



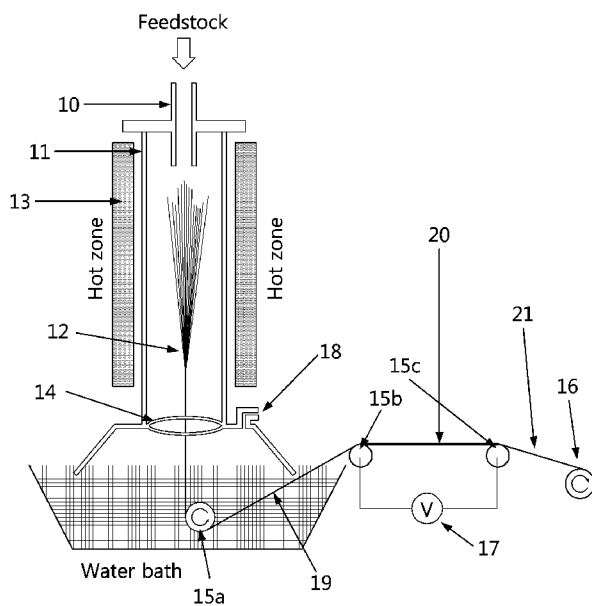
- (51) 국제특허분류:
D01D 5/00 (2006.01) *D01F 9/127* (2006.01)
D01F 9/12 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
D01F 9/133 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/008113
- (22) 국제출원일: 2016년 7월 25일 (25.07.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
 10-2015-0105176 2015년 7월 24일 (24.07.2015) KR
 10-2015-0105189 2015년 7월 24일 (24.07.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
 [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

- (72) 발명자: 오유진 (OH, Eu-gene); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이영호 (LEE, Young-Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김지은 (KIM, Ji-Eun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김주한 (KIM, Ju-Han); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최용진 (CHOE, Yong-Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 이명구 (LEE, Myongku); 06296 서울시 강남구 논현로 38길 12, 한양빌딩 6층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: APPARATUS FOR MANUFACTURING CARBON NANOTUBE FIBER

(54) 발명의 명칭 : 탄소나노튜브섬유 제조장치



(57) Abstract: The present invention relates to an apparatus for manufacturing a carbon nanotube fiber, the apparatus comprising: a cylindrical high-temperature reactor body having a reaction region; an inlet through which a radiative material and a carrier gas are injected into the reaction region of the main body; a heating unit for heating the reaction region; an outlet provided at a lower end of the main body so as to discharge a carbon nanotube fiber; a winding unit for collecting the discharged carbon nanotube fiber; a guide provided between the outlet and the winding unit; and a voltage supply device for applying a voltage to the guide, wherein the voltage is applied to the discharged carbon nanotube fiber so as to remove foreign matter included in the carbon nanotube fiber.

(57) 요약서: 본 발명은 반응영역을 구비한 원통형 고온 반응기 본체, 본체의 반응영역에 방사물질 및 운반기체를 주입하는 유입구, 반응영역을 가열하는 가열수단, 본체의 하단에 설치되어 탄소나노튜브섬유를 배출하는 배출구, 배출되는 탄소나노튜브섬유를 수집하는 권취수단, 배출구 및 권취수단 사이에 구비된 가이드, 및 가이드에 전압을 가하는 전압기를 포함하고, 배출되는 탄소나노튜브섬유에 전압을 가하여 탄소나노튜브섬유 내에 포함되어 있는 불순물을 제거하는 탄소나노튜브섬유 제조장치에 관한 것이다.



ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

- 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언 (규칙 4.17(ii))

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 탄소나노튜브섬유 제조장치

기술분야

- [1] 본 출원은 2015년 7월 24일자 한국 특허 출원 제10-2015-0105189호 및 2015년 7월 24일자 한국 특허 출원 제10-2015-0105176호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 발명은 탄소나노튜브섬유 제조장치에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 탄소동소체의 한 종류인 탄소나노튜브(Carbon Nanotube, CNT)는 직경이 수 내지 수십 nm이며, 길이가 수백 μm 에서 수 mm인 물질로 1991년 Iijima 박사에 의해 Nature 저널에 보고된 이후 우수한 열적, 전기적, 물리적 성질과 높은 종횡비 때문에 다양한 분야에서 연구가 진행되어왔다. 이러한 탄소나노튜브의 고유한 특성은 탄소의 sp^2 결합에서 기인하며, 철보다 강하고, 알루미늄보다 가벼우며, 금속에 준하는 전기전도성을 나타낸다. 탄소나노튜브의 종류는 크게 나노튜브의 벽수에 따라서 단일벽 탄소나노튜브(Single-Wall Carbon Nanotube, SWNT), 이중벽 탄소나노튜브(Double-Wall Carbon Nanotube, DWNT), 다중벽 탄소나노튜브(Multi-Wall Carbon Nanotube, MWNT)로 구분할 수 있으며, 비대칭성/말린 각도(chirality)에 따라서 지그재그(zigzag), 암체어(armchair), 키랄(chiral) 구조로 나뉜다.
- [4] 탄소나노튜브(CNT) 섬유를 제작하는 방법에는 포레스트 방사와 직접 방사가 있다. 상기 포레스트 방사는 기판에 촉매를 증착 한 후 기판에 수직된 방향으로 CNT 포 레스트를 합성하고, 기판 끝 쪽의 CNT를 핀셋이나 테이프 등으로 잡아 당기면 CNT 사이의 반데르발스 인력에 의해 CNT 연결된 형태로 딸려나오면서 CNT 섬유를 방사하는 방법이다. 이 방법은 연속 공정이 불가능 하여 생산량을 높일 수 없다는 단점이 있다.
- [5] 한편, 탄소나노튜브(CNT)섬유에는 여러 종류의 불순물을 포함한다. 그 중에서도 가장 많이 존재하는 불순물은 기상에서 분해되어 섬유의 내·외부에 형성되는 비정질 탄소이다. 이러한 불순물은 섬유의 품질을 저하 시키므로 반드시 제거되어야 한다.
- [6] 일반적으로 비정질 탄소는 400-500°C의 온도에서 산화되어 제거가 가능하다. 이에, 현재까지는 비정질 탄소 제거 방법으로 퍼니스와 같은 열원내부에 섬유를 통과시켜 제거하는 방법이 있다. 그러나 이러한 방법은 값비싼 퍼니스를 사용해야 하기 때문에 경제적이지 못하다는 문제점이 있다. 그리고 퍼니스는 길이의 제약으로 인해, 섬유의 체류시간을 늘리기 위해서는 퍼니스를 여러개 설치해야 하는 비경제적이라는 문제가 있다. 다른 방법으로는 반응기 내를

