



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0133873
(43) 공개일자 2014년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7026275

(22) 출원일자(국제) 2013년03월05일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2014년09월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/029196

(87) 국제공개번호 WO 2013/134312

국제공개일자 2013년09월12일

(30) 우선권주장

13/414,669 2012년03월07일 미국(US)

(71) 출원인

어플라이드 나노스트럭처드 솔루션스, 엘엘씨.

미국 메릴랜드 21220 발티모어 이스턴 블러바드 2323

(72) 발명자

말레키 해리 씨.

미국 21009 메릴랜드 애빙던 메도우 밸리 드라이브 3304

가이글러 랜디 엘.

미국 21234 메릴랜드 파크빌 5쓰 애비뉴 2708

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

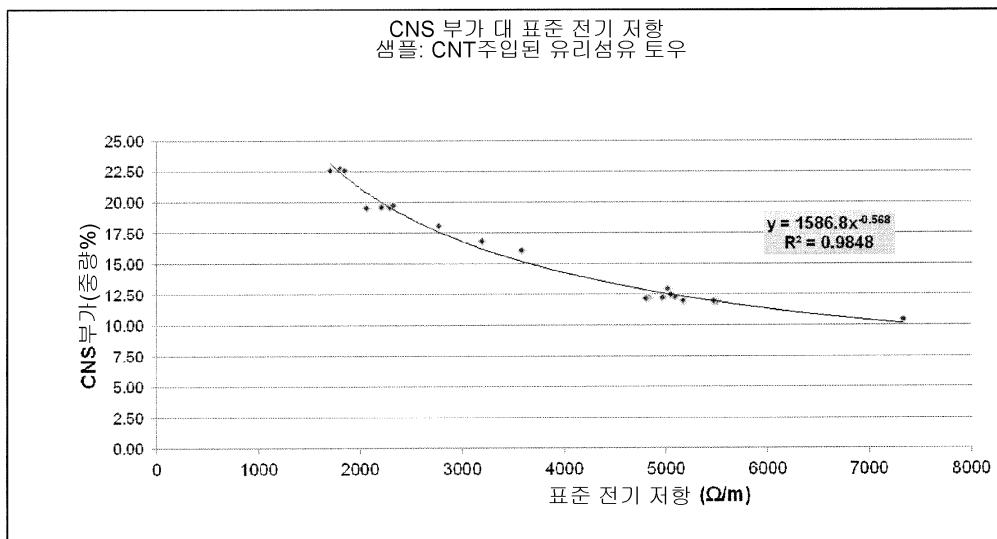
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 저항 측정 시스템 및 이것을 사용하는 방법

(57) 요약

탄소 나노구조를 함유한 기재의 제조를 위한 품질 제어 시스템은 탄소 나노구조(CNS)를 함유한 기재의 저항을 연속적으로 측정하기 위한 저항 측정 모듈을 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

플레이셔 코리 에이.

미국 21093 메릴랜드 티모니움 루터 로드 1801

리우 한

미국 21093 메릴랜드 리더빌-티모니움 살틸 코트
28

말렛 브랜든 케이.

미국 21217 메릴랜드 볼티모어 아파트 7 파크 애비
뉴 1631

마르쿨라 사무엘 제이.

미국 21911 메릴랜드 라이징 선 프린시피오 로드
1819

특허청구의 범위

청구항 1

탄소 나노구조(CNS)를 함유한 기재의 저항을 연속적으로 측정하기 위한 저항 측정 모듈을 포함하는 상기 탄소 나노구조를 함유한 기재의 제조를 위한 품질 제어 시스템.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 저항 측정 모듈은 전기장 또는 유도성에 기초한 측정을 통해 저항을 측정하는, 품질 제어 시스템.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 저항 측정 모듈은 상기 CNS를 함유한 기재를 구비하는 적어도 2 점 도전성 콘택을 포함하는, 품질 제어 시스템.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 CNS를 함유한 기재는 CNS 성장 모듈로부터 상기 저항 측정 모듈에 연속적으로 공급되고, 상기 CNS 성장 모듈은 기재 전구체 상에 CNS를 연속적으로 합성하도록 구성되는, 품질 제어 시스템.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 저항 측정 모듈로부터 출력을 수신하도록 구성되는 피드백 모듈을 더 구비하고; 상기 피드백 모듈은 상기 CNS 성장 모듈과 선택적으로 전자 통신 상태에 있고, 상기 CNS 성장 모듈 내의 적어도 하나의 성장 조건의 변화를 신호전달(signaling)할 수 있는, 품질 제어 시스템.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 성장 조건은 온도, 탄소 원료 기체의 분압, 불활성 기체의 분압, 라인속도, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 품질 제어 시스템.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 피드백 모듈은 데이터 로그의 형태로 작업자에게 정보를 제공하도록 구성되는, 품질 제어 시스템.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 데이터 로그는 품질 제어를 위한 합격/불합격 기준을 표시하는, 품질 제어 시스템.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 합격/불합격 기준은 상기 CNS를 함유한 기재 상의 CNS 부가(loadings)의 측정을 포함하는, 품질 제어 시스템.

청구항 10

제 3 항에 있어서,

4 점 도전성 콘택을 포함하고, 외측의 한 쌍의 콘택은 전류를 전달하도록 구성되고, 내측 쌍은 전압을 측정하도록 구성되는, 품질 제어 시스템.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 4 점 콘택은 상기 CNS를 함유한 기재를 수집 맨드렐까지 전진시킬 수 있는 도전성 롤러를 포함하는, 품질 제어 시스템.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

하나 이상의 추가의 콘택이 다중 전압 측정을 실행하도록 구성되는 외측 쌍 사이에 배치되는, 품질 제어 시스템.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 4 점 도전성 콘택은 동일선 상에 위치되는, 품질 제어 시스템.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 4 점 도전성 콘택은 서로 어긋나게 위치되는, 품질 제어 시스템.

청구항 15

제 10 항에 있어서,

제 1 콘택과 제 2 콘택 및 제 3 콘택과 제 4 콘택 사이의 거리는 각각 제 2 콘택과 제 3 콘택 사이의 거리보다 큰, 품질 제어 시스템.

청구항 16

방법으로서,

CNS를 함유한 기재를 제공하기 위해 CNS 성장 체임버 내에서 기재 상에 탄소 나노구조(CNS)를 연속적으로 합성하는 단계; 및

상기 성장 체임버의 말단부에서 배출되는 상기 CNS를 함유한 기재의 저항을 연속적으로 모니터링하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 CNS를 함유한 기재의 저항을 연속적으로 모니터링하는 단계는 상기 CNS를 함유한 기재에 전기장을 인가하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 CNS를 함유한 기재의 저항을 연속적으로 모니터링하는 단계는 상기 기재에 전류를 인가하는 단계 및 적어도 하나의 전압을 측정하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

임계 저항 측정에 따라 상기 CNS 성장 체임버 내의 성장 조건을 변경하는 단계를 더 포함하는, 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소 나노구조를 함유한 재료의 제조에 사용되는 시스템 및 방법, 더 구체적으로는 탄소 나노구조를 함유한 재료의 제조 중에 그 저항을 측정하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소 나노구조(CNS)를 포함하는 고성능 재료는 산업적으로 점점 더 중요해지고 있다. CNS는, 예를 들면, 개선된 기계적 강도, 및 열 및 전기 전도율과 같은 바람직한 특성을 복합체에 부여할 수 있다. 특히 탄소 나노튜브(CNT)의 작은 직경 및 개개의 강력한 탄소-탄소 결합은 대부분의 공지된 천연 및 합성 재료를 초과하는 강성, 강도, 및 열 전도율을 제공한다.

[0003] 이들 특성을 이용하기 위해, 다양한 구조 내에 CNT 및 기타 CNS를 바람직하게는 제어된 형상 및 규칙적인 형상으로 확실하게 포함시키기 위한 지속적인 과제가 존재해 왔다. 특히 CNT의 제조는 성공적으로 확대되었으나, 적어도 부분적으로 그 응집하는 경향으로 인해 유리된 CNT를 사용하는 것이 곤란하였다. 더욱이, 전형적인 매트릭스 재료 내에 결합되는 경우, CNT 부가(loadings)는 부수적인 점도의 증가에 의해 심하게 제한될 수 있고, 궁극적으로 매트릭스 재료 내에 포함될 수 있는 CNT의 양에 상한을 부여한다. CNT를 사전 구성하도록, 그리고 더 높은 CNT 부가에 접근할 수 있도록, 스캐폴드(scaffold)로서 다양한 기재(substrate) 상에 CNT를 제조하는 것에 관심이 증가되었다.

[0004] 다양한 기재 상에 CNT와 같은 CNS를 합성하기 위한 수단이 성숙하기 시작하고, 산업적 규모 확대가 정착되기 시작함에 따라, 제조 중인 재료의 품질 제어를 보장하기 위한 측정을 실행하는 것이 유리할 것이다. 기재의 CNT 부가를 분석하기 위한 수단이 존재하기는 하지만, 인라인 사용을 위해 적합되는 실시간 정량 평가는 존재하지 않는다. CNT 부가 평가 방법은, 예를 들면, CNT 연소를 사용하는 열중량 분석, 단위 길이 당 질량의 측정, 및 주사형 전자 현미경(SEM) 기법을 포함한다. 현재, 이와 같은 평가는 "오프라인"으로, 즉 재료가 제조된 후에 무작위 샘플 추출을 통해 실시된다.

[0005] 열중량 분석은 무작위 샘플 추출을 이용하고, 제조 중인 기재 그 자체를 파괴한다. 단위 길이 당 질량을 측정하는 것은 기재의 전체 구간에 걸친 부가의 평균화된 평가만을 제공하고, 실시간을 사용하기 곤란하고, 품질 표준에 부합할 수 없는 영역을 식별할 수 없다. 유사하게, SEM 기법은 CNS를 함유한 기재의 무작위 샘플 추출만이 평가되므로 대규모 품질 제어 보증에 부적합하다. 이러한 합성 후 분석의 각각은, 예를 들면, 장기간의 합성 실행 중에 발생할 수 있는 문제점을 검출하기에 부적합할 수 있다. 더욱이, 불충분한 CNS 유효범위와 같은 바람직하지 않은 불완전성을 가질 수 있는 CNS를 함유한 재료를 사용하는 것은 고응력 조건의 어떤 하류측 적용 하에서 극히 치명적이다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은 탄소 나노구조를 함유한 재료의 제조에 사용되는 시스템 및 방법, 더 구체적으로는 탄소 나노구조를 함유한 재료의 제조 중에 그 저항의 측정 방법에 관한 것이다.

