



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0001510
(43) 공개일자 2023년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/168 (2017.01) B01J 19/08 (2015.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/168 (2017.08)
B01J 19/088 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0067320
(22) 출원일자 2022년06월02일
심사청구일자 2022년06월02일
(30) 우선권주장
1020210083822 2021년06월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
이내성
서울시 서대문구 통일로 395번지 홍제센트럴아파트 101-1003
시에드 무하마드 자인 메디
서울특별시 성북구 장월로1길 56-3
(74) 대리인
특허법인이상

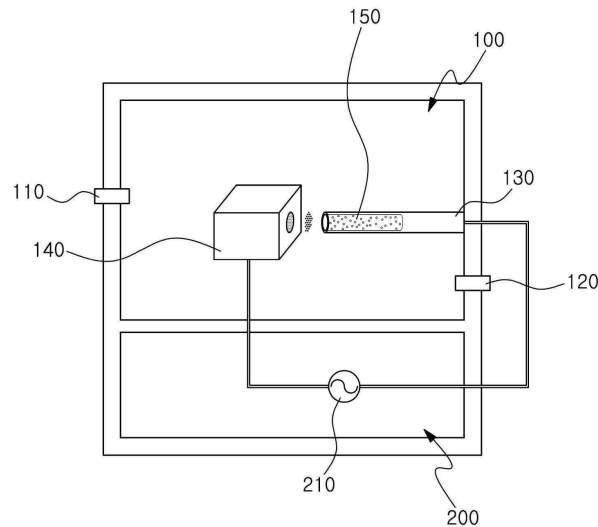
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 아크 방전으로 합성된 보론 도핑 탄소나노튜브 및 이의 제조방법

(57) 요약

아크 방전을 이용하여 형성된 다중벽 탄소나노튜브 및 이의 제조방법이 개시된다. 양극의 탄소원과 도핑원인 보론은 아크 방전을 통해 증발된 후 음극의 표면에서 증착되어 다중벽 탄소나노튜브가 형성되고, 보론은 다중벽의 층들에 고르게 분포된다. 따라서, 다중벽 탄소나노튜브의 외경은 감소하고, 높은 열적 안정성이 확보되며, 전계 방출 특성이 개선되는 효과를 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 2219/0839 (2013.01)

B01J 2219/0845 (2013.01)

C01B 2202/06 (2013.01)

C01P 2002/82 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345331641
과제번호	NRF-2020R1A6A1A03043435
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원사업
연구과제명	융합·계층구조 나노소재를 이용한 Superelectrode 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2020.06.01 ~ 2029.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130719
과제번호	2021R1A2C1008798
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업(중견연구자지원사업)
연구과제명	금속 화합물 형성을 통한 고전력 대면적 평면 CNT 전자빔 소스 및 이를 활용한 collimated 평행 X-ray와 UVC LED의 p-type AlGaN층 활성화 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2026.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

보론이 도핑되고, 도핑되지 않은 탄소나노튜브에 비해 감소된 외경을 가지며, 상기 외경은 4 nm 내지 20 nm의 값을 가지는 다중벽 탄소나노튜브.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다중벽 탄소나노튜브의 내부 직경은 상기 도핑되지 않은 탄소나노튜브에 비해 증가된 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 다중벽 탄소나노튜브 내의 보론의 농도는 431 ppm 내지 630 ppm인 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다중벽 탄소나노튜브의 평균 산화 피크 온도는 834 °C 이상인 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 다중벽 탄소나노튜브의 평균 외경은 9.5 nm 내지 10 nm 인 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 다중벽 탄소나노튜브의 층과 층 사이의 거리는 0.348 nm 내지 0.349 nm의 값을 가지는 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 다중벽 탄소나노튜브는 라만 스펙트럼 상의 평균 결정성 평가지수가 10.4 이하의 값을 가지는 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 다중벽 탄소나노튜브는 아크 방전을 통해 형성된 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 보론은 치환형으로 도핑되고, 상기 다중벽 탄소나노튜브는 p형의 도전형을 가지는 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브.

청구항 10

서로 이격된 양극과 음극 사이에 전압을 인가하여 아크 방전을 발생시키는 단계;

상기 아크 방전에 의해 상기 음극에 가까운 상기 양극에서 탄소 증기와 보론 증기가 증발하는 단계; 및

상기 음극의 표면에 상기 탄소 증기와 상기 보론 증기가 증착되어 보론이 도핑된 탄소나노튜브가 형성되는 단계를 포함하는 다중벽 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 양극 및 상기 음극은 그래파이트 재질인 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 양극은

상기 음극과 대향하는 표면으로부터 형성된 홀을 가지고, 상기 홀에는 그래파이트 분말 및 보론 분말의 혼합 분말이 충전된 충전 영역; 및

상기 충전 영역으로부터 연장된 벌크 영역을 포함하는 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 충전 영역의 최말단에서는 상기 아크 방전에 의해 상기 탄소 증기 및 상기 보론 증기가 발생되는 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 홀의 외곽을 정의하는 상기 충전 영역의 그래파이트가 증발하여 상기 탄소 증기를 형성하고, 상기 혼합 분말이 증발하여 상기 탄소 증기 및 상기 보론 증기를 형성하는 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 보론 분말은 상기 혼합 분말 및 상기 홀을 감싸는 그래파이트 부분을 모두 합산 양에 대해 0.02 wt% 내지 0.04 wt%의 함량을 가지는 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 다중벽을 가지며, 상기 보론은 상기 다중벽 내에 도핑되고, 431 ppm 내지 630 ppm의 농도로 도핑된 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 보론이 도핑된 탄소나노튜브에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 아크 방전법을 이용하여 보론 도핑된 다중벽 탄소나노튜브 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소나노튜브는 탄소로 구성된 튜브 형상의 구조체이며, 직경과 길이에 대한 높은 종횡비를 가지고, 높은 전도도를 가지는 소재이다. 탄소나노튜브는 높은 열적 안정성 및 화학적 안정성으로 인해 다양한 분야에 적용된다.

[0003] 탄소나노튜브를 합성하는 방법으로는 아크 방전법, 레이저 증착법 및 화학 기상 증착법이 있다.

[0004] 레이저 증착법은 금속과 그래파이트 분말이 혼합된 타겟이 이용되며, 타겟에 대해 레이저가 조사되는 과정이 이용된다. 레이저 증착법에서 타겟이 순수 그래파이트이면, 다중벽 탄소나노튜브가 형성되고, 전이 금속이 혼합되어 촉매로 작용하면 단일벽 탄소나노튜브가 형성된다.

[0005] 또한, 화학 기상 증착법은 탄화 수소 gas와 금속 촉매가 투입되고, 열 또는 플라즈마를 통해 탄소와 수소가 생성된 후, 증착 및 금속 촉매의 작용에 의해 탄소나노튜브가 형성된다.

[0006] 아크 방전법은 두 그래파이트 전극 사이에 전압을 걸고 전류를 흘려주면 아크 방전이 발생하며 이 아크 방전에 의해 양극의 그래파이트 전극이 기화하여 탄소 증기(vapor)를 만들고 이 탄소 증기가 상대적으로 낮은 온도를 가지는 음극 그래파이트 전극의 표면에 응축되어 탄소 증착물(carbon soot)을 형성한다. 이 탄소 증착물에는 탄소 나노튜브와 탄소 불순물(carbonaceous impurity)들이 포함되어 있다. 촉매가 없이 합성된 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브의 구조를 가진다.

