

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0073127 (43) 공개일자 2014년06월16일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B32B 15/04 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)		(71) 출원인 세종대학교산학협력단 서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(21) 출원번호 10-2012-0140888		(72) 발명자 이내성 서울 양천구 목동서로 130, 402동 302호 (목동, 목동4단지아파트)
(22) 출원일자 2012년12월06일 심사청구일자 2012년12월06일		곽정춘 서울 광진구 동일로56길 54-2, (군자동)
		김태양 서울 마포구 월드컵로7안길 11, 201호 (합정동, 삼성주택)
		(74) 대리인 특허법인이상

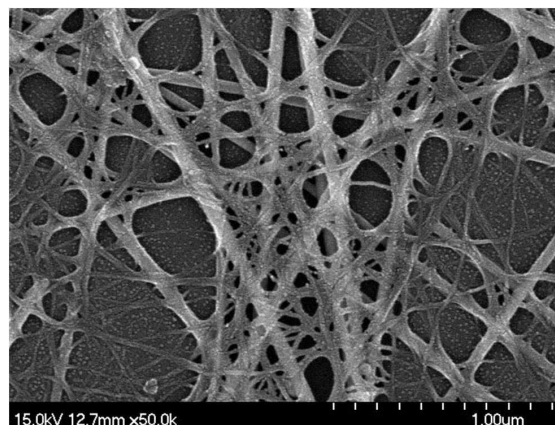
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 광투과 복합필름 및 이의 제조방법

(57) 요약

광투과 복합필름 및 이의 제조방법을 제공한다. 광투과 복합필름은 금속 나노와이어 필름 및 상기 금속 나노와이어 필름 상에 배치되는 탄소나노튜브 필름을 포함하고, 광투과 복합필름의 제조방법은 금속 나노와이어 필름을 형성하는 단계 및 상기 금속 나노와이어 필름 상에 탄소나노튜브 필름을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 금속 나노와이어 필름에 함유된 금속 나노와이어는 서로 연결된 상태로 존재하고, 상기 탄소나노튜브 필름에 함유된 탄소나노튜브는 상기 금속 나노와이어의 표면에서 서로 연결되어 촘촘한 네트워크를 이루면서 탄소나노튜브가 금속 나노와이어 사이를 연결하며 빈 공간의 기판을 덮어 금속 나노와이어에서 국부적으로 발생하는 열을 분산시킴으로써 기판 전 표면이 균일하게 가열되도록 하여 안정적인 발열 특성을 나타내도록 하며, 탄소나노튜브가 금속 나노와이어로부터 발생하는 헤이즈(haze)를 감소시켜 필름의 가시성 향상에도 기여할 수 있다.

대표도 - 도7a



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345154018

부처명 교육과학기술부

연구사업명 일반연구자지원

연구과제명 Near IR흡수 분광법을 이용한 SWCNT의 순도평가 protocol 및 전기전도성에 미치는 순도의
영향 연구

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

금속 나노와이어 필름; 및

상기 금속 나노와이어 필름 상에 배치되는 탄소나노튜브 필름을 포함하는 광투과 복합필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 나노와이어 필름 내에 함유된 금속 나노와이어들은 랜덤하게 배열되되, 하나의 금속 나노와이어의 일부가 다른 금속 나노와이어의 일부와 겹치게 배열되어 서로 연결되는 광투과 복합필름.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 나노와이어 필름 내에 함유된 금속 나노와이어들은 랜덤하게 배열되고, 상기 탄소나노튜브 필름 내에 함유된 탄소나노튜브들은 상기 금속 나노와이어의 표면에서 서로 연결되어, 네트워크 구조를 이루는 광투과 복합필름.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 나노와이어 필름의 하부에 배치되는 탄소나노튜브 필름을 더 포함하는 광투과 복합필름.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 필름 상에 배치되는 보호 필름을 더 포함하는 광투과 복합필름.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 보호 필름은 광투과성 폴리머를 함유하는 광투과 복합필름.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 나노와이어는 금, 은, 백금, 구리 및 니켈 나노와이어 중 어느 하나인 광투과 복합필름.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브 또는 다중벽 탄소나노튜브인 광투과 복합필름.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속 나노와이어 필름과 탄소나노튜브 필름의 일단에 배치되는 제1 전극; 및

상기 금속 나노와이어 필름과 탄소나노튜브 필름의 타단에 배치되는 제2 전극을 더 포함하는 광투과 복합필름.

