(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0085027
(43) 공개일자 2013년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05B 3/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0078038(분할)
(22) 출원일자 2013년07월03일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2011-0094892
원출원일자 2011년09월20일
심사청구일자 2011년09월20일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김상식
서울특별시 강남구 대치동 1014-3 대치 삼성아파트 108동 1205호
조경아
서울특별시 광진구 능동 225-5
(74) 대리인
홍동우

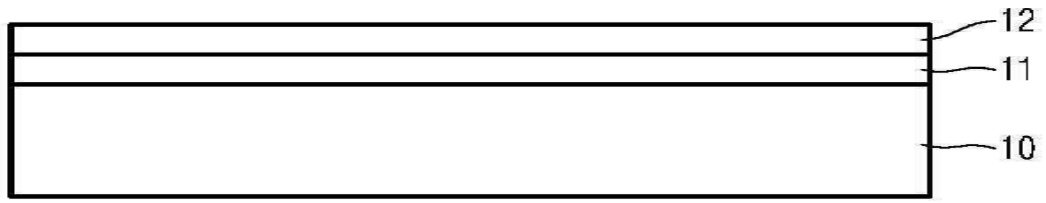
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **발열 판재 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 유연성 발열 판재 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 구체적으로 본 발명의 발열 판재는 직물 구조로 형성된 베이스; 상기 베이스의 제1면의 적어도 어느 일부 영역에 형성되는 것으로, 다수의 도전성 나노파티클이 물리적으로 연계(necking)된 발열층; 상기 발열층을 보호하는 보호층; 및 상기 발열층에 전력을 공급하는 급전부를 포함한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

직물 구조로 형성된 베이스;

상기 베이스의 제1면의 적어도 어느 일부 영역에 형성되는 것으로, 다수의 도전성 나노파티클이 물리적으로 연계(necking)된 발열층;

상기 발열층을 보호하는 보호층; 및

상기 발열층에 전력을 공급하는 급전부를 포함하는 발열 판재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 발열층과 베이스의 사이에 접착력 강화층이 더 구비되어 있는 것을 특징으로 하는 발열 판재.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 접착력 강화층은 상호 연계된 다수의 나노파티클을 포함하는 것을 특징으로 하는 발열 판재.

청구항 4

섬유 구조로 형성된 베이스의 제1면에 용매에 나노파티클이 분산되어 있는 분산액을 코팅하는 단계;

상기 분산액의 용매를 제거하여 상기 베이스의 제1면에 나노파티클층을 형성하는 단계;

상기 나노파티클층을 열처리하여 나노파티클이 상호 연계(necking)된 발열층을 형성하는 단계; 및

상기 발열층을 보호하는 보호층을 형성하는 단계를 포함하는 발열 판재의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 베이스의 직물 구조를 형성하는 섬유는

산화물을 포함하는 발열 판재의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 베이스의 직물 구조를 형성하는 섬유는

유리 섬유를 포함하는 발열 판재의 제조방법.

청구항 7

제4항 내지 6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노파티클은 산화물반도체물질로 형성되는 것을 특징으로 하는 발열 판재의 제조방법.

청구항 8

제4항 내지 6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노파티클은 ZnO, SnO, MgO, InO 중의 적어도 어느 하나의 산화물과 실리카 중의 적어도 어느 하나로 된 산화물반도체물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 발열 판재의 제조방법.

청구항 9

제4항 내지 6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열처리는 200~500℃ 범위의 온도에서 실시하는 것을 특징으로 하는 투명 면상 히터의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 연성 발열 판재 및 그 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 나노파티클 발열막을 포함하는 발열 판재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적인 면상발열체는 전기 통전에 의해 발생하는 방사열을 이용하고 있어 온도조절이 용이하고 공기가 오염되지 않아 위생적이며 소음이 없기 때문에 히팅 매트나 히팅 패드, 침대 매트리스, 보온 이불이나 담요, 아파트나 일반주택 등의 주거용 난방장치 등에 폭넓게 이용되고 있다.

[0003] 상기 면상발열체의 발열원으로 니크롬, 동니켈 합금과 같은 금속 저항선이 주로 사용되고 있으나, 이와 같은 니크롬 등의 금속 저항선들은 전기가 한 선을 통해 전체 부하 전류가 흐르기 때문에 금속 저항선과 도체 간의 접속 부위에 접촉저항에 의한 과열 문제가 있고, 합포 원단으로 고분자 필름 등을 이용함으로써 뻣뻣한 감이 있었다.

[0004] 또한, 직조 발열체로서, 일반 섬유 실인 날실과 씨실의 평면 교차 배열에 의한 직조로 직물이 형성되고, 상기 날실 또는 씨실 중에 일정한 간격으로 전기 저항선으로 대체하고, 상기 직물의 양단에 전기 저항선 방향과 직교 방향으로 도체 전선을 배열한 직조 발열체가 사용되고 있지만, 상기 전기 저항선과 도체 전선 간의 교차 부위가 접촉저항에 의한 과열이 발생하는 문제점이 있다. 나아가, 종래의 직조 발열체는 도체 전선이 지나가는 곳을 중심으로만 발열이 일어나기 때문에 고르지 못한 발열 문제 및 일반 섬유는 고온을 버티지 못하는 문제점도 가지고 있다.

[0005] 이상과 같은 저항선의 문제, 즉 고르지 못한 발열 등의 문제를 개선하기 위해 제안되는 것이 도전막에 의한 발열구조이다. 도전막은 일반적으로 산화 주석, 산화 인듐 등의 화합물 박막, 귀금속이나 구리 등의 금속 박막 등이 있다. 또한, 근래에는 도전막으로 CNT(carbon nano tube)를 이용하기도 한다.

[0006] 그러나 기존의 발열성 박막은 열적 증착, 물리적 증착, 화학적 증착 등에 의한 하기 때문에 대면적화가 어려울 뿐 아니라 그 공정수도 매우 많아서 제조 단가가 높다. 또한, 가열 속도도 느리고 많은 전력을 소비하는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 예시적 실시 예에 따르면, 대면화가 용이하고 낮은 발열산포 및 적은 소비전력을 가지며, 유연성이 크고 빠른 가열, 냉각이 가능하고 고온에서 강인한 발열 판재가 제공된다.

[0008] 또한, 본 발명의 예시적 실시예에 따르면, 대면적의 발열층의 형성이 용이하고 품질이 좋으며, 유연성이 크고 빠른 가열, 냉각이 가능하고 고온에서 강인한 발열 판재를 제조하는 제조방법이 제공된다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 의한 발열 판재는 직물 구조로 형성된 베이스; 상기 베이스의 제1면의 적어도 어느 일부 영역에 형성되는 것으로, 다수의 도전성 나노파티클이 물리적으로 연계(necking)된 발열층; 상기 발열층을 보호하는 보호층; 및 상기 발열층에 전력을 공급하는 급전부를 포함한다.

[0010] 상기 베이스의 직물 구조를 형성하는 섬유는 산화물을 포함한다.

[0011] 상기 베이스의 직물 구조를 형성하는 섬유는 유리 섬유를 포함한다.

[0012] 상기 나노 파티클은 산화물반도체물질로 형성된다.

[0013] 상기 나노파티클은 ZnO, SnO, MgO, InO 중의 적어도 어느 하나의 산화물과 실리카 중의 적어도 어느 하나로 형성된다.

[0014] 상기 산화물은 도펀트를 포함한다.

[0015] 상기 도펀트는 In, Sb, Al, Ga, C, Sn 중 적어도 어느 하나를 포함한다.

[0016] 상기 급전부는 상기 발열층에 전기적으로 연결되는 단자 층을 더 포함한다.

[0017] 상기 발열층은 다수의 단위 층에 의한 다층 구조를 가진다.