- [0007] 제조된 탄소나노튜브들은 다양한 분야에 적용될 수 있으며, 전자 방출 소재로 사용될 수 있다. 전자 방출 소재는 높은 전기 전도성 및 작은 직경을 가질 필요가 있다. 동일 전압이 인가되더라도, 길이가 같을 경우 작은 직경을 가진 탄소나노튜브의 말단에는 상대적으로 높은 전계가 유도된다. 따라서, 전자 방출 능력은 향상된다.
- [0008] 탄소나노튜브에 탄소와 크기가 다른 불순물 원소를 도핑하여 합성되는 탄소나노튜브의 직경을 감소시키는 기술이 소개된다. 대표적인 불순물 원소로 보론(붕소, B)이 있다. 탄소의 원자직경이 140 pm인데 반해 보론의 원자 직경은 170 pm로 탄소에 비해 1.2배 정도 더 크다. 탄소나노튜브의 합성 중에 보론을 첨가하면 크기가 더 큰 보론이 탄소나노튜브의 결정 구조 내에서 탄소 원자를 대체하는 substitutional defect로 도핑됨으로써 탄소나노튜브의 합성을 방해하여 합성되는 탄소나노튜브의 직경을 감소시킬 것으로 기대된다.
- [0009] 탄소나노튜브에 보론이 도핑되는 기술로는 일본등록특허 제5911051호가 있다. 상기 특허는 기 제조된 탄소나노튜브와 B₄C 분말을 혼합한 다음, 방전 플라즈마 소결을 진행한다. 방전 플라즈마에 의해 고온으로 상승된 혼합 분말에서 보론은 탄소나노튜브의 탄소 원자를 치환하여 도핑 공정이 완성된다.
- [0010] 상기 특허는 높은 온도를 이용하여 B₄C 분말 내의 보론 원자를 기 형성된 탄소나노튜브에 유입시키는 원리를 이용한다. 다만, 혼합 분말의 상태에 의존하여 보론이 고르게 도핑되지 않는 문제가 있다. 또한, 다중벽 탄소나노튜브인 경우, 표면에만 도핑되고, 내부에는 도핑이 이루어지지 않는 단점이 있다.
- [0011] 특히, 전자 방출 소재로 사용될 경우, 탄소나노튜브의 작은 직경이 요구되나, 이미 탄소나노튜브가 형성된 상태에서 도핑이 수행되므로 탄소나노튜브의 직경을 조절할 수 있는 인자가 나타나지 않는다.
- [0012] 따라서, 탄소나노튜브에 고르게 보론을 도핑하고, 합성과정에서 보론의 도핑을 통해 탄소나노튜브의 직경을 조절할 수 있는 기술은 요청된다 할 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명이 이루고자 하는 제1 기술적 과제는 아크 방전을 이용하여 불순물 원소를 도핑함으로써 외경이 조절된 다중벽 탄소나노튜브를 제공하는데 있다.
- [0014] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 제2 기술적 과제는 상기 제1 기술적 과제를 달성하기 위한 다중벽 탄소나노튜브의 제조 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상술한 제1 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명은, 보론이 도핑되고, 도핑되지 않은 탄소나노튜브에 비해 감소된 외경을 가지며, 상기 외경은 4 nm 내지 20 nm의 값을 가지는 다중벽 탄소나노튜브를 제공한다.
- [0016] 상술한 제2 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명은, 서로 이격된 양극과 음극 사이에 전압을 인가하여 아크 방전을 발생시키는 단계; 상기 아크 방전에 의해 상기 음극에 가까운 상기 양극에서 탄소 증기와 보론 증기가 증발하는 단계; 및 상기 음극의 표면에 상기 탄소 증기와 상기 보론 증기가 증착되어 보론이 도핑된 탄소나노튜브가 형성되는 단계를 포함하는 다중벽 탄소나노튜브의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 상술한 본 발명에 따르면, 보론이 도핑된 탄소나노튜브는 합성과정에서 투입되는 보론의 농도에 의존하여 튜브의 직경이 조절될 수 있다. 또한, 높은 산화 피크 온도가 확보되어 고온 환경에서도 견고한 물성이 유지될 수 있다. 특히, 전자 방출 소재로 사용될 경우, 높은 전계의 형성을 위해서는 탄소나노튜브의 외경이 감소될 필요가 있다. 본 발명에 따른 경우, 보론 도핑 농도의 변경은 탄소나노튜브의 외경 조절인자가 된다. 이를 통해 높은 전계를 형성하여 원활한 전자 방출 동작이 수행될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 보론 도핑된 탄소나노튜브의 제조 장비를 도시한 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 상기 도 1의 양극을 도시한 단면도이다.

도 3은 본 발명의 제조예에 따라 제조된 탄소나노튜브들의 SEM 이미지들이다.

도 4는 본 발명의 제조예에 따라 제조된 다중벽 탄소나노튜브들의 TEM 이미지들이다.

도 5는 본 발명의 제조예에 따라 보론이 도핑되지 않은 다중벽 탄소나노튜브의 외경을 측정한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 제조예에 따라 보론이 도핑된 다중벽 탄소나노튜브의 외경을 측정한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 제조예에 따라 양극에 포함된 보론의 wt% 대비 음극에서 형성되는 다중벽 탄소나노튜브 내의 보론의 함량을 표시한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 제조예에 따라 제조된 다중벽 탄소나노튜브들의 라만분광분석 결과이다.

도 9는 본 발명의 제조예에 따라 제조된 다중벽 탄소나노튜브들의 산화 피크 온도를 비교한 그래프이다.

도 10은 본 발명의 제조예에 따라 제조된 다중벽 탄소나노튜브들의 외경을 비교한 그래프이다.

도 11은 본 발명의 제조예에 따라 제조된 다중벽 탄소나노튜브에 대해 엑스선 회절 패턴(X-ray diffraction pattern)에서 얻은 데이터를 도시한 그래프이다.

도 12는 본 발명의 제조예에 따라 제작된 다중벽 탄소나노튜브들의 전계 방출 특성을 도시한 그래프이다.

도 13은 본 발명의 제조예에 따라 제작된 다중벽 탄소나노튜브들의 전계 방출 수명 특성을 도시한 그래프이다.

도 14는 다중벽 탄소나노튜브의 합성 과정에서 보론의 함량을 변화하면서 제작된 전자 방출 소자들의 전계 방출 특성을 도시한 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 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.

[0020] 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.

[0021] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0023] 실시예

[0024] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 보론 도핑된 탄소나노튜브의 제조 장비를 도시한 모식도이다.

[0025] 도 1을 참조하면, 제조 장비는 공정 챔버(100) 및 전원 챔버(200)를 가진다. 공정 챔버(100) 내에는 양극(130) 및 음극(140)이 배치된다. 또한, 공정 챔버(100)의 소정의 위치에 분위기 가스 유입구(110) 및 분위기 가스 배출구(120)가 형성될 수 있다. 예컨대 분위기 가스 유입구(110)는 공정 챔버(100)의 측면에 배치될 수 있다.

[0026] 양극(130) 및 음극(140)은 그래파이트 소재로 구성되며, 상호 상대적인 회전 운동이 일어날 수 있다. 예컨대, 양극(130)이 회전하고, 음극(140)이 고정될 수 있으며, 음극(140)이 회전하고 양극(130)이 회전할 수도 있다. 물론 양극(130)과 음극(140)은 회전없이 고정될 수도 있다. 또한, 음극(140)에서 탄소나노튜브가 합성되도록 양극(130)과 음극(140)의 간격은 공정의 진행에 따라 조절될 수 있다.

[0027] 그래파이트 소재로 이루어진 양극(130)은 음극(140)과 대향하는 말단 부분으로부터 소정의 깊이까지 홀이 형성된다. 본 실시예에서는 양극(130)은 직경이 8 mm인 원형의 단면을 가지며, 길이 방향으로 홀이 형성된다.

[0028] 홀 내에는 그래파이트 분말과 보론 분말의 혼합 분말(150)이 충전된다.

