



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0059742
(43) 공개일자 2025년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G02B 5/20 (2022.01) C03C 1/02 (2006.01)
C03C 4/08 (2006.01) C03C 8/14 (2006.01)
G02B 1/02 (2006.01) G02B 5/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

G02B 5/208 (2013.01)
C03C 1/026 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0143633

(22) 출원일자 2023년10월25일

심사청구일자 2023년10월25일

(71) 출원인

계명대학교 산학협력단

대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교
산학협력관 201호(신당동)

(72) 발명자

조신흠

대구광역시 달성군 다사읍 서재로12길 38 (에코폴
리스 동화 아이위시)

(74) 대리인

특허법인지담

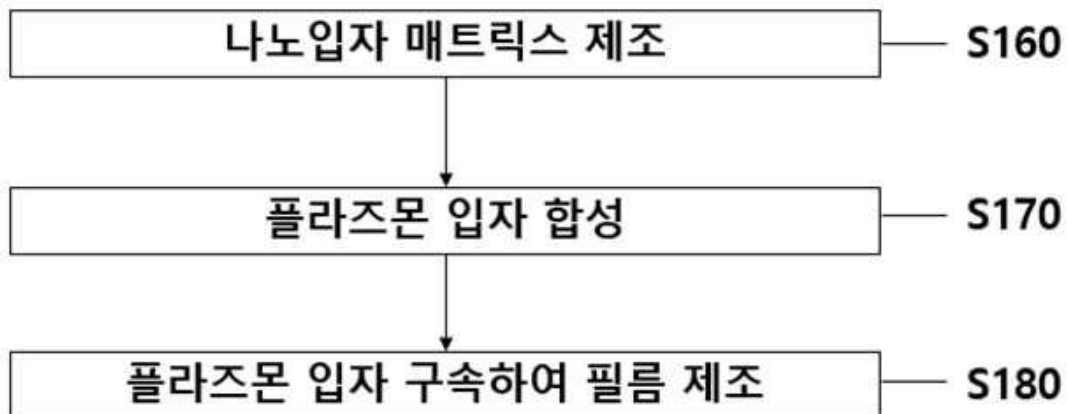
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법 및 이에 의해 제조되는 투명 필름

(57) 요약

본 발명은 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법 및 이에 의해 제조되는 적외선을 차단하는 투명 필름에 관한 것으로, 상기 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법은 나노크리스탈 재료를 이용하여 나노입자 매트릭스를 제조하는 단계; 상기 나노입자 매트릭스에 도핑 원소를 도핑하여 플라즈몬 입자를 합성하는 단계; 상기 플라즈몬 입자를 구속(encapsulation)하여 필름을 제조하는 단계를 포함하여 이루어진다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C03C 4/082 (2013.01)

C03C 8/14 (2013.01)

G02B 1/02 (2013.01)

G02B 5/008 (2013.01)

B82Y 30/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

나노크리스탈 재료를 이용하여 나노입자 매트릭스를 제조하는 단계;

상기 나노입자 매트릭스에 도핑 원소를 도핑하여 플라즈몬 입자를 합성하는 단계;

상기 플라즈몬 입자를 구속(encapsulation)하여 필름을 제조하는 단계를 포함하고,

상기 나노크리스탈 재료는,

인듐 옥사이드(In₂O₃), 텅스텐 옥사이드(WO_x), 몰리브덴 옥사이드(MoO_x), 아연 옥사이드(ZnO), 티타늄 옥사이드(TiO₂), 알루미늄 옥사이드(Al₂O₃), 바나듐 옥사이드(V₂O₃/VO₂), 하프늄 옥사이드(HfO₂), 세륨 옥사이드(CeO₂), 황화 구리(CuS_x), 실리콘 나이트라이드(SiN) 및 티타늄 나이트라이드(TiN)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는,

것을 특징으로 하는 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 필름을 제조하는 단계는,

상기 플라즈몬 입자를 기판에 분무(spraying)함으로써 필름을 형성하는 단계; 및

상기 필름의 표면에서 상기 필름을 구속하는 보호층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 필름을 제조하는 단계에서는,

상기 플라즈몬 입자를 박막(thin film)으로 형성함으로써 필름을 형성하는 것을 특징으로 하는 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 필름을 제조하는 단계에서는,

상기 플라즈몬 입자를 유리(glass) 제조시에 분산시킴으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 플라즈몬 입자는 20중량% 이하의 범위로 유리에 혼합되는 것을 특징으로 하는 적외선을 차단하는 투명 필

를 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 필름은 나노입자가 단일층 또는 다층으로 형성될 수 있으며, 규칙 또는 불규칙으로 형성되는 것을 특징으로 하는 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법.