[0018] 상기 발열층은 이종의 나노파티클에 의한 단위 발열층을 포함한다.

[0019] 상기 발열층과 베이스의 사이에 접착력 강화층이 더 구비된다.

[0020] 상기 접착력 강화층은 상호 연계된 다수의 나노파티클을 포함한다.

[0021] 상기 나노파티클은 ZnO, SnO, MgO, InO 중의 적어도 어느 하나의 산화물과 실리카 중의 적어도 어느 하나로 형성된다.

[0022] 상기 산화물은 도펀트를 포함한다.

[0023] 상기 도펀트는 In, Sb, Al, Ga, C, Sn 중 적어도 어느 하나를 포함한다.

[0024] 상기 발열층은 상기 베이스의 제1면에 획정된 다수의 영역 중 적어도 어느 하나의 영역에 형성된다.

[0025] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 의한 발열 판재의 제조 방법은 섬유 구조로 형성된 베이스의 제1면에 용매에 나노파티클이 분산되어 있는 분산액을 코팅하는 단계; 상기 분산액의 용매를 제거하여 상기 베이스의 제1면에 나노파티클층을 형성하는 단계; 상기 나노파티클층을 열처리하여 나노파티클이 상호 연계(necking)된 발열층을 형성하는 단계; 및 상기 발열층을 보호하는 보호층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0026] 상기 베이스의 직물 구조를 형성하는 섬유는 산화물을 포함한다.

[0027] 상기 나노파티클 형성단계 전에, 상기 베이스에 대한 발열층의 접착력을 강화하기 위한 접착력 강화층 형성 단계를 더 포함한다.

[0028] 상기 베이스의 직물 구조를 형성하는 섬유는 유리 섬유를 포함한다.

[0029] 상기 접착력 강화층 형성 단계는 용매에 나노파티클이 분산된 분산액을 상기 베이스에 코팅하는 단계; 및 상기 용매를 건조하고 나노파티클은 열처리하는 단계를 포함한다.

[0030] 상기 나노파티클은 산화물반도체물질로 형성된다.

[0031] 상기 나노파티클은 ZnO, SnO, MgO, InO 중의 적어도 어느 하나의 산화물과 실리카 중의 적어도 어느 하나로 된 산화물반도체물질을 포함한다.

[0032] 상기 열처리는 200~500℃ 범위의 온도에서 실시한다.

발명의 효과

[0033] 상기의 해결수단에 의한 본 발명의 연성 발열 판재 및 제조방법에 따르면, 구조가 간단하고 저비용으로 제조할 수 있고, 특히 낮은 소비 전력으로 구동되므로 효율적인 발열을 할 수 있다.

[0034] 아울러, 상기의 해결수단에 의한 본 발명의 발열 판재 및 제조방법에 따르면, 베이스의 유연성이 높아서 제조시에 제2차 가공품의 형상을 고려하지 않아도 되어 제조가 용이하고 형상 변형이 용이해 활용 범위가 넓다.

[0035] 또한, 상기의 해결수단에 의한 본 발명의 발열 판재 및 제조방법에 따르면, 기존 발열 판재에 비해 히팅 및 냉각 시간을 단축하여 발열 판재의 응용 범위를 확장할 수 있다.

[0036] 상기의 해결수단에 의한 본 발명의 발열 판재 및 제조방법에 따르면, 베이스 및 발열층 간의 접착력 또는 베이스 및 접착력 강화층 간의 접착력이 향상되어 내구성이 향상될 수 있다.

[0037] 나아가, 상기의 해결수단에 의한 본 발명의 발열 판재 및 제조방법에 따르면, 베이스의 녹는점이 높아 발열층 또는 접착력 강화층을 형성할 때 별도의 방열처리가 필요하지 않아 제조 공정이 용이해지고 제조 단가를 낮출 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 발열 판재의 기본적 구조를 보인다.

도 2는 도 1에 도시된 본 발명에 따른 발열 판재의 발열층의 구체적인 적층 구조의 일례를 도시한다.

도 3은 본 발명의 다른 실시 예에 따른 발열 판재의 적층 구조를 보인다.

도 4는 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 발열 판재의 적층 구조를 보인다.

도 5a 및 도 5b은 온습도 센서를 가지는 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 발열 판재의 적층 구조를 보인다

도 6a, 6b은 본 발명의 또 다른 실시 예들에 따른 발열 판재에서 베이스에 대한 발열층의 평면적 배치 형태를 예시한다.

도 7은 본 발명의 한 실시 예에 따른 발열 판재의 제조 공정 흐름도이다.

도 8은 본 발명의 다른 실시 예에 따른 발열 판재의 제조 공정 흐름도이다.

도 9는 본 발명의 또 실시 예에 따른 발열 판재의 제조 공정 흐름도이다.

도 10a 및 도 10b는 본 발명의 발열 판재의 베이스에 사용되는 글래스 파이버의 구조를 보인다.

도 11은 글래스 파이버를 이용한 발열 판재 및 기존의 베이스를 이용한 발열 판재간의 가열 냉각 속도의 차이를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있는 바람직한 실시 예를 상세히 설명한다. 다만, 본 발명의 바람직한 실시 예에 대한 동작 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[0040] 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0041] 또한, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0042] 이하, 첨부된 도면을 참조하면서, 본 발명의 실시 예들에 따른 발열 판재와 그 제조방법을 설명하다.

[0043] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 발열 판재의 기본적 구조를 보인다.

[0044] 도 1에 도시된 바와 같이, 베이스(10)의 일측면인 제1면에 발열층(11)과 보호층(12)이 순서대로 적층되어 있다. 상기 보호층(12)은 상기 발열층(11)을 전기, 물리적으로 보호하는 것으로 절연성물질로 형성된다.

[0045] 상기 베이스(10)는 직물(textile) 구조로 형성될 수 있다. 일반적으로 베이스는 상부에 적층되는 발열층(11) 등을 지지하기 지지대의 역할 및 발열층에서 발생하는 열을 흡수하는 흡수체의 역할을 병행할 수 있다. 따라서, 발열 판재의 유연성(flexiblity)에 가장 큰 영향을 주는 것은 베이스의 유연성이고, 발열 판재의 온도 승강 속도에 영향을 크게 주는 것이 발열 판재의 열흡수 및 방출력이다.

[0046] 일반적으로 사용되는 베이스들은 솔리드(solid)한 구조를 가지는 베이스들이므로, 열을 흡수할 수 있는 표면적은 베이스의 일측면 뿐이며, 열을 방출할 수 있는 표면적은 타측면밖이라 할 수 있다.

[0047] 예를 들어, 100X100 ㎜ 크기의 발열 판재에 전압 100V를 2분간 인가하여 히팅 시, 상온에서 300℃까지 온도를 높이는데 소요되는 시간은 약 60초이고, 400℃에서 200℃까지 온도가 떨어지는데 걸리는 시간은 약 2분이 소요되고 100℃ 이하로 온도가 떨어지는데 소요되는 시간은 약 5분 정도로 비교적 오랜 시간이 소요된다.

[0048] 그런데, 도 10a 및 도 10b를 참조하면 베이스(10)가 직물 구조로 형성된 경우에는 직물로 형성되는 공극들이 많기 때문에 이러한 공극으로 공기의 유동이 발생하므로, 동일 부피 대비 큰 표면적을 가지게 된다. 또한, 동일 표면적 대비 가열되거나 냉각되어야 할 질량도 감소하게 된다. 따라서, 온도의 변화속도를 빠르게 할 수 있다. 상기의 발열 판재에 베이스(10)를 직물 구조로 변경하여 동일 조건에서 테스트한 경우 온도를 300℃까지 상승시키는데 소요되는 시간은 약 60초로 비슷하나, 100℃ 이하까지 온도를 낮추는데 소요되는 시간은 45초로 상당히 단축됨을 확인할 수 있다.