[0029] 전원 챔버(200) 내에 배치된 전원(210)을 통해 양극(130)과 음극(140) 사이에 전압이 인가되면 전류가 흐르며 아크 방전이 발생된다. 아크 방전이 일어나면 아크 방전의 온도는 3000 ℃를 넘을 수 있다. 따라서, 양극 그라

파이트 전극이 증발되면서 홀 내에 충전된 그래파이트 분말과 보론 분말의 혼합 분말(150)도 증발되어 탄소 증기와 보론 증기를 만든 후, 상대적으로 낮은 온도를 가지는 음극(140)의 표면에서 탄소나노튜브가 형성된다. 형성된 탄소나노튜브는 결정구조 내에서 보론이 탄소를 치환한 상태로 도핑된다. 이를 통해 보론 도핑된 탄소나노튜브가 형성된다.

[0030] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 상기 도 1의 양극을 도시한 단면도이다.

[0031] 도 2를 참조하면, 양극(130)은 그래파이트 재질이며, 음극과 대향하는 표면으로부터 형성된 홀을 가진다. 홀 내부는 그래파이트 분말과 보론 분말의 혼합 분말(150)로 충전된다.

[0032] 그래파이트 재질의 양극(130)은 충전 영역(131)과 벌크 영역(132)으로 구분된다. 충전 영역(131)은 홀의 외곽을 정의하는 그래파이트와 내부의 홀을 충전하는 혼합 분말(150)로 구성된다. 또한, 벌크 영역(132)은 홀이 형성되지 않으며, 전체가 그래파이트로 구성된다.

[0033] 양극(130)의 충전 영역(131)의 최말단에서는 아크 방전에 의해 탄소 증기와 보론 증기가 발생된다. 즉, 홀의 외곽을 정의하는 그래파이트의 일부가 증발하여 탄소 증기를 형성하고, 혼합 분말(150)의 일부가 증발하여 탄소 증기 및 보론 증기를 형성한다.

[0035] 제조예 : 보론 도핑된 탄소나노튜브의 제작

[0036] 공정 챔버에 공급되는 분위기 가스는 질소 및 산소의 혼합가스이며, 혼합가스는 9:1의 분압비를 가지며, 유량은 100 sccm이며, 공정 챔버 내부의 압력은 120 torr로 설정된다. 또한, 양극과 음극 사이는 20 V 내지 25 V의 전압이 인가되며, 아크 방전 시 공급 전류는 80 A로 설정된다.

[0037] 양극과 음극은 그래파이트 재질이며, 음극의 단면적이 양극의 단면적보다 크도록 설정된다. 양극의 봉 형태의 직경은 8 mm이며, 홀 내로 충전되는 혼합 분말은 wt%로 환산된다. 양극에 충전된 혼합 분말에서 보론 분말은 충전 영역 대비 0.02 wt% 내지 0.13 wt%의 범위를 가진다. 즉, 혼합 분말에서 보론 분말의 함량은 홀 내에 충전된 부분과 홀을 감싸는 그래파이트 부분을 모두 합한 양에서 보론의 함량을 환산한 것이다. 이하 양극에 충전된 보론 분말의 함량 또는 보론의 함량의 표시는 충전 영역 대비 보론의 양을 표시하는 것이며, wt%로 표현된 모든 보론의 함량은 충전 영역 전체의 양 대비 보론의 양을 의미한다.

[0038] 상술한 양극에 충전된 보론의 함량은 탄소나노튜브의 형성을 위해 발생하는 아크 방전에서 양극의 말단에서 증발된 탄소 증기 및 보론 증기의 총량에 대한 보론의 양을 표현한 것으로 이해될 필요가 있다.

[0039] 도 3은 본 발명의 제조예에 따라 제조된 탄소나노튜브들의 SEM 이미지들이다.

[0040] 도 3을 참조하면, 양극에 충전되는 보론의 함량은 0 wt%, 0.02 wt%, 0.04 wt%, 0.09 wt% 및 0.013 wt%로 변경되며, 변경된 함량에 따라 각각의 다중벽 탄소나노튜브가 합성된다.

[0041] 보론이 포함되지 않은 다중벽 탄소나노튜브의 경우, 비교적 매끄러운 표면 상태가 나타나나, 보론의 함량이 증가할수록 표면에 불상의 이물질이 부착됨이 확인된다. 본 발명자들은 보론의 함량이 증가할수록 불순물 탄소 입자들이 다중벽 탄소나노튜브의 표면에 부착하는 것으로 추측한다.

[0042] 도 4는 본 발명의 제조예에 따라 제조된 다중벽 탄소나노튜브들의 TEM 이미지들이다.

[0043] 도 4를 참조하면, 보론이 전혀 포함되지 않은 다중벽 탄소나노튜브 및 0.02 wt%로 양극 내에 충전되어 형성된 다중벽 탄소나노튜브의 표면은 비교적 매끄러운 상태를 가진다. 또한, 내부의 동공에는 탄소나노튜브들이 형성되지 않은 부분이며, 표면으로부터 내부의 동공 사이의 영역에는 복수개의 탄소나노튜브의 층들이 나타난다.

[0044] 다만, 양극 내에 보론이 0.02 wt%로 충전되어 형성된 다중벽 탄소나노튜브의 외부 직경은 보론이 전혀 포함되지 않은 다중벽 탄소나노튜브에 비해 외부 직경이 감소된 것이 확인된다. 즉, 아크 방전을 통해 보론이 도핑되어 형성된 다중벽 탄소나노튜브의 외경은 감소된 것이 확인된다. 또한, 보론이 도핑된 다중벽 탄소나노튜브는 보론이 전혀 포함되지 않은 다중벽 탄소나노튜브에 비해 내부 직경인 내경이 증가된 것이 확인된다.

[0045] 도 5는 본 발명의 제조예에 따라 보론이 도핑되지 않은 다중벽 탄소나노튜브의 외경을 측정한 그래프이다.

[0046] 도 5를 참조하면, 양극의 홀 내에 보론 분말이 전혀 포함되지 않으며, 그래파이트 분말만이 충전된다. 아크 방전을 통해 도 1에 개시된 음극의 표면에 복수개의 다중벽 탄소나노튜브가 형성된다. 따라서, 제작된 다중벽 탄

소나노튜브는 보론이 도핑되지 않은 소재이다.

- [0047] 아크 방전의 특성상 다중벽 탄소나노튜브들의 외경은 큰 편차를 보인다. 예컨대, 약 7.3 nm에서 21 nm까지 외경이 분포된다. 100개의 탄소나노튜브에 대해 측정한 평균 외경은 13.7 nm이며 표준편차는 ± 3.6 nm이다.
- [0048] 즉, 아크 방전을 통해 형성되고 도핑되지 않은 순수 다중벽 탄소나노튜브들은 매끄러운 표면 프로파일을 가짐에 비해, 개체들마다 외경의 사이즈가 다르며, 외경의 편차가 매우 큼을 알 수 있다.
- [0049] 도 6은 본 발명의 제조예에 따라 보론이 도핑된 다중벽 탄소나노튜브의 외경을 측정한 그래프이다.
- [0050] 본 실시예의 도 1 및 도 2에 개시된 바와 같이 보론 입자들을 0.02 wt%로 그래파이트와 혼합한 후 충전한 그래파이트 양극이 사용되어 아크 방전을 통해 음극의 표면에서 보론이 도핑된 다중벽 탄소나노튜브들이 형성된다. 형성된 각각의 다중벽 탄소나노튜브들의 외경은 측정된다. 도 6을 참조하면, 형성된 다중벽 탄소나노튜브들은 4 nm 내지 20 nm의 외경을 가지는 분포를 가진다. 또한, 100개의 탄소나노튜브에 대해 측정한 외경의 평균값은 9.5 nm이며 표준편차는 ± 3.4 nm이다.
- [0051] 상기 도 5에서 보론이 전혀 첨가되지 않고 제조된 100개의 다중벽 탄소나노튜브에 대해 10회 이상의 빈도수를 가지는 외경은 9 nm 내지 15 nm이다. 반면에 상기 도 6에서 보론이 도핑되어 제조된 100개의 다중벽 탄소나노튜브에 대해 10회 이상의 빈도수를 가지는 외경은 6 nm 내지 10 nm로서, 보론 도핑에 따라 직경이 대폭 감소함을 확인된다.
- [0052] 도 7은 본 발명의 제조예에 따라 양극에 포함된 보론의 wt% 대비 음극에서 형성되는 다중벽 탄소나노튜브 내의 보론의 함량을 표시한 그래프이다.
- [0053] 도 7을 참조하면, ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, 유도결합플라즈마-원자 방출분광기) 분석을 통해 양극 내에 혼합된 보론의 다양한 wt% 와 이에 상응하는 다중벽 탄소나노튜브의 농도값이 개시된다. 상기 도 7에 개시된 양극 내에 혼합된 보론의 wt%와 다중벽 탄소나노튜브에서 보론의 농도는 아래의 표 1에서 상세히 나타난다.