지나는 섬유의 이동속도를 낮춰주는 방법이 있는데, 이 또한 생산성을 저하시키는 문제가 있다. 따라서 새로운 불순물 제거 방법이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 종래기술의 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT)섬유에서 불순물을 제거하는 장치는 비경제적이라는 문제가 있다. 또한 생산성을 저하시키는 문제점이 있다.
- [8] 이에 본 발명은 불순물 제거를 손쉽게 가능하고, 장치도 간소화되어 경제적인 탄소나노튜브섬유 제조장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [9] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 반응영역을 구비한 원통형 고온 반응기 본체; 상기 본체의 반응영역에 방사물질 및 운반기체를 주입하는 유입구; 상기 반응영역을 가열하는 가열수단; 상기 본체의 하단에 설치되어 탄소나노튜브섬유를 배출하는 배출구; 상기 배출되는 탄소나노튜브섬유를 수집하는 권취수단; 상기 배출구 및 권취수단 사이에 구비된 가이드(guide); 및 상기 가이드에 전압을 가하는 전압기;를 포함하고, 상기 배출되는 탄소나노튜브섬유에 전압을 가하여 탄소나노튜브섬유 내에 포함되어 있는 불순물을 제거하는 탄소나노튜브섬유 제조장치를 제공한다.
- [10] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 유입구는 방사물질을 주입하는 분사노즐 및 운반기체를 주입하는 분산관을 포함할 수 있다. 또한, 상기 방사물질은 액상 또는 기상의 탄소화합물에 촉매전구체가 분산된 것인 수 있으며, 상기 방사물질은 촉매 활성제를 더 포함할 수 있다. 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 운반기체는 탄화수소가스, 불활성가스, 환원가스 또는 이의 혼합가스일 수 있다.

발명의 효과

- [11] 본 발명은 탄소나노튜브 섬유에 줄 가열(joule heating)을 가함으로써, 간단하게 비정질 탄소 제거가 가능한 탄소나노튜브섬유 제조장치를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 탄소나노튜브섬유 제조장치는 간소화하여, 경제성도 뛰어나다.
- [12]
- [13] 본 발명에 따른 탄소나노튜브섬유 제조장치를 이용하면, 불순물이 제거된 강도 및 탄성이 우수한 탄소나노튜브섬유를 얻을 수 있다. 따라서, 다기능 복합재료의 강화재, 안정적이고 반복적인 피에조 저항 효과를 이용한 변형 및 손상 감지기, 고전도를 이용한 송전선, 높은 비표면적, 우수한 기계적 특성 및 전기전도도를 이용한 전기화학적 기기, 예를 들어 생체물질 감지를 위한 마이크로 전극재료, 슈퍼커패시터 및 액추에이터 등 다양한 분야에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [14] 도 1은 종래의 불순물 제거장치를 구비한 권취수단의 모식도이다.
- [15] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 탄소나노튜브섬유의 제조 장치를 나타낸

것이다.

- [16] 도 3은 실시예 1의 탄소나노튜브섬유의 SEM 사진이다.
- [17] 도 4는 비교예 1의 탄소나노튜브섬유의 SEM 사진이다.
- [18] 도 5는 비교예 2의 탄소나노튜브섬유의 SEM 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [19] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 하기의 구체적 설명은 본 발명의 일 실시예에 대한 설명이므로, 비록 한정적 표현이 있더라도 특허청구범위로부터 정해지는 권리범위를 제한하는 것은 아니다.
- [20]
- [21] 각 도면에서 유사한 참조부호는 유사한 구성요소에 대하여 사용하였다.
- [22] "및/또는" 이라는 용어는 복수의 기재된 항목들 중 어느 하나 또는 이들의 포함하는 조합을 포함한다.
- [23] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결 또는 접속되어 있거나 또는 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 한다.
- [24] 단수의 표현은 달리 명시하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다.
- [25] "포함한다" "구비한다" 또는 "가진다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 수치, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들의 조합이 존재함을 지칭하는 것이고, 언급되지 않은 다른 특징, 수치, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들의 조합이 존재하거나 부가될 수 있는 가능성을 배제하지 않는다.
- [26] 본 명세서에서 "탄소나노튜브섬유" 라는 용어는 탄소나노튜브가 섬유 형태로 성장되어 형성되거나 복수개의 탄소나노튜브가 섬유 형태로 융합되어 형성된 것을 모두 지칭한다.
- [27] 탄소나노튜브섬유를 제조하는 기술로는, 용액방사, 어레이방사, 에어로겔방사 및/또는 필름의 꼬기 또는 롤링(rolling)법 등이 있다. 본 발명은 이 가운데 화학증착법(CVD, chemical vapor deposition)을 이용하여 반응기 내에서 방사물질의 투입 직후 형성되는 탄소나노튜브 에어로겔로부터 탄소나노튜브섬유 또는 리본을 직접방사하는 공정을 따른다.
- [28] 상기 직접방사법(direct spinning)은 탄소원에 촉매를 첨가하여 운반기체와 함께 수직의 고온 가열로(vertical furnace)에 일정 속도로 주입하여 탄소나노튜브를 가열로 내에서 합성하고, 순수하게 탄소나노튜브만으로 이루어진 탄소나노튜브섬유를 연속적으로 제조하는 공정이다.
- [29] 본 발명의 촉매 전구체는 촉매반응의 계 내에서, 그 자체는 촉매사이클 속에 포함되지 않지만 활성적인 촉매로 변화하는(혹은 활성적인 촉매를 생성하는) 물질이며, 본 발명에서는 촉매전구체가 촉매를 형성한 후, CNT를 합성한다.
- [30]
- [31] 도 1에 종래의 불순물 제거장치를 구비한 권취수단의 도시화된 것으로써,

종래기술의 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT)섬유 제조장치는 퍼니스와 같은 열원내부에 섬유를 통과시켜 불순물을 제거하는 방법이 있다. 그러나, 이러한 방법은 값비싼 퍼니스를 사용해야 하기 때문에 경제적이지 못하다는 문제점이 있다.

[32] 이에 본 발명자들은 예의 노력한바, 줄 가열(Joule heating)을 이용하는 탄소나노튜브섬유 제조장치를 제조함으로써, 이를 해결하였다.

[33] 즉, 반응영역을 구비한 원통형 고온 반응기 본체; 상기 본체의 반응영역에 방사물질 및 운반기체를 주입하는 유입구; 상기 반응영역을 가열하는 가열수단; 상기 본체의 하단에 설치되어 탄소나노튜브섬유를 배출하는 배출구; 상기 배출되는 탄소나노튜브섬유를 수집하는 권취수단; 상기 배출구 및 권취수단 사이에 구비된 가이드(guide); 및 상기 가이드에 전압을 가하는 전압기;를 포함하고, 상기 배출되는 탄소나노튜브섬유에 전압을 가하여 탄소나노튜브섬유 내에 포함되어 있는 불순물을 제거하는 탄소나노튜브섬유 제조장치를 제공한다. 상기 불순물은 비정질 탄소일 수 있다.