[0049] 따라서, 발열 판재의 베이스(10)를 직물 구조로 하게 되면 발열 판재의 온도 응답성이 향상될 수 있다.

[0050] 또한, 직물 구조는 섬유들이 엮여서 공극을 형성하는 구조이므로 유연성이 높은 구조이다. 따라서, 베이스(10)를 직물 구조로 형성하게 되면, 제조 이후에 발열 판재를 이용하여 제2차 가공품을 생산하는 과정에서 형상을 변형시켜 사용할 수 있는 바, 발열 판재의 이용성이 향상될 수 있다. 즉, 기존의 발열 판재를 제조 시에는 제2차 가공품의 형상에 맞추어서 발열 판재의 형상을 설계하고 제조해야 하기 때문에 한번 제조된 발열 판재는 다른 가공품에 적용되기 힘들다. 하지만, 베이스(10)를 직물 구조로 가져가게 되면 제2차 가공품의 형상을 고려하지 않아도 되는 바 제조 단가 및 제품의 활용 범위가 극히 넓어질 수 있다.

[0051] 상기 베이스(10)의 직물 구조는 투명, 반투명, 불투명 소재의 섬유로 형성될 수 있으며, 바람직하게는 산화물 소재의 섬유로 형성될 수 있고, 특히 글래스 파이버(glass fiber)를 이용하여 형성될 수 있다.

[0052] 상기 발열층(11)은 실리카 또는 산화물반도체 등으로 된 다수의 도전성 나노파티클이 물리적으로 연계(necking)된 성긴 조직(loose texture) 구조를 가질 수 있다. 이는 후술되는 제조공정에서 열처리 조건에 따르는 것으로 치밀한 조직(Close-Packed Texture)을 가지게 할 수 도 있고, 다른 실시 예에 따르면 완전한 막 상태를 가질 수 도 있다.

[0053] 상기의 열처리 과정은 일반적으로 200℃ 이상 바람직하는 400℃ 이상에서 이루어진다. 그런데, 종래의 베이스(10)로 사용되던 고분자 수지로 된 필름들은 200℃ 정도의 온도에서는 형상을 유지하지 못하는 문제가 있어 열처리를 견디도록 방열 코팅을 통해 문제를 해결한다. 하지만, 하지만, 글래스 파이버를 사용하게 되면 700℃ 정도까지도 여유있게 형상 및 강도를 유지할 수 있어 베이스에 별도의 방열 코팅 처리 없이 나노파티클을 열처리할 수 있다.

[0054] 또한, 발열체로 사용되던 CNT(carbon nano tube) 물질은 350℃가 되면 이산화탄소로 분리되어 물성을 유지 못하는 문제가 있어, 빠른 가열이 힘든 문제가 있지만, 상기 발열층(11)은 400℃ 이상도 견디기 때문에 보다 빠른 가열이 가능하다. 아울러, 베이스 기판 또한, 종래의 고분자 수지가 아닌 글래스 파이버를 사용함으로써, 발열층(11)에서 발생하는 열을 견딜 수 있게 한 것이다.

[0055] 상기 발열층(11)은 단일 층으로 형성될 수 도 있으나, 도 2에 도시된 바와 같이 다수의 단위 발열층(11a)이 하나로 집적된 적층 구조를 가질 수 있다. 이는 하나의 발열층으로부터 발열 판재에 필요한 물리적 특성이나 전기적 특성을 얻을 수 없는 경우에 적용할 수 있다.

[0056]

[0057] 한편, 상기 발열층(11)과 베이스(10)의 사이에는 발열층(11)을 베이스(10)에 확고히 고정하기 위한 접착력 강화층(13)이 마련될 수 있다. 이 접착력 향상 층(12)은 실리카 나 폴리머로 형성될 수 있으며, 여기에 도전성 입자, 예를 들어 나노파티클이 포함될 수 있다. 접착력 강화층(13)이 도전체로서 전기적 저항을 가지며, 따라서, 발열층의 한 요소로서의 기능을 가질 수 있다. 이러한 접착력 향상 층(12)은 선택적인 요소로서 이하의 설명에서 경우에 따라 설명 및 도면에서 생략된다.

[0058] *다만, 베이스(10)를 산화물 섬유를 이용한 직물 구조를 사용할 경우에는 베이스(10) 및 발열층(11) 사이의 접착력이 향상되는 효과가 있어 별도의 접착력 강화층(13)을 사용하지 않을 수 있다. 경계면에서 발열층(13)을 이루는 실리카 또는 산화물반도체와 베이스(10)의 산화물 섬유는 산소 원자를 가지고 있어 산소 원자를 중심으로

하여 분자간 결합이 이루어지기 때문에 분자간 결합력이 강해질 수 있다.

[0059] 도 4는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 발열 판재를 도시한다. 베이스(10) 위에 발열층(11)이 형성되고 그 양측에 전극(14a), 배선(14b), 접속부 또는 단자(14c)를 포함하는 급전부(14)가 마련된다. 도 4에서 급전부를 대표하는 것으로 전극(14a)은 발열층(11)에 직접 접촉되며, 배선(14b)는 외부 회로에 발열층(11)을 연결하며, 단자(14c)는 배선(14b)이 전극(14a)에 안정적으로 고정시킨다. 상기 발열층(11) 위에는 보호층(12)이 마련되는데, 이는 발열층(10) 양측의 전극(14a)을 포함하는 급전부(14)를 덮으며, 다른 실시 예에 따르면 덮지 않을 수 도 있다. 이하의 도면에서는 급전부(14)의 전극(14a)을 상징적으로 도시하며, 나머지 부분은 도면의 복잡성을 피하기 위하여 생략된다.

[0060] 도 5a, 5b는 본 발명의 또 다른 실시 예들에 따른 발열 판재를 도시한다. 기본적인 구조는 도 4에 도시된 실시 예의 발열 판재와 동일한 구조를 가지며, 다만 온도와 습도를 검출하는 온도센서, 습도센서 또는 온/습도 센서(15a, 15b)를 구비한다. 도 5a에 도시된 발열 판재는 베이스(10)의 제1면 측에 센서(15a)가 마련되고, 도 5b에 도시된 발열 판재는 베이스(10)의 타 측면인 제2면에 센서(15b)가 마련되는 구조를 가진다.

[0061] 전술한 실시 예에서는 베이스(10)의 전체 면에 발열층이 형성되는 전면 발열구조의 발열 판재가 설명되었다. 그러나 본 발명의 다른 실시 예에 따르면, 베이스(10)의 제1면이 다수의 영역으로 분할 또는 획정(defined)되고, 이렇게 획정된 다수 영역 중 어느 하나의 영역 또는 선택된 복수의 영역에만 형성될 수도 있다.

[0062] 도 6a은 베이스(10)의 제1면이 중앙의 사각 영역과 그 둘레의 테두리 영역으로 획정되었을 때, 중앙의 사각영역에만 발열층(11)이 형성된 실시 예의 발열 판재를 도시한다. 여기에서 발열층(11)이 형성되지 않는 테두리 영역의 폭 조절에 의해 발열층(11)의 영역이 크게 확장될 수 있으며, 이 경우 기능적으로 발열이 필요 없고 오히려 타 구조물에 고정하기 위한 고정부분으로서 테두리 부분을 남겨야 할 필요가 있을 때 효과적이다.

[0063] 도 6b는 베이스(10)의 제1면이 격자 형태로 배치되는 획정 선에 의해 바둑판 형태의 영역이 마련되고 발열층(11)이 다이아몬드 또는 마름모 형태로 배열된 구조를 갖는 발열 판재를 도시한다. 이는 베이스(10)의 제1면이 다수의 영역으로 분할 또는 획정되고, 그리고 전체 영역 중에 선택적으로 발열층(11)이 형성될 수 있음을 상징적으로 예시하는 것이다.