표 1

양극 내 보론의 함량(wt%)	다중벽 탄소나노튜브 내의 보론의 농도(ppm)
0.02	431
0.04	630
0.09	761
0.13	855

- [0055] 양극에서 0.02 wt%로 보론이 혼합된 경우, 다중벽 탄소나노튜브에서 보론은 431 ppm의 농도를 나타낸다. 상기 도 7에서 개시된 대로 혼합 분말에서 보론의 함량이 증가하면, 다중벽 탄소나노튜브 내의 보론의 농도도 증가한다. 다만, 선형적 관계에 있지 아니하며, 혼합 분말 내에 보론의 함량이 증가하는 추세에 비해 생성된 다중벽 탄소나노튜브 내의 보론의 농도는 증가하되 증가 추세가 포화점을 향해 꺾이는 것이 확인된다.
- [0056] 즉, 다중벽 탄소나노튜브를 아크 방전법으로 합성할 경우, 보론의 도핑 농도에는 일정한 제한이 있음이 확인된다.
- [0057] 도 8은 본 발명의 제조예에 따라 제조된 다중벽 탄소나노튜브들의 라만분광분석 결과이다.
- [0058] 도 8을 참조하면, 라만분광분석의 x축은 보론의 함량에 따라 표시된다. 다만, 이는 설명의 편의를 위한 것으로 다중벽 탄소나노튜브 내에 포함된 보론의 농도로 전환하여 해석될 필요가 있으며, 이는 표 1을 참조하여 이해하여야 한다.
- [0059] 보론 첨가 없이 합성된 다중벽 탄소나노튜브의 G 피크가 라만 스펙트럼 상에서 $1,573\text{ cm}^{-1}$ 에 위치하였으나 양극의 보론 함량이 증가함에 따라 다중벽 탄소나노튜브의 G 피크 위치가 증가한다. 이는 다중벽 탄소나노튜브에 대한 보론의 p형 도핑에 기인하는 것으로 보인다.
- [0060] 라만 스펙트럼 상의 결정성 평가지수 I_G/I_D 는 높은 값을 가질수록 탄소나노튜브가 높은 결정성을 가짐을 의미한다. 순수한 그래파이트만으로 형성된 다중벽 탄소나노튜브의 평균 I_G/I_D 가 41.1로 높은 결정성을 가지나, 보론이

도핑된 다중벽 탄소나노튜브의 평균 I_G/I_D 가 10.4 이하로 상대적으로 낮은 결정성을 나타낸다. 즉, 보론의 도핑에 의해 결정구조의 왜곡이 발생함이 관찰된다.

[0061] 도 9는 본 발명의 제조예에 따라 제조된 다중벽 탄소나노튜브들의 산화 피크 온도를 비교한 그래프이다.

[0062] 도 9를 참조하면, 산화 피크 온도 T_{ox} (oxidation peak temperature)는 열중량 분석(ThermoGravimetric Analysis, TGA)를 통해 TGA 그래프의 기울기가 최대인 점을 나타내는 온도를 지시한다. 즉, 산화 속도가 가장 빠른 시점에서의 온도가 산화 피크 온도 T_{ox} 에 해당한다.

[0063] 순수 그래파이트 만으로 합성된 다중벽 탄소나노튜브에서는 787 °C의 평균 산화 피크 온도 T_{ox} 를 나타낸다. 즉, 비교적 저온에서 산화가 가장 활성화된다. 그러나, 양극의 홀에 충전된 보론의 함량이 0.02 wt%와 0.04 wt%인 경우, 형성되는 보론 도핑된 다중벽 탄소나노튜브는 각각 834 °C와 856 °C의 높은 평균 산화 피크 온도 T_{ox} 를 가진다. 이를 통해 아크 방전 및 보론의 도핑을 통해 형성된 다중벽 탄소나노튜브는 뛰어난 열적 안정성을 가짐이 확인된다. 즉, 탄소나노튜브 내에 약 431 ppm 내지 760 ppm의 농도 범위로 보론이 도핑되면, 834 °C 이상의 높은 평균 산화 피크 온도를 가지고, 열적 안정성이 확보된다. 탄소나노튜브 표면에 보론이나 인(P)을 기능화하면 보론이나 인이 산화방지제로 작용을 해서 탄소나노튜브의 열적 안정성이 향상된다. 따라서 본 실시예에서 보론이 탄소나노튜브의 격자 내에 도핑되어서 탄소나노튜브의 열적 안정성이 향상된 것이 확인된다.

[0064] 도 10은 본 발명의 제조예에 따라 제조된 다중벽 탄소나노튜브들의 외경을 비교한 그래프이다. 이 경우 보론 첨가가 없는 조건에서 그리고 양극 내의 보론 첨가량을 점차 증가시킨 각각의 조건에서 탄소나노튜브를 합성한 후 각각의 조건에서 합성된 탄소나노튜브 100개씩을 대상으로 투과전자현미경으로 외경을 측정하여 평균값을 보인 것이다.

[0065] 도 10을 참조하면, 아크 방전을 통해 보론이 도핑되는 경우, 다중벽 탄소나노튜브의 외경은 감소되는 것이 확인된다. 즉, 보론이 도핑되지 않은 순수한 그래파이트에 대한 아크 방전으로 형성된 다중벽 탄소나노튜브의 평균 외경은 약 13.7 nm를 가지는 것으로 확인된다. 반면, 양극에 보론이 0.02 wt%로 충전된 경우, 음극에서 형성되는 다중벽 탄소나노튜브는 약 9.5 nm의 평균 외경을 가진다.

[0066] 이는 다중벽 탄소나노튜브가 아크 방전을 통해 합성될 때, 탄소나노튜브의 결정 구조 내에 치환형으로 유입된 보론 원자가 결정의 성장을 방해하는 것으로 추측된다. 다만, 혼합 분말 내에 보론의 함량이 증가하는 경우, 형성된 다중벽 탄소나노튜브의 외경은 약간 증가하는 현상이 관찰된다. 즉, 보론의 함량이 0.04 wt%, 0.09 wt%, 및 0.13 wt%로 증가함에 따라 다중벽 탄소나노튜브의 평균 외경은 각각 10.0 nm, 10.1 nm, 및 10.3 nm로 증가한다.