[0007] 일부의 실시형태에서, 본 발명은 CNS를 함유한 기재의 저항을 연속적으로 측정하기 위한 저항 측정 모듈을 포함하는 탄소 나노구조(CNS)를 함유한 기재의 제조를 위한 품질 제어 시스템을 제공한다.

[0008] 일부의 실시형태에서, 본 발명은 CNS를 함유한 기재를 제공하기 위해 CNS 성장 체임버 내에서 기재 상에 탄소 나노구조(CNS)를 연속적으로 합성하는 단계 및 성장 체임버의 말단부로부터 배출되는 CNS를 함유한 기재의 저항을 연속적으로 모니터링하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0009] 본 발명의 특징 및 이점은 이하의 다양한 실시형태의 설명을 통해 본 기술분야의 당업자에게 용이하게 이해될 것이다.

[0010] 이하의 도면은 본 발명의 특징의 양태를 도해하기 위해 포함된 것으로서, 배타적인 실시형태인 것으로 간주되어서는 안 된다. 개시된 주제는 본 기술분야에서, 그리고 본 개시의 이익을 갖는 당업자에게 발생하는 상당한 개조, 변경 및 등가의 형태와 기능이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 섬유 중량의 약 10 % 내지 약 25 %가 CNS로 이루어지는 범위로 CNS-주입된 유리섬유 토우(tow)의 기재 저항을 갖는 탄소 나노구조 부가에 관련되는 그래프를 도시한다.

도 2의 (a)는 저항 측정용 전기장 또는 유도성에 기초한 장치를 포함하는 저항 측정 모듈을 포함하는 시스템을 도시한다.

도 2의 (b)는 저항 측정 기기에 연결되는 도전성 롤러를 포함하는 저항 측정 모듈을 포함하는 시스템을 도시한다.

도 3은 연속적인 CNS 성장 공정에 관련되는 저항 측정 모듈을 포함하는 시스템을 도시한다.

도 4의 (a) 내지 도 4의 (g)는 본 명세서에 개시된 실시형태에 따라 CNS를 함유한 기재의 저항을 측정하기 위한 4 개의 도전성 롤러를 사용하는 시스템의 예시적 실시형태를 도시한다.

도 5의 (a) 내지 도 5의 (c)는 본 명세서에 개시된 실시형태에 따라 도전성 롤러의 가변적인 횡방향 간격을 갖는 도 4의 (a)의 4 개의 롤러 시스템을 도시한다.

도 6은 섬유 중량의 약 5 % 내지 약 15 %가 CNS로 이루어지는 범위로 CNS-주입된 유리섬유 토우의 기재 저항을 갖는 탄소 나노구조 부가에 대응하는 그래프를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명은 탄소 나노구조를 함유한 재료의 제조에 사용되는 시스템 및 방법, 더 구체적으로는 탄소 나노구조를 함유한 재료의 제조 중에 그 저항의 측정 방법에 관한 것이다. 특히, 본 명세서에 개시되는 실시형태는 실시간으로 CNS를 함유한 기재의 품질을 평가하는 수단을 제공한다. 즉, 다양한 실시형태에서 사용되는 시스템 및 방법은 CNS 제조 공정의 일부로서 인라인 품질 평가 시스템의 일체화를 가능하게 한다. 이것은 상면에 CNS 구조가 합성되는 이동하는 기재의 저항을 연속적으로 측정하는 저항 측정 모듈을 통해 달성될 수 있다. 유리하게, CNS 제조 중에 연속적인 모드로 실시간으로 가동될 때, 피드백 메커니즘이 용이하게 장착될 수 있고, 이와 같은 피드백은 합성 조건이 변경될 수 있도록, 또는 필요에 따라 작업이 중단될 수 있도록, 작업자, 다른 기기장치(예를 들면, CNS 성장 체임버/모듈), 또는 양자 모두에 통보될 수 있다.

[0013] 이와 같은 평가를 실시간으로 실행하기에 유리하지만, 본 명세서에 개시되는 저항 측정 모듈은 또한 단독으로 동작할 수 있고, 다른 장소에서 제조될 수 있는 재료의 벌크량(bulk quantity)을 평가하는데 유용할 수 있다. 이것은 저항 측정 모듈을 통해 CNS를 함유한 기재를, 예를 들면, 저항 측정 모듈을 개재한 단순한 스폴-스폴 배열체 내에서, 독립적으로 주행시킴으로써 용이하게 달성된다. 따라서, CNS 부가의 평가는 합성 중에 실시간 평가에 제한될 필요가 없다.

[0014] 본 명세서에 개시되는 시스템 및 방법은 다양한 기재 상에서 성장되는 CNS를 위한 CNS 부가값을 평가하기 위해 사용될 수 있는 충분한 다기능을 갖는다. 본 명세서에 개시되는 시스템 및 방법은 탄소, 유리, 석영, 세라믹, 케블라(Kevlar)와 같은 아라미드, 현무암, 및 금속 섬유를 포함하지만 이것에 한정되지 않는 섬유질 기재 상의 CNS 성장을 평가하는데 특히 적합하다. 금속성 기재는, 예를 들면, 알루미늄, 구리, 및 강을 포함할 수 있으나, 이것에 한정되지 않는다. 섬유질 기재는 섬유, 토우, 얇, 직물, 테이프 등을 포함하지만 이것에 한정되지 않는 다수의 형태를 취할 수 있다. 금속성 기재에 공통적일 수 있는 다른 형태는 플레이트, 포일, 박막, 망, 와이어 등을 포함하지만, 이것에 한정되지 않는다.

[0015] 이론에 구애되지 않고, 기재의 유형에 무관하게 기재 상에 CNS가 존재하면 기재의 저항이 변화될 수 있다. 이와 같은 저항의 변화는 CNS 부가가 증대됨에 따라 전기적 절연체로부터 도체로 변화되는 유리 섬유와 같은 비도전성 기재의 경우에 관찰될 수 있다. 즉, 기재의 저항은 CNS 부가가 증가함에 따라 감소된다. 이와 같은 CNS 부가와 저항 사이의 상호관계는 도 1에 나타낸 바와 같이 증명되었다.

[0016] 탄소 섬유와 같은 전기적으로 도전성인 기재의 경우에는, 기재가 그 상면에 성장된 CNS보다 큰 벌크 전도율을 가질 수 있으므로, 유사한 상호관계가 유지된다. 일부의 이와 같은 실시형태에서, 저항은 CNS 부가가 증가함에

따라 실제로 증가할 수 있다. 기재에 무관하게, 기재 상에 CNS가 존재하면 저항값이 변화될 수 있고, 따라서 CNS 부가값에 대한 상호관계 수단을 제공한다.

[0017] 마지막으로, 본 명세서에 개시된 방법 및 시스템은 라인을 정지시키지 않은 상태로 이동하는 기재 상의 CNS 부가값을 획득하는 능력을 제공함으로써 품질 보증 및 제조 시간의 감소의 양자 모두를 제공한다. 데이터는 매초 다중 독출(multiple reading)을 이용하여 매우 높은 획득율로 수집될 수 있다. 본 시스템 및 방법은 작업의 라인속도에 무관하게, 예를 들면, 라인이 100 피트/분, 1피트/분으로 이동 중이거나, 심지어 라인이 일시적으로 정지된 경우, 즉 0 피트/분인 경우에 무관하게 사용될 수 있다. 장기간의 합성 작업 중에, 본 명세서에 개시된 방법 및 시스템은 제조 규모의 CNS 성장의 일관성을 평가하기 위한 수단을 제공하는 소정의 작업의 전체를 통해 연속적으로 실시간으로 부가의 변화를 검출하는 능력을 갖는다.

[0018] 본 명세서에서 사용될 때, 용어 "라인속도"는 권취 가능한 치수의 기재가 본 명세서에 설명되는 CNS 주입 공정을 통해 공급될 수 있는 속도를 말하고, 이 라인속도는 CNS 체임버(들)의 길이를 재료의 체류 시간으로 나눔으로써 결정되는 속도이다.

[0019] 본 명세서에서 사용될 때, 용어 "권취 가능한 치수"는 섬유, 리본, 테이프, 시트, 망 및 스폴이나 맨드렐 상에 보관할 수 있도록 길이가 제한되지 않는 적어도 하나의 치수를 갖는 유사한 재료를 말한다. "권취 가능한 치수"의 재료는 본 명세서에 설명된 바와 같은 CNS 주입을 위한 배취 공정 또는 연속적인 공정 중 어느 하나를 사용하는 것을 나타내는 적어도 하나의 치수를 갖는다. 특히 상업용 섬유 로빙(roving)은, 예를 들면, 1 온스, ¼, ½, 1, 5, 10, 25 파운드, 및 더 큰 스폴(spool)로 입수할 수 있다. 본 발명의 공정은 1 내지 25 파운드 스폴로 용이하게 실시될 수 있으나, 더 큰 스폴도 사용될 수 있다. 더욱이, 예를 들면, 100 파운드 이상의 극대형의 권취 가능한 길이를 2 개의 50 파운드 스폴과 같은 조작하기 용이한 치수로 분할하는 예비공정 작업이 포함될 수 있다.

[0020] 본 명세서에서 사용될 때, 용어 "탄소 나노구조(CNS)"는 분지(branching), 뒤엀킵 등의 임의의 조합을 포함함과 동시에 여전히 기재에 전형적인 기계적, 열적, 및 전기적 특성을 제공할 수 있는 복잡한 형태의 탄소 나노튜브 구조의 요소를 포함하는 나노 구조의 탄소 망상체(network)를 말한다.