청구항 10

금속 나노와이어 필름을 형성하는 단계; 및

상기 금속 나노와이어 필름 상에 탄소나노튜브 필름을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 탄소나노튜브 필름에 함유된 탄소나노튜브는 상기 금속 나노와이어 필름에 함유된 금속 나노와이어의 표면에서 서로 연결되어 네트워크를 이루면서, 상기 금속 나노와이어의 표면을 덮도록 형성되는 광투과 복합필름의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 금속 나노와이어 필름을 형성하는 단계 이전에 탄소나노튜브 필름을 형성하는 단계를 더 포함하는 광투과 복합필름의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 금속 나노와이어 필름 상에 탄소나노튜브 필름을 형성하는 단계 이후, 상기 탄소나노튜브 필름 상에 보호 필름을 형성하는 단계를 더 포함하는 광투과 복합필름의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 복합필름 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 광투과 발열 복합필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 산화 인듐 주석(ITO)은 우수한 광학적, 전기적 특성을 가져, 항공기, 자동차, 냉동 쇼케이스, 건물 창호유리 등의 습기 또는 성에를 제거하는 광투과 발열 필름으로 응용되고 있다. 이러한 ITO 필름은 90% 이상의 투과도에서 약 10 Ω/□ 이하의 면저항을 가진다.

[0003] 그러나, ITO 필름은 깨지기 쉽고, 제조시 고진공이 요구되어 대면적의 적용이 어려우며, 제조 비용이 비싼 문제점이 있다. 따라서, ITO 필름을 대체할 수 있는 소재 필름에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0004] 최근, 이러한 ITO 필름의 대체 소재로서, 은 나노와이어(silver nanowire, AgNW)와 단일벽 탄소나노튜브(single walled carbon nanotube, SWCNT)에 대한 연구가 진행되고 있다. 이러한 은 나노와이어와 단일벽 탄소나노튜브는 높은 투과도와 낮은 저항을 가지고, 유연성이 있어 잘 깨지지 않으며, 용액상으로 제조 가능하여 대면적의 적용이 용이한 이점이 있다.

[0005] 은(Ag)은 가장 낮은 저항을 가지는 금속 중 하나로, 높은 발열 특성을 나타낸다. 그러나, 나노미터 수준의 직경을 가지는 은 나노와이어는 용점이 낮아, 높은 열에 쉽게 끊어지므로, 발열의 안정성이 떨어지는 문제점이 있다.

[0006] 반면, 단일벽 탄소나노튜브는 탄소-탄소(C-C)의 공유결합으로 인해 발열에 따른 안정성이 매우 높은 이점이 있다. 그러나, 단일벽 탄소나노튜브 필름은 ITO 필름이나 은 나노와이어 필름에 비해 저항이 매우 높아, 발열 필름으로 사용하기 위해서는 높은 전압이 필요한 문제점이 있다.

[0007] 한편, 대한민국 등록특허 제10-1091744호에서는 메탈 와이어를 이용한 전도성 필름 제조방법 및 전도성 필름에 대해 개시하고 있다. 이러한 전도성 필름은 초음파에 의한 절단 및 산과의 화학반응 중 적어도 하나를 통하여 탄소나노튜브를 전처리하는 단계, 용매에 이온성 액상 물질을 첨가하는 단계, 상기 탄소나노튜브를 상기 용매에 분산시키는 단계, 상기 탄소나노튜브가 상기 용매에 분산되어 생성된 탄소나노튜브 분산액에 메탈 와이어를 혼합하는 단계 및 상기 메탈 와이어가 혼합된 분산액을 기판상에 코팅하여 전극층을 형성하는 단계를 포함하여 제조된다.

[0008] 상기의 방법은 메탈와이어와 탄소나노튜브가 혼합된 분산액을 기판 상에 코팅하는 방법이므로, 메탈와이어들 사이에 탄소나노튜브가 개재될 확률이 높다. 따라서, 상기 메탈와이어와 탄소나노튜브가 접촉되는 지점에서 발생

하는 접촉 저항으로 인해 매우 높은 저항을 나타낼 수 있으므로, 발열 필름으로 사용하기 어려운 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 저전압에서도 우수한 발열 특성을 나타내며, 발열의 안정성이 향상된 광투과 복합필름 및 이의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 광투과 복합필름을 제공한다. 상기 필름은 금속 나노와이어 필름 및 상기 금속 나노와이어 필름 상에 배치되는 탄소나노튜브 필름을 포함한다.