[0067] 또한, 보론이 도핑되지 않은 다중벽 탄소나노튜브들은 ± 3.6 nm의 표준편차를 보이나, 보론의 함량이 0.02 wt%인 경우, 다중벽 탄소나노튜브들은 ± 3.4 nm의 표준편차를 보인다. 보론의 함량이 0.04 wt%, 0.09 wt% 및 0.13 wt%로 증가하면, 다중벽 탄소나노튜브의 평균 외경은 다소 증가하나, 표준편차는 각각 3 nm, 3.5 nm 및 3 nm의 값을 가진다. 이를 통해 보론이 도핑된 탄소나노튜브는 도핑되지 않은 탄소나노튜브에 비해 감소된 표준편차를 가지는 것이 확인된다. 또한, 상기 도 10에서 그래프는 평균값과 표준편차를 도시한 것이다.

[0068] 외경의 증가는 상기 도 8의 결정성 평가지수 I_G/I_D 감소 현상과 연계하여 추론될 수 있다. 즉, 보론의 함량이 증가하면, 합성된 다중벽 탄소나노튜브의 결정성은 감소되며, 결정성의 감소는 외경의 미세한 증가를 유발한다. 결정 구조가 단결정 내에서 비정질적 성질이 증가되는 경우, 합성된 결정구조는 치밀해지기 보다는 결함의 증가로 인해 비정질적인 추가 합성이 일어날 수 있다. 이를 통해 보론 함유량의 증가는 외경의 미세한 증가로 나타난다.

[0069] 도 11은 본 발명의 제조예에 따라 제조된 다중벽 탄소나노튜브에 대해 엑스선 회절 패턴(X-ray diffraction pattern)에서 얻은 데이터를 도시한 그래프이다.

[0070] 도 11에서 다중벽 탄소나노튜브 내에 다중벽을 이루는 각 층 사이의 간격과 (002) 피크의 반치전폭(full width at half maximum, FWHM)을 비교한 그래프가 도시된다. 상기 도 11에서의 반치전폭은 엑스선 회절 패턴의 반치전폭을 지시하며, 반치전폭이 증가할수록 탄소나노튜브의 결정성은 악화된다.

[0071] 도 11을 참조하면, 하나의 다중벽 탄소나노튜브는 10 내지 30 개의 층을 가진다. 이는 상기 도 4의 TEM 이미지에서 확인될 수 있다. 즉, 도 4에서 탄소나노튜브의 내부의 중심은 비어있는 공간이며, 일정한 두께로 나타나며 짙은 색으로 표시되는 부분에서 다중벽들이 형성된다. 도 11은 다중벽을 이루는 각각의 층들 사이의 간격을 측

정한 것이며, 간격은 D-spacing으로 표기된다.

- [0072] 순수 그래파이트 만으로 형성된 다중벽 탄소나노튜브에서 층과 층 사이의 거리인 D-spacing은 약 0.347 nm의 값을 보인다. 반면, 보론이 도핑된 경우, D-spacing의 값은 증가한다. 예컨대, 보론의 함량이 0.02 wt%, 0.04 wt%, 0.09 wt%이면, D-spacing 값은 각각 0.348 nm, 0.349 nm, 0.354 nm의 값을 가진다. 이는 아크 방전시, 다중벽 탄소나노튜브의 외벽에서만 보론의 도핑이 일어나지 않고, 내부의 층에서도 고르게 보론의 도핑이 일어나며, 보론의 도핑은 결정 구조의 왜곡을 일으키며, 이에 따라 D-spacing 값이 증가한 것이다.
- [0073] 또한, 보론이 도핑되지 않은 다중벽 탄소나노튜브의 (002) 피크 반치전폭이 0.49° 인 반면, 양극의 보론 첨가 함량이 증가하면 보론 도핑량의 증가로 다중벽 탄소나노튜브의 (002) 피크 반치전폭이 0.6° 이상으로 꾸준히 증가한다.
- [0074] 즉, 상기 도 11을 통해 다중벽의 내부 층들에서도 고르게 보론이 도핑된 것이 확인되고, 보론의 고른 도핑을 통해 결정성은 다소 감소된 것으로 확인된다.
- [0075] 도 12는 본 발명의 제조예에 따라 제작된 다중벽 탄소나노튜브들의 전계 방출 특성을 도시한 그래프이다.
- [0076] 도 10에서 양극에 0.02 wt%의 보론을 첨가하여 아크 방전을 통해 합성한 탄소나노튜브의 외경이 가장 작은 것으로 나타났다. 도 10에서 보론 첨가량을 더 증가하여도 합성된 탄소나노튜브의 외경은 약간 증가하나 거의 비슷한 수준을 보인다. 반면, 도 3에서 보론의 함량이 0.04 wt%를 상회함에 따라 구형의 탄소 불순물들이 크게 증가되었다. 구형의 탄소 불순물들을 제외한 1차원의 탄소나노튜브만이 전계 방출원 에미터로 작용할 수 있으므로, 외경이 작으면서 불순물의 양이 어느 정도 적은 보론 첨가량 0.02 wt% 내지 0.04 wt%의 조건이 최적의 전계 방출 에미터용 소재로 보인다. 따라서 도 12에서는 보론을 전혀 첨가하지 않고 합성한 탄소나노튜브와 보론을 0.02 wt% 첨가하여 합성한 탄소나노튜브의 전계 방출 특성을 비교하였다.
- [0077] 도 12를 참조하면, 전자 방출 소자가 제작된다. 다중벽 탄소나노튜브들은 전계를 인가하기 위한 전극 기판에 고정될 필요가 있다. 이를 위해 필러가 사용된다. 필러는 Al_2O_3 , Ni 및 Si 분말로 구성되며, 1:1:2의 부피비를 가진다. 또한, 전자 방출 소자는 복수개의 원형의 단위 방출원들을 가지며, 하나의 단위 방출원에는 복수개의 다중벽 탄소나노튜브들이 전극 기판의 표면에 대해 직립한 형태가 나타난다. 단위 방출원의 직경은 $300\ \mu m$ 이며, 전자 방출 소자는 28개의 단위 방출원들을 가진다.
- [0078] 전계가 인가되는 전극 기판과 대향 기판 사이의 간격은 $500\ \mu m$ 이다.
- [0079] 상기 도 12에서 적색의 그래프는 양극에 충전된 혼합 분말에서 0.02 wt%의 보론이 함유되고, 아크 방전을 통해 음극의 표면에 형성된 다중벽 탄소나노튜브를 이용한 것을 나타낸다. 또한, 흑색의 그래프는 보론이 전혀 함유되지 않은 다중벽 탄소나노튜브를 이용한 전자 방출 소자의 특성을 도시한 것이다.
- [0080] 보론이 도핑된 다중벽 탄소나노튜브를 전자 방출원으로 이용한 소자는 낮은 전압에서 턴온되며, 높은 전류 밀도를 나타낼 수 있다. 이는 보론이 특정 농도로 도핑되어 다중벽 탄소나노튜브의 외경이 감소함으로써 동일 전압이 인가될지라도 탄소나노튜브의 말단에 높은 전계가 유도되기 때문이다. 탄소나노튜브 말단에서의 전계 집중 현상은 다음의 Folwer-Nordheim 식인 수학적 1에 의해 설명된다.