[0064] 상기와 같은 구조의 발열 판재는 다양한 분야에 응용될 수 있다. 예를 들어, 건축물의 외부 유리, 창호, 욕실 거울, 자동차용 좌우 전후 차창에 적용할 수 있고, 실외에 설치되는 디스플레이의 표면 보호용 스크린 등에 적용할 수 있다. 이러한 발열 판재는 응용대상에 따라 투명, 반투명, 불투명성의 베이스를 이용할 수 있다. 또한, 발열층 및 보호층 역시 응용대상에 따라 투명, 반투명, 불투명의 구조를 가지게 할 수 있다. 베이스는 다양한 형태의 판재를 이용할 수 있는데, 판상의 형태를 가질 수 도 있는데, 만곡된 형태 예를 들어 반원통, 반구면 등의 다양한 형태를 가질 수 도 있으며, 본 발명의 기술적 범위는 어느 특정 형태에 국한되지 않는다. 나아가, 베이스를 직물 구조로 형성할 경우에는 판재의 형태로 제조하고, 개별 적용 분야에서 발열 판재를 필요한 형태로 가공하여 사용할 수 있다.

[0065] 이하, 본 발명의 실시 예들에 따른 발열 판재의 제조방법을 설명한다.

[0066] 상기 베이스(10)는 판재로서 평판형, 반원통형, 반구면형 등으로 투명, 반투명, 불투명 재료로 형성된다. 베이스(10)로 사용 가능한 물질은 산화물 섬유로 된 직물 구조의 베이스, 바람직하게는 글래스 파이버로 된 직물 구조의 베이스가 있다.

[0067] 베이스(10) 위에 형성되는 발열층(11)은 전술한 바와 같이 적어도 하나의 단위 발열층(11a)을 포함하며, 바람직하게는 그 하부에 베이스(10)와의 접착력이 우수한 재료로 된 접착력 강화층(13)이 형성된다.

[0068] 상기 접착력 강화층(13)은 상기 베이스(10)와 접착력이 우수한 나노파티클 분산액으로 스프레이 코팅, 스핀 코팅, 디핑 방법, 브러쉥(Brushing) 또는 기타 습식 코팅 방법에 의해 형성될 수 있다.

[0069] 다만, 베이스(10)를 산화물 섬유를 이용한 직물 구조를 사용할 경우에는 베이스(10) 및 발열층(11) 사이의 접착력이 향상되는 효과가 있어 별도의 접착력 강화층(13)을 사용하지 않을 수 있다. 경계면에서 발열층(13)을 이루는 실리카 또는 산화물반도체와 베이스(10)의 산화물 섬유는 산소 원자를 가지고 있어 산소 원자를 중심으로 하

여 분자간 결합이 이루어지기 때문에 분자간 결합력이 강해질 수 있다.

[0070] 나노파티클은 용매에 분산되어 있으므로 대면적 베이스(10)에 도포하기 용이하고 그 층수의 조절에 의해 총 두께의 조절이 용이하다. 또한, 분산액 중의 나노파티클의 농도를 조절함으로써 발열층(11)의 도전성을 용이하게 조절할 수 있다.

[0071] 광투과가 요구되는 발열 판재의 경우에 있어서, 밴드갭 에너지가 3.3eV 이상인 물질로 된 접착력 강화층(13) 및 발열층(11)은 400 내지 700㎚의 가시광선은 흡수하지 않으므로 밴드갭 에너지가 3.3eV 이상인 물질을 이용하여 접착력 강화층(13) 및 발열층(11)을 형성하는 것이 바람직하다.

[0072] 상기 접착력 강화층(13)과 발열층(11)은, 나노파티클 분산액을 베이스(10)의 표면 전체 또는 일부분에 도포하고 열처리함으로써 얻어진다. 이러한 분산액의 도포 및 열처리 과정은 1회 이상 실시할 수 있으며, 따라서 이를 통해 다층구조의 발열층을 얻을 수 있다. 상기 발열층(11)을 얻기 위한 도전성 나노파티클 분산액은 스프레이 코팅, 스핀 코팅, 디핑 방법, 브러쉉 또는 기타 습식 코팅 방법에 의해 형성될 수 있다. 나노파티클 분산액에 의한 막은 열처리를 통해 건조되며, 건조 후 잔류하는 나노파티클은 나노파티클의 융점 가까이까지 가열됨으로써 소결되어 성긴 조직 또는 치밀한 조직의 접착력 강화층(13)과 발열층(11)이 얻어진다. 열처리 온도는 나노파티클의 입경에 의존하며 입경이 작아질수록 열처리 온도도 낮아진다.

[0073] 이러한 나노파티클의 분산액을 코팅한 후 이를 열처리함으로써 발열층을 얻는 본원의 제조방법은 종래의 금속박막 형성 방법에 비해 상대적으로 낮은 온도의 열처리가 가능한 이점을 가진다.

[0074] 상기 베이스(10)의 나노파티클 분산액에 의한 코팅층 또는 나노파티클 층의 열처리는 발열플레이트(hot plate) 또는 오븐(oven)을 이용해 진행할 수 있으며, 이때에 온도는 200~500℃의 범위가 바람직하다. 발열플레이트를 이용한 열처리에서는 발열플레이트를 베이스(10)의 상하에 위치시켜 베이스의 양면으로 복사열이 도달되도록 한다.

[0075] 그런데, 일반적으로 베이스(10)에 사용될 수 있는 고분자 수지로 된 필름은 녹는점이 낮아서 상기의 오븐 내 온도를 견디기가 쉽지 않아 오븐에서 열처리하기 전에 코팅처리 등의 방열 처리를 할 필요가 있다. 다만, 베이스(10)에 글래스 파이버를 사용하게 되면 700℃ 정도까지도 여유있게 형상 및 강도를 유지할 수 있어 별도의 전공정 처리 없이 나노파티클을 열처리할 수 있다.

[0076] 상기 발열층(11)의 총 두께는 가시광선의 투과를 고려하여 100㎚ 이하가 되도록 조절함으로써 가시광선에 대해 투명한 발열층을 얻을 수 있게 된다.

[0077] 급전부(14a, 14b)에 포함되는 전극 또는 단자는 도전성 물질로서 금속 재료, 전도성 에폭시, 전도성 페이스트, 솔더, 전도성 필름 등에 의해 형성될 수 있다. 금속재료 전극은 증착 방법에 의해 얻어지며, 전도성 에폭시 또는 전도성 페이스트에 의한 전극은 스크린 프린팅, 솔더는 솔더링 방법, 전도성 필름은 라미네이팅 방법에 의해 얻어질 수 있다.

[0078] 상기 배선(14b)은 상기 전극(14a)에 접속되도록 와이어 본딩, 솔더링 방법 등에 의해서도 형성될 수 있다.

[0079] 상기 보호층(12)은 상기 베이스(10) 상에 형성된 발열층(11), 상기 전극(14a)을 포함하는 급전부(14) 위에 형성되어 이들을 외부로부터 보호한다.

[0080] 상기 보호층(18)은 유전체 산화물, 페릴린, 나노입자, 고분자 필름 등으로 형성되며, 유전체 산화물 또는 페릴린 등에 의한 보호층(12)은 증착법에 의해 형성 되고, 나노파티클을 포함하는 보호층(12)은 스프레이 코팅, 스핀 코팅, 디핑 방법, 브러쉉 또는 기타 습식 코팅 방법에 의해 형성될 수 있다.