[0011] 상기 금속 나노와이어 필름 내에 함유된 금속 나노와이어들은 랜덤하게 배열되되, 하나의 금속 나노와이어의 일부가 다른 금속 나노와이어의 일부와 겹치게 배열되어 서로 연결될 수 있다.

[0012] 상기 금속 나노와이어 필름 내에 함유된 금속 나노와이어들은 랜덤하게 배열되고, 상기 탄소나노튜브 필름 내에 함유된 탄소나노튜브들은 상기 금속 나노와이어의 표면에서 서로 연결되어, 네트워크 구조를 이룰 수 있다.

[0013] 상기 금속 나노와이어 필름의 하부에 배치되는 탄소나노튜브 필름을 더 포함할 수 있다.

[0014] 상기 탄소나노튜브 필름 상에 배치되는 보호 필름을 더 포함할 수 있다.

[0015] 상기 보호 필름은 광투과성 폴리머를 함유할 수 있다.

[0016] 상기 금속 나노와이어는 금, 은, 백금, 구리 및 니켈 나노와이어 중 어느 하나일 수 있다.

[0017] 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브 또는 다중벽 탄소나노튜브일 수 있다.

[0018] 상기 금속 나노와이어 필름과 상기 탄소나노튜브 필름의 일단에 배치되는 제1 전극 및 상기 금속 나노와이어 필름과 상기 탄소나노튜브 필름의 타단에 배치되는 제2 전극을 더 포함할 수 있다.

[0019] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 광투과 복합필름의 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법은 금속 나노와이어 필름을 형성하는 단계 및 상기 금속 나노와이어 필름 상에 탄소나노튜브 필름을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 탄소나노튜브 필름에 함유된 탄소나노튜브는 상기 금속 나노와이어 필름에 함유된 금속 나노와이어의 표면에서 서로 연결되어 네트워크를 이루면서, 상기 금속 나노와이어의 표면을 덮도록 형성된다.

[0020] 상기 금속 나노와이어 필름을 형성하는 단계 이전에 탄소나노튜브 필름을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0021] 상기 금속 나노와이어 필름 상에 탄소나노튜브 필름을 형성하는 단계 이후, 상기 탄소나노튜브 필름 상에 보호 필름을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면, 금속 나노와이어의 표면 상에 탄소나노튜브가 촘촘한 네트워크 구조를 이루도록 배치됨으로써, 탄소나노튜브가 금속 나노와이어의 사이를 연결하여, 금속 나노와이어에서 발생하는 열을 분산시킬 수 있다. 이로써, 기판 전면에 균일하게 발열이 일어나도록 하여, 안정적인 발열 특성을 나타낼 수 있다.

[0023] 또한, 탄소나노튜브가 금속 나노와이어로부터 발생하는 헤이즈(haze)를 제거하여 필름의 가시성 향상에 기여할 수 있다.

[0024] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 의한 광투과 복합필름의 사시도이다.

도 1b는 본 발명의 다른 실시예에 의한 광투과 복합필름의 사시도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 광투과 복합필름의 평면도이다.

도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 의한 광투과 복합필름의 단면도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 광투과 복합필름의 제조공정 흐름도이다.

도 5a 및 도 5b는 비교예 1에 의한 은 나노와이어 필름 및 비교예 2에 의한 탄소나노튜브 필름을 나타내는 SEM 이미지들이다.

도 6a 및 도 6b는 비교예 3에 의한 광투과 복합필름을 나타내는 SEM 이미지들이다.

도 7a 및 도 7b는 본 발명의 일 실시예에 의한 광투과 복합필름을 나타내는 SEM 이미지들이다.

도 8은 비교예 1의 은 나노와이어 필름의 전압에 따른 온도 변화를 각각 나타내는 그래프이다.

도 9는 비교예 2의 탄소나노튜브 필름의 전압에 따른 온도 변화를 각각 나타내는 그래프이다.

도 10a 및 도 10b는 비교예 3의 광투과 복합필름 및 본 발명의 일 실시예에 의한 광투과 복합필름의 전압에 따른 온도 변화를 각각 나타내는 그래프이다.