수학적 1

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln\left(A\alpha \frac{\beta^2}{\phi d^2}\right) - \frac{B\phi^{\frac{3}{2}}d}{\beta V}$$

- [0081]
- [0082] 여기서 ϕ 는 일함수(eV)이고, 비례 상수 A, B는 각각 $1.54 \times 10^{-6} A \cdot eV \cdot V^{-2}$, $6.83 \times 10^7 eV^{-3/2} \cdot V \cdot cm^{-1}$ 의 값을 가진다. 또한 α 는 유효 전계방출 면적이고, β 는 전계향상인자(field enhancement factor)이며, d는 두 전극 사이의 거리(본 실시예의 경우 $500\ \mu m$)이다. Fowler-Nordheim 식에서 보면 $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)$ 과 $\frac{1}{V}$ 는 직선의 관계로 표현될 수 있으며, 이 직선의 기울기로부터 일함수(ϕ)를 알고 있다면 전계향상인자인 β 값을 계산할 수 있다. 여기서 전계향상인자(β)는 외부에서 가한 전기장이 에미터에 얼마나 강하게 작용하는지를 표현하는 것으로 에미터의 geometry에 의해 결정된다. 전계향상인자(β)는 에미터의 반지름 (r) 및 길이 (ℓ)에 의해 $\beta \cong \frac{\ell}{r}$ 와 같이

표현된다. Fowler-Nordheim 식에 의하면 일정한 전압 하에서 큰 방출 전류를 얻기 위해서는 높은 전계향상인자(β)와 낮은 일함수를 가져야 한다. 탄소나노튜브는 일함수(~ 4.61 eV)가 정해져 있으므로 직경에 대한 길이의 비율인 종횡비(aspect ratio)가 매우 커 전계향상인자(β)가 높은 값을 가지므로 낮은 전압에서도 높은 전계방출 전류를 얻을 수 있는 매우 우수한 전계방출 에미터 재료이다.

[0083] Folwer-Nordheim 식을 통해 구한 전계향상인자(field enhancement factor) 값은 보론이 전혀 함유되지 않은 다중벽 탄소나노튜브의 경우 618인 반면, 양극에 0.02 wt%의 보론을 함유하여 합성한 탄소나노튜브의 경우 905로 증가하였다. 전계향상인자가 클수록 에미터의 종횡비(aspect ratio)가 크다는 것을 의미한다. 여기서 에미터의 종횡비 증가는 보론 도핑에 의해 합성된 탄소나노튜브의 직경이 감소한 것에 기인하는 것이다.

[0084] 도 13은 본 발명의 제조예에 따라 제작된 다중벽 탄소나노튜브들의 전계 방출 수명 특성을 도시한 그래프이다.

[0085] 도 13을 참조하면, 이극관 구조의 에미터 전극 기관과 애노드 대향 기관 사이 간격을 500 μm 로 유지한 상태에서 약 9 mA의 전류가 일정하게 전계 방출되도록 유지하기 하는데 필요한 양극 전압의 변화를 기록한 것이다.

[0086] 상기 도 13에서 파란색의 그래프는 음극의 탄소나노튜브 에미터에서 방출되는 전류를 나타낸다. 적색의 그래프는 양극에 충전된 혼합 분말에서 0.02 wt%의 보론이 함유된 상태에서 아크 방전으로 합성된 다중벽 탄소나노튜브를 에미터로 사용할 경우, 에미터의 전압 변화를 나타낸다. 또한, 흑색의 그래프는 보론이 전혀 함유되지 않은 다중벽 탄소나노튜브를 이용한 전자 방출 에미터의 전압 변화를 도시한 것이다. 보론이 전혀 함유되지 않은 다중벽 탄소나노튜브는 꾸준한 전압 상승을 보인 반면, 0.02 wt%의 보론을 첨가하여 합성한 탄소나노튜브는 전압의 상승이 없이 거의 일정한 전압을 보이고 있다. 이것은 9 mA에 해당하는 전자를 10시간 연속 방출하여도 보론을 도핑한 탄소나노튜브는 전자방출에 의한 손상이 거의 없음을 의미한다.

[0087] 도 14는 다중벽 탄소나노튜브의 합성 과정에서 보론의 함량을 변화하면서 제작된 전자 방출 소자들의 전계 방출 특성을 도시한 그래프들이다. 다중벽 탄소나노튜브들은 전계를 인가하기 위한 전극 기관에 고정될 필요가 있다. 이를 위해 필러가 사용된다. 필러로 Al_2O_3 0.145g, Ni 0.21g 및 Si 분말 0.325g이 사용되고, 다중벽 탄소나노튜브는 0.66g이 사용된다. 또한, 전자 방출 소자는 복수개의 원형의 단위 방출원들을 가지며, 하나의 단위 방출원에는 복수개의 다중벽 탄소나노튜브들이 전극 기관의 표면에 대해 직립한 형태가 나타난다. 단위 방출원의 직경은 260 μm 이며, 전자 방출 소자는 25개의 단위 방출원들을 가진다.

[0088] 전계가 인가되는 전극 기관과 대향 기관 사이의 간격은 500 μm 이다.

[0089] 도 14를 참조하면, 문턱 전압(threshold voltage)은 전계 방출 동작에 의해 전류가 0.5 mA일 때의 전압차로 정의된다. 양극에 보론이 함유되지 않은 경우, 문턱 전압의 변동폭은 매우 큼을 알 수 있다. 측정된 문턱 전압의 표준편차는 254.6 V이다. 양극에 보론이 0.02 wt%로 함유된 경우, 문턱 전압의 변동폭은 크게 줄어든다. 측정된 문턱 전압의 표준편차는 68.5 V이다. 보론의 함량이 점점 증가하여 0.04 wt%에 이르면, 문턱 전압의 변동폭을 나타내는 표준편차는 165 V로 증가한다. 즉, 보론의 함유량이 증가하면 문턱 전압의 변동폭 및 표준편차도 증가함을 알 수 있다. 특히, 양극에 보론이 0.13 wt% 함유되면 문턱 전압의 표준편차는 더욱 증가하여 212.3 V에 이른다.

[0090] 전자 방출 소자에서 문턱 전압의 변동폭은 작을 것이 요구된다. 특히, 표준편차가 200 V 이상의 값이면, 전자 방출을 위한 전압의 조절이 원활하지 못하다. 따라서, 본 발명에서 양극에 보론이 0.02 wt% 내지 0.04 wt% 포함됨이 바람직하다. 이를 상기 표 1에 따라 다중벽 탄소나노튜브의 도핑된 보론의 농도로 전환하면, 보론은 약 431 ppm 내지 630 ppm으로 도핑됨이 바람직하다. 이를 통해 제조되는 전자 방출 소자의 방출 전압의 변동폭은 감소되고, 소자들 사이에 균일한 전자 방출 특성을 확보할 수 있다.

[0092] 상술한 바와 같이 본 발명에서는 아크 방전을 통해 보론을 도핑한다. 아크 방전을 통해 탄소원과 보론원은 동시에 기화되고, 음극의 표면에 다중벽 탄소나노튜브로 형성된다. 따라서, 다중벽에 고르게 보론이 도핑되는 장점이 있으며, 다중벽의 성장을 제어하여 다중벽 탄소나노튜브의 외경은 감소된다. 이를 통해 전자를 방출하는데 필요한 인가전압이 낮아지는 효과를 얻을 수 있다.

[0093] 또한, 보론이 도핑된 다중벽 탄소나노튜브는 높은 열정 안정성을 가지며, 낮은 턴온 전압에서 전자를 방출하는 특성을 가진다. 또한, 전자 방출 소자로 제작될 경우 균일한 방출 특성이 확보될 수 있다.

[0094] 상술한 본 발명의 기술적 장점은 다중벽 탄소나노튜브가 전자 방출원으로 작용하는데 큰 장점으로 작용한다.