[0021] 본 명세서에서 사용될 때, 용어 "탄소 나노튜브(CNT)"는 단일 벽의 탄소 나노튜브(SWNT), 이중 벽의 탄소 나노튜브(DWNT), 다중 벽의 탄소 나노튜브(MWNT)를 포함하는 풀러렌계의 탄소의 임의의 다수의 원통형 동소체를 말한다. CNT는 풀러렌과 유사한 구조에 의해 캐핑(capping)되거나 개방된 단부를 구비할 수 있다. CNS는 다른 재료를 캡슐화한 것을 포함한다.

[0022] 본 명세서에서 사용될 때, 용어 "탄소 나노구조(CNS)를 함유한 기재"는 탄소 나노구조가 주입된 임의의 기재를 말한다.

[0023] 본 명세서에서 사용될 때, 용어 "주입된"은 "결합된"것을 의미하고, "주입"은 결합 공정을 의미한다. 이와 같은 결합은 직접 공유 결합, 이온 결합, $\pi-\pi$, 및/또는 반데르발스 힘을 매개로 하는 물리흡착을 포함할 수 있다. 예를 들면, CNS는 저항을 측정할 기재에 직접적으로 주입될 수 있다.

[0024] 본 명세서에서 사용될 때, 용어 "재료 체류 시간"은 권취 가능한 치수의 기재를 따른 이산점(discrete point)이 본 명세서에서 설명되는 CNS 주입 공정 중에 CNS 성장 조건에 노출되는 시간의 길이를 말한다. 이 정의는 다중 CNS 성장 체임버를 사용하는 경우의 체류 시간을 포함한다.

[0025] 일부의 실시형태에서, 본 발명은 탄소 나노구조(CNS)를 함유한 기재의 저항을 연속적으로 측정하기 위한 저항 측정 모듈을 포함하는 상기 탄소 나노구조를 함유한 기재의 제조를 위한 품질 제어 시스템을 제공한다. 일부의 실시형태에서, 저항 측정 모듈은 전기장 또는 유도성에 기초한 측정을 통해 저항을 측정한다. 이하, 도 2의 (a)를 참조하면, 공급원(220)으로부터 기재(205)를 수용하도록 구성되는 저항 모듈(210)을 갖는 시스템(200)이 도시되어 있다. 저항 측정 모듈(210) 내의 장치(240)를 통해 전기장 또는 유도성에 기초한 측정을 통한 저항의 측정 후, 기재(205)는 권취 스폴 또는 맨드렐(230)로 운반된다. 공급원(220)은 저항 측정이 요구되는 기재의 임의의 공급원일 수 있다. 일부의 실시형태에서, 공급원(220)은 CNS 성장 체임버이다. 다른 실시형태에서, 공급원(220)은 저항 측정 모듈(210)에 기재(205)의 전달을 위한 또 하나의 스폴 또는 다른 홀딩(holding) 공급원이다. 일부의 실시형태에서, 공급원(220)은 저항을 측정하고자 하는 임의의 기재(205)를 수용할 수 있고, 기재(205)는 CNS를 함유한 기재에 한정될 필요가 없다. 도 2의 (a)의 구성에서, 장치(240)는 기재(205)의 길이에 걸쳐 알고 있는 강도의 전기장 또는 자기장을 공급하여 기재(205) 내에 전류를 유도할 수 있다. 일부의 이와 같은 실시형태에서, 장치(240)는 전류 클램프를 포함할 수 있다. 유도 전류 및 전압의 측정은 옴의 법칙 $V =$

IR에 따라 저항의 계산을 가능하게 한다.

- [0026] 도 2의 (b)에 도시된 바와 같이, 일부의 실시형태에서, 저항 측정 모듈(210)은 CNS를 함유한 기재(205)를 구비하는 적어도 2 점의 도전성 콘택(250)을 포함한다. 사용 시, 기재(205)는 저항 측정 모듈(210)로 운반되고, 적어도 2 점의 콘택(250)은 저항 측정 기기(260)에 전자적으로 연결됨으로써 저항계는 일정한 길이의 기재(205)의 전체에 걸쳐 실시간 측정을 제공한다. 일부의 실시형태에서, 2 개의 콘택 점 사이의 길이는 작업자에 의해 선택될 수 있다. 일부의 실시형태에서, 저항 측정 모듈(210)은 서로에 대해 상대적으로 이동할 수 있는 도전성 콘택(250)을 구비하도록 구성될 수 있으므로 저항이 측정될 길이는 변화될 수 있다. 일부의 이와 같은 실시형태에서, 길이의 변경은 수작업으로 실행될 수 있고, 한편 다른 실시형태에서 길이는 컴퓨터를 사용하는 인터페이스와 연동하여 변경될 수 있다. 추가의 실시형태에서, 도전성 콘택(250) 사이의 길이는 프로그램될 수 있다. 일부의 실시형태에서, 저항이 측정될 길이는 약 1 mm 내지 약 1 m의 범위일 수 있다. 본 기술분야의 당업자는 도전성 콘택(250) 사이의 더 짧은 길이는 시간의 함수로서 저항 측정에서 더 큰 가변성을 제공할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 마찬가지로, 도전성 콘택(250) 사이의 더 긴 길이에서, 측정되는 저항이 벌크 재료의 평균에 접근함에 따라 가변성은 더 적어질 수 있고, 불완전은 평균될 수 있다. 그러므로, 일부의 실시형태에서, 약 1 mm 내지 약 10 cm 사이와 같이 도전성 콘택(250) 사이의 짧은 길이를 유지하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0027] 일부의 실시형태에서, 저항 측정을 최적화하기 위해 콘택점을 통해 기재가 전진할 때 기재의 장력을 조절하기 위해, 수직방향(즉, 횡방향, 도 5의 물러의 예시 참조) 및 수평방향의 양자 모두의 콘택 사이의 간격이 이용된다. 따라서, 기재가 공급원(220)으로부터 권취 스푼 또는 맨드릴(230)까지 진행할 때 기재의 권취 중에 장력이 조절될 수 있다.
- [0028] 일부의 실시형태에서, 도전성 콘택(250)은 기재(205)를 따라 이동하도록 구성될 수 있다. 일부의 이와 같은 실시형태에서, 기재(205)는 정지될 수 있다. 다른 실시형태에서, 도전성 콘택(250)은 운동 중인 기재(205)를 따라 이동하도록 구성될 수 있다. 일부의 이와 같은 실시형태에서, 이동하는 도전성 콘택(250)의 방향은 기재(205)의 이동 방향의 역방향일 수 있다. 일부의 실시형태에서, 도전성 콘택(250)은 기재(205)가 운동 중일 때 기재(205)를 따라 전후로 스캔(scan)하도록 구성될 수 있다. 일부의 실시형태에서, 2 점 도전성 콘택(250)은, 예를 들면, 그루브 내에 기재(205)를 수용하도록 구성되는 한 쌍의 도전성 물러를 포함할 수 있다.
- [0029] 일부의 실시형태에서, 도 2의 (a)의 시스템(200)은 공급원(220)과 저항 측정 모듈(210) 사이의 추가의 모듈, 및/또는 저항 측정 모듈(210)과 권취 스푼(230) 사이의 추가의 모듈을 포함할 수 있다. 예를 들면, 추가의 재료는 저항 측정 모듈을 통해 진행하기 전 또는 후에 기재(205) 상에 도입될 수 있다. 이와 같은 추가의 재료는 사이징제(sizing agent), 코팅, 윤활제, 표면활성제, 정전기 방지제, 기타 도전성 요소 등을 포함하지만, 이것에 한정되지 않고, 이것의 정확한 성질은 기재(205)를 위한 특정한 하류측 적용에 의존할 수 있다. 일부의 실시형태에서, 기재(205)는 또한 저항 측정 모듈(210)을 통과하기 전 또는 후에 물리적 변경될 수도 있다. 예를 들면, 일부의 실시형태에서, CNS가 실질적으로 CNT를 포함하는 경우, CNT는 전기장 내에서 배향될 수 있다. 기재(205)의 형태에 따라, 저항 측정의 전 또는 후에 다른 변경이 수행될 수 있다. 예를 들면, 토우 재료는 산포될 수 있고, 또는 산포된 형태로 공급원으로부터 배출되는 섬유는 재집속(re-bundle)될 수 있다.
- [0030] 일부의 실시형태에서, 도 2의 (a) 및 도 2의 (b)의 시스템(200)은 2 개 이상의 저항 측정 모듈(210)을 구비할 수 있다. 예를 들면, 시스템(200)은 2 개, 3 개, 또는 4 개의 저항 측정 모듈(210)을 포함할 수 있다. 이와 같은 추가의 저항 측정 모듈(210)은 전술한 바와 같은 임의의 추가의 기재(205)의 전 또는 후에 배치되어 모듈을 변경할 수 있다.
- [0031] 일부의 실시형태에서, CNS를 함유한 기재는 CNS 성장 모듈로부터 저항 측정 모듈로 연속적으로 공급되고, CNS 성장 모듈 자체는 기재의 전구체 상에 CNS를 연속적으로 합성하도록 구성된다. 이하 도 3을 참조하면, 본 실시형태의 예시적 구성이 도시되어 있다. 시스템(300)은 전구체 기재(305)를 수용하는 CNS 성장 체임버(310)를 포함하고, 이것은 전형적으로 촉매를 함유한다. CNS 합성은 체임버(310)에서 실행되어, 그 말단부에서 CNS를 함유한 기재(205)를 제공한다. 기재(205)는 저항 측정 모듈(210)까지 직접 운반될 수 있고, 본 명세서에서 설명한 바와 같이, 권취 스푼(230) 상에 권취될 수 있다. CNS 성장 체임버(310) 및 CNS를 함유한 기재(205)를 합성하기 위한 방법은 관련되는 계류 중인 공개된 미국특허출원 번호 2010/0276072, 2010/0279569, 2011/0168083, 2011/0168089, 2011/0171469, 2010-0272891에 상세히 설명되어 있고, 그 관련 부분은 참조로 본 명세서에 포함된다.
- [0032] 이하의 설명은 성장 체임버(320) 내에서 탄소 나노구조(CNS)를 함유한 기재(205)를 제조하기 위한 숙련자를 위한 조언으로서 제공된다. 본 기술분야의 당업자는 이하에 개시되는 기재 상에 탄소 나노구조를 제조하는 것을

설명하는 실시형태는 단지 예시에 불과하다는 것을 인식할 것이다. CNS 생성물의 정확한 성질은 복잡하지만 탄소 나노튜브를 주요 구조적 요소로서 가지므로, 전술한 해설은 탄소 나노구조(CNS) 및 탄소 나노튜브(CNT)라는 용어를 상호 교환적으로 사용한다는 것을 이해해야 한다.

