



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월09일  
(11) 등록번호 10-1294596  
(24) 등록일자 2013년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H05B 3/14 (2006.01) H05B 3/20 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-0013149  
(22) 출원일자 2012년02월09일  
심사청구일자 2012년02월09일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020080039227 A\*  
KR1020090021056 A\*  
KR1020090023263 A\*  
KR1020110047404 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
한화케미칼 주식회사  
서울 중구 장교동 1번지  
(72) 발명자  
신봉선  
진라북도 부안군 백산면 용계리 361-7  
김영광  
경기도 안양시 만안구 석수1동 석수대림아파트  
117-902  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 8 항

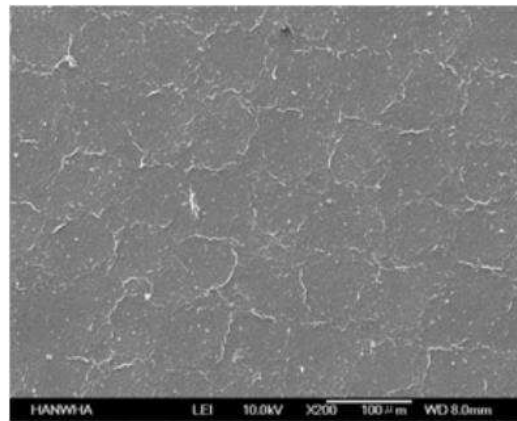
심사관 : 장경태

(54) 발명의 명칭 탄소나노튜브를 포함하는 면상 발열체 페이스트 조성물 및 그 제조방법

**(57) 요약**

본 발명은 한 방향으로 정렬된 탄소나노튜브를 포함하는 면상 발열체 조성물 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 한 방향으로 정렬된 다발 형태의 탄소나노튜브를 포함하는 면상 발열체 조성물 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 면상 발열체는 기존의 탄소나노튜브를 포함하는 면상 발열체와 대비하여 표면이 고르게 형성됨으로써 발열효율이 높아 저소비전력으로도 높은 발열온도와 발열량을 발생시키고, 우수한 네트워크형상으로 전기적 및 열적으로 안정성을 확보할 수 있다. 또한 도포되는 발열체 페이스트를 조절할 수 있어 절곡성 및 굴곡성이 향상된다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**김준섭**

서울특별시 은평구 구산동 214-15 미래아이빌 202호

**홍승호**

인천광역시 부평구 부평동 549-36 문화오피스텔 607호

**김경일**

대구광역시 북구 대현2동 481-4

**조신제**

인천광역시 부평구 삼산동 445-5 삼산타운2단지 219동 1803호

**홍상영**

대전광역시 중구 오류동 삼성아파트 16동 705호

**정광석**

경기도 용인시 기흥구 중동 참솔마을월드메르디앙 108동 1201호

**최영철**

경기도 용인시 기흥구 서천동 700 SK아파트 101동 803호

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

한 방향으로 정렬된 탄소나노튜브 1 내지 10 중량%;

폴리비닐부티랄계, 아크릴계, 실리콘계, 우레탄계, 셀룰로즈계로 이루어진 고분자 물질 중 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 바인더 2 내지 10 중량%; 및

테르피네올, 부틸칼비톨 아세테이트, 부틸칼비톨 중 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 분산용매 85 내지 95 중량%;  
를 포함하는 면상 발열체 조성물.

### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 탄소나노튜브 다발의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 면상 발열체 조성물.

### 청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브인 것을 특징으로 하는 면상 발열체 조성물.

### 청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 다발의 직경은 0.005 내지 50 $\mu\text{m}$ 이고, 길이는 10 내지 500 $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 면상 발열체 조성물.

### 청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 탄소나노튜브의 직경은 0.5 내지 30nm이고, 길이는 0.5 내지 2500 $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 면상 발열체 조성물.

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항의 면상 발열체 조성물을 포함하는 면상 발열체.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

한 방향으로 정렬된 다중벽 탄소나노튜브 다발 1 내지 10 중량%;

폴리비닐부티랄계, 아크릴계, 실리콘계, 우레탄계, 셀룰로즈계로 이루어진 고분자물질 중 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 바인더 2 내지 10 중량%; 및

테르피네올, 부틸칼비톨 아세테이트, 부틸칼비톨 중 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 분산용매 85 내지 95 중량%;  
를 포함하는 면상 발열체 조성물을 혼합, 교반 및 밀링하는 단계를 포함하는 면상 발열체의 제조방법.