부호의 설명

[0095]

100 : 공정 챔버 130 : 양극

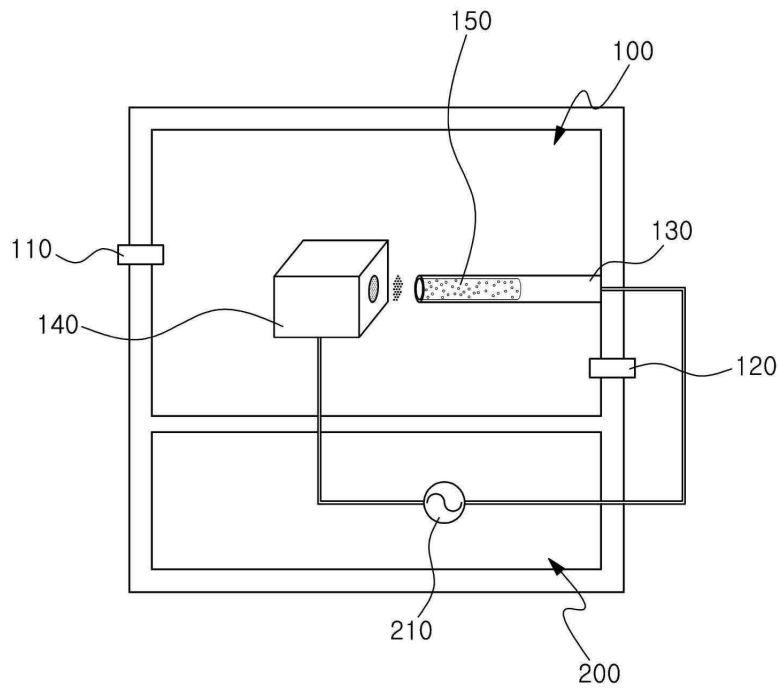
131 : 충전 영역 132 : 벌크 영역

140 : 음극 150 : 혼합 분말

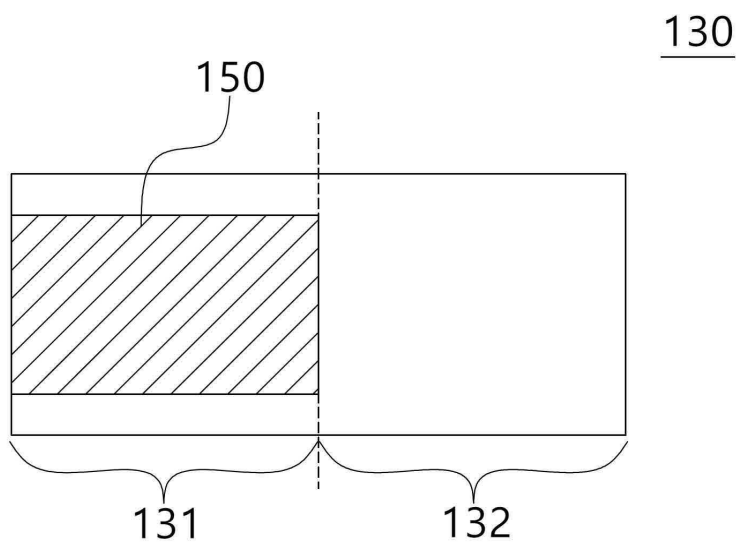
200 : 전원 챔버 210 : 전원

도면

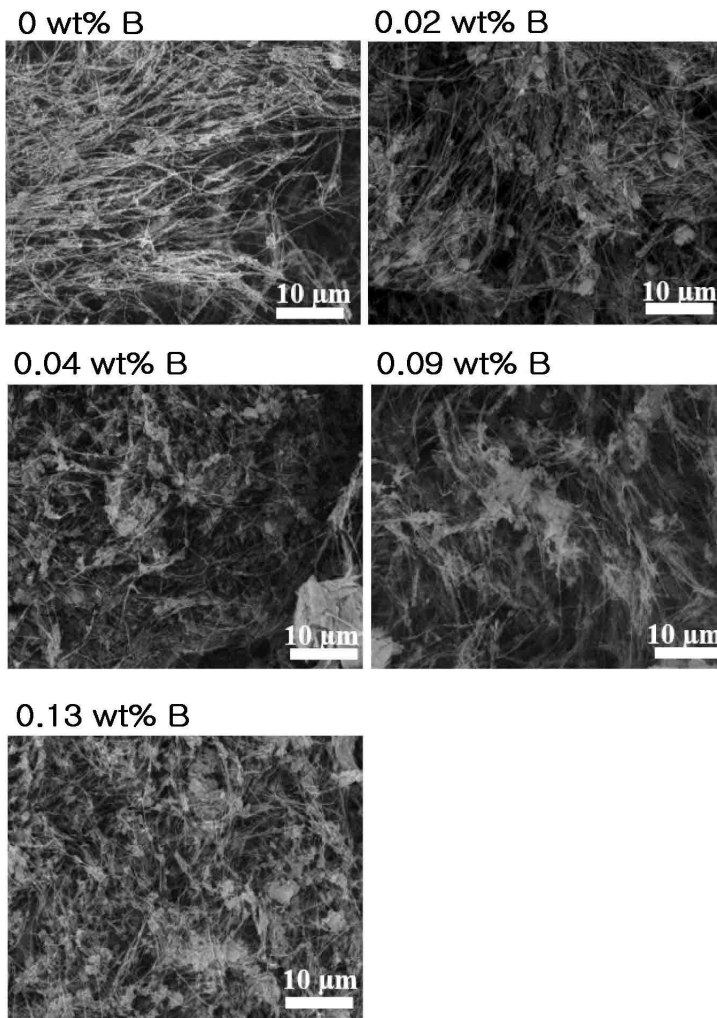
도면1



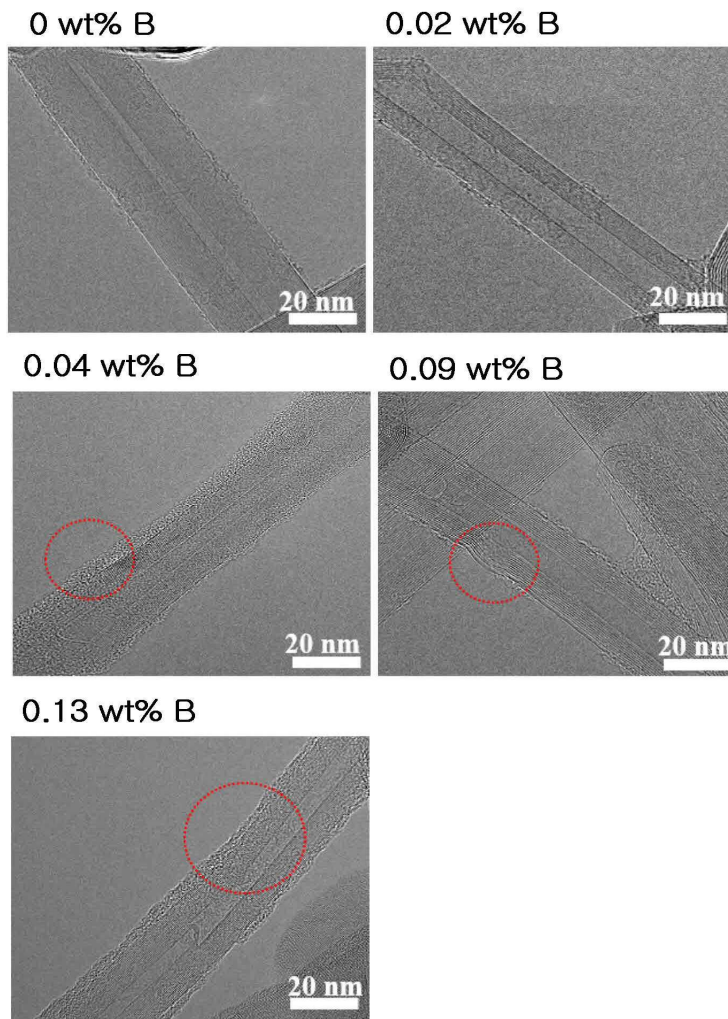
도면2



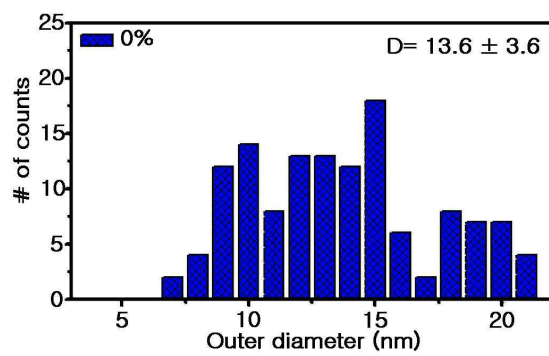
도면3



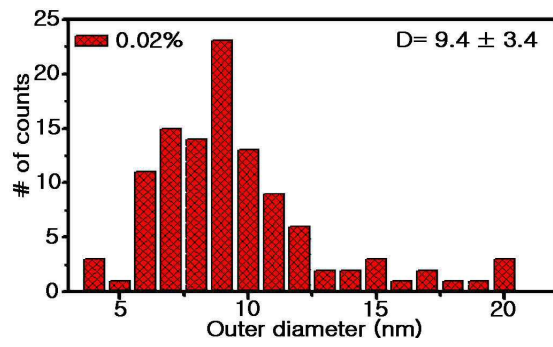
