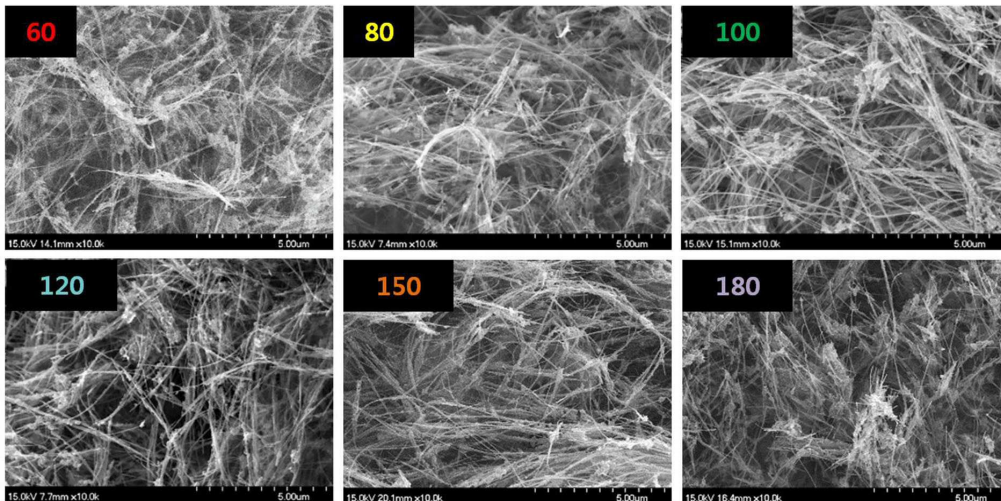




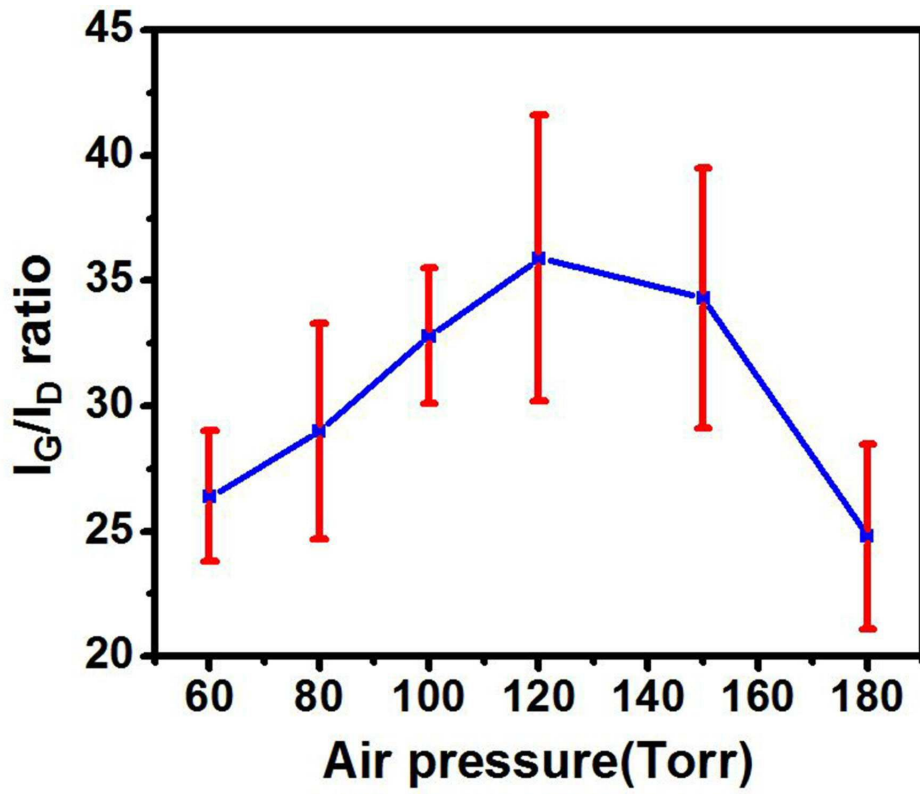
도면5



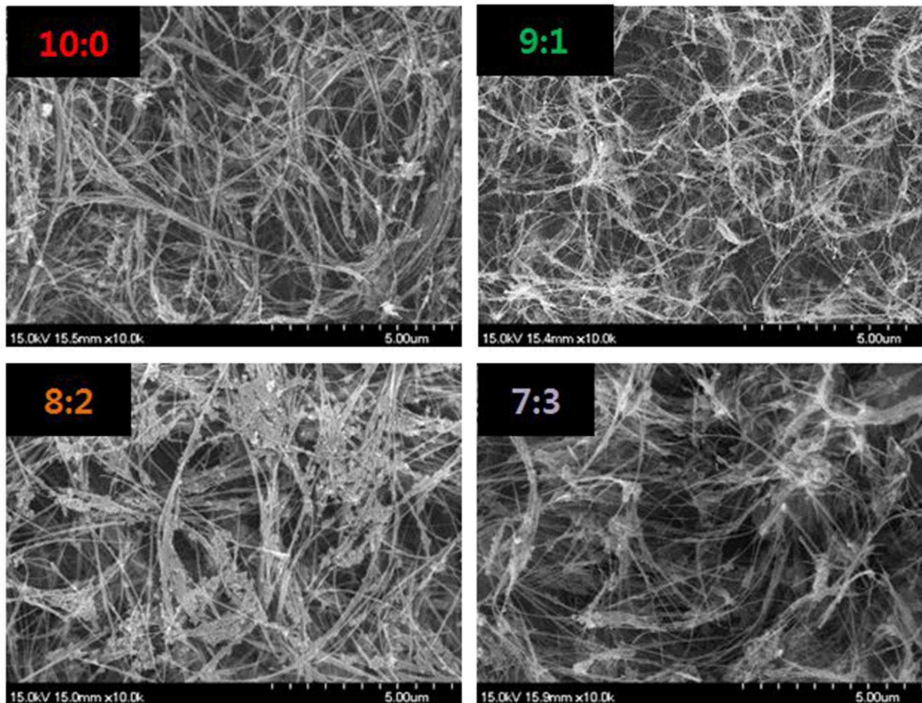