상기 조성물은 나노입자가 단일층 또는 다층으로 형성될 수 있으며, 규칙 또는 불규칙으로 형성되는 것을 특징으로 하는 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 도핑 원소는,

주석(Sn), 지르코늄(Zr), 세륨(Ce), 세슘(Cs), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 도핑 원소는,

플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 원소 베이컨시(Vacancy)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 도핑 원소는 15% 이하로 주입되는 것을 특징으로 하는 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 플라즈몬 입자 모양은 구형, 큐브형, 다면체 또는 비균일형 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 필름을 제조하는 단계는,

롤투롤(roll to roll) 방식에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 플라즈몬 입자를 합성하는 단계에서,

상기 도핑 원소의 농도를 조절함으로써 흡광하는 적외선 영역을 가변시키는 것을 특징으로 하는 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법.

청구항 13

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 하나의 방법에 의해 제조되는 적외선을 차단하는 투명 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법 및 이에 의해 제조되는 투명 필름에 관한 것으로, 보다 구체적으로 반도체형 플라즈몬 나노입자를 이용한 박막 필름으로 적외선 흡광 기능으로 태양열을 차단하는, 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법 및 이에 의해 제조되는 투명 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 플라즈몬(plasmon)이란 금속 내의 자유전자가 집단적으로 진동하는 유사 입자를 말한다. 금속의 나노입자에서는 플라즈몬이 표면에 국부적으로 존재하기 때문에 표면 플라즈몬(surface plasmon)이라 부르기도 한다. 그 중에서도 금속 나노입자에서는 가시광선 내지 근적외선 대역 빛의 전기장과 플라즈몬이 짝지어지면서 광흡수가 일어나 선명한 색을 띠게 된다. 이 현상을 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance)이라 하며, 국소적으로 매우 증가된 전기장을 발생시킨다. 이것은 빛 에너지가 표면 플라즈몬에 변환되어 금속의 나노입자 표면에 축적되었음을 뜻하며, 빛의 회절 한계보다 작은 영역에서 광 제어가 가능함을 의미하기도 한다. 이러한 금속 나노입자와 빛의 상호작용이 최근 광기술 분야에서 주목받고 있다.

[0004] 금속은 흔히 양전하를 띤 이온의 3차원 결정으로 간주되는데, 각각의 금속 원자로부터 자유로운 전자들은 이온화된 금속 표면의 주기적인 전도띠를 움직이게 된다. 이러한 전자들의 진동으로 발생한 플라즈몬은 금속의 광학적 성질에 중요한 역할을 한다. 예를 들어 플라즈마 진동수보다 작은 진동수의 빛은 그 전기장을 금속 표면의 전자들이 가리게 되므로 반사되며, 플라즈마 진동수보다 높은 진동수의 빛은 투과하게 된다.

[0005] 플라즈몬의 에너지는 자유전자 모형으로 계산할 수 있다.

[0006] 표면 플라즈몬은 금속 표면에 속박되어 있는 플라즈몬들이 입사된 빛과 강하게 상호작용하여 만든 폴라리톤을 말한다. 진공이나 양의 유전상수를 지닌 물질(즉, 유전체)와의 경계면에서 주로 발생하며 음의 유전상수를 갖는다. 이 표면 플라즈몬의 공명은 생화학에서 효소와 기질의 결합 등 리간드와 수용체의 결합 메커니즘을 연구하는 데 주로 이용되고 있다.

[0007] 한편, 종래에는 태양열 차단을 위하여 선풍으로 가시광선 흡광 색소, 및 가시광선 반사 금속 박막을 이용하였으나 이러한 방식은 운전자 시야 확보에 어려움이 있었다.

[0008] 나아가, 기존 차량용 태양열 차단 필름(선풍)은 어두운 색상을 가미하여 제조함으로써 가시광선 영역을 차단하여 교통법상 시야 확보를 위해 적용이 금지되는 경우가 자주 있었다.

[0009] 또한, 태양열 차단이 확보가 되어야 차량 내부의 공기를 냉각시키기 위한 에어컨 운전에 의한 에너지 절감이 가능하며, 차량 휘발유 사용 절감, 및 전기차 전지 에너지 사용 절감이 가능하다.