도 11a 및 도 11b는 비교예 1의 은 나노와이어 필름 및 본 발명의 일 실시예에 의한 광투과 복합필름의 전압에 따른 온도 변화를 나타내는 그래프들이다.

도 12a 및 도 12b는 본 발명의 일 실시예에 의한 광투과 복합필름의 전압 인가에 따른 발열을 측정한 SEM 이미지들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0027] 본 명세서에서 층이 다른 층 또는 기판 "상"에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 층 또는 기판 상에 직접 형성될 수 있거나, 그들 사이에 제3의 층이 개재될 수도 있다. 또한, 본 명세서에서 위쪽, 상(부), 상면 등의 방향적인 표현은 그 기준에 따라 아래쪽, 하(부), 하면 등의 의미로 이해될 수 있다. 즉, 공간적인 방향의 표현은 상대적인 방향으로 이해되어야 하며 절대적인 방향을 의미하는 것으로 한정 해석되어서는 안 된다.
- [0028] 도면들에 있어서, 층 및 영역들의 두께는 명확성을 기하기 위하여 과장 또는 생략된 것일 수 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0029] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 의한 광투과 복합필름의 단면도이다.
- [0030] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 광투과 복합필름의 평면도이다.
- [0031] 도 1a 및 도 2를 참조하면, 기판(10)이 배치될 수 있다. 상기 기판(10)은 광투과성 재료로 이루어질 수 있다. 일 예로, 상기 기판(10)은 유리, 사파이어 또는 석영 등의 무기물 기판이거나, PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에테르설폰에이트(PES), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 또는 폴리카보네이트(PC) 등의 유기물 기판일 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 상기 기판(10) 상에 금속 나노와이어 필름(20)이 배치된다. 상기 금속 나노와이어 필름(20)은 복수개의 금속 나노와이어(21)들을 함유할 수 있다. 상기 금속 나노와이어들(21)은 은, 금, 백금, 구리 및 니켈 중에서 선택되는 어느 하나의 나노와이어들일 수 있다. 금속 나노와이어(21)들은 상기 필름(20) 내에서 랜덤하게 배열될 수 있다. 이 때, 상기 금속 나노와이어(21)끼리는 그 일부가 겹치도록 배열될 수 있다. 즉, 하나의 금속 나노와이어의 일부가 다른 금속 나노와이어의 일부와 겹치게 배열되어, 서로 직접 연결된 상태로 존재할 수 있다.
- [0033] 상기 금속 나노와이어 필름(20) 상에 탄소나노튜브 필름(30)이 배치된다. 상기 탄소나노튜브 필름(30)은 탄소나노튜브를 함유할 수 있다. 일 예로, 상기 탄소나노튜브 필름(30) 내에 함유된 탄소나노튜브(31)는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브 또는 다중벽 탄소나노튜브 등일 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니며, 공지된 다양한 탄소나노튜브를 이용할 수 있다.
- [0034] 상기 탄소나노튜브(31)는 촘촘한 네트워크 구조로 서로 연결된 형태를 가질 수 있다. 상기와 같은 구조의 탄소나노튜브(31)는 상기 금속 나노와이어(21)들의 표면을 덮을 수 있다.
- [0035] 이와 같이, 상기 금속 나노와이어(21)들은 서로 연결된 상태로 존재하고, 상기 탄소나노튜브(31)는 상기 금속

나노와이어(21)의 표면을 덮는 형태로 존재할 수 있다. 이 경우, 서로 연결된 금속 나노와이어(21)들로 인해 낮은 저항을 가져 큰 전류가 흐를 수 있어 발열이 용이하며, 상기 전류로 인해 발생하는 열은 상기 탄소나노튜브(31)가 분산시켜 방출할 수 있다.

[0036] 상기 금속 나노와이어(21)는 나노미터 크기를 가지므로, 벌크 형태의 금속 고유의 융점에 비하여 낮은 융점을 가진다. 일 예로, 상기 금속 나노와이어(21)가 은 나노와이어인 경우, 벌크 형태를 가지는 은의 고유 융점은 961℃로서 매우 높은 반면, 나노미터 크기의 은 나노와이어의 융점은 약 150℃ ~ 200℃로 크게 낮아진다.