[0081] 전술한 온도, 습도 또는 온습도 센서(15a, 15b)는 검출된 신호를 별도의 피드백 회로로 송출하여 발열층(11)에 의한 발열이 피드백 제어되도록 하여, 온도나 습도의 변화에 따라 적절한 발열이 일어나도록 하여, 김서림과 성에를 제거한다.

[0082] 한편, 베이스(10) 상의 급전부는 접착력 강화층(13)과 발열층(11)의 사이에 마련될 수 있는데, 이 경우 접착력 강화층(13)에 급전부(14a, 14a)의 전극을 형성하고, 이 이후에 발열층(11)을 형성한다. 이때에 차후 단자 및 배선의 형성을 위해 발열층(11)은 상기 급전부(14a, 14a)를 벗어나 부분에만 형성되게 할 수 있다.

[0083] 이하, 본 발명의 실시 예들에 따른 발열 판재의 제조방법을 설명한다.

[0084] 도 7은 본 발명에 따른 발열 판재 제조방법의 기본적 과정을 보인다.

[0085] S100 단계:

[0086] 베이스의 크리닝이 요구된다. 크리닝은 베이스의 재료에 상응하는 공지의 솔벤트 또는 에천트 등을 이용할 수 있다. 베이스는 직물 구조로 형성된 소재일 수 있고, 상기 직물 구조를 형성하는 섬유는 산화물을 포함하는 섬유일 수 있으며, 특히 상기 직물 구조를 형성하는 섬유는 글래스 파이버일 수 있다.

[0087] S110 단계:

[0088] 상기 크리닝과는 별도로 나노파티클 분산액을 조제(준비)한다. S110 단계는 베이스 크리닝과 병행되며 일반적으로는 베이스 크리닝에 비해 선행될 수 있다. 용매로서는 메탄올과 수산화 칼슘의 혼합액, 메탄올과 수산화칼슘이 혼합된 혼합액, 벤젠(benzene) 단일 물질이 이용되며, 나노파티클로서는 도핑 된 산화물 반도체로서 ZnO, SnO, MgO, InO 중의 적어도 어느 하나와 실리카 중 적어도 어느 하나가 이용될 수 있다. 도펀트로는 In, Sb, Al, Ga, C, Sn 중에 적어도 어느 하나가 이용된다. 분산액을 조제하는 과정에서 용매를 50~200℃로 가열한 상태에서 전구체로서 위에 언급된 산화물 반도체 나노파티클을 첨가한다.

[0089] S120 단계:

[0090] 크리닝된 베이스에 나노파티클 분산액을 코팅한다. 코팅법은 전술한 바와 같은 다양한 방법이 이용될 수 있으며, 그 코팅 영역은 베이스의 전체 또는 베이스에서 획정된 적어도 어느 한 영역이다.

[0091] S130 단계:

[0092] 나노파티클 분산액이 코팅된 후 열처리에 의해 나노파티클에 의한 발열층을 형성한다. 이때에 열처리에 의해 나노파티클이 분산되어 있는 용매의 증발(건조)가 수반된다. 어떤 경우에는 용매의 증발이 별도로 수행될 수 있으나, 일반적으로는 열처리에 수반하여 동시에 진행될 수 있다. 그러나 열처리시 건조가 먼저 진행되고 그 후에 잔류하는 나노파티클에 대한 소결이 이루어져 나노파티클이 물리적으로 연계(necking)된 발열층을 얻을 수 있게 된다.

[0093] S140 단계:

[0094] 발열층의 상부에 전극을 형성된다. 전극은 금속, 전도성 에폭시, 전도성 페이스트, 솔더, 전도성 필름 등으로 형성할 수 있다. 금속 전극은 증착 방법에 의해 형성되고, 전도성 에폭시 또는 전도성 페이스트 전극은 공지의 스크린 프린팅, 솔더는 솔더링 방법으로 형성되고, 그리고 전도성 필름은 라미네이팅 방법에 의해 형성될 수 있다.

[0095] S150 단계:

[0096] 전술한 바와 같은 방법에 의해 배선을 연결한다. 배선은 전극에 대해 와이어 본딩, 솔더링 방법 등에 의해 형성될 수 있다.

[0097] S160 단계:

[0098] 최종적으로 보호층을 상기 발열층 위에 형성한다. 보호층은 유전체 산화물, 페릴린 나노입자, 고분자 필름 등을 사용하여 형성되며, 나노 입자, 유전체 산화물 또는 페릴린 보호층은 증착 방법으로 형성되며, 나노파티클 보호층은 스프레이 코팅, 스핀 코팅 또는 디핑 방법 등에 의해 형성될 수 있다.

[0099] 위에서 설명된 단계에서 상기 S120 단계와 S130 단계가 복수 회 반복 실시함으로써 다층 구조의 발열층을 얻을 수 있게 된다. 한편, 본 발명의 다른 실시 예에 따르면, 상기 전극을 형성하는 S140 단계는 S120 단계보다 선행될 수 있으며, 이 경우 전극은 발열층의 하부에 위치한 상태에서 발열층에 전기적으로 접속될 수 있다.

[0100] 도 8은 본 발명의 다른 실시 예에 따른 발열 판재의 제조방법을 보인다.

[0101] S200 단계:

[0102] 크리닝이 된 베이스에 별도로 조제된 나노파티클이 분산되어 있는 제 1 분산액을 코팅한 후 이를 건조/ 열처리하여 접착력 강화층을 형성한다. 용매로서는 메탄올과 수산화 칼슘의 혼합액, 메탄올과 수산화칼슘이 혼합된 혼

합액, 벤젠(benzene) 단일 물질이 이용되며, 나노파티클로는 산화물 반도체로서 ZnO, SnO, MgO, InO 중의 어느 하나, 또는 실리카가 이용될 수 있다. 이러한 산화물 반도체에는 도펀트를 포함할 수 있는데, 도펀트로는 In, Sb, Al, Ga, C, Sn 중에 적어도 어느 하나가 이용될 수 있다. 분산액을 조제하는 과정에서 용매를 50~200℃로 가열한 상태에서 전구체로서 위에 언급된 산화물 반도체 나노파티클을 첨가한다.

[0103] S210 단계:

[0104] 상기 접착력 강화층 위에 나노파티클이 분산되어 있는 제 2 분산액을 코팅한 후 이를 건조/열처리함으로써 발열층을 형성한다. 제 2 분산액은 제1분산액과 다른 나노파티클을 포함할 수 있으며, 용매도 다를 수 있다. 용매로는 제 1 분산액과 마찬가지로, 메탄올과 수산화 칼슘의 혼합액, 메탄올과 수산화칼슘이 혼합된 혼합액, 벤젠(benzene) 단일 물질이 이용되며, 나노파티클로는 산화물 반도체로서 ZnO, SnO, MgO, InO 등 중의 적어도 어느 하나, 또는 실리카가 이용될 수 있다. 이러한 산화물 반도체에는 도펀트를 포함할 수 있는데, 도펀트로는 In, Sb, Al, Ga, C, Sn 중에 적어도 어느 하나가 이용될 수 있다. 분산액을 조제하는 과정에서 용매를 50~200℃로 가열한 상태에서 전구체로서 위에 언급된 산화물 반도체 나노파티클을 첨가한다.

[0105] 상기 접착력 강화층과 발열층의 코팅 영역은 베이스의 전체 또는 베이스에서 획정된 적어도 어느 한 영역이 될 수 있으며, 접착력 강화층과 발열층과 일치하지 않을 수 있으며, 예를 들어 접착력 강화층은 베이스의 전체 또는 그 일부에 코팅되고 발열층은 접착력 강화층의 전체 또는 그 일부에서 선택된 적어도 어느 한 영역에 형성될 수 있다.