[0010] 이에 가시광선 투과는 가능하되, 강한 적외선 흡광을 구현할 수 있는 재료로 재료로 투명한 선풍이 가능한 필름

이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2007-0116859호(2007.12.11.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 전술한 문제 및 다른 문제를 해결하는 것을 목적으로 한다. 또 다른 목적은 플라즈몬 나노입자를 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법 및 이에 의해 제조되는 투명 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 또는 다른 목적을 달성하기 위해 본 발명의 일 측면에 따르면, 나노크리스탈 재료를 이용하여 나노입자 매트릭스를 제조하는 단계; 상기 나노입자 매트릭스에 도핑 원소를 도핑하여 플라즈몬 입자를 합성하는 단계; 상기 플라즈몬 입자를 구속(encapsulation)하여 필름을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 나노크리스탈 재료는, 인듐 옥사이드(In₂O₃), 텅스텐 옥사이드(WO_x), 몰리브덴 옥사이드(MoO_x), 아연 옥사이드(ZnO), 티타늄 옥사이드(TiO₂), 알루미늄 옥사이드(Al₂O₃), 바나듐 옥사이드(V₂O₃/VO₂), 하프늄 옥사이드(HfO₂), 세륨 옥사이드(CeO₂), 황화 구리(CuS_x), 실리콘 나이트라이드(SiN) 및 티타늄 나이트라이드(TiN)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는, 것을 특징으로 하는 적외선을 차단하는 투명 필름 제조방법이 제공될 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 필름을 제조하는 단계는, 상기 플라즈몬 입자를 기판에 분무(spraying)함으로써 필름을 형성하는 단계; 및 상기 필름의 표면에서 상기 필름을 구속하는 보호층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 필름을 제조하는 단계에서는, 상기 플라즈몬 입자를 박막(thin film)으로 형성함으로써 필름을 형성할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 필름을 제조하는 단계에서는, 상기 플라즈몬 입자를 유리(glass) 제조시에 분산시킴으로써 적외선을 차단하는 투명 필름을 제조할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 플라즈몬 입자는 20중량% 이하의 범위로 유리에 혼합될 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 필름은 나노입자가 단일층 또는 다층으로 형성될 수 있으며, 규칙 또는 불규칙적으로 형성될 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 도핑 원소는, 주석(Sn), 지르코늄(Zr), 세륨(Ce), 세슘(Cs), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 도핑 원소는, 플루오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 원소 베이컨시(Vacancy)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 음이온을 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 도핑 원소는 15% 이하로 주입될 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 플라즈몬 입자 모양은 구형, 큐브형, 다면체 또는 비균일형 중 하나 이상일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 필름을 제조하는 단계는, 롤투롤(roll to roll) 방식에 의해 수행될 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 플라즈몬 입자를 합성하는 단계에서, 상기 도핑 원소의 농도를 조절함으로써

흡광하는 적외선 영역을 가변시킬 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제조방법 중 어느 하나의 방법에 의해 제조되는 적외선을 차단하는 투명 필름이 제공될 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따른 적외선을 차단하는 투명 필름 및 그 제조방법에 대해 설명하면 다음과 같다.

[0030] 본 발명의 실시예들 중 적어도 하나에 의하면, 적외선 흡수를 통하여 투명한 형태를 유지하면서 적외선 태양열을 차단할 수 있는 장점이 있다. 즉, 반도체형 플라즈몬 입자를 박막에 구속함으로써 자유전자 플라즈몬 공진 흡광이 적외선 스펙트럼에 위치하여 태양열은 차단할 수 있는 효과가 있다.

[0031] 본 발명의 실시예들 중 적어도 하나에 의하면, 나노입자의 플라즈몬 공진은 가시광선 영역에 위치하지 않아 높은 투명도를 확보하여 시야에 지장이 없는 장점이 있다.

[0032] 본 발명의 실시예들 중 적어도 하나에 의하면, 태양열 차단 필름 부착으로, 태양 흑체 복사 (Black-body Radiation) 에너지에서 적외선 스펙트럼 영역 복사를 차량 내부에 차단함으로써 차량 실내의 온도 조절을 위한 에너지 사용이 절감되는 장점이 있다.

[0033] 본 발명의 실시예들 중 적어도 하나에 의하면, 플라즈몬 입자의 흡광 영역이 가시광선 영역에 위치하지 않아 높은 투명도 확보로 교통법규상 지장이 없는 태양열 차단 필름으로 사용할 수 있는 장점이 있다.

[0034] 본 발명의 적용 가능성의 추가적인 범위는 이하의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다. 그러나 본 발명의 사상 및 범위 내에서 다양한 변경 및 수정은 당업자에게 명확하게 이해될 수 있으므로, 상세한 설명 및 본 발명의 바람직한 실시예와 같은 특정 실시예는 단지 예시로 주어진 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예와 관련된 플라즈몬 나노입자 매트릭스의 제조공정을 나타내는 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예와 관련된 적외선을 차단하는 투명 필름 제조공정을 나타내는 순서도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예와 관련된 스프레이 방식에 의해 제조되는 필름의 개념도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예와 관련된 플라즈몬 나노입자 매트릭스가 필름 형태로 제조되는 필름의 개념도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예와 관련된 플라즈몬 나노입자 매트릭스가 유리에 혼합되어 제조되는 필름의 개념도이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예와 관련된 필름과 일반 유리의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 명세서에 개시된 실시예를 상세히 설명하되, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 유사한 구성요소에는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 이하의 설명에서 사용되는 구성요소에 대한 접미사 "부"는 명세서 작성의 용이함만이 고려되어 부여되거나 혼용되는 것으로서, 그 자체로 서로 구별되는 의미 또는 역할을 갖는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 개시된 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 명세서에 개시된 실시예의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다. 또한, 첨부된 도면은 본 명세서에 개시된 실시예를 쉽게 이해할 수 있도록 하기 위한 것일 뿐, 첨부된 도면에 의해 본 명세서에 개시된 기술적 사상이 제한되지 않으며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0038] 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0039] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