[0033] 일부의 실시형태에서, 본 발명은 전구체 기재(305)로서 섬유 토우 재료를 사용한다. 본 명세서에 설명되는 공정에 의해, 권취 가능한 길이의 토우, 로빙, 테이프, 직물, 망, 천공된 시트, 중실(solid) 시트, 및 리본을 따라, 균일한 길이 및 분포의 연속적인 CNS 제조가 가능하다. 다양한 매트, 직물 및 부직물 등이 본 발명의 공정에 의해 관능화될 수 있고, 동시에 이들 모재의 CNS 관능화 후에 모체인 로빙, 토우, 얀 등으로부터 더욱 고도의 규칙화(ordered) 구조를 생성하는 것이 가능하다. 예를 들면, CNS-주입된 쇼핑(chopping)된 스트랜드 매트는 CNS-주입된 섬유 로빙으로부터 생성될 수 있다. 본 명세서에서 사용될 때, 용어 "기재"는 그 기본적인 구조적 성분으로서 섬유를 갖는 임의의 재료를 말한다. 이 용어는 섬유, 필라멘트, 얀, 토우, 테이프, 직물 및 부직물, 플라이(ply), 매트, 및 망을 포함한다.

[0034] CNS를 함유한 기재를 갖는 조성물이 제공되고, 여기서 CNS는 실질적으로 균일한 길이를 가질 수 있다. 본 명세서에서 설명하는 연속적인 공정에서, CNS 성장 체임버 내에서 기재의 체류 시간은 CNS 성장 및 궁극적으로 CNS 길이를 제어하기 위해 조절될 수 있다. 이것은 성장되는 CNS의 구체적인 특성을 제어하는 수단을 제공한다. 또한 CNS 길이도 탄소 원료 및 운반 기체의 유동 속도, 및 성장 온도의 조절을 통해 제어될 수 있다. CNS 특성의 추가의 제어는, 예를 들면, CNS의 제조를 위해 사용되는 촉매의 크기를 제어함으로써 얻어질 수 있다. 예를 들면, 특히 SWNT를 제공하기 위해 1 nm의 천이 금속 나노입자 촉매가 사용될 수 있다. 주로 MWNT를 제조하기 위해 더 큰 촉매가 사용될 수 있다.

[0035] 또한, 사용되는 CNS 성장 공정은 사전 형성된 CNS를 용매 용액 내에 현탁시키거나 분산시키고, 손으로 기재 상에 도포되는 공정에서 발생할 수 있는 CNS의 결속 및/또는 응집을 방지하면서 기재 상에 CNS가 균일하게 분포된 CNS를 함유한 기재(205)를 제공하기 위해 유용하다. 이와 같은 응집된 CNS는 기재에 약하게 부착되는 경향이 있고, 특징적인 CNS 특성은, 만일 이것이 있다고 해도, 약하게 발현된다. 일부의 실시형태에서, % 피복율, 즉 피복된 섬유의 표면적으로서 표현되는 최대 분포 밀도는 CNS가 5 개의 벽을 갖는 약 8 nm 직경을 갖는 CNT를 포함하는 것으로 가정하면 약 55 %와 같은 피복율이 될 수 있다. 이러한 피복율은 CNS 내측의 공간을 "충전 가능한" 공간으로서 간주하여 계산된다. 다양한 분포/밀도 값은 표면 상의 촉매 분산을 변화시킴으로써 뿐만 아니라 기재 조성, 공정의 라인속도, 반응 온도를 제어함으로써 달성될 수 있다. 전형적으로 소정 세트의 파라미터의 경우, 기재 표면의 전체에 걸쳐 약 10% 내의 % 피복율이 달성될 수 있다. 더 높은 밀도 및 더 짧은 CNS는 기계적 특성을 향상시키는데 유용하고, 더 낮은 밀도를 갖는 더 긴 CNS는 비록 증가된 밀도가 여전히 바람직하기는 하지만 열 및 전기 특성을 향상시키는데 유용하다. 더 낮은 밀도는 더 긴 CNS가 성장될 때 얻어질 수 있다. 이것은 더 높은 온도 및 더 빠른 성장을 이용한 결과일 수 있고, 그 결과 더 낮은 촉매 입자 수율이 유발된다.

[0036] CNS를 함유한 기재(205)는 금속 필라멘트, 섬유 얀, 섬유 토우, 금속 테이프, 섬유-브레이드(braid), 금속 직물, 부직 섬유 매트, 섬유 플라이, 망 리본, 중실 금속 시트, 천공된 금속 시트와 같은 기재를 포함할 수 있다. 금속 필라멘트는 약 10 마이크로미터 내지 약 12.5 mm 이상의 크기 범위의 직경을 갖는 높은 중량비를 포함한다. 섬유 토우는 일반적으로 콤팩트하게 결합된 필라멘트 다발이고, 통상 함께 꼬아서 로프를 형성한다.

[0037] 로프는 밀접하게 결합된 끈 필라멘트의 다발을 포함한다. 로프 내의 각 필라멘트의 직경은 비교적 균일하다. 로프는 1000 m 당 중량(g)으로 표현되는 '텍스(tex)', 또는 10,000 야드 당 중량(파운드)으로 표현되는 데니어로 설명되는 다양한 중량을 갖고, 전형적인 텍스 범위는 통상 약 4000 텍스 내지 약 100000 텍스이다.

[0038] 토우는 느슨하게 결합된 꼬이지 않은 필라멘트 다발을 포함한다. 로프에서와 마찬가지로 토우 내의 필라멘트의 직경은 대체로 균일하다. 토우도 또한 다양한 중량을 갖고, 텍스 범위는 통상 2000 g 내지 12000 g이다. 토우는 종종 토우 내의 수천 개의 필라멘트, 예를 들면, 10 와이어 로프, 50 와이어 로프, 100 와이어 로프 등을 특징으로 한다.

[0039] 금속 망은 직물로서 조립될 수 있는, 또는 평평한 부직 로프로서 제공될 수 있는 재료이다. 금속 테이프는 폭을 변화시킬 수 있고, 일반적으로 리본과 유사하게 양면 구조이다. 본 발명의 공정은 테이프의 일면 또는 양면 상에 CNS 주입에 적합하다. CNS-주입된 테이프는 평평한 기재 표면 상의 "카펫" 또는 "포레스트(forest)"와 유사하다. 마찬가지로, 본 발명의 공정은 테이프의 스폴을 관능화하기 위해 연속적인 모드로 수행될 수 있다.

[0040] 섬유-브레이는 고밀도로 충전된 섬유의 로프형 구조를 나타낸다. 이와 같은 구조는, 예를 들면, 로프로 조립될

수 있다. 브레이드화 구조는 중공 부분을 포함할 수 있고, 또는 브레이드화 구조는 다른 코어 재료의 주위에 조립될 수 있다.

[0041] 일부의 실시형태에서, 다수의 일차적 기재 구조는 직물형 또는 시트형 구조로 형성된다. 이것은 위에서 설명한 테이프 외에, 예를 들면, 금속 직물망, 부직 섬유 매트 및 섬유 플라이를 포함한다. 이와 같은 더 높은 규칙적 구조는 토우, 로프, 필라멘트 등의 모재로 조립될 수 있고, CNS는 모재 섬유 내에 사전에 주입된다. 대안적으로, 이와 같은 구조는 본 명세서에서 설명하는 CNS 주입 공정의 경우에 기재의 역할을 할 수 있다.

[0042] 금속 기재는, 예를 들면, d 블록 금속, 란타니드, 악티니드, 주족 금속 등을 포함하는 0가 산화 상태의 임의의 금속을 포함할 수 있다. 임의의 이러한 금속은 또한, 예를 들면, 금속 산화물, 금속 질화물 등을 포함하는 비 0가(non-zero-valent) 산화 상태에서 사용될 수 있다. d 블록 금속 원소는, 예를 들면, 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크로뮴, 망가니즈, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 이트륨, 지르코늄, 니오븀, 몰리브데넘, 테크네튬, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 카드뮴, 하프늄, 탄탈륨, 텅스텐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금을 포함한다. 주족 금속 원소는, 예를 들면, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 주석, 탄탈륨, 납, 및 비스무스를 포함한다. 본 발명에 유용한 금속염 원소는 산화물, 탄화물, 질화물, 및 아세테이트를 포함하지만, 이것에 한정되지 않는다.

[0043] 기재에의 주입용으로 유용한 CNS는 단일 벽의 CNT, 이중 벽의 CNT, 다중 벽의 CNT, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 사용될 정확한 CNS는 CNS-주입된 섬유의 용도에 의존한다. CNS는 열적 및/또는 전기 전도율 용도, 또는 절연체로서 사용될 수 있다. 일부의 실시형태에서, 주입된 CNS는 단일벽 나노튜브이다. 일부의 실시형태에서, 주입된 CNS는 다중벽 나노튜브이다. 일부의 실시형태에서, 주입된 CNS는 단일벽 나노튜브와 다중벽 나노튜브의 조합이다. 단일벽 나노튜브와 다중벽 나노튜브의 특징적 특성에 약간의 차이가 있으므로, 섬유의 일부의 최종 사용의 경우에 하나 또는 다른 유형의 나노튜브의 합성을 필요로 한다. 예를 들면, 단일 벽의 나노튜브는 반도체성 또는 금속성을 가질 수 있고, 한편 다중 벽의 나노튜브는 금속성을 가질 수 있다.