**청구항 11**

제 10항에 있어서,

상기 한 방향으로 정렬된 다중벽 탄소나노튜브 다발은 전이금속 전구체 용액을 연소법 방식으로 환원하여 제조한 촉매 금속 입자를 탄화수소 기체와 수소 기체를 이용 화학기상증착법으로 합성하는 단계를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 면상 발열체의 제조방법.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 한 방향으로 정렬된 탄소나노튜브를 포함하는 면상 발열체 조성물 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 한 방향으로 정렬된 다발 형태의 탄소나노튜브를 포함하여 전기 및 열적으로 안정하고 내구성이 향상된 고효율 저소비전력의 면상 발열체 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 면상 발열체는 통상의 니크롬선을 이용한 선상 발열체가 아닌, 면에서 발열하는 발열체로서, 기존 선상 발열체와는 달리 전체의 면상에서 고른 발열이 발생하므로 발열효과가 높고 안전한 발열체이다.

[0003] 일반적으로 면상 발열체는 열전도가 높은 구리, 알루미늄, 철, 니켈, 흑연분말 등을 필름형태의 수지(RESIN) 등에 균일하게 분사 또는 인쇄 형성하거나, 또는 도전성이 있는 탄소, 흑연, 카본블랙 및 활성 탄소/섬유 등을 고분자 수지에 코팅시켜 사용하고 있다.

[0004] 특히 탄소는 열과 내구성이 강하며 열전도가 좋고 열팽창계수가 낮은 가벼운 특징이 있다. 또한, 흑연은 금속발열체를 예칭하는 것보다 제작이 쉽고 가격이 저렴하여 많이 이용되고 있다.

[0005] 한편, 탄소 재료는 높은 전기전도성, 열전도성, 내열성, 내식성, 내마모성 및 윤활성 등과 같은 전기적/물리적으로 우수한 특성을 가지고 있기 때문에 광범위하게 사용되고 있는 실정이다.

[0006] 대한민국 공개특허 제10-2010-0105817호(2010.09.30) 및 대한민국 공개특허 제10-2005-0081314호(2005.08.19)에 따르면 최근에는 카본블랙 분말을 분산시킨 고분자 발열시트가 면상 발열체의 주종을 이루고 있으나, 상기 카본블랙 분말을 분산시킨 고분자 발열시트가 우수한 발열특성을 나타내기 위해서는 고분자 발열시트 내에서 카본블랙 분말들 간의 연속적인 접촉이 이루어져 높은 전기전도성이 확보되어야 한다.

[0007] 그러나 카본의 분산 시, 입자 형상의 카본블랙 분말 간에 접촉이 어렵기 때문에 많은 양의 카본블랙을 분산시켜야 하고, 카본블랙 분말의 함량을 변화시킬 수 있는 범위가 제한받게 된다. 즉 카본블랙은 50 중량% 이상 과량의 탄소입자를 첨가하여야만 원하는 저항과 발열효과를 얻을 수 있어, 이로 인해 성형의 어려움과 함께 기계적 강도가 약하여 제 기능을 발휘하는데 문제점이 있는가 하면, 내 수명에도 문제점이 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2010-0105817호(2010.09.30)

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2005-0081314호(2005.08.19)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 상기와 같은 문제점들을 보완하고자 본 발명의 목적은 온도 균일성이 우수한 높은 열전도를 갖는 면상 발열체 및 그의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 기계적 강도가 우수하고 저전압 구동하에서도 우수한 열전도를 갖는 면상 발열체 및 그의 제조방법을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 한 방향으로 정렬된 탄소나노튜브를 포함하는 면상 발열체 조성물을 제공한다. 본 발명에 있어서 탄소나노튜브는 한 방향으로 정렬된 다발 형태의 탄소나노튜브인 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명은 기존의 탄소나노튜브를 사용하는 면상 발열체의 경우 탄소나노튜브의 분산성 및 방향성에 대한 한계점을 극복하기 위해 연구한 결과 한 방향으로 정렬된 탄소나노튜브 다발을 사용함으로써 기존의 탄소나노튜브가 가진 분산성 및 방향성에 대한 문제점을 극복하고 발열 효율과 내구성을 높일 수 있다는 것을 알았고, 이에 본 발명을 완성하였다.