- [0040] 본 출원에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0042] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에서는 나노크리스탈 재료를 이용하여 플라즈몬 나노입자 매트릭스를 제조한 다음, 나노입자 매트릭스를 이용하여 필름을 형성한다. 상기 플라즈몬 나노입자 매트릭스는 잉크 또는 콜로이드 형태의 용액일 수 있다.
- [0044] 상기 필름은 단일층 또는 다층구조를 가지는데, 상기 단일층은 스핀 코팅(spin coating) 또는 액체-기체 계면증착(liquid-air interface deposition)을 통해 나노입자 단일층을 형성한다. 그리고, 상기 나노입자 매트릭스를 기판 위에 스프레이 코팅(spray coating) 또는 블레이드 코팅(blade coating)을 통해 나노입자 다층구조를 형성한다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에서는 플라즈몬 나노입자 매트릭스를 이용하여 플라즈몬 나노입자 필름을 제조하므로, 이하에서는 플라즈몬 나노입자 매트릭스의 제조공정에 대해 설명하기로 한다.
- [0046] 먼저, 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노입자 매트릭스의 제조공정을 나타내는 순서도이다.
- [0047] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에서는 인듐 옥사이드(In₂O₃) 및 텅스텐 옥사이드(WO_x)를 포함하는 나노크리스탈 재료를 준비(S110)하고, 상기 나노크리스탈 재료를 콜로이드 용액으로 제조(S120)하고, 상기 나노입자 합성 기법으로 핵 생성 및 성장(nucleation-growth)시키면서(S130), 상기 용액에 도핑 원소를 주입하여 나노입자를 합성(S140)시킨다. 이후, 상기 합성된 나노입자를 분리정제 후 극성 용액 또는 무극성 용액에 분산(S150)시킴으로써 플라즈몬 나노입자 매트릭스를 제조(S160)하게 된다.
- [0048] 상기 나노크리스탈 재료로는 상기 인듐 옥사이드(In₂O₃) 및 텅스텐 옥사이드(WO_x) 외에도 몰리브덴 옥사이드(MoO_x), 아연 옥사이드(ZnO), 티타늄 옥사이드(TiO₂), 알루미늄 옥사이드(Al₂O₃), 바나듐 옥사이드(V₂O₃/V₂O₅), 하프늄 옥사이드(HfO₂), 세륨 옥사이드(CeO₂), 황화 구리(CuS_x), 실리콘 나이트라이드(SiN) 및 티타늄 나이트라이드(TiN)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에서는 반도체형 플라즈몬 나노입자를 형성하기 위하여 양이온 및 음이온의 도핑 원소를 포함한다. 상기 양이온은 주석(Sn), 지르코늄(Zr), 세륨(Ce), 세슘(Cs), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상이고, 상기 음이온은 주로 할로젠 음이온으로 플루오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 원소 베이컨시(Vacancy)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상이다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에서 도핑 원소의 함량은 15% 이하로 한정한다. 이는 인듐틴옥사이드는 n-type 도핑 주석(Sn) 원소를 15% 이하의 중량비(x = 0~15%)로 구성하면 나노입자 결정 격자(lattice) 내에 자유전자를 발생시키고, 이에 의해 차단되는 적외선 파장 영역을 조절할 수 있게 된다. 나머지((100-x)%)는 인듐옥사이드(Indium Oxide) 결정체 성분으로 견고하고 결정 상변이(phase transformation) 없이 활용할 수 있도록 한다. 만약, 도핑 원소의 함량이 15%를 초과하면 재료는 합금(Alloy)으로 정의될 수 있으며 자유전자를 형성하지 않는 상분리가 발생할 수 있고, 적외선 흡광 성능 저하를 가져올 수 있다. 즉, 자유전자 농도가 저감되어 LSPR Peak Shift가 장파장영역으로 Red Shift가 발생하여 성능저하가 발생할 수 있으므로 본 발명의 일 실시예에서의 도핑 원소의 함량은 15% 이하로 한정한다.
- [0051] 도핑 원소의 주입에 의해 나노입자가 합성(S140)되면 상기 합성한 나노입자를 극성 용액 또는 무극성 용액에 분산(S150)시킨다. 만약, 상기 합성된 나노입자가 지용성 용액에 합성되는 경우 무극성 용액에 분산되는데, 상기 지용성 용액은 올레인산(Oleic Acid), 올레일알코올(Oleyl Alcohol), 옥틸아민(Octylamine), 트리옥틸아민(Trioctylamine) 및 옥타데켄(Octadecene)을 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상이다. 이때의 무극성 용액은 헥세인(Hexane) 또는 톨루엔(Toluene)일 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 합성된 나노입자를 극성 용액에 분산시키는 경우에는 극성 용액에 분산시키기 전에 니트로소늄 테트라플루오르보산염(Nitrosonium Tetrafluoroborate), 트리에틸옥소늄 테트라플루오르보산염(Triethyloxonium Tetrafluoroborate)을 포함하는 미어바인염(Meerwein Salt), 또는 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH)을 포