도면6



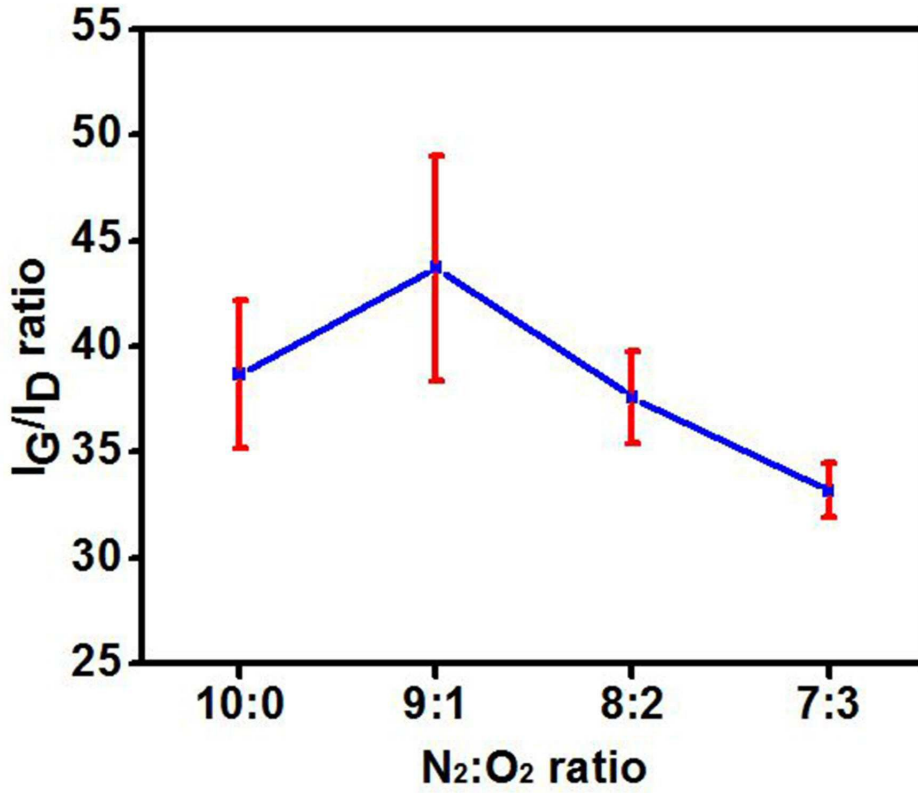
도면7



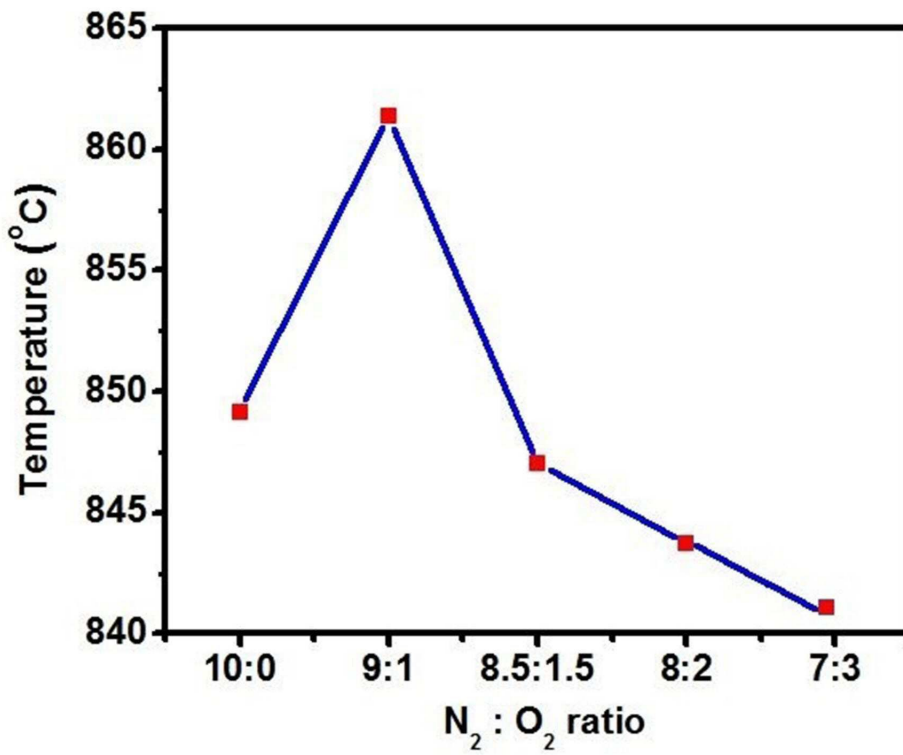
도면8



도면9



도면10



도면11