[0044] CNS는 CNS를 함유한 기재에 기계적 강도, 낮은 전기 저항 내지 적당한 전기 저항, 높은 열적 전도율 등과 같은 특징적 특성을 부여한다. 예를 들면, 일부의 실시형태에서, CNS를 함유한 기재의 전기 저항은 모재인 기재의 전기 저항보다 낮다. 주입된 CNS는 또한 더 경량인 경우에 유리한 전도율을 제공할 수 있다. 더욱이, 더 짧은 CNS의 사용은 더 큰 인장 강도를 제공함과 동시에 전기 전도율을 향상시키기 위해 사용될 수 있다. 더 일반적으로, 얻어지는 CNS를 함유한 기재가 이러한 특징을 발현하는 정도는 탄소 나노튜브에 의한 섬유의 피복율의 범위 및 밀도의 함수일 수 있다. 8 nm 직경 및 5 개의 벽의 MWNT(마찬가지로, 이 계산은 충전 가능한 CNT 내부의 공간을 계산한다)을 가정하면, 섬유의 0-55%의 섬유 표면적이 피복될 수 있다. 이 수는 더 작은 직경의 CNS인 경우에 더 작고, 더 큰 직경의 CNS인 경우에 더 크다. 55%의 표면적 피복율은 약 15, 000 CNS/마이크론²과 등가이다. 또한 CNS 특성은 위에서 설명한 바와 같이 CNS 길이에 의존하는 방식으로 기재에 부여될 수 있다. 주입된 CNS의 길이는 약 1 마이크론 내지 약 500 마이크론의 범위로서, 1 마이크론, 2 마이크론, 3 마이크론, 4 마이크론, 5, 마이크론, 6, 마이크론, 7 마이크론, 8 마이크론, 9 마이크론, 10 마이크론, 15 마이크론, 20 마이크론, 25 마이크론, 30 마이크론, 35 마이크론, 40 마이크론, 45 마이크론, 50 마이크론, 60 마이크론, 70 마이크론, 80 마이크론, 90 마이크론, 100 마이크론, 150 마이크론, 200 마이크론, 250 마이크론, 300 마이크론, 350 마이크론, 400 마이크론, 450 마이크론, 500 마이크론, 및 이들 사이의 모든 값을 포함할 수 있다. 또한 CNS의 길이는 약 1 마이크론 미만일 수 있고, 예를 들면, 0.5 마이크론을 포함한다. 또한 CNS는 500 마이크론을 초과할 수 있고, 예를 들면, 510 마이크론, 520 마이크론, 550 마이크론, 600 마이크론, 700 마이크론 및 이들 사이의 모든 값을 포함할 수 있다.

[0045] CNS는 약 1 마이크론 내지 약 10 마이크론의 길이를 가질 수 있다. 이와 같은 CNS 길이는 전단 강도를 증대하기 위한 용도에서 유용할 수 있다. 또한 CNS는 약 5 - 70 마이크론의 길이를 가질 수 있다. 이와 같은 CNS 길이는 CNS가 섬유 방향으로 정렬되는 경우에 인장 강도를 증대시키는 용도에서 유용할 수 있다. 또한 CNS는 약 10 마이크론 내지 약 100 마이크론의 길이를 가질 수 있다. 이와 같은 CNS 길이는 전기적/열적 및 기계적 특성을 향상시키는데 유용할 수 있다. 또한 사용되는 합성 공정은 약 100 마이크론 내지 약 500 마이크론의 길이를 갖는 CNS를 제공할 수 있고, 이것은 또한 전기적 특성 및 열적 특성을 향상시키는데 유익할 수 있다. 본 기술 분야의 당업자는 부여되는 특성이 연속성이라는 것과 일부의 인장 강도 이점이 더 긴 CNS 길이에서도 여전히 실현될 수 있다는 것을 인식할 것이다. 마찬가지로, 더 짧은 CNS 길이는 여전히 유익한 전기적 특성을 부여할 수 있다. CNS 길이의 제어는 이하에서 더 설명하는 바와 같은 다양한 공정 라인속도 및 반응 온도 외에도 탄소 원료 및 운반 기체의 유동 속도의 조절을 통해 용이하게 달성된다.

[0046] 일부의 실시형태에서, CNS를 함유한 기재(205)의 권취 가능한 길이는 상이한 길이의 CNS를 구비하는 다양한 균

일한 영역을 가질 수 있다. 예를 들면, 인장 강도 특성 및 전단 강도 특성을 강화하기 위해 균일하게 더 짧은 CNS 길이를 갖는 CNS를 함유한 기재의 제 1 구역, 및 전기적 또는 열적 특성을 강화하기 위해 균일하고 더 긴 CNS 길이를 갖는 동일한 권취 가능한 재료의 제 2 구역을 갖는 것이 바람직할 수 있다.

[0047] 기재에 CNS를 주입하기 위한 본 발명의 공정에 의해 CNS 길이의 균일한 제어가 가능하고, 연속적인 공정에서 권취 가능한 기재는 고속으로 CNS에 의해 관능화될 수 있다. 5 내지 300 초의 재료 체류 시간에서, 3 피트 길이의 시스템을 위한 연속적인 공정 내의 라인속도는 약 0.5 피트/분 내지 약 36 피트/분 이상의 범위일 수 있다. 선택되는 속도는 이하에서 더 설명하는 바와 같이 다양한 파라미터에 의존한다.

[0048] 일부의 실시형태에서, CNS 성장 체임버 내의 약 5 내지 약 300 초의 CNS 성장 체임버(310) 내의 재료 체류 시간은 약 1 마이크로미터 내지 약 10 마이크로미터의 길이를 갖는 CNS를 생성할 수 있다. 일부의 실시형태에서, CNS 성장 체임버 내의 약 30 내지 약 180 초의 재료 체류 시간은 약 10 마이크로미터 내지 약 100 마이크로미터의 길이를 갖는 CNS를 생성할 수 있다. 또 다른 실시형태에서, CNS 성장 체임버 내의 약 180 내지 약 300 초의 재료 체류 시간은 약 100 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터의 길이를 갖는 CNS를 생성할 수 있다. 본 기술분야의 당업자는 이들 수가 근사치라는 것 및 성장 온도 및 운반 기체와 탄소 원료 유동 속도는 소정의 재료 체류 시간에 대한 CNS 성장에 영향을 줄 수 있다는 것을 인식할 것이다. 예를 들면, 상승된 온도는 전형적으로 전체적인 성장 속도를 증가시키므로써 원하는 CNS 길이에 대해 더 짧은 재료 체류 시간을 필요로 한다. 또한 상승된 탄소 원료 유동 속도 비(불활성 성분 대 탄소 원료)는 성장 속도를 증가시킬 수 있으나, 이 효과는 성장 온도를 변화시키는 것보다 미약하다.

[0049] CNS를 함유한 기재(205)는 선택적으로 장벽 코팅(barrier coating)을 포함할 수 있다. 이와 같은 장벽 코팅은 특히 어려운 기재 재료 상에서의 CNS 합성을 촉진할 수 있다. 예를 들면, CNS 합성 온도에 직접적으로 견딜 수 없는 재료, 또는 CNS가 촉매를 형성하는 기재는 표면 상에서 과도하게 운동성을 가질 수 있고, 촉매 입자의 원하지 않는 응결을 유발할 수 있다. 장벽 코팅은, 예를 들면, 메틸실록산과 같은 알콕시실레인, 알루미늄산화물, 알루미늄 나노입자, 스핀 온 글래스(spin on glass) 및 유리 나노입자를 포함할 수 있다. 이하에서 설명하는 바와 같이, CNS-형성 촉매는 경화되지 않은 장벽 코팅 재료에 첨가된 다음 기재에 함께 도포될 수 있다. 다른 실시형태에서, 장벽 코팅 재료는 CNS-형성 촉매의 침착 전에 기재에 첨가될 수 있다. 장벽 코팅 재료는 후속되는 CVD 성장을 위해 CNS-형성 촉매가 탄소 원료에 노출할 수 있도록 충분히 얇은 두께를 가질 수 있다. 일부의 실시형태에서, 두께는 대략 CNS-형성 촉매의 유효 직경 이하이다. 일부의 실시형태에서, 두께는 약 10 nm 내지 100 nm이다. 일부의 실시형태에서, 두께는 10 nm 미만일 수 있고, 1 nm, 2 nm, 3 nm, 4 nm, 5 nm, 6 nm, 7 nm, 8 nm, 9 nm, 및 이들 사이의 임의의 값을 포함할 수 있다.

[0050] 이론에 구애되지 않고, 장벽 코팅은 기재와 CNS 사이의 중간층의 역할을 할 수 있고, CNS 성장 자리(site)의 역할을 하는 고정된 CNS-형성 촉매 나노입자를 통해 기재에 CNS를 기계적으로 주입하는 역할을 한다. 이와 같은 기계적 주입은 기재가 CNS를 구성하기 위한 플랫폼의 역할을 하는 견고한 시스템을 제공함과 동시에, 여전히 기재에 CNS의 특성을 부여하는 견고한 시스템을 제공한다. 더욱이, 장벽 코팅을 포함하는 것의 이점은 합금, 소결 등 기재가 CNS 성장을 촉진하기 위해 이용되는 온도로 가열될 때의 임의의 열적 영향과 습기 및 산소와의 노출에 기인되는 화학적 손상으로부터 기재를 즉각적으로 보호하는 것이다.

[0051] 일부의 실시형태에서, 본 발명은 CNS 주입을 위한 연속적인 공정을 제공하고, 이것은 (a) 권취 가능한 치수의 기재의 표면 상에 탄소 나노튜브-형성 촉매를 배치하는 단계, 및 (b) 상기 기재 상에서 탄소 나노구조를 직접적으로 합성함으로써 CNS를 함유한 기재를 형성하는 단계를 포함한다. 9 피트 길이의 시스템의 경우, 공정의 라인속도는 약 1.5 피트/분 내지 약 108 피트/분의 범위일 수 있다. 본 명세서에서 설명하는 공정에 의해 달성되는 라인속도는 짧은 제조 시간으로 상업적으로 관련되는 양의 CNS를 함유한 기재의 형성을 가능하게 한다. 예를 들면, 36 피트/분의 라인속도에서, CNS-주입된 섬유(섬유에 5 중량%를 초과하여 주입된 CNS)의 양은 5 개의 별개의 로빙(50 파운드/로빙)을 동시에 처리하도록 설계되는 시스템 내에서의 1일에 생산되는 재료의 250 파운드 이상을 초과할 수 있다. 성장 구역을 반복함으로써 한번에 또는 더 빠른 속도로 더 많은 로빙을 생산하기 위한 시스템이 제작될 수 있다. 더욱이, 본 기술분야에 공지된 바와 같이, CNS의 제조의 일부의 단계는 턱없이 저속이므로 작업의 연속적 모드를 방해한다. 예를 들면, 본 기술분야에 공지된 전형적인 공정에서, CNS-형성 촉매 환원 단계는 수행을 위해 1-12 시간이 소요될 수 있다. 본 명세서에서 설명하는 공정은 이와 같은 속도 제한 단계를 극복한다.