합하는 염기성 수용액을 활용하여 나노입자를 표면처리한다. 상기 표면처리하는 단계에서 상기 미어바인염 또는 염기성 수용액의 농도는 80~120mg/ml가 바람직하다.

[0053] 상기 제조공정에 의해 제조(S160)되는 상기 플라즈몬 나노입자는 구형, 큐브형, 다면체 또는 불균일형 중 어느 하나의 형태로 제조된다.

[0055] 한편, 본 발명의 일 실시예에서는 상기의 나노입자 매트릭스를 이용하여 필름을 제조하는 방법을 제공하는데, 일례로 상기 나노입자 매트릭스를 소면적으로 스핀 코팅(spin coating) 또는 액체-기체 계면증착(liquid-air interface deposition)을 통해 나노입자 단일층을 형성할 수 있다. 나아가, 필름 매트릭스 위에 스프레이 코팅(spray coating) 또는 블레이드 코팅(blade coating)을 통해 나노입자 다층구조를 형성할 수도 있다. 뿐만 아니라, 상기 나노입자가 합성하여 중합체를 형성하기 전에 극성 또는 무극성 용액에 나노입자를 분산시키고 나노입자가 분산된 용액을 이후 합성되는 나노입자 매트릭스에 첨가하여 매트릭스(필름) 복합체를 형성할 수도 있다. 즉, 폴리머 중합체 반응 전 극성 용액 또는 무극성 용액에 나노입자를 분산하여 후속 중합 폴리머 필름에 첨가함으로써 필름 복합체를 형성할 수도 있다.

[0056] 이러한 방법에 의해 플라즈몬 나노입자 필름을 형성할 수 있는데, 이러한 필름을 초음속 비행체 또는 자동차 등에 형성할 수 있다. 즉, 상기 플라즈몬 나노입자가 초음속 비행체 유리 표면에 부착되거나, 상기 나노입자 매트릭스가 자동차의 유리에 부착될 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈몬 나노입자 매트릭스의 제조는 나노입자 용액 합성 단계에서 시작한다. 즉, 콜로이드 나노입자를 합성하기 위해 나노입자 분말을 용액으로 제조한 이후 합성한다.

[0059] 나노크리스탈 재료 준비(S110)가 완료되면, 콜로이드 나노입자 합성 기법으로 입자 재료가 핵 생성 및 성장(nucleation-growth)단계(S130)가 진행되면서 도핑 원소를 주입하여 합성(S140)하여 중합체를 형성한다. 도핑 활성의 적절한 범위는 도핑 원소 5%로 아세트산주석(Tin Acetate)의 사용 농도로 진행한다.

[0060] 만약, 나노입자를 올레산(Oleic Acid), 올레일알코올(Oleyl Alcohol), 옥틸라민(Octylamine), 트리옥틸라민(Tri-octylamine), 옥타데켄(Octadecene) 과 같은 지용성 용액에 합성하는 경우, 무극성 용액에 분산이 가능하다. 보다 구체적으로, 인듐 아세트산염(Indium Acetate)과 아세트산주석(Tin Acetate)를 올레산(Oleic Acid)에 150℃ 온도로 중합을 하여 인듐 올레산염(Indium Oleate)으로 형성한다. 상기 인듐 올레산염을 올레일알코올(Oleyl Alcohol)에 290℃에서 주입을 한다. 이때 나노입자는 합성을 통해 성장을 하게 되고, 성장한 나노입자를 분리정제 후 헥세인(Hexane) 또는 톨루엔(Toluene)과 같은 무극성 용액에 분산시킴으로써 나노입자 매트릭스를 제조한다.

[0061] 상기 플라즈몬 나노입자는 구형, 큐브형, 다면체 또는 불균일형 중 어느 하나일 수 있다.