[0013] 상기 탄소나노튜브 다발을 이루는 개별 탄소나노튜브 가닥의 직경은 0.5 내지 30nm이고, 길이는 0.5 내지 2500 μm이며, 탄소나노튜브 가닥이 한 방향으로 정렬되어 다발을 이루었을 때의 탄소나노튜브 다발의 직경은 0.005 내지 50 μm이고, 길이는 10 내지 500 μm인 것이 좋다. 더욱 바람직하게는 개별 탄소나노튜브 가닥의 직경은 1 내지 15nm이고, 길이는 1 내지 1000 μm이며, 탄소나노튜브 가닥이 한 방향으로 정렬되어 다발을 이루었을 때의 탄소나노튜브 다발의 직경은 0.01 내지 20 μm이고, 길이는 20 내지 300 μm인 것이 발열량과 내구성 및 발열 균일도 측면에 있어서 더욱 좋다. 탄소나노튜브 다발의 길이가 너무 길면 탄소나노튜브 가닥이 각기 다르게 잘려져 길이가 동일하지 않으므로 면상발열체의 표면이 고르지 않은 단점을 수반하게 된다.

[0014] 상기 면상 발열체 조성물은 한 방향으로 정렬된 탄소나노튜브, 바인더 및 분산용매를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 구체적으로 상기 면상 발열체 조성물은 바인더 2 내지 10 중량%, 분산용매 85 내지 95 중량% 및 한 방향으로 정렬된 탄소나노튜브 1 내지 10 중량%를 포함한다. 상기 한 방향으로 정렬된 탄소나노튜브의 함량이 1중량% 미만일 경우 발열체와 전극간 저항이 증가하게 되고 이에 따라 발열량이 감소하는 단점을 수반하게 되고, 10 중량%를 초과하면 발열온도가 너무 높아져 발열체 온도제어에 문제점이 발생할 수 있으며, 공정 측면에서는 페이스트 혹은 잉크의 점도가 너무 높아져 성막 공정이 어려워 질 수 있다. 상기 바인더의 함량이 2 중량% 미만으로 너무 적으면 면상 발열체의 강도가 미약하고 가공성이 용이하지 못한 단점이 있고, 바인더가 10중량%를 초과하여 과량 포함되면 면상 발열체의 강도는 높아지지만 표면이 고르지 못하고 두꺼워 발열 효율이 저하될 수 있다.

[0016] 상기 바인더는 면상 발열체 조성물 중 실질적인 발열 특성을 결정짓는 탄소나노튜브가 기관 혹은 식물에 안정성 있게 성막될 수 있도록 부착력을 제공하는 역할을 하며 추가적으로는 분산이 용이하게 하고, 페이스트 조성물의 스크린 인쇄 시 도막의 균일성을 확보하기 위한 적절한 점도를 제공한다. 이러한 바인더는 폴리비닐부티랄계,

아크릴계, 실리콘계, 우레탄계, 셀룰로즈계로 이루어진 고분자 물질을 적용할 수 있으며 상기 셀룰로즈계는 메틸셀룰로즈, 에틸셀룰로즈, 니트로셀룰로즈 및 카복시메틸셀룰로즈에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있지만 이에 제한되지는 않는다.