[0052] 본 기술분야에 공지된 바와 같이 일부의 CNS 제조 단계가 턱없이 저속이어서 작업의 연속적인 모드를 방해한다는 것을 고려할 때, 본 발명의 공정을 이용하여 달성할 수 있는 라인속도는 특히 주목할 가치가 있다. 예를 들

면, 본 기술분야에 공지된 전형적인 공정에서, CNS-형성 촉매 환원 단계는 수행을 위해 1-12 시간이 소요될 수 있다. 또한 CNS 성장 자체도, 예를 들면, CNS 성장을 위해 수십 분을 필요로 함으로써 시간을 낭비할 수 있고, 본 발명에서 실현되는 신속한 라인속도를 불가능하게 할 수 있다. 본 명세서에서 설명하는 공정은 이와 같은 속도 제한 단계를 극복한다.

[0053] 본 발명의 CNS를 함유한 기재-형성 공정은 기재에 사전 형성된 탄소 나노튜브의 현탁액을 도포하는 경우에 발생되는 CNS 뒤엉킴을 방지할 수 있다. 즉, 사전 형성된 CNS는 기재에 주입되지 않으므로, CNS는 다발을 형성하거나 뒤엉키는 경향이 있다. 그 결과 기재에 약하게 부착되는 불충분하게 균일한 분포의 CNS가 얻어진다. 그러나, 본 발명의 공정은, 필요한 경우, 성장 밀도를 감소시킴으로써 기재의 표면 상에 고도로 균일한 뒤엉킨 CNS 매트르 제공할 수 있다. 먼저 저밀도로 성장된 CNS가 기재 내에 주입된다. 이와 같은 실시형태에서, 섬유는 수직방향의 정렬을 유발하기에 충분한 밀도로 성장하지 않고, 그 결과 기재 표면 상에 뒤엉킨 매트르가 얻어진다. 대조적으로, 사전 형성된 CNS를 수작업에 의해 도포하면 기재 상의 CNS 매트르의 균일한 분포 및 밀도를 보장할 수 없다.

[0054] CNS를 함유한 기재(205)를 제조하는 방법은 장벽 코팅에 수용될 수 있도록 기재를 관능화하는 단계; 상기 기재에 장벽 코팅 및 CNS-형성 촉매를 도포하는 단계; 탄소 나노튜브 합성을 위해 충분한 온도까지 상기 기재를 가열하는 단계; 및 상기 촉매를 함유한 섬유 상에 CVD를 매개로 하는 성장에 의해 CNS를 합성하는 단계의 작업을 적어도 포함할 수 있다.

[0055] 장벽 코팅을 위해 기재를 준비하기 위해, 기재의 관능화가 수행된다. 일부의 실시형태에서, 기재의 관능화는 기재 표면 상에 반응성 관능기(금속 옥소 및/또는 히드록실기)를 생성하기 위한 습식 화학 산화 에칭을 포함할 수 있다. 이것은 표면 산화물 층을 생성하기 위해 0가 금속을 사용하는 경우에 특히 유용할 수 있다. 다른 실시형태에서, 관능화는 플라즈마 공정을 포함할 수 있고, 이것은 위에서 설명한 바와 같은 관능기를 생성하는 역할, 및 표면적 및 장벽 코팅의 침착을 포함하는 기재의 습윤 특성을 향상시키기 위해 기재 표면을 거칠게 가공하는 역할의 두 가지 역할을 할 수 있다. 기재 내에 탄소 나노튜브를 주입시키기 위해, 장벽 코팅으로 공형으로(conformally) 코팅된 기재 상에 탄소 나노튜브가 합성된다. 하나의 실시형태에서, 이것은 장벽 코팅에 의해 기재를 공형으로 코팅한 다음 이 장벽 코팅 상에 CNS-형성 촉매를 배치함으로써 달성된다. 일부의 실시형태에서, 장벽 코팅은 촉매 침착 전에 부분적으로 경화될 수 있다. 이것은 촉매를 수용하는, 그리고 촉매를 장벽 코팅 내에 매립할 수 있는 표면을 제공할 수 있고, CNS 형성 촉매와 기재 사이에 표면 콘택을 가능하게 한다. 이와 같은 실시형태에서, 장벽 코팅은 촉매를 매립한 후에 완전히 경화될 수 있다. 일부의 실시형태에서, 장벽 코팅은 CNS-형성 촉매의 침착과 동시에 기재 상에 공형으로 코팅된다. 일단 CNS-형성 촉매와 장벽 코팅이 소정의 위치에 놓이면, 장벽 코팅은 완전히 경화될 수 있다.

[0056] 일부의 실시형태에서, 장벽 코팅은 촉매 침착 전에 완전히 경화될 수 있다. 이와 같은 실시형태에서, 완전히 경화된 장벽-코팅된 기체는 촉매를 수용하기 위한 표면을 준비하기 위해 플라즈마로 처리될 수 있다. 예를 들면, 경화된 장벽 코팅을 갖는 플라즈마 처리된 기체는 CNS-형성 촉매가 침착될 수 있는 거칠기 가공된 표면을 제공할 수 있다. 따라서 장벽 코팅의 표면을 "거칠기 가공"하기 위한 플라즈마 공정은 촉매 침착을 촉진한다. 거칠기는 전형적으로 나노미터의 척도이다. 이 플라즈마 처리 공정에서 나노미터 깊이 및 나노미터 직경을 갖는 크레이터(crater) 또는 함몰부가 형성된다. 이와 같은 표면 개질은 아르곤, 헬륨, 산소, 질소, 및 수소를 포함하지만 이것에 한정되지 않는 다양한 상이한 기체 중 임의의 하나 이상의 플라즈마를 사용하여 달성될 수 있다. 연속적인 방법으로 기체를 처리하기 위해, 진공을 필요로 하지 않는 '대기' 플라즈마가 사용되어야 한다. 플라즈마는 2 개의 전극을 가로질러 전압을 인가하고, 2 개의 전극 사이에서 기체상의 종을 이온화함으로써 생성된다. 이온화된 기체가 기체를 향해 하향 유동되는 '하향 흐름' 방식으로 섬유 기재에 적용될 수 있다. 또한 2 개의 전극 사이 및 처리될 플라즈마 환경 내에 섬유 기재를 운반하는 것이 가능하다.

[0057] 일부의 실시형태에서, 전구체 기재(305)는 장벽 코팅의 도포 전에 플라즈마 환경으로 처리될 수 있다. 예를 들면, 플라즈마 처리된 기체는 더 높은 표면 에너지를 가질 수 있고, 그러므로 더 우수한 습윤 및 장벽 코팅의 피복율을 가능하게 한다. 또한 플라즈마 공정은 위에서 설명한 것과 같은 방법으로 장벽 코팅의 더 우수한 기계적 결합을 가능하게 하도록 섬유 표면에 거칠기를 더할 수 있다.

[0058] CNS 촉매는 천이 금속 나노입자를 포함하는 CNS-형성 촉매를 포함하는 액체 용액으로서 준비될 수 있다. 합성된 나노튜브의 직경은 위에서 설명한 바와 같이 금속 입자의 크기에 관련된다. 일부의 실시형태에서, CNS-형성 천이 금속 나노입자 촉매의 상업용 분산액이 입수될 수 있고, 희석하지 않고 사용될 수 있고, 다른 실시형태에서는 상업용 촉매 분산액이 희석될 수 있다. 이와 같은 용액의 희석 여부는 위에서 설명한 바와 같이 성장될

CNS의 원하는 밀도 및 길이에 의존할 수 있다.