[0062] 상기 구형, 큐브형 및 불균일형 플라즈몬 나노입자의 단위 입자당 흡광도의 차이는 크지 않다. 다만, 구형 나노입자의 충전밀도(Packing Density)는 이론상 74%이고, 큐브형 나노입자는 100%로 큐브형 입자가 필름 단위면적당 흡광을 증진시킬 수 있는 기대 효과가 더 크다고 할 수 있다.

[0063] 이때, 나노입자를 단층으로 형성하면 단위면적당 입자수는 적어져 흡광도는 떨어지나, 다층으로 형성하면 흡광도가 증가될 수 있다.

[0065] 한편, 본 발명의 일 실시예에서의 ITO는 산화인듐(IN2O3)에 주석(Sn)을 치환고용시킨 것으로, 높은 가시광 투과도와 근적외선 반사도, 우수한 전기전도도와 상온에서의 화학적 안정성을 갖고 있는 물질로서 투명전극재료로 널리 이용되고 있다.

[0066] 상기 ITO는 캐리어 농도 등으로 가시광선 영역에서 흡수가 존재하지 않아 투명이 되며, 근적외선 영역에 SPR(Surface Plasmon Resonance)흡수가 나타나기 때문에 적외선 차단재료가 될 수 있다. 상기 ITO 나노입자의 적외선 차단효율을 향상하려면 SPR 흡수파장을 근적외 영역에서 가능한 단파장으로 이동시킬 필요가 있는데, 상기 ITO에 포함된 주석 첨가량을 변화시켜 SPR 흡수파장을 제어할 수 있다. 산화인듐에 산화주석이 첨가되면, In3+가 Sn4+으로 바뀌어 In2O3 중의 캐리어가 증가한다. 주석 첨가량이 증가하면 캐리어 밀도 증가에 수반해 전자가 이동하기 용이하기 때문에 SPR이 일어나기 용이하여 에너지의 강한 빛이 흡수된다. 즉, 낮은 파장의 적외

선을 흡수하기 위해 SPR 파장이 단파장으로 이동한다. 본 발명의 일 실시예에서는 상기 1~10% 주석으로 도핑된 ITO 나노입자를 헥세인 용액에 분산하고, 5~50mg/mL의 농도인 ITO-헥세인 혼합액을 제조하였다.

[0068] 한편, 도 2는 본 발명의 일 실시예와 관련된 적외선을 차단하는 투명 필름 제조공정을 나타내는 순서도인데, 이하에서는 도 2를 참조하여 적외선을 차단하는 투명 필름의 제조방법에 대하여 설명하기로 한다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 적외선 차단 투명 필름의 제조는 나노크리스탈 재료를 이용하여 나노입자 매트릭스를 제조하는 단계(S160), 상기 나노입자 매트릭스에 도핑 원소를 도핑하여 플라즈몬 입자를 합성하는 단계(S170), 상기 플라즈몬 입자를 구속(encapsulation)하여 필름을 제조하는 단계(S180)를 포함하여 이루어진다. 이때, 상기 나노크리스탈 재료는 앞서 설명한 바와 같이, 인듐 옥사이드(In₂O₃), 텅스텐 옥사이드(WO_x), 몰리브덴 옥사이드(MoO_x), 아연 옥사이드(ZnO), 티타늄 옥사이드(TiO₂), 알루미늄 옥사이드(Al₂O₃), 바나듐 옥사이드(V₂O₃/V₂O₅), 하프늄 옥사이드(HfO₂), 세륨 옥사이드(CeO₂), 황화 구리(CuS_x), 실리콘 나이트라이드(SiN) 및 티타늄 나이트라이드(TiN)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함한다.

[0070] 도 3은 본 발명의 일 실시예와 관련된 스프레이 방식에 의해 제조되는 필름(102)의 개념도이고, 도 4는 본 발명의 일 실시예와 관련된 플라즈몬 나노입자 매트릭스가 박막(102) 형태로 제조되는 필름(102)의 개념도이며, 도 5는 본 발명의 일 실시예와 관련된 플라즈몬 나노입자 매트릭스가 유리에 혼합되어 제조되는 필름(102)의 개념도이다. 이하에서는 도 2 내지 도 5를 참조하여 본 발명의 일 실시예와 관련된 적외선을 차단하는 투명 필름(102)의 제조공정에 대하여 설명하기로 한다.

[0071] 먼저, 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 플라즈몬 입자를 기관에 분무(spraying)함으로써 필름을 형성한 이후, 상기 필름(102)의 표면에서 상기 필름(102)을 구속하는 보호층(103)을 형성할 수 있다. 상기 필름(102)은 도 3a에서와 같이 플라즈몬 나노입자가 단일층으로 형성할 수 있고, 도 3b에서와 같이 다층으로 형성할 수도 있다. 또한, 도 3c에서와 같이 불균일하게 다층으로 형성될 수도 있다. 또한, 상기 필름(102)이 단일 성분 또는 다수의 성분을 포함할 수도 있는데, 도 3a 내지 도 3c에서 좌측은 단일 성분으로 이루어진 것을 도시한 것이고, 우측은 다수의 성분을 포함하는 필름(102)을 도시한 것이다. 이와 같이, 보호층(103)을 형성함으로써 상기 플라즈몬 나노입자가 구속함과 동시에 플라즈몬 나노입자가 증발하는 것을 방지할 수 있다. 이때, 상기 기관(101)은 유리가 될 수도 있고, 유리에 부착하기 위한 접착제가 될 수도 있다.