[0106] 코팅된 제 2 분산액을 열처리하면 나노파티클이 분산되어 있는 용매의 증발(건조)가 수반된다. 어떤 경우에는 용매의 증발이 별도로 수행될 수 있으나, 일반적으로는 열처리에 수반하여 동시에 진행될 수 있다. 그러나 열처리시 건조가 먼저 진행되고 그 후에 잔류하는 나노파티클에 대한 소결이 이루어져 나노파티클이 물리적으로 연계(necking)된 발열층을 얻을 수 있게 된다. 이때에 발열층에는 나노파티클 간의 연계에 따른 물리적 연결 구조를 가지게 되며, 그 조직에 보이드(void)가 존재할 수 도 있으며, 어떤 경우에는 보이드가 없는 완전히 치밀한 조직이 얻어질 수 있다.

[0107] S220 단계:

[0108] 발열층의 상부에 전극을 형성된다. 전극은 금속, 전도성 에폭시, 전도성 페이스트, 솔더, 전도성 필름 등으로 형성할 수 있다. 금속 전극은 증착 방법에 의해 형성되고, 전도성 에폭시 또는 전도성 페이스트 전극은 공지의 스크린 프린팅, 솔더는 솔더링 방법으로 형성되고, 그리고 전도성 필름은 라미네이팅 방법에 의해 형성될 수 있다.

[0109] S230 단계:

[0110] 전극에 연결되는 배선을 형성한다. 배선은 전극에 대해 와이어 본딩, 솔더링 방법 등에 의해 형성될 수 있다.

[0111] S240 단계:

[0112] 최종적으로 보호층을 상기 발열층 위에 형성한다. 보호층은 유전체 산화물, 페릴린 나노입자, 고분자 필름 등을 사용하여 형성되며, 나노 입자, 유전체 산화물 또는 페릴린 보호층은 증착 방법으로 형성되며, 나노파티클 보호층은 스프레이 코팅, 스핀 코팅 또는 디핑 방법 등에 의해 형성될 수 있다.

[0113] 위에서 설명된 단계에서 상기 S200 단계와 210 단계가 각각 복수 회 반복 실시함으로써 다층 구조의 접합력 강화층 및 발열층을 얻을 수 있게 된다. 한편, 본 발명의 다른 실시 예에 따르면, 상기 전극을 형성하는 S220 단계는 S210 단계보다 선행될 수 있으며, 이 경우 전극은 발열층의 하부에 위치한 상태에서 발열층에 전기적으로 접속될 수 있다.

[0114] 도 9는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 발열 판재의 제조방법을 보인다.

[0115] S300 단계:

[0116] 크리닝이 된 베이스에 전술한 바와 같은 조건으로 조제된 나노파티클이 분산되어 있는 제 1 분산액을 이용해 접착력 강화층을 형성한다. 본 발명의 다른 실시 예에 따르면, 접착력 강화층은 단일 층 또는 복 층의 구조를 가질 수 있다. 여기에서 접착력 강화층은 본 발명의 다른 실시 예에 따라 실리카나 폴리머로 형성될 수 있으며 여기에 나노파티클이 포함될 수 도 있으며, 그리고 증착이나 스핀 코팅 등 다양한 기존의 방법에 의해 형성될 수 있다. 또한, 접착력 강화층은 투명, 불투명, 반투명 물질에 의해서도 형성될 수 있다.

[0117] S310 단계:

[0118] 접착력 강화층 상부 양측에 전극을 형성된다. 전극은 금속, 전도성 에폭시, 전도성 페이스트, 솔더, 전도성 필름 등으로 형성할 수 있다. 금속 전극은 증착 방법에 의해 형성되고, 전도성 에폭시 또는 전도성 페이스트 전극은 공지의 스크린 프린팅, 솔더는 솔더링 방법으로 형성되고, 그리고 전도성 필름은 라미네이팅 방법에 의해 형성될 수 있다.

[0119] S320 단계:

[0120] 상기 접착력 강화층과 전극 위에 전술한 바와 같은 조건의 제 2 분산액을 코팅한 후 이를 건조/열처리함으로써 발열층을 형성한다. 이러한 발열층의 형성은 복 수회 반복 실시될 수 있으며 반복 과정에서 사용되는 나노파티클이나 용매를 다르게 적용할 수 도 있다.

[0121] S330 단계:

[0122] 전극에 연결되는 배선을 형성한다. 배선은 전극에 대해 와이어 본딩, 솔더링 방법 등에 의해 형성될 수 있다.

[0123] S340 단계:

[0124] 최종적으로 보호층을 상기 발열층 위에 형성한다. 보호층은 유전체 산화물, 페릴린 나노입자, 고분자 필름 등을 사용하여 형성되며, 나노 입자, 유전체 산화물 또는 페릴린 보호층은 증착 방법으로 형성되며, 나노파티클 보호층은 스프레이 코팅, 스핀 코팅 또는 디핑 방법 등에 의해 형성될 수 있다.

[0125] 위에서 설명된 단계에서 상기 S300 단계와 320 단계가 각각 복수 회 반복 실시함으로써 다층 구조의 접합력 강화층 및 발열층을 얻을 수 있게 된다. 한편, 본 발명의 다른 실시 예에 따르면, 상기 전극을 형성하는 S310 단계는 S300 단계보다 선행될 수 있으며, 이 경우 전극은 접착력 강화층의 하부에 위치한 상태에서 발열층에 전기적으로 접속될 수 있다.

[0126] 전술한 바와 같은 실시 예에 있어서, 다층구조의 발열층은 서로 다른 나노파티클에 의한 단위 적층을 포함할 수도 있다. 그리고 최종 보호층이 형성된 후에는, 보호층 상에 또는 상기 베이스 반대 면에 온습도센서 및 피드백 회로를 마련하는 단계가 추가될 수 있다. 그러나 이러한 온습도센서 및 피드백 회로는 선택적인 요소로서 본 발명의 기술적 범위를 제한하지 않는다. 또한, 발열층에 전력을 공급하는 급전부의 구체적인 형태, 예를 들어 전극의 위치 및 형태, 배선의 형태 및 배치는 매우 다양한 형태로 구현될 수 있는데, 이는 발열층에 성공적으로 전력을 공급할 수 있는 어떠한 형태로의 변형이 가능하며, 이 또한 본 발명의 기술적 범위를 제한하지 않는다.

[0127] 상기와 같은 구조 및 제조방법에 의해 얻어지는 발열 판재는 구조가 간단하고 저비용을 제조할 수 있다. 특히 낮은 소비 전력으로 구동되므로 효율적인 발열을 할 수 있으며, 온습도 센서를 가짐으로써 김서림등이 육안으로 확인되기 전에 자동으로 작동을 시킬 수 있다.

[0128] 아울러, 상기와 같은 직물 구조의 베이스를 포함하는 구조 및 제조 방법에 의해 얻어지는 발열 판재는 베이스의 유연성이 높아서 제조 시에 제2차 가공품의 형상을 고려하지 않아도 되어 제조가 용이하고 형상 변형이 용이해 활용 범위가 넓다. 또한, 산화물을 포함하는 섬유를 이용한 직물 구조의 베이스를 이용한 발열 판재인 경우에는 베이스 및 발열층 간의 접착력 또는 베이스 및 접착력 강화층 간의 접착력이 향상되어 내구성이 향상될 수 있다. 나아가, 글래스 파이버를 이용한 직물 구조의 베이스를 이용한 발열 판재의 경우에는 베이스의 녹는점이 높아 발열층 또는 접착력 강화층을 형성할 때 별도의 방열처리가 필요하지 않아 제조 공정이 용이해지고 제조 단가를 낮출 수 있다.

[0129] 이하에서는 본 발명에 따른 발열 판재의 성능 및 그 실시 가능성을 판단하기 위한 실제 제작 및 그 결과를 보인다.