- [0017] 상기 분산용매는 당업자라면 바인더를 녹일 수 있는 것으로 선택하여 사용이 가능하며, 구체적인 예로는 테르피네올, 부틸칼비톨 아세테이트 또는 부틸칼비톨을 사용할 수 있으나, 본 발명의 범위가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 상기 한 방향으로 정렬된 다중벽 탄소나노튜브 다발은 전이금속 전구체 용액과 이를 담지할 수 있는 구조체를 형성하여 촉매 파우더를 제조한 후 이를 화학기상증착법을 이용하여 합성하는 단계를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또한 본 발명은 바인더, 분산용매 및 한 방향으로 정렬된 다중벽 탄소나노튜브 다발을 혼합, 교반 및 밀링하는 단계를 포함하는 면상 발열체의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 한 방향으로 정렬된 다중벽 탄소나노튜브는 전이금속 촉매를 연소법 방식으로 제조한 후 화학기상증착법에 의한 합성 단계로 제조되는 것을 특징으로 하며, 바인더 2 내지 10 중량%, 분산용매 85 내지 95 중량% 및 다중벽 탄소나노튜브 다발 1 내지 10 중량%를 혼합하여 발열체 페이스트를 제조한다. 밀링단계를 통하여 다발 형태의 다중벽 탄소나노튜브는 다발이 풀어지며 분쇄 또는 분산된다. 밀링은 탄소나노튜브의 분산 및 분쇄의 목적수단으로 수행할 수 있으며, 밀링 머신은 Bead Mill 혹은 3 Roll Mill이 바람직하며 상온에서 60 내지 180 분간 수행되는 것이 가장 좋다. 밀링 시간이 너무 길면 탄소나노튜브가 과하게 분쇄되어 발열 특성 면에 있어서 좋지 않고, 밀링 시간이 너무 짧으면 분쇄 및 분산이 부족해지는 단점을 수반하게 된다.
- [0021] 밀링단계를 거쳐 제조된 발열체 페이스트는 기판에 도포 및 건조되는 단계를 통하여 면상 발열체로 제조된다.
- [0022] 면상 발열체의 기저층은 구체적으로 폴리에스테르계 수지, 폴리프로필렌계 수지, 폴리에틸렌계 수지, 폴리염화비닐계 수지, 폴리우레탄계 수지 및 폴리아미드계 수지로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상을 선택할 수 있으며 상기 기저층과 발열 전도층 사이에 표면 균일도를 높이기 위해 프라이머층을 형성하는데 이러한 프라이머층으로는 폴리우레탄 수지, 아크릴계 수지 또는 실리콘계 수지를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 면상 발열체 페이스트는 상기 기판에 평균두께가 5 내지 20 $\mu$ m으로 도포되는 것이 발열효율 및 내구성에 있어서 좋다. 발열체 페이스트가 너무 두껍게 도포되면 발열효율이 떨어지고 발열체 페이스트의 도포두께가 너무 얇으면 제조된 면상발열체의 강도가 떨어지게 된다.
- [0024] 기판에 도포된 발열체 페이스트는 160 내지 200 $^{\circ}$ C에서 5 내지 20분간 건조시키는 단계를 거쳐 면상 발열체로 제조된다.

**발명의 효과**

- [0025] 본 발명에 따른 한 방향으로 정렬된 다중벽 탄소나노튜브 다발을 포함하여 제조되는 면상 발열체는 기존의 탄소나노튜브를 포함하는 면상 발열체와 대비하여 표면이 고르게 형성됨으로써 발열효율이 높아 저소비전력으로도 높은 발열온도와 발열량을 발생시키고, 우수한 네트워크형상으로 전기적 및 열적으로 안정성을 확보할 수 있다. 또한 도포되는 발열체 페이스트를 조절할 수 있어 절곡성 및 굴곡성이 향상된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0026] 도 1은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 탄소나노튜브 면상 발열체의 표면을 전자현미경으로 관찰한 결과이다.  
도 2는 본 발명의 비교예 2에서 제조된 탄소나노튜브 면상 발열체의 표면을 전자현미경으로 관찰한 결과이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0027] 이하는 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 실시예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] [제조예 1] 한방향으로 정렬된 탄소나노튜브 다발의 제조
- [0029] Iron(III) Nitrate nonahydrate 12g, Cobalt(II) Nitrate hexahydrate 8.4g, Aluminum Nitrate nonahydrate

36g, Citric Acid 10g을 순서대로 100ml의 증류수에 넣고 혼합한다.