- [0059] 일부의 실시형태에서, 본 명세서 개시된 CNS 성장 체임버(310)를 제공하기 위한 시스템은 상기 저항 측정 모듈로부터 출력을 수신하도록 구성되는 피드백 모듈을 더 구비하고, 상기 피드백 모듈은 상기 CNS 성장 모듈과 선택적으로 전자 통신 상태에 있고, 상기 CNS 성장 모듈 내의 적어도 하나의 성장 조건의 변화를 신호전달(signaling)할 수 있다. 따라서, CNS를 함유한 기재(205)의 저항이 모니터링될 때, 관찰된 저항이 임의로 변화하는 것은 기재 상의 CNS 부가가 변경된 것의 신호일 수 있는데, 이 둘은 위에서 설명한, 그리고 도 1에 도시한 바와 같이 상호 관련되기 때문이다.
- [0060] 일부의 이와 같은 실시형태에서, 상기 적어도 하나의 성장 조건은 온도, 탄소 원료 기체의 분압, 불활성 기체의 분압, 라인속도, 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 즉, 저항 측정이 CNS 피복율의 부족을 표시하는 경우, 이것을 보상하기 위해 작동 조건이 변경될 수 있다. 이것은 합성 장치의 다양한 부품 상의 탄소질 재료의 축적이 CNS 성장 효율에 영향을 줄 수 있는 더 긴 합성 작업에서 특히 유익할 수 있다. 일부의 실시형태에서, 저항 데이터, 및 따라서 CNS 부가는 작동의 중단을 표시할 수 있다. 일부의 실시형태에서, 저항 데이터는 전술한 파라미터의 임의의 조합을 단순히 조절하는 것을 표시할 수 있다.
- [0061] 일부의 실시형태에서, 상기 피드백 모듈은 데이터 로그의 형태로 작업자에게 정보를 제공하도록 구성된다. 일부의 이와 같은 실시형태에서, 데이터 로그는 단순히 품질제어를 위한 합격/불합격 기준을 표시할 수 있다. 합격/불합격 기준은 CNS를 함유한 기재 상의 CNS 부가의 측정을 포함할 수 있다. 일부의 실시형태에서, 피드백 모듈이, 예를 들면, 모니터 인터페이스를 통해 작업자에게 직접 보고하는 경우, 작동은 임의의 파라미터의 변경에 관한 결정을 실행할 수 있다. 일부의 실시형태에서, 피드백 모듈은 성장 체임버 및 그 제어장치에 전자 신호를 통해 통보할 수 있다. 일부의 이와 같은 실시형태에서, 상기 신호는 작동의 중단을 표시할 수 있다. 다른 실시형태에서, 상기 신호는 온도, 탄소 원료 기체의 분압, 불활성 기체의 분압, 라인속도, 및 이들의 조합의 증가 또는 감소를 표시할 수 있다.
- [0062] 도 2의 (b) 및 도 3에 도시된 본 발명의 시스템은 2 점 도전성 콘택(250)을 갖는 저항 측정 모듈을 포함하고, 그러나, 일부의 실시형태에서, 본 발명의 시스템은 4 점 도전성 콘택을 포함할 수 있고, 여기서 외측의 한 쌍의 콘택은 전류를 전송하도록 구성되고, 내측 쌍은 전압을 측정하도록 구성된다. 옴의 법칙 $V = IR$ 에 의해 저항은 $R = V/I$ 로서 결정될 수 있다. 일부의 실시형태에서, 4 점 콘택은 CNS를 함유한 기재를 권취 스펀(220) 또는 유사한 수집 맨드렐로 전진시킬 수 있는 도전성 롤러를 포함할 수 있다.
- [0063] 이하 도 4의 (a) 내지 도 4의 (g)를 참조하면, 4 점 도전성 콘택 어레이를 통해 기재를 구불구불 진행시키기 위한 다수의 구성이 도시되어 있고, a/b 쌍, c/d 쌍, 및 e/f 쌍은 변화되어 있다. 일부의 실시형태에서, 구성의 정확한 선택은, 특히, 기재 상의 원하는 장력, 도전성 롤러와의 접촉 면적, 기재의 가요성 등에 의존할 수 있다. 이러한 관점에서, 도전성 콘택(250)의 배치에 의해 추가의 조절이 실행될 수 있다. 도 5의 (a) 내지 도 5의 (c)를 참조하면, 일부의 실시형태에서, 4 점 도전성 콘택은, 예를 들면, 도 5의 (a)에 표시한 바와 같이 동일선 상에 위치된다. 다른 실시형태에서, 4 점 도전성 콘택은 도 5의 (b) 및 도 5의 (c)에 도시된 바와 같이 서로 어긋나게 위치된다. 도전성 콘택의 횡방향 배치는 기재 상의 장력을 조절하는데 특히 효과적일 수 있다. 일부의 실시형태에서, 제 1 콘택과 제 2 콘택 및 제 3 콘택과 제 4 콘택 사이의 거리는 각각 제 2 콘택과 제 3 콘택 사이의 거리보다 크다.
- [0064] 본 발명의 시스템은 4 점 콘택을 더 초과하는 추가의 콘택을 포함할 수 있다. 일부의 이와 같은 실시형태에서, 하나 이상의 추가의 콘택은 외측 쌍 사이에 배치될 수 있고, 상기 추가의 콘택은 다중 전압 측정을 실행하도록 구성될 수 있다. 이와 같은 중복 전압 측정은 저항 측정의 정확도를 향상시킬 수 있고, 그러므로 CNS를 함유한 기재 상의 CNS 부가의 평가의 정확도에 영향을 줄 수도 있다. 일부의 실시형태에서, 복수의 측정된 전압은 평균 저항에 도달하기 위해 평균될 수 있다. 일부의 실시형태에서, CNS를 함유한 기재 상의 CNS 부가의 측정은 약 0.01 중량% 내지 약 1.0 중량% 및 이들 사이의 임의의 값을 포함하는 범위의 정확도를 갖는 CNS 부가의 숫자를 제공할 수 있다. 일부의 실시형태에서, 상기 정확도는 약 0.01 중량% 내지 약 0.1 중량% 및 이들 사이의 임의의 값을 포함하는 범위일 수 있다. 일부의 실시형태에서, 상기 정확도는 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량% 및 이들 사이의 임의의 값을 포함하는 범위일 수 있다. 정확한 정확도는, 특히, CNS 부가의 정도에 의존할 수 있다. 예를 들면, 교정 곡선의 직선 부분에서의 검출에 의해, 약 1 %의 정확도는 등가의 48 옴의 저항 변화로서 표시된다. 예를 들면, 약 + 1 옴 또는 약 - 1 옴을 측정하는 능력을 가정하면, 관찰 노이즈의 원인이 되는 검출의 하단은 약 0.01 중량%일 수 있다.
- [0065] 본 명세서에 개시된 위의 시스템 실시형태에 따르면, 본 발명은 CNS를 함유한 기재를 제공하기 위해 CNS 성장

챔버 내에서 기재 상에 탄소 나노구조(CNS)를 연속적으로 합성하는 단계 및 도 3에 예시된 바와 같은 성장 챔버의 말단부로부터 배출되는 CNS를 함유한 기재의 저항을 연속적으로 모니터링하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다. 본 발명의 방법은 CNS를 함유한 기재의 저항을 연속적으로 모니터링하는 단계를 포함할 수 있고, 이와 같은 모니터링은 CNS를 함유한 기재에 전기장을 인가하는 단계 또는 상기 기재에 전류를 인가하는 단계 및 적어도 하나의 전압을 측정하는 단계를 포함한다.

[0066] 일부의 실시형태에서, 본 발명의 방법은 임계 저항 측정에 따라 상기 CNS 성장 챔버 내의 성장 조건을 변경하는 단계를 더 포함한다. 일부의 이와 같은 실시형태에서, 이것은 합성 파라미터를 변경하는 단계, 합성을 중지하는 단계를 포함할 수 있고, 이들 중 임의의 것은 작업자에 의해 달성되거나, 또는 저항 측정 모듈로부터 CNS 성장 챔버로의 신호에 의해 달성될 수 있다.

[0067] 본 발명의 더 깊은 이해를 촉진하기 위해, 다음의 예시적인 바람직한 실시형태를 제시한다. 다음의 실시예는 결코 본 발명의 범위를 제한하거나 한정하도록 해석되어서는 안 된다.

[0068] 실시예

[0069] 본 실시예는 연속적인 CNS-주입된 유리 섬유 성장 시스템과 결합되는 인라인 저항 모니터링 시스템의 검출 능력을 증명한다. 본 경우, 최종 섬유 형태의 중량%의 함수로서의 CNS의 검출은 유리 섬유 상의 6-11 중량%의 CNS를 보여준다.

[0070] 도 3은 CNS-주입된 섬유를 제조하기 위한, 그리고 섬유 저항을 연속적으로 모니터링하기 위한 시스템(300)을 도시한다. 시스템(300)은 촉매를 함유하는 전구체 기재(305)를 수용하는 CNS 성장 챔버(310)를 포함한다. CNS 합성은 챔버(310)에서 실행되어, 그 말단부에서 CNS를 함유한 기재(205)를 제공한다. 기재(205)는 저항 측정 모듈(210)까지 운반되고, 권취 스풀(230) 상에 권취된다.

[0071] 촉매를 함유한 전구체 기재(305)는 철계 촉매에 의해 이전의 공정에서 촉매된 E-유리 섬유로 이루어진다. 본 실시예에서, 투입되는 촉매를 함유한 전구체 기재(305)는 일정하게 유지된다.

[0072] 촉매를 함유한 전구체 기재(305)는 권취 스풀(230)에 의해 6.1 m/분의 일정한 속도로 CNS 성장 챔버(310)를 통해 인출된다. CNS 성장 시스템은 700 - 800 °C의 일정한 성장 온도에 유지된다. 질소 기체는 불활성 운반 기체로서 사용되고, 에틸렌, 에탄, 아세틸렌, 또는 메탄과 같은 탄화수소 기체는 반응 기체로서 사용된다. 탄화수소 기체 대 질소 기체의 비는 0.3으로 일정하게 유지되고, 총 유동 속도는 1.5-3 리터/분으로 조절된다.

[0073] 유입되는 기체의 총 유량을 조절하고, 성장 온도 및 기재 공급 속도를 일정하게 유지함으로써, CNS를 함유한 기재(205)는 6 내지 11 %의 최종 섬유의 총 중량으로 설명되는 제어된 CNS 성장의 양을 갖는다.

[0074] 다음에 CNS를 함유한 기재(205)는 저항계(260)에 의해 공급되는 전류를 전달하는 도전성 롤러 및 베어링을 사용하는 2 점 저항 측정 모듈(210)을 통해 인출된다. 저항계(260)는 측정된 CNS 중량% 데이터와의 장래의 상호관계를 위한 저항 측정 데이터를 연속적으로 수집하는 데이터 수집 시스템(도시되지 않음)에 결합된다.

[0075] CNS를 함유한 기재(205)는 저항 측정 모듈(210)을 통해 인출된 후에 최종적으로 권취 스풀(230)에서 권취된다.

[0076] 본 실시예의 결과로서 수집된 데이터는 도 6에 표시되어 있다. 이 상호관계 곡선은 6-11%의 유리 섬유의 CNS 중량% 사이의 선형 관계를 증명하고, 여기서 저항의 증가는 섬유 상의 1 중량% CNS 당 약 48 옴이다. 본 실시예 중에 측정되는 약 1 옴의 노이즈에 기초하여, CNS-주입된 섬유 상의 약 0.02 중량%의 측정 분해능이 예상된다.