[0130] 도 11은 글래스 파이버를 이용한 발열 판재 및 기존의 베이스를 이용한 발열 판재간의 가열 냉각 속도의 차이를 보여주는 그래프이다.

[0131] 도 11을 참조하면, 400℃로 열처리된 ITO 발열층에 대한 100 V의 인가 전압에서 히팅 및 냉각 속도 변화를 확인할 수 있다.

[0132] ITO 나노입자가 포함된 용액을 D263 (Schott 사 제품명) 유리와 glass fiber 상에 코팅하여 ITO 층을 형성하였다. 이 ITO 박막을 400℃에서 30분간 열처리를 한 후 발열층을 제작하였다. 최종적으로 얻어진 발열층에 실버

전극을 형성하고 히터(발열층)의 히팅 및 냉각 특성을 비교분석하였다.

[0133] 이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경할 수 있다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 당업자에게 있어 명백할 것이다.

부호의 설명

[0134] 10: 베이스 11, 11a: 발열층

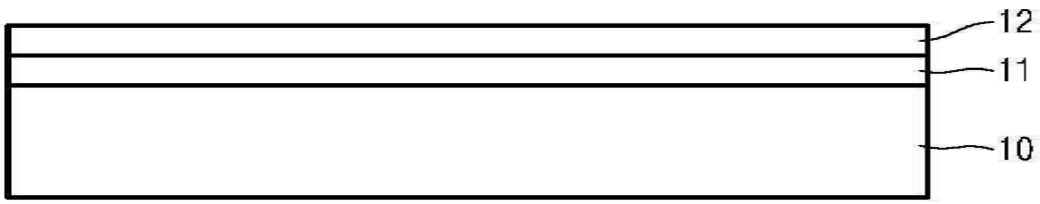
12: 보호층 13: 접착력 강화층

14a: 급전부 14b: 배선

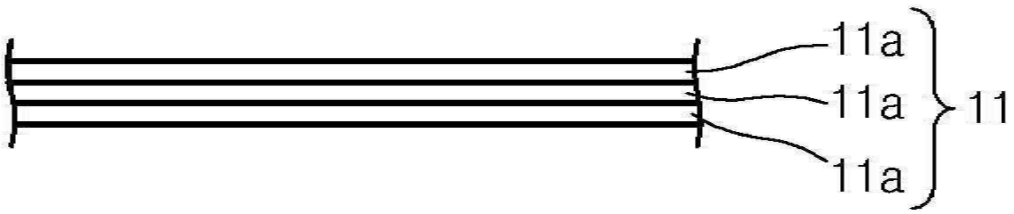
15a, 15b: 온/습도 센서

도면

도면1



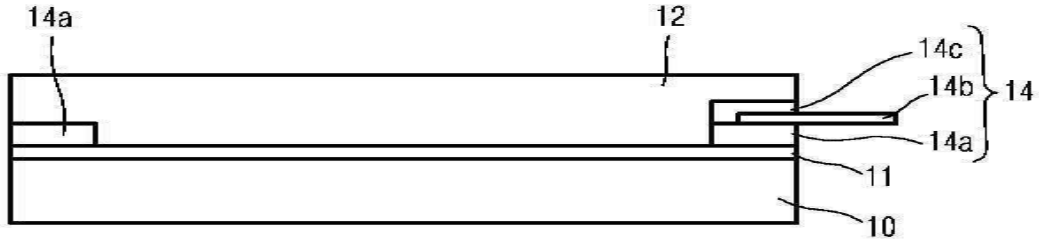
도면2