[34]

[35] 이하에서는 도면을 참조하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[36]

[37] 도 2는 본 발명의 일구현예에 따른 탄소나노튜브섬유 제조장치를 도시한 것이다. 즉, 반응영역을 구비한 원통형 고온 반응기 본체(11); 상기 본체의 반응영역에 방사물질 및 운반기체를 주입하는 유입구(10); 상기 반응영역을 가열하는 가열수단(13); 상기 본체의 하단에 설치되는 탄소나노튜브섬유를 배출하는 배출구(14); 상기 배출구와 연결되어 있는 권취수단(16); 상기 배출구와 상기 권취수단 사이에 구비된 가이드(15a, 15b, 15c); 및 상기 가이드 중 일부에 전압을 가하는 전압기(17);를 포함하는 탄소나노튜브 섬유 제조장치이다.

[38]

[39] 본 발명의 탄소나노튜브섬유 제조장치는, 상기 유입구(10)에 반응기 본체(11)에 방사물질을 공급하는 방사물질 공급유닛과, 운반기체를 공급하는 운반기체 공급유닛을 더 구비할 수 있다. 또한, 상기 방사물질 공급유닛은 기상 또는 액상의 탄소화합물에 촉매 전구체를 분산시키는 혼합부 및 혼합부에서 형성된 방사물질을 방사물질 분사노즐로 공급하는 운반펌프를 포함하는 것일 수 있다. 상기 운반기체는 가스탱크와 유량조절수단을 구비한 운반기체 공급유닛으로부터 유입구(10)를 통해 반응기 본체(11) 내로 유입될 수 있다. 그리고 상기 유입구(10)는 방사물질을 주입하는 분사노즐 및 운반기체를 주입하는 분산관을 포함할 수 있다. 그리고 상기 유입구는 분사노즐일 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니다.

[40]

본 발명에 있어서, 상기 가열수단은 상기 반응기 본체를 감싸고 있는 가열로일 수 있으며, 반응영역(12)을 1,000 내지 3,000°C로 가열할 수 있다. 반응기의 고온영역은 바람직하게는 1,000 내지 2,000°C, 1,000 내지 1,500°C 또는 1,000 내지

1300°C의 온도를 유지할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1,100 내지 1,200°C일 수 있다. 반응기의 고온 영역의 온도는 촉매 내로 탄소가 확산(diffusion)되는 속도에 영향을 주어 탄소나노튜브 성장률(growth rate)을 조절한다. 화학증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 합성하는 경우, 일반적으로 합성 온도가 높을수록 탄소나노튜브의 성장속도가 빨라짐에 따라 결정성과 강도가 증가한다.

- [41] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 배출구(14)는 상기 원통형 고온 반응기 본체의 하단으로부터 배출되는 불순물을 포함하는 탄소나노튜브섬유를 권취하여 수집하는 권취수단(16)과 연결되어 있을 수 있다. 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 권취수단(16)은 스펀들, 릴, 보빈(bobbin), 드럼 및 컨베이어 중 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 보빈(bobbin)일 수 있다. 그러나 이에 한정되지 않으며, 배출되는 탄소나노튜브섬유를 안정적으로 권취할 수 있는 임의의 수단을 사용할 수 있다. 권취(winding) 속도는 섬유 내 탄소나노튜브가 섬유축 방향으로 배향되는데 영향을 주게 되어, 탄소나노튜브섬유의 열적, 전기적 및/또는 물리적 성질을 결정한다. 바람직하게는, 5 내지 100rpm범위에서 와인딩할 수 있다.

- [42] 상기 권취수단은 1개 이상일 수 있으며, 바람직하게는 1개일 수 있다. 그리고 상기 가이드는 상기 배출구 및 권취수단 사이에 구비될 수 있다. 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 가이드는 구리전극, 텅스텐 전극, 스테인레스 전극, 금 전극 및 은 전극 중 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 구리전극일 수 있다. 상기 가이드는 2개 이상일 수 있으며, 바람직하게는 2개, 더욱 바람직하게는 3개일 수 있다. 또한, 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 배출구와 권취수단 사이에 가스분리장치를 더 구비할 수 있다. 상기 가스분리장치는 탄소나노튜브 섬유 내에 잔존하는 가스를 분리하는 역할을 한다. 상기 가스분리장치는 수조 및 글러브 박스 중 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 가이드 중 적어도 2개 이상의 가이드는 전압기와 연결되어 있을 수 있다. 그리고 상기 가이드가 3개 이상일 경우, 그 중 적어도 1개 이상의 가이드는 가스분리장치에 포함되어 있을 수 있다.

- [43] 예를 들면, 도 2에 도시된 바와 같이, 1개의 가이드(15a)는 수조 속에 구비되어 있고, 수조 밖으로 2개의 가이드(15b, 15c) 및 한 개의 권취수단(16)이 순차적으로 구비된다. 구체적으로 설명하면, 상기 배출구로 배출되는 탄소나노튜브섬유가 수조 속의 가이드에 의해 통과하여, 수조 밖에 있는 가이드로 이동하게 된다. 이때, 원통형 탄소나노튜브연속 집합체인 탄소나노튜브섬유가 수조를 통과하면서 수축되어 좀 더 실과 같은 가는 형태로 바뀌게 될 수 있다. 그리고 수조를 통과하는 불순물을 포함하는 탄소나노튜브 섬유(19)는 전압기와 연결된 가이드(15b, 15c)로 이동하여 전압이 가해진다. 즉, 본 발명은 배출구에서 배출되는 불순물을 포함하는 탄소나노튜브섬유(19)는 가이드에서 미끄러지듯 이동하면서, 줄 가열된 탄소나노튜브섬유(20)로 된다. 상기 불순물은 비정질

탄소를 포함하고, 상기 불순물을 포함하는 탄소나노튜브섬유는 섬유 자체에 줄가열(Joul heating)이 발생하여, 상기 비정질 탄소가 제거된다. 따라서 최종적으로 불순물이 제거된 탄소나노튜브섬유(21)를 권취한다. 한편, 상기 비정질 탄소는 300 ~ 600°C의 온도에서 산화되어 제거가 가능하다. 따라서, 상기 전압은 1 ~ 20V 일 수 있고, 바람직하게는 9 ~ 11V 일 수 있다. 만약 1V 미만이면, 탄소나노튜브 섬유 표면의 비정질 탄소가 제거되지 않는 문제가 있을 수 있고, 20V 를 초과하면 결정성 탄소인 탄소나노튜브가 산화되어 제거되는 문제가 있을 수 있다.