[0072] 그리고, 도 4에 도시된 바와 같이, 상기 플라즈몬 입자를 박막(thin film)으로 형성함으로써 필름(102)을 형성할 수도 있다. 이때는 분사된 성분 중 용매가 증발함으로써 플라즈몬 나노입자를 기관(101)에 구속시키게 된다. 이때, 플라즈몬 입자는 도 4의 좌측에서와 같이 단일 성분만을 포함하거나 도 4의 우측에서와 같이 다수의 성분을 포함할 수도 있다.

[0073] 또한, 도 5에 도시된 바와 같이, 플라즈몬 입자를 유리(glass) 제조시에 분산시킴으로써 투명 필름(102)을 제조할 수도 있다. 이때, 상기 플라즈몬 입자는 20중량% 이하의 범위로 유리에 혼합되도록 한다. 유리 제조를 위해 용융 유리가 형성화되기 전에 용융 유리 스트림에 상기 플라즈몬 입자를 균일하게 혼합되도록 한다. 이를 위해 상기 플라즈몬 입자가 혼합된 유리 조성물을 연속 가마나 배치(batch)식 가마에서 1000~1500℃내에서 용융시켜 연화점을 초과한 상태에서 교반할 수 있다. 이때도 도 5의 좌측에서와 같이 플라즈몬 입자가 단일 성분으로 이루어지거나 도 5의 우측에서와 같이 플라즈몬 입자가 다수의 성분으로 이루어질 수도 있다.

[0074] 본 발명의 일 실시예에서는 상기 플라즈몬 입자를 유리 또는 기관(101)에 구속하기 위하여 롤투롤(roll to roll) 방식에 의해 수행될 수 있다. 즉, 도 3에서와 같이 상기 플라즈몬 입자를 기관(101)에 분무(spraying)함으로써 필름(102)을 형성하고, 상기 필름(102)의 표면에 보호층(103)을 형성하는 방법을 롤투롤 방식에 의해 수행할 수 있다. 도 4 및 도 5에 도시된 필름(102)을 제조하는 경우도 마찬가지로 롤투롤 방식에 의해 제조한다. 이러한 롤투롤 방식에 의하면 용매가 증발함으로써 자연스럽게 플라즈몬 나노입자가 기관(101) 또는 유리에 구속되게 된다.

[0076] 도 6은 본 발명의 일 실시예와 관련된 필름과 일반 유리의 사진인데, 도 6a는 기존의 일반 투명 유리를 나타내는 사진이고, 도 6b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 적외선을 차단하는 투명 필름의 사진이다. 본 발명의 일 실시예에서의 투명 필름의 투명도는 100% 완전 투명한 경우 외에도 다소의 변색된 필름도 포함하는 개념이다.

[0077] 본 발명의 일 실시예에 따른 필름은 주로 차량용 유리에 적용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 차량용 유리에 적용되는 경우에는 적외선을 차단함으로써 차량 내부로 공급되는 태양열을 줄일 수 있어 차량 내부 온도를 낮추기 위한 에너지를 줄일 수 있게 된다. 나아가, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 필름이 자동차에 사용되는 경우, 반도체형 플라즈몬 나노입자를 이용한 박막 필름에 의해 가시광선 투과시 교통법상 시야 확보를 도모할 수 있다.

[0078] 이와 같이 제조되는 적외선을 차단하는 투명 필름은 주로 차량의 전면 유리에 선풍용으로 사용될 수 있으나 이에 한정되지 않고 차량의 측면과 후면에 사용될 수도 있다.