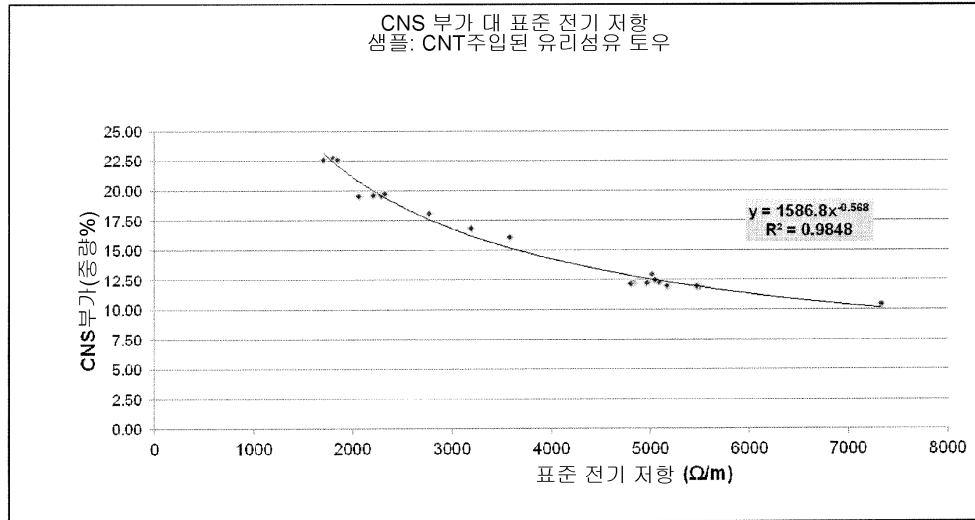
[0077] 위에서 설명한 실시형태는 본 발명의 예시에 불과하다는 것 및 위에서 설명한 실시형태의 많은 변경이 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 본 기술분야의 당업자에 의해 개발될 수 있다는 것을 이해해야 한다. 예를 들면, 본 명세서에서, 다수의 구체적인 세부 사항은 본 발명의 예시적인 실시형태의 완전한 설명 및 이해를 제공하기 위해 제공된다. 그러나, 본 기술분야의 당업자는 본 발명이 이들 세부 사항 중 하나 이상을 배제한 상태로, 또는 다른 공정, 재료, 성분 등과 함께 실시될 수 있다는 것을 인식할 것이다.

[0078] 더욱이, 어떤 경우, 주지된 구조, 재료, 또는 작업은 이 예시적인 실시형태의 양태를 모호하게 하는 것을 방지하기 위해 세부 사항에 기재되거나 설명되지 않는다. 도면에 도시된 다양한 실시형태는 예시적인 것이고, 반드시 축척에 따라 작도되지 않은 것이 이해된다. 본 명세서의 전체를 통해 "하나의 실시형태" 또는 "실시형태" 또는 "일부의 실시형태"라 함은 그 실시형태(들)과 관련하여 설명되는 특별한 기구, 구조, 재료 또는 특징이 본 발명의 적어도 하나의 실시형태(들)에 포함되지만, 반드시 모든 실시형태에 포함되는 것은 아님을 의미한다. 그 결과, 본 명세서의 다양한 부분에 나타나는 "하나의 실시형태에서," "실시형태에서," 또는 "일부의 실시형태

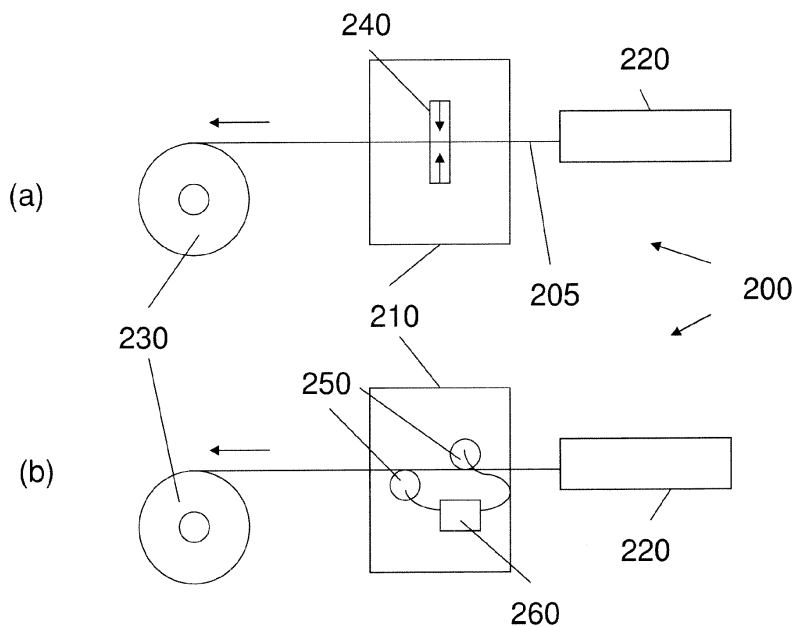
에서"라는 문구는 반드시 동일한 실시형태를 언급하는 것은 아니다. 더욱이, 특별한 기구, 재료, 또는 특징은 하나 이상의 실시형태에서 임의의 적합한 방식으로 결합될 수 있다. 그러므로 이와 같은 변경은 다음의 청구항 및 그 등가의 범위 내에 포함되도록 의도된다.

도면

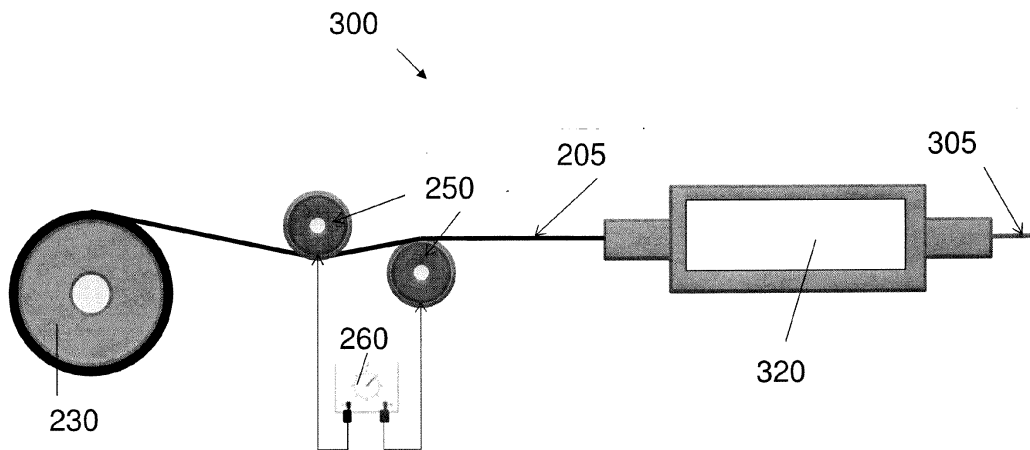
도면1



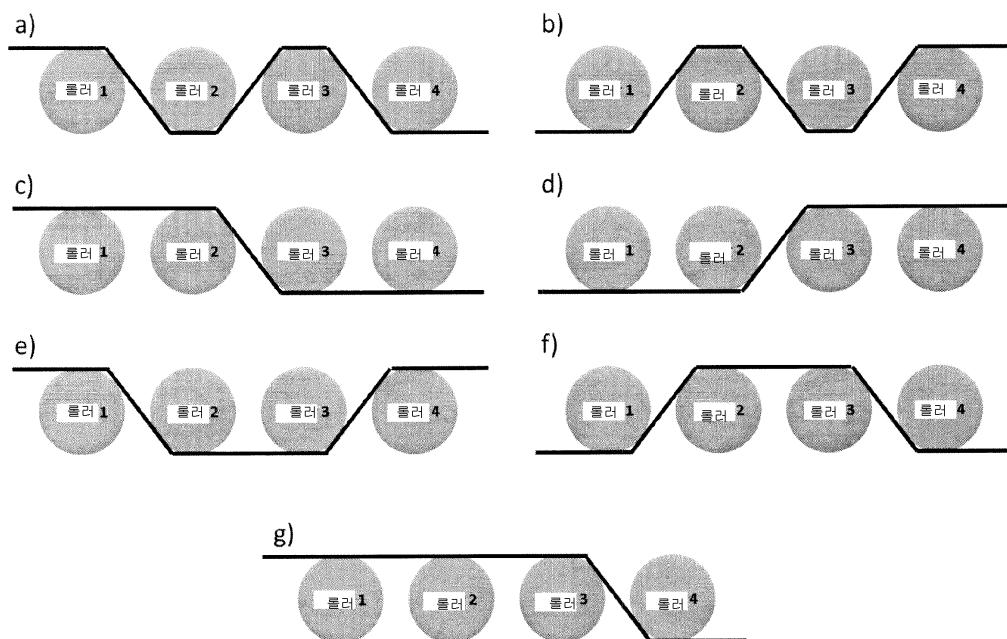
도면2



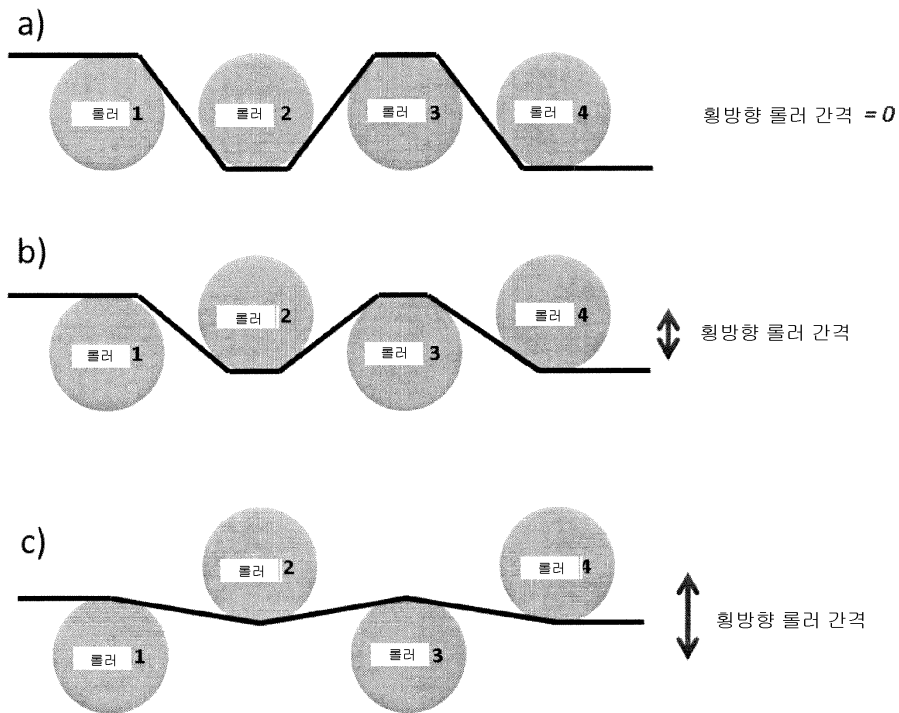
도면3



도면4



도면5



도면6