[44]

[45] 구체적으로 본 발명의 탄소나노튜브섬유 제조장치 내의 반응을 설명하면, 상기 방사물질 및 운반기체가 유입구를 통해서 반응기로 유입된다. 그리고 방사물질 내에 포함되어 있는 촉매 전구체가 반응기에 공급될 때, 촉매를 형성한다. 형성된 촉매는 반응기의 상단에서 하단방향으로 유동하면서 반응영역(12) 내부에서 탄소나노튜브가 합성된다. 그리고 합성된 탄소나노튜브가 성장 또는 융합하여 연속적으로 집합되고, 원통형상의 탄소나노튜브섬유가 형성된다. 이때, CNT가 성장한 촉매입자는 하단으로 이동하며, 형성된 CNT 섬유는 반응기 본체 및 가열로의 하단에서 배출구(14)를 통해 배출된다. 그러면 권취수단(16)으로 상기 탄소나노튜브섬유를 포집하여 고온 영역 바깥으로 끄집어내어 감는다. 그리고 권취수단에 구비된 가이드에 미끄러지듯 이동한다. 동시에 전압기로 가이드에 전압을 가함으로써, 탄소나노튜브섬유 내에 포함되어 있는 불순물을 제거한다. 또한, 운반기체 및/또는 미반응 방사물질을 포함하는 미반응 가스는 배기구(18)를 통해 배출된다. 그리고 촉매는 CNT가 성장하기 때문에 CNT와 함께 배출되고, 미량의 미반응 촉매도 마찬가지로 CNT에 묻어서 배출된다. 그리고 반응영역 내에 잔존하는 상기 미반응 가스 배기구는 상기 가열수단과 배출구 사이 또는 CNT 섬유 배출구 후단에 구비되어있을 수 있다. 그리고 상기 미반응 가스는 미반응 방사물질 및 운반기체를 포함할 수 있다.

[46]

[47] 한편, 상기 방사물질은 액상 형태뿐 아니라 가스형태의 탄소화합물을 포함할 수 있다. 상기 액상 또는 기상의 탄소화합물은 탄소원으로서 촉매로 확산됨으로써 탄소나노튜브로 합성되며, 분자량 분포도, 농도, 점도, 표면 장력, 유전율 상수 및 사용하는 용매의 성질을 고려하여 이용한다.

[48]

본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 액상 또는 기상의 탄소화합물은 메탄, 에틸렌, 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 비닐아세틸렌, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 아세톤, 자일렌, 클로로포름, 에틸아세트산, 디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜, 에틸포르메이트, 메시틸렌, 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF), 디클로로메탄, 헥산, 벤젠, 사염화탄소 및 펜탄으로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 구체적으로,

상기 액상의 탄소화합물은 에탄올, 메탄올, 프로판올, 아세톤, 자일렌, 클로로포름, 에틸아세트산, 디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜, 에틸포르메이트, 메시틸렌, 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF), 디클로로메탄, 헥산, 벤젠, 사염화탄소 및 펜탄으로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 에탄올(C_2H_5OH), 자일렌(C_8H_{10}), 디에틸에테르[(C_2H_5)₂O], 폴리에틸렌글리콜[$-(CH_2-CH_2-O)_n$], 1-프로판올($CH_3CH_2CH_2OH$), 아세톤(CH_3COCH_3), 에틸포르메이트(CH_3CH_2COOH), 벤젠(C_6H_6), 헥산(C_6H_{14}) 및 메시틸렌[$C_6H_3(CH_3)_3$]으로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 기상 탄소화합물은 메탄, 에틸렌, 아세틸렌, 메틸아세틸렌 및 비닐아세틸렌으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [49] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 방사물질은 액상 또는 기상의 탄소화합물에 촉매 전구체를 분산시킨 것일 수 있다. 그리고 상기 방사물질은 액상 또는 기상의 탄소화합물에 대하여 촉매 전구체가 0.5 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 내지 5 중량%, 또는 1.5 내지 4 중량% 혼합될 수 있다. 만약, 상기 방사물질의 액상 또는 기상의 탄소화합물에 비해 과잉의 촉매 전구체를 사용하는 경우 촉매가 불순물로 작용하여 고순도의 탄소나노튜브섬유를 수득하기 어렵다. 또한, 탄소나노튜브섬유의 열적, 전기적 및/또는 물리적 특성을 저해하는 요인이 될 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 촉매 전구체는 페로센을 포함한 메탈로센, 철, 니켈, 코발트, 백금, 루테튬, 몰리브덴, 바나듐 및 이의 산화물로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 촉매 전구체는 나노입자 형태일 수 있다. 그리고 바람직하게는 철, 니켈, 코발트 등이 함유된 화합물인 페로센(Ferrocene)과 같은 메탈로센 형태; 염화철($FeCl_3$) 등의 철; 코발트; 및 니켈 원자; 중 선택되는 1종 이상이 포함된 촉매 전구체를 사용할 수 있다.

- [50] 그리고 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 방사물질은 촉매 활성제를 더 포함할 수 있다. 통상적으로 탄소나노튜브의 합성은 촉매가 용융된 상태에서 탄소가 촉매로 확산된 후 석출되면서 진행되는데, 상기 촉매 활성제는 탄소나노튜브 합성시 프로모터로 사용되어 탄소 확산율(diffusion rate)을 증가시켜 빠른 시간 내에 탄소나노튜브가 합성되도록 한다. 상기 촉매 활성제로 예로는 티오펜(thiophene, C_4H_4S)을 이용할 수 있다. 티오펜은 촉매의 녹는점을 감소시키고, 비정질 탄소를 제거하여 낮은 온도에서 고순도의 탄소나노튜브를 합성할 수 있도록 해준다. 촉매 활성제의 함량은 탄소나노튜브의 구조에도 영향을 미칠 수 있는데, 예를 들어, 상기 탄소화합물인 에탄올에 대하여 티오펜을 1 내지 5 중량%로 혼합하는 경우, 다중벽 탄소나노튜브섬유를 수득할 수 있으며, 에탄올에 대하여 티오펜을 0.5 중량% 이하로 혼합하는 경우 단일벽 탄소나노튜브 섬유를 수득할 수 있다. 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 촉매 전구체 및 촉매 활성제는 액상 탄소화합물에서는 액상일 수 있고, 기상 탄소화합물에서는 기상일 수 있다. 따라서, 액상 탄소화합물에는

촉매 전구체나 촉매 활성제를 녹여서 주입가능하며, 기상 탄소화합물에는 기화해서 가스형태로도 주입 가능하다.