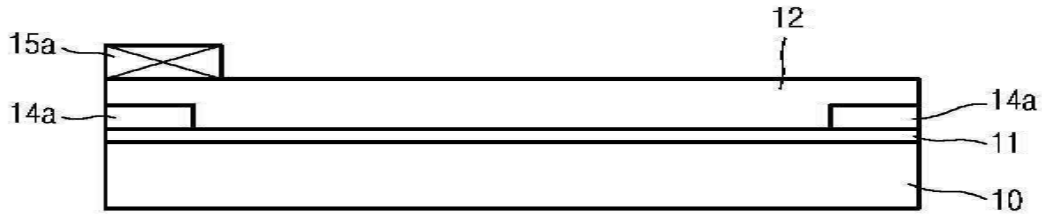
도면3



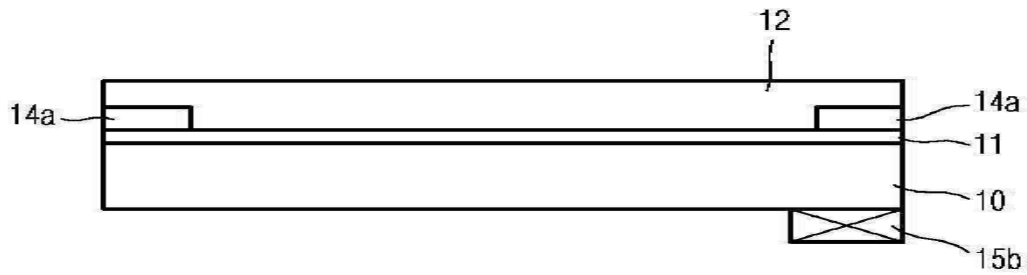
도면4



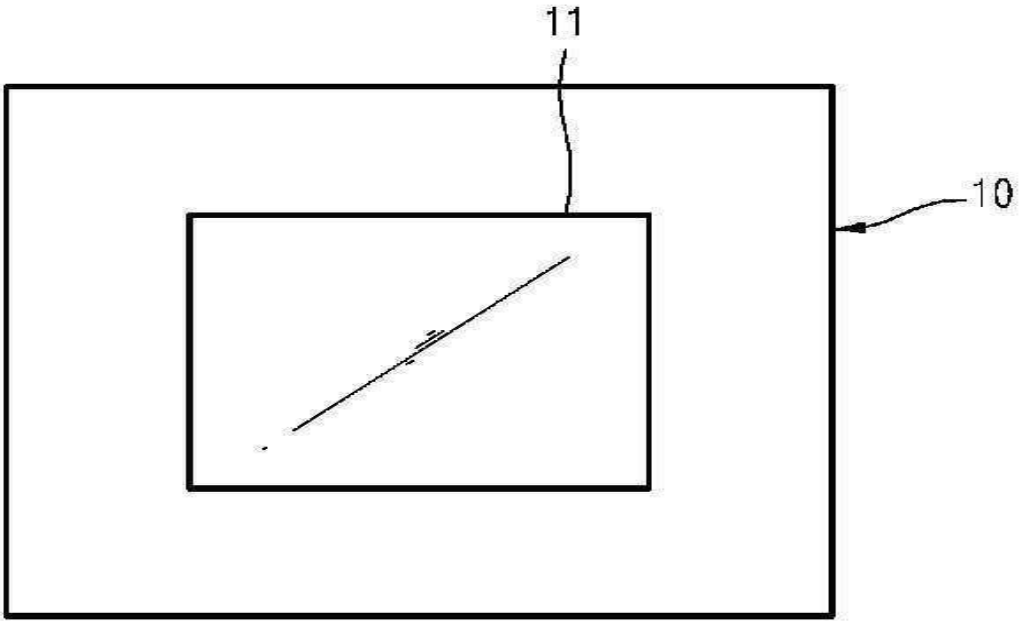
도면5a



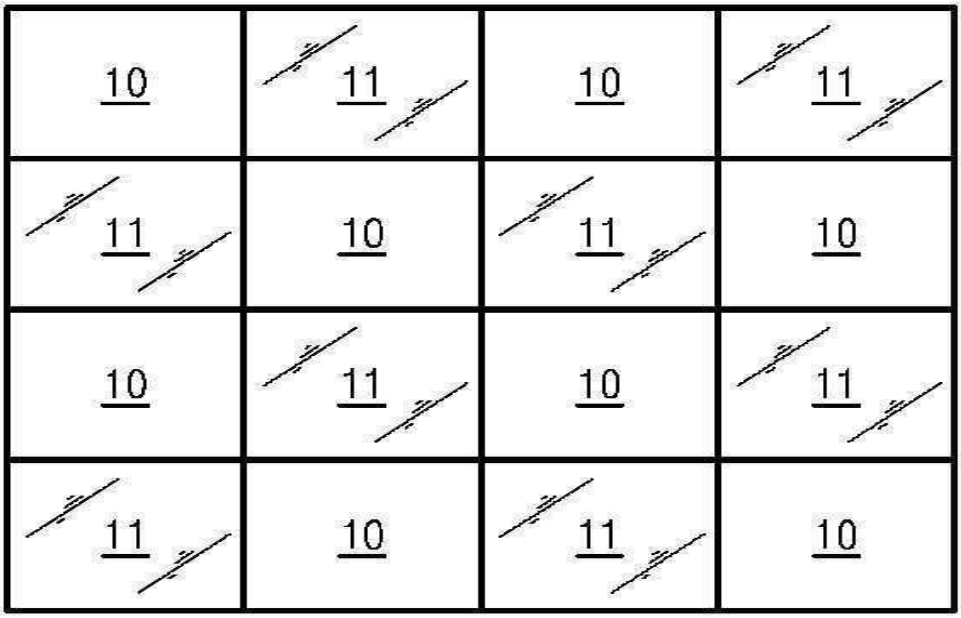
도면5b



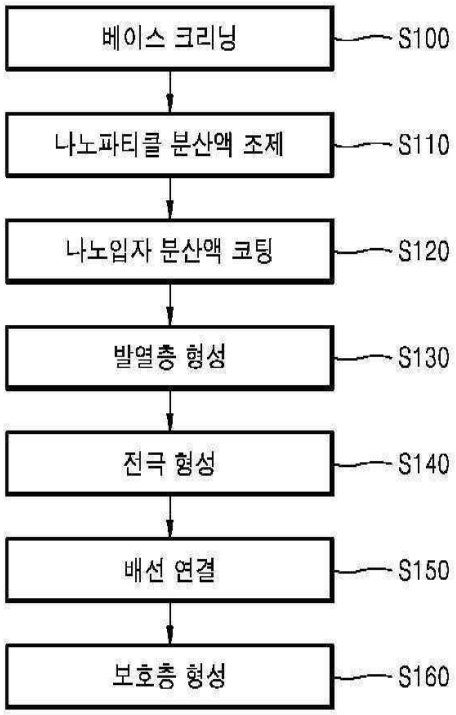
도면6a



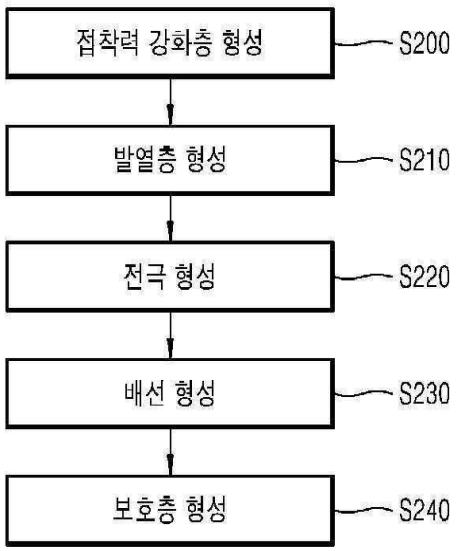
도면6b



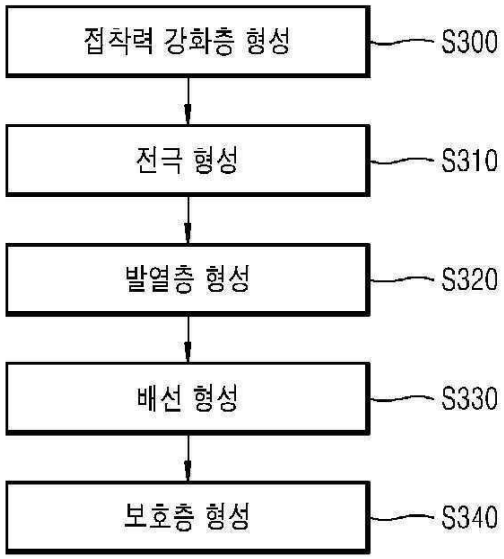
도면7


베이스 크리닝
S100
나노파티클 분산액 조제
S110
나노입자 분산액 코팅
S120
발열층 형성
S130
전극 형성
S140
배선 연결
S150
보호층 형성
S160

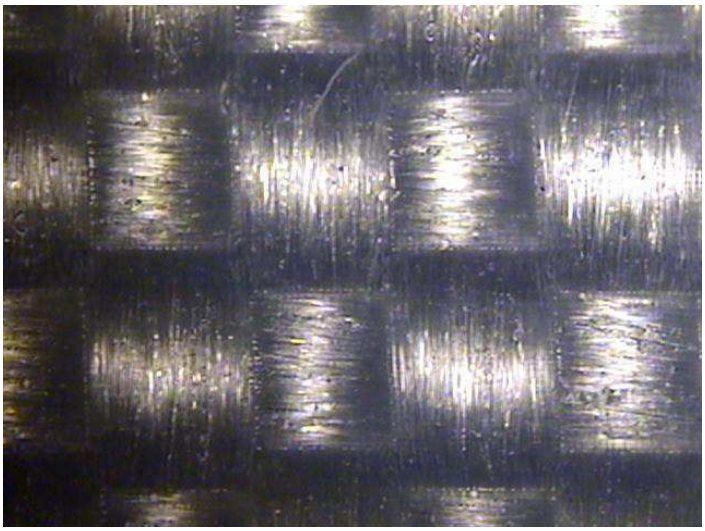
도면8


접착력 강화층 형성
S200
발열층 형성
S210
전극 형성
S220
배선 형성
S230
보호층 형성
S240

도면9



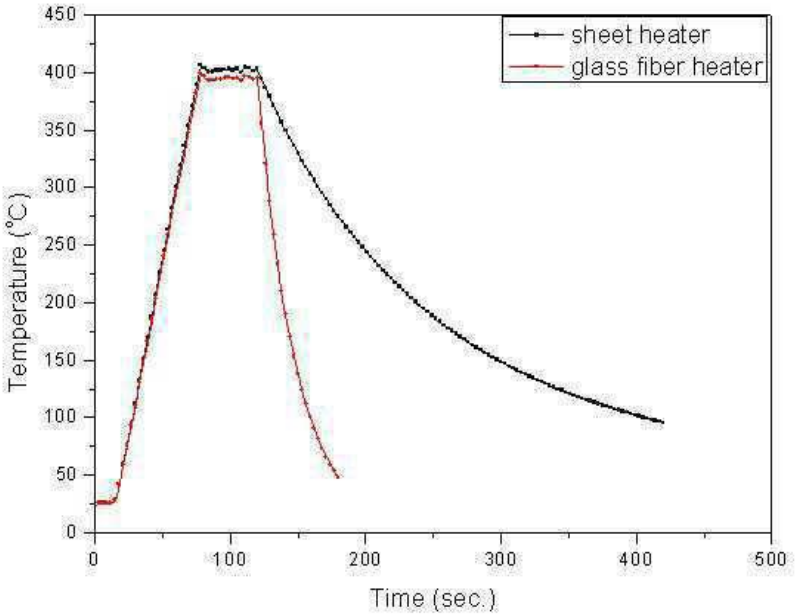
도면10a



도면10b



도면11


sheet heater
glass fiber heater
Temperature (°C)
Time (sec.)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
0
100
200
300
400
500