- [0030] 제조한 용액을 스테인레스 용기에 옮겨담은 후 550℃로 가열된 소성로에 넣고 20분간의 열분해 과정을 통하여 흑갈색의 촉매 분말 20g를 수득한다.
- [0031] 상기에서 합성된 촉매 10g을 석영 보트 위에 고르게 도포한 후, 보트를 열화학기상증착장치의 석영 반응관 내부에 장착한다. 질소 분위기에서 반응관의 온도를 1시간에 걸쳐 750℃ 까지 상승시킨 후, 20분간 분당 2L의 수소를 흘려준다.
- [0032] 이후 분 당 5L의 에틸렌과 5L의 수소를 흘려주면서 60분간 탄소나노튜브 합성 반응을 진행한다. 상기 과정을 통하여 210g의 탄소나노튜브를 수득하였다.
- [0033] [실시에 1] 면상 발열체 페이스트의 제조
- [0034] 상기 제조에 1에서 제조된 한방향으로 정렬되고 다발의 직경이 7 $\mu$ m, 다발의 길이가 100 $\mu$ m인 다중벽 탄소나노튜브 다발 3.0g 및 에틸 셀룰로오스(ETHOCEL, standard 45, Dow Chemical Corp, USA) 5.0g을 테르피네올 분산용매 92.0g에 첨가하여 혼합 및 180분 동안 60℃의 온도에서 교반 후 상온에서 3 Roll Mill 장비로 60분 동안 밀링하여 면상 발열체 페이스트를 제조하였다.
- [0035] [비교예 1] 면상 발열체 페이스트의 제조
- [0036] 정렬되지 않은 평균 직경이 12.5nm, 평균 길이가 15.0 $\mu$ m인 다중벽 탄소나노튜브(한화나노텍, 제품명 CM-95) 3.0g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0037] [실시에 2] 면상 발열체의 제조
- [0038] 상기 실시예 1에서 제조된 면상발열체 페이스트 100g을 실리콘계 수지가 프라이머층으로 코팅된 폴리에스테르 직물에 스크린 인쇄프린팅 방식으로(도포방법 기재 필요합니다.) 평균두께가 5 ~ 20 $\mu$ m이 되도록 도포한 후, 200℃에서 20분간 건조하여 용매를 증발시켜 발열체를 제조하였다.
- [0039] 제조된 면상 발열체의 표면을 전자현미경으로 관찰하여 그 결과를 하기 도 1에 나타내었다.
- [0040] [비교예 2] 면상 발열체의 제조
- [0041] 상기 비교예 1의 면상발열체 페이스트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하였다.
- [0042] 제조된 면상 발열체의 표면을 전자현미경으로 관찰하여 그 결과를 하기 도 2에 나타내었다.
- [0043] 하기 도 1과 도 2에 나타난 것과 같이 본 발명에 따른 탄소나노튜브 면상 발열체는 기존의 탄소나노튜브 면상 발열체보다 표면이 고르게 형성됨을 알 수 있다.
- [0044] [시험예 1]
- [0045] 상기 비교예 2 및 실시예 2 에서 폴리에스테르 섬유가 직조된 기재에 탄소나노튜브 후막이 도포된 직물을 도전성 페이스트, 구체적으로는 은(Ag) 페이스트를 패턴 인쇄하여 전극을 형성하고 그 위에 실리콘 수지를 코팅하여 절연층을 형성한 발열 직물을 구비한다. 상기 방법으로 제조된 발열 직물을 전원 공급 장치(DC 18V)에 연결하여 발열 성능을 측정된 시험 결과는 아래 표 1에 나타난 바와 같다.

**표 1**

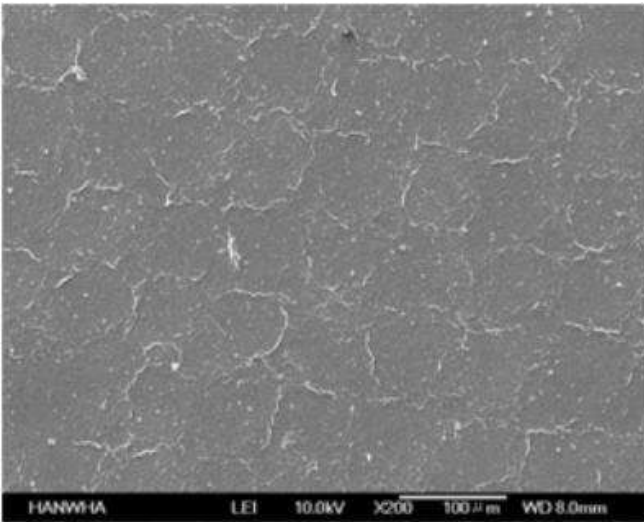
	발열체/전극간 저항	발열온도	발열량
실시에	3 $\Omega$	80℃	20cal/cm <sup>3</sup> sec
비교예	150 $\Omega$	45℃	8cal/cm <sup>3</sup> sec

[0046]



도면

도면1



도면2