- [51] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 운반기체는 탄화수소가스, 불활성가스, 환원가스 또는 이의 혼합가스일 수 있다. 상기 불활성가스는 아르곤, 질소 또는 이의 혼합가스이며, 상기 환원가스는 수소, 암모니아 또는 이의 혼합가스일 수 있다.

[52]

- [53] 본 발명의 다른 태양은 본 발명의 탄소나노튜브섬유 제조장치를 이용하여 탄소나노튜브섬유를 제조하는 방법을 제공한다. 즉, (a) 방사물질과 운반기체가 반응하여 탄소나노튜브의 연속 집합체인 탄소나노튜브 섬유를 형성하는 단계; 및 (b) 상기 탄소나노튜브섬유를 권취하는 단계;를 포함하고, 상기 (a) 단계 및 (b)단계 사이, (b)단계 후 또는 (b)단계 도중에 상기 탄소나노튜브섬유에 전압을 가하여 상기 탄소나노튜브섬유에 포함되어 있는 불순물을 제거하는 탄소나노튜브섬유 제조방법을 제공한다. 바람직하게는 상기 (a) 단계에서 형성된 탄소나노튜브섬유는 수조를 통과한 후에, 전압을 가할 수 있다. 그리고 상기 (b)단계로 권취할 수 있다. 상기 탄소나노튜브섬유는 수조 속을 통과하면서 수축되어 좀 더 실과 같은 가는 형태로 바뀌게 될 수 있다. 그리고 상기 구성은 상기 기재된 것과 동일할 수 있다.

[54]

발명의 실시를 위한 형태

- [55] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[56]

[57] 실시예 1

- [58] 아세톤 액상의 탄소화합물 97.6 중량%에 페로센 촉매 전구체 1.6 중량%와 티오펜(thiophene) 0.8 중량%를 혼합한 방사 용액을 준비하였다. 그리고 운반기체인 수소를 준비하였다. 상기 방사용액을 10 ml/hr의 속도로, 운반기체는 2 L/min의 속도로 1173°C의 온도인 원통형 반응기의 상단에 유입시켰다. 그리고 반응기 하단의 배출구로 배출되는 탄소나노튜브섬유를 2개의 보빈(bobbin)으로 구성된 권취수단으로 섬유를 감았다. 상기 2개의 보빈(bobbin) 사이에 2개의 구리전극을 구비하고, 상기 구리전극에 전압기를 연결하였다. 그리고 전압기로 10V를 탄소나노튜브섬유 양 끝에 가하였고, 480°C의 줄 가열을 발생시켰다.

[59] 비교예 1

- [60] 전압을 가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[61] 비교예 2

[62] 전압을 16V를 가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[63] **실험예 1**

[64] 상기 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 탄소나노튜브 섬유를 SEM-EDS 측정하였고, 표 1 및 도 3 내지 5에 나타내었다.

[65] 표 1

[표 1]

구분	실시예 1		비교예 1		비교예 2	
Element	Weight	Atomic	Weight	Atomic	Weight	Atomic
C	64.00	81.53	69.45	85.50	11.63	24.40
O	12.92	12.36	9.54	8.81	31.70	50.00
Fe	23.08	6.11	0.57	0.29	56.67	25.60
S	-	-	20.44	5.40	-	-
Totals	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[66] 도 3은 실시예 1, 도 4는 비교예 1, 도 5는 비교예 2의 SEM 사진이다.

[67] 도면 및 표 1을 참고하여 구체적으로 설명하면, 실시예 1은 CNT 섬유의 온도가 480°C로 유지되어 비정질 탄소가 제거되고, 결정성이 높은 CNT는 제거되지 않고 남아 있다. 그리고 CNT 표면에 철 촉매의 불순물인 산화철만 남은 것이 관찰되었다. 따라서, 실시예 1에서는 최종적으로 비정질 탄소가 제거된 탄소나노튜브섬유가 권취되었다는 것을 알 수 있다.

[68] 비교예 1은 EDS 분석 결과 산화되지 않은 티오펜 촉매 내의 성분인 황(S)이 남아있었다. 그리고 CNT 섬유 표면에 비정질 탄소와 철 촉매의 불순물인 산화철이 그대로 남아있다는 것을 알 수 있다. 이는, 비정질 탄소가 제거되지 않았기 때문에, 상대적으로 탄소의 양이 많았다. 따라서, 산화철의 양이 적게 남아있는 것으로 보이지만, 결론적으로는 불순물이 훨씬 많은 것을 알 수 있다.

[69] 비교예 2는 CNT 섬유의 온도가 700°C 이상이 되어 비정질 탄소뿐 아니라 결정성 탄소 물질인 CNT까지 산화되어 제거 되었다. 타고 남은 섬유를 살펴보면 산화 철과 같은 붉은색 물질이 있는데, 이것은 SEM 사진 및 EDS 분석 결과 산화철로 추정할 수 있다. CNT는 대부분 산화되었지만 일부 CNT가 관찰된다.

[70]

[71] [부호의 설명]

[72] 10: 유입구 11: 반응기 본체 12: 반응영역

[73] 13: 가열수단 14: 배출구 15a, 15b, 15c: 가이드

[74] 16: 권취수단 17: 전압기 18: 배기구

[75] 19: 불순물이 포함된 탄소나노튜브 섬유

[76] 20: 줄(joule) 가열된 탄소나노튜브 섬유

[77] 21: 불순물이 제거된 탄소나노튜브 섬유

청구범위

- [청구항 1] 반응영역을 구비한 원통형 고온 반응기 본체;
 상기 본체의 반응영역에 방사물질 및 운반기체를 주입하는 유입구;
 상기 반응영역을 가열하는 가열수단;
 상기 본체의 하단에 설치되어 탄소나노튜브섬유를 배출하는 배출구;
 상기 배출되는 탄소나노튜브섬유를 수집하는 권취수단;
 상기 배출구 및 권취수단 사이에 구비된 가이드(guide); 및
 상기 가이드에 전압을 가하는 전압기;를 포함하고,
 상기 배출되는 탄소나노튜브섬유에 전압을 가하여 탄소나노튜브섬유 내에 포함되어 있는 불순물을 제거하는 탄소나노튜브섬유 제조장치.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 가이드는 구리전극, 텅스텐 전극, 스테인레스 전극, 금 전극 및 은 전극 중 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브섬유 제조장치.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
 상기 배출구 및 권취수단 사이에 가스분리장치를 더 구비하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브섬유 제조장치.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서,
 상기 가스분리장치는 수조 및 글러브 박스 중 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브섬유 제조장치.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
 상기 가이드는 2개 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브섬유 제조장치.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서,
 상기 가이드 중 적어도 2개 이상의 가이드는 전압기와 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브섬유 제조장치.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
 상기 가이드가 3개 이상일 경우, 적어도 1개 이상의 가이드는 가스분리장치에 포함되어있는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브섬유 제조장치.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
 상기 전압기의 전압은 1 ~ 20V인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브섬유 제조장치.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
 상기 불순물은 비정질 탄소를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브섬유 제조장치.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,

상기 유입구는 방사물질을 공급하는 방사물질 공급유닛과, 운반기체를 공급하는 운반기체 공급유닛을 더 구비하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브브섬유 제조장치.