도면4



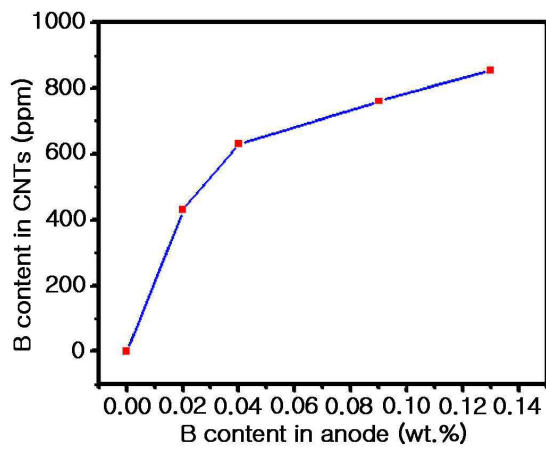
도면5



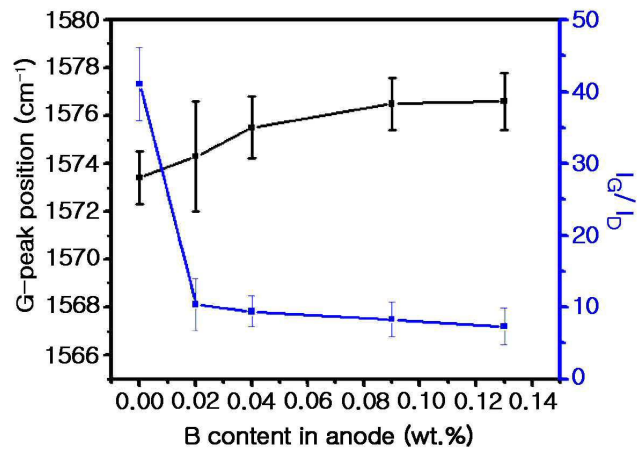
도면6



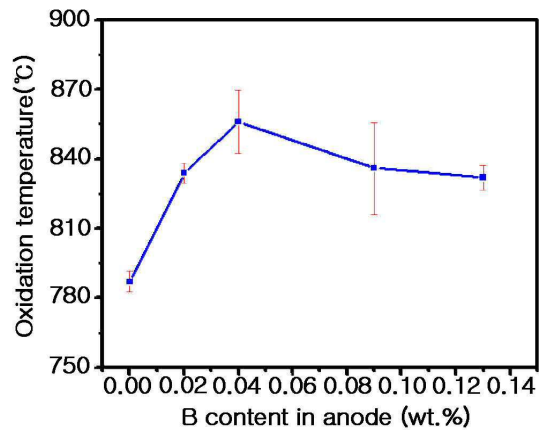
도면7



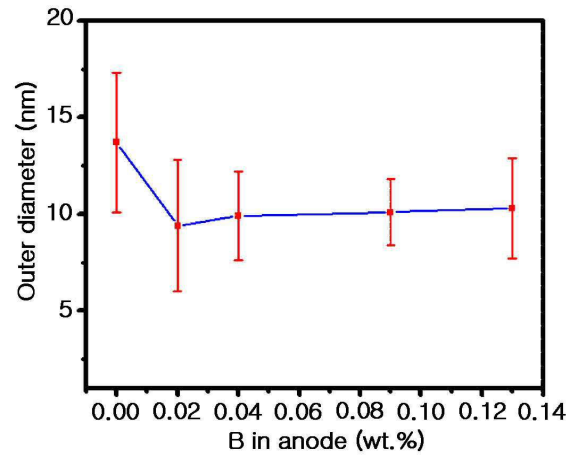
도면8



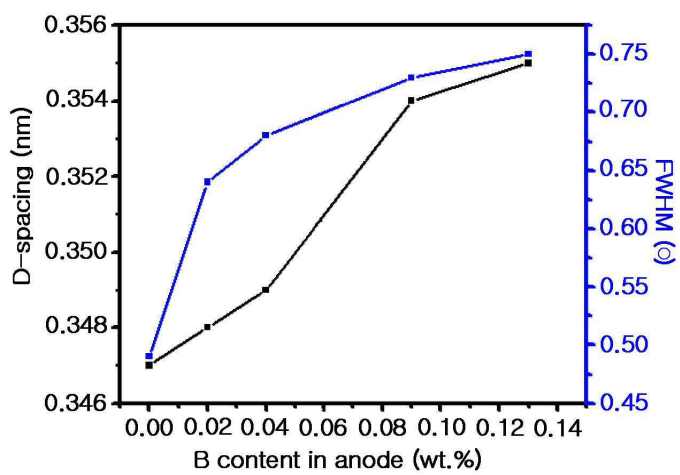
도면9



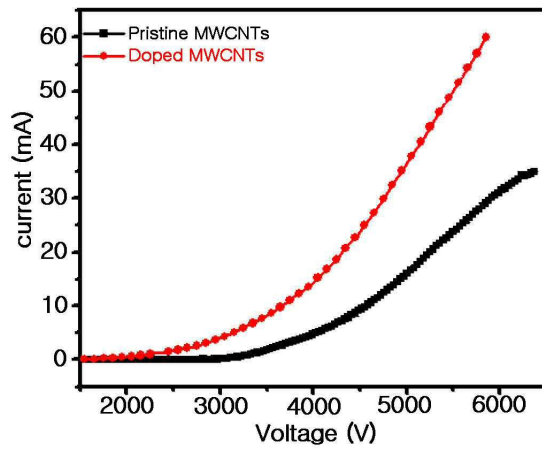
도면10



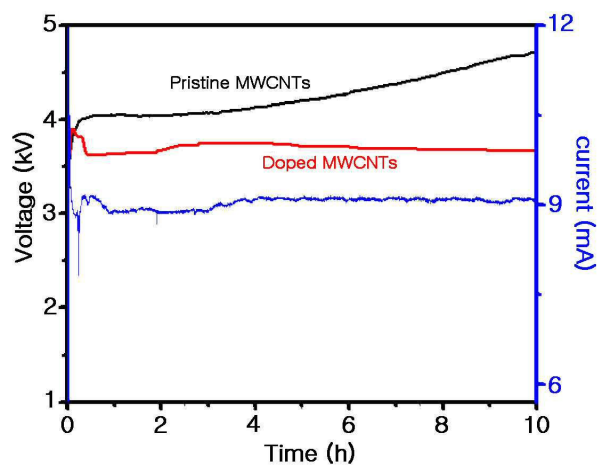
도면11



도면12



도면13



도면14