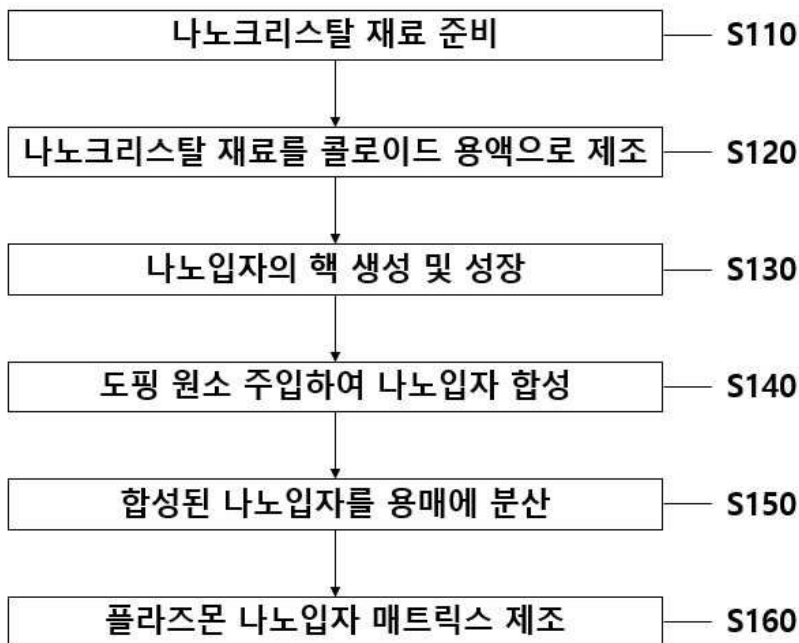
[0079] 상기의 상세한 설명은 모든 면에서 제한적으로 해석되어서는 아니되고 예시적인 것으로 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 첨부된 청구항의 합리적 해석에 의해 결정되어야 하고, 본 발명의 등가적 범위 내에서의 모든 변경은 본 발명의 범위에 포함된다.

부호의 설명

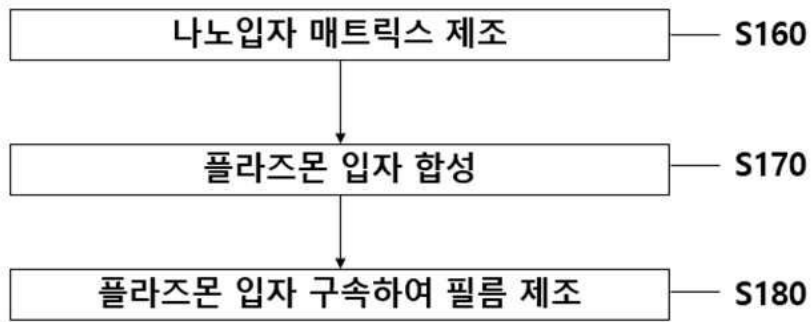
[0081] 101: 기관, 102: 필름, 103: 보호층

도면

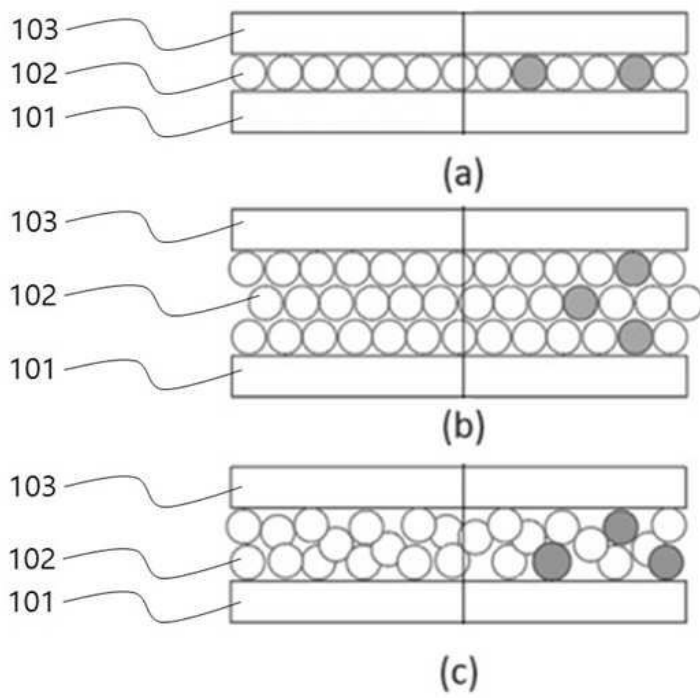
도면1



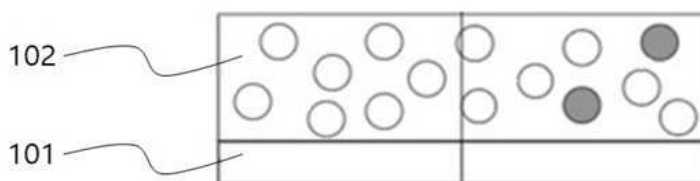
도면2



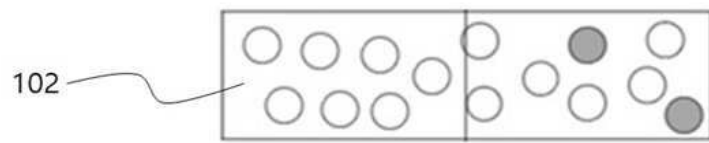
도면3



도면4



도면5



도면6