[청구항 11] 청구항 1에 있어서,

상기 권취수단은 스핀들, 릴, 보빈, 드럼 및 컨베이어 중 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브브섬유 제조장치.

[청구항 12] 청구항 1에 있어서,

상기 유입구는 방사물질을 주입하는 분사노즐 및 운반기체를 주입하는 분산관을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브브섬유 제조장치.

[청구항 13] 청구항 1에 있어서,

상기 가열수단은 상기 반응기 본체를 감싸고 있는 가열로이며 반응영역을 1,000 내지 3,000°C로 가열하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브브섬유 제조장치.

[청구항 14] 청구항 1에 있어서,

상기 방사물질은 액상 또는 기상의 탄소화합물에 촉매 전구체가 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브브섬유 제조장치.

[청구항 15] 청구항 14에 있어서,

상기 액상 또는 기상의 탄소화합물은 메탄, 에틸렌, 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 비닐아세틸렌, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 아세톤, 자일렌, 클로로포름, 에틸아세트산, 디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜, 에틸포르메이트, 메시틸렌, 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF), 디클로로메탄, 헥산, 벤젠, 사염화탄소 및 펜탄으로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브브섬유 제조장치.

[청구항 16] 청구항 14에 있어서

상기 촉매 전구체는 페로센을 포함한 메탈로센, 철, 니켈, 코발트, 백금, 루테튬, 몰리브덴, 바나듐 및 이의 산화물로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브브섬유 제조장치.

[청구항 17] 청구항 14에 있어서,

상기 방사물질은 촉매 활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브브섬유 제조장치.

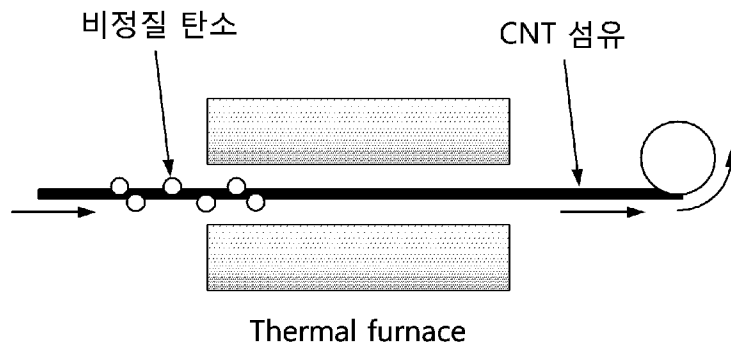
[청구항 18] 청구항 14 또는 청구항 17에 있어서,

상기 촉매 전구체 및 촉매 활성제는 액상 탄소화합물에서는 액상이고, 기상 탄소화합물에서는 기상인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브브섬유 제조장치.

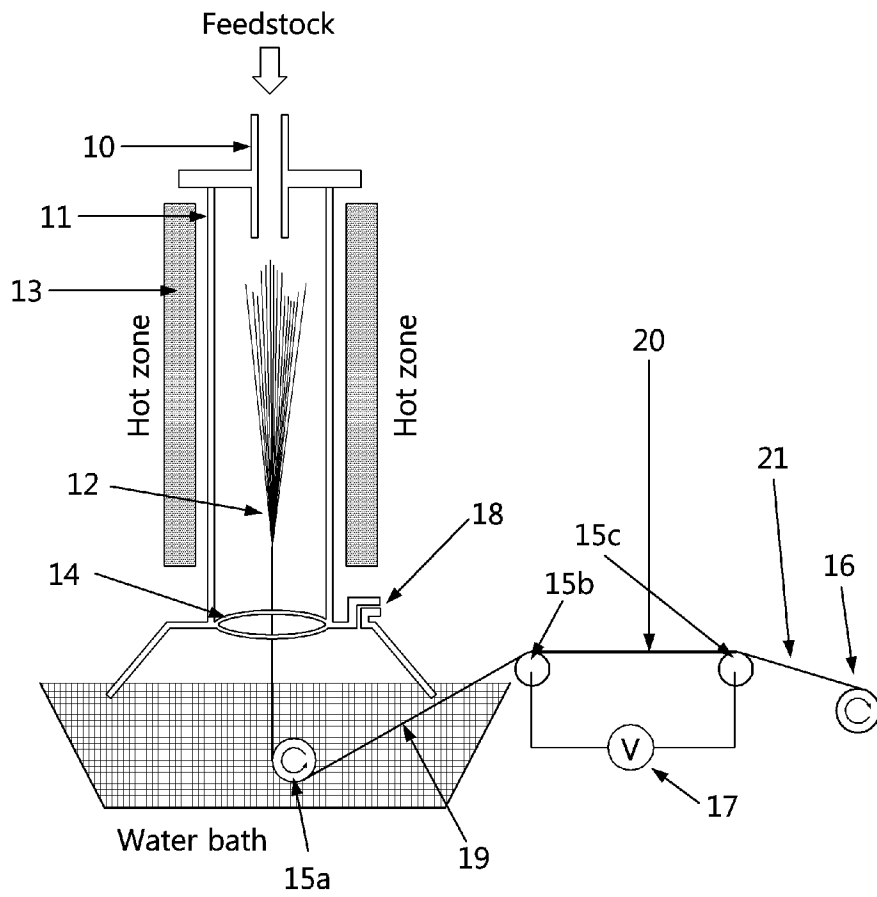
[청구항 19] 청구항 1에 있어서,

상기 운반기체는 탄화수소가스, 불활성가스, 환원가스 또는 이의 혼합가스인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브섬유 제조장치.

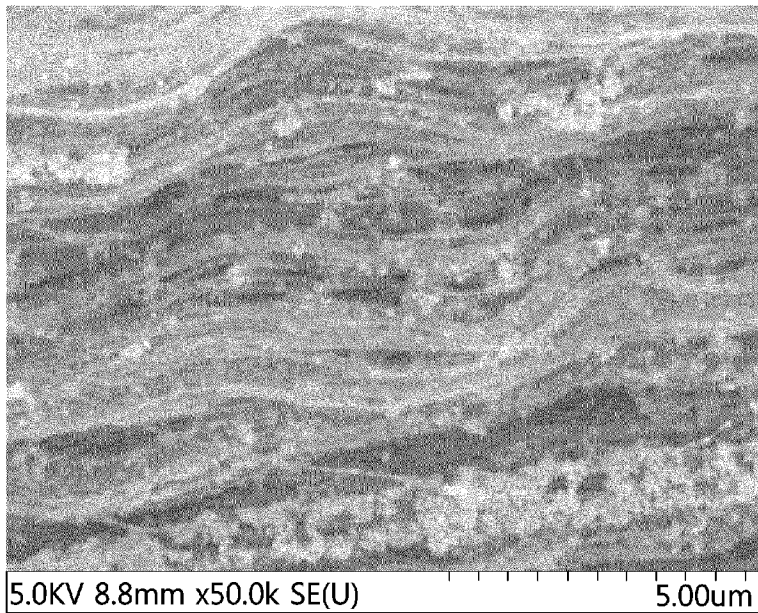
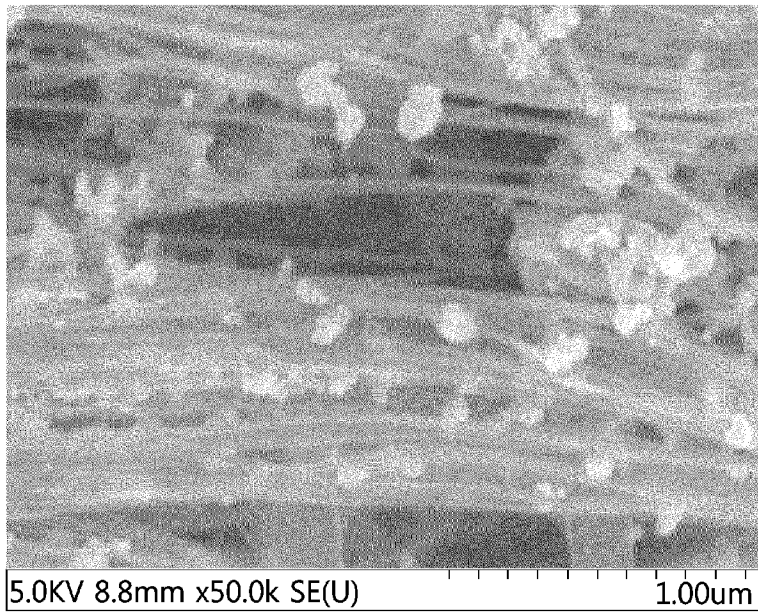
[도1]



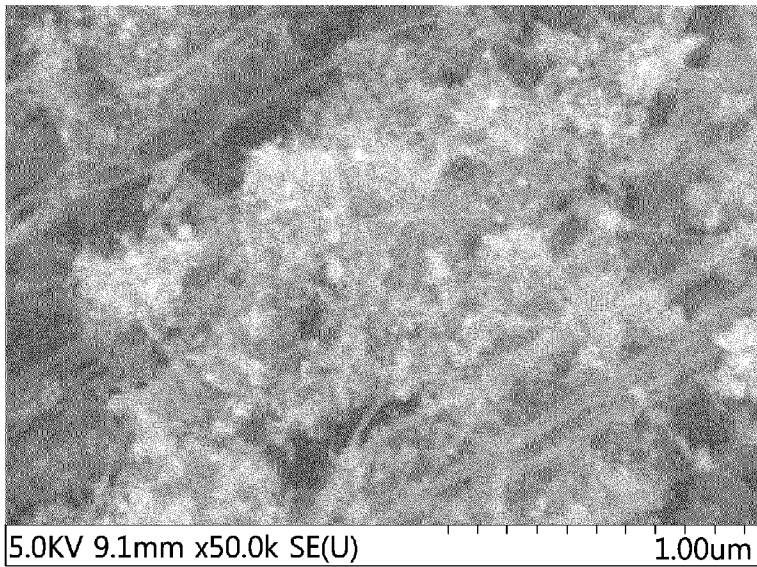
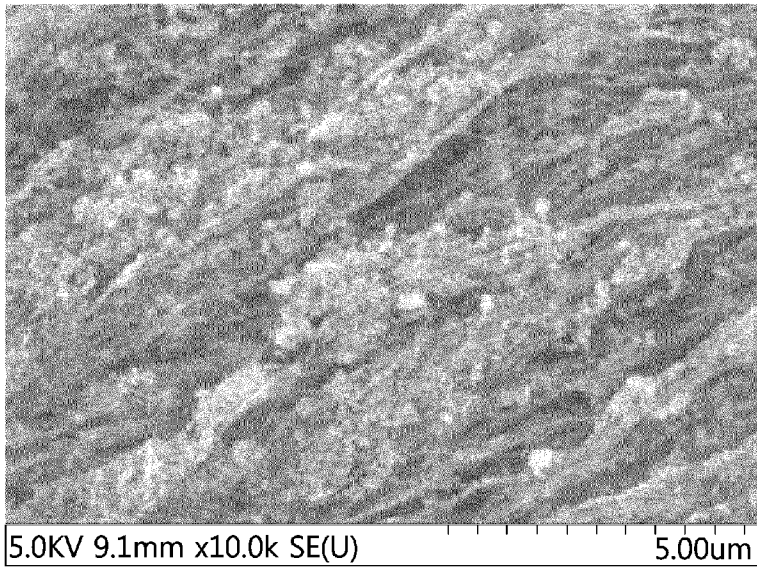
[도2]



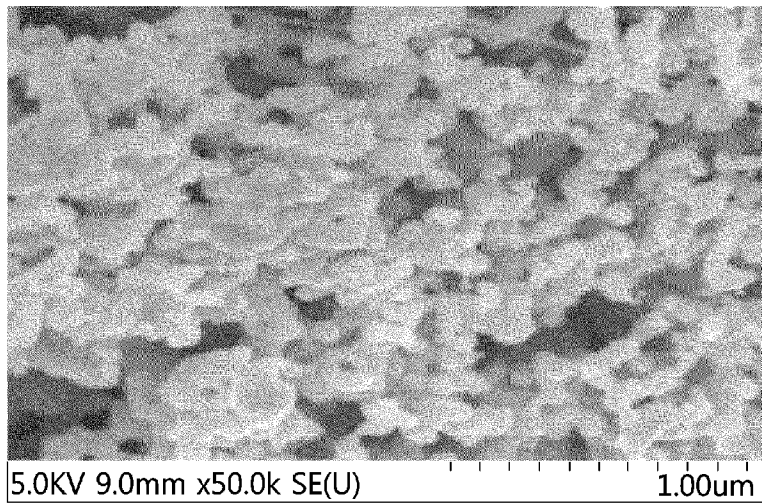
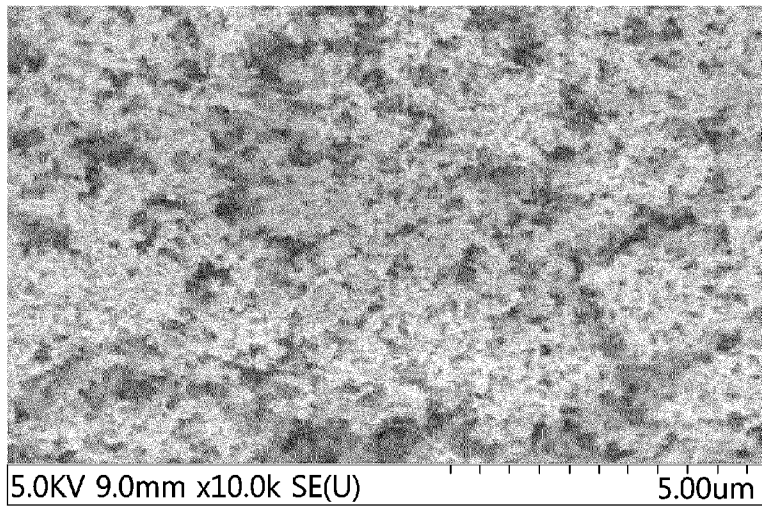
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/008113**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****D01D 5/00(2006.01)i, D01F 9/12(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i, D01F 9/133(2006.01)i, D01F 9/127(2006.01)i, C01B 31/02(2006.01)i, B82Y 40/00(2011.01)n**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D01D 5/00; D01F 9/12; B82Y 40/00; C01B 31/02; B32B 27/12; D01D 5/24; B82B 1/00; D01F 9/133; D01F 9/127

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: carbon nanotube, fiber, voltage, amorphous carbon, impurity, joule, heating, gas separation device, catalyst precursor, ferrocene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2012-0090383 A (FOUNDATION OF SOONGSIL UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION) 17 August 2012 See abstract; claim 1; paragraphs [0032], [0044]-[0047]; and figures 2, 3.	1-19
A	KR 10-2010-0033858 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 31 March 2010 See abstract; claims 1, 2; paragraph [0032]; and figures 1, 2.	1-19
A	KR 10-0269723 B1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 16 October 2000 See abstract; claims 1-5; and figure 1.	1-19
A	KR 10-2014-0147004 A (LG CHEM, LTD.) 29 December 2014 See abstract; claims 1-27; and figures 1-6.	1-19
A	KR 10-0841939 B1 (AMOGREENTECH CO., LTD.) 27 June 2008 See abstract; claims 1-4; and figure 3.	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 NOVEMBER 2016 (07.11.2016)

Date of mailing of the international search report

09 NOVEMBER 2016 (09.11.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/008113

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0090383 A	17/08/2012	WO 2012-108607 A1	16/08/2012
KR 10-2010-0033858 A	31/03/2010	KR 10-1420680 B1	17/07/2014
		US 2010-0074834 A1	25/03/2010
		US 8658281 B2	25/02/2014
KR 10-0269723 B1	16/10/2000	JP 2000-064172 A	29/02/2000
		JP 3205746 B2	04/09/2001
		KR 10-2000-0013420 A	06/03/2000
		US 6214201 B1	10/04/2001
KR 10-2014-0147004 A	29/12/2014	CN 104641028 A	20/05/2015
		CN 104641028 B	31/08/2016
		JP 2015-533760 A	26/11/2015
		JP 5914941 B2	11/05/2016
		KR 10-1560483 B1	14/10/2015
		US 2015-0240391 A1	27/08/2015
		WO 2014-204113 A1	24/12/2014
KR 10-0841939 B1	27/06/2008	KR 10-2007-0080546 A	10/08/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

D01D 5/00(2006.01)i, D01F 9/12(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i, D01F 9/133(2006.01)i, D01F 9/127(2006.01)i, C01B 31/02(2006.01)i, B82Y 40/00(2011.01)n

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

D01D 5/00; D01F 9/12; B82Y 40/00; C01B 31/02; B32B 27/12; D01D 5/24; B82B 1/00; D01F 9/133; D01F 9/127

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 탄소나노튜브, 섬유, 전압, 비정질 탄소, 불순물, joule, heating, 가스분리장치, 촉매전구체, 페로센

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2012-0090383 A (승실대학교산학협력단) 2012.08.17 요약; 청구항 1; 단락 [0032], [0044]-[0047]; 및 도면 2, 3 참조.	1-19
A	KR 10-2010-0033858 A (삼성전자주식회사) 2010.03.31 요약; 청구항 1, 2; 단락 [0032]; 및 도면 1, 2 참조.	1-19
A	KR 10-0269723 B1 (한국화학연구소) 2000.10.16 요약; 청구항 1-5; 및 도면 1 참조.	1-19
A	KR 10-2014-0147004 A (주식회사 엘지화학) 2014.12.29 요약; 청구항 1-27; 및 도면 1-6 참조.	1-19
A	KR 10-0841939 B1 ((주) 아모센스) 2008.06.27 요약; 청구항 1-4; 및 도면 3 참조.	1-19

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 11월 07일 (07.11.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 11월 09일 (09.11.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

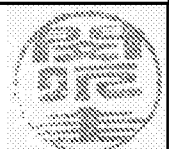
 대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0090383 A	2012/08/17	WO 2012-108607 A1	2012/08/16
KR 10-2010-0033858 A	2010/03/31	KR 10-1420680 B1	2014/07/17
		US 2010-0074834 A1	2010/03/25
		US 8658281 B2	2014/02/25
KR 10-0269723 B1	2000/10/16	JP 2000-064172 A	2000/02/29
		JP 3205746 B2	2001/09/04
		KR 10-2000-0013420 A	2000/03/06
		US 6214201 B1	2001/04/10
KR 10-2014-0147004 A	2014/12/29	CN 104641028 A	2015/05/20
		CN 104641028 B	2016/08/31
		JP 2015-533760 A	2015/11/26
		JP 5914941 B2	2016/05/11
		KR 10-1560483 B1	2015/10/14
		US 2015-0240391 A1	2015/08/27
		WO 2014-204113 A1	2014/12/24
KR 10-0841939 B1	2008/06/27	KR 10-2007-0080546 A	2007/08/10