[0037] 따라서, 금속 나노와이어 필름(20) 만이 배치된 기관(10)에 전압을 인가하는 경우, 전류의 흐름으로 금속 나노와이어(21)에 발생하는 열은 기관(10) 전체면에 평균적으로 발생하는 열에 비해 국부적으로 높아, 상기 열에 금속 나노와이어(21)가 녹아 끊어지는 문제가 발생할 수 있다. 한편, 상기 탄소나노튜브(31)는 탄소-탄소(C-C)의 강한 공유 결합으로 인해 발열에 대한 안정성이 높으며, 동시에 열 전도도가 매우 우수하다.

[0038] 따라서, 금속 나노와이어(21)의 표면 상에 탄소나노튜브(31)가 촘촘한 네트워크 구조를 이루도록 배치되는 경우, 상기 탄소나노튜브(31)가 금속 나노와이어(21)의 사이를 연결하여, 상기 금속 나노와이어(21)에서 발생하는 열을 분산시킬 수 있다. 이로써, 기관(10) 전면에 균일하게 발열이 일어나도록 하여, 안정적인 발열 특성을 나타낼 수 있다.

[0039] 금속 나노와이어(21)는 저항이 낮은 이점이 있는 반면, 열 안정성이 떨어지는 단점이 있고, 탄소나노튜브(31)는 열 안정성이 뛰어나고 열 전도도가 높은 이점이 있는 반면 저항이 높은 단점을 가지고 있다. 이 때, 금속 나노와이어(21)의 표면 상에 탄소나노튜브(31)를 네트워크 구조를 이루도록 배치하는 경우, 탄소나노튜브(31)는 열 전도도가 구리의 약 2배(~ 6000 W/mK) 정도로 매우 높아 금속 나노와이어(21)에서 발생하는 열을 기관(10)이나 주변으로 신속하게 전달하여 균일한 발열을 유도할 뿐만 아니라 신속한 열 전달을 통해 금속 나노와이어(21)의 온도를 낮춤으로써 열안정성이 떨어지는 금속 나노와이어(21)를 보호하는 역할도 수행할 수 있다.

[0040] 또한, 탄소나노튜브(31)가 금속 나노와이어(31)의 표면을 덮으므로, 상기 금속 나노와이어(21)로부터 발생하는 헤이즈(haze)를 제거하여 필름의 가시성을 향상시킬 수 있다.

[0041] 상기 탄소나노튜브 필름(30) 상에 보호 필름(40)이 배치될 수 있다. 상기 보호 필름(40)은 다양한 어플리케이션에 응용하기 위해 채용될 수 있다. 상기 보호 필름(40)은 광투과성 폴리머 재질로 이루어질 수 있다. 일 예로, 상기 보호 필름(40)은 PET(PolyEthylene Terephthalate), PI(PolyImide), PAI(Polyamide Imide), PBI(Polybenzimidazole), OPP(Oriented PolyPropylene), BOPP(Bi-axially Oriented PolyPropylene), PVA(Polyvinyl Alcohol), PVB(Polyvinyl Butyryl), PVF(PolyVinyl Fluoride), PVDF(PolyVinylidene Fluoride), TPE(Thermo PlasticElastomer), EVA(Ethylene Vinyl Acetate), EEA(Ethylene-ethyl Acrylic acid), PE(Polyethylene), ETFE(Ethylene Tetrafluoro Ethylene), PPQ(Polyphenylquinoxaline), PBO(Polybenzoxazole) 및 PBT(Polybutylene Terephthalate) 중에서 선택되는 재질로 이루어질 수 있다.

[0042] 본 발명에 의한 광투과 복합필름은 태양전지, 발광 다이오드 등의 전자소자에 사용되는 전도성 투명 전극, 또는 자동차, 항공기 등에 사용되는 유리에 부착되는 성에, 습기 제거 필름으로 사용할 수 있다.

[0043] 도 1b는 본 발명의 다른 실시예에 의한 광투과 복합필름의 단면도이다.

[0044] 도 1b를 참조하면, 기관(10) 상에 배치된 제1 탄소나노튜브 필름(30a)과, 상기 제1 탄소나노튜브 필름(30a)상에 배치된 제2 탄소나노튜브 필름(30b)의 사이에 금속 나노와이어 필름(20)이 개재될 수 있다.

[0045] 상기 제1 및 제2 탄소나노튜브 필름(30a, 30b)는 탄소나노튜브를 함유하고, 상기 금속 나노와이어 필름(20)은 복수개의 금속 나노와이어들을 함유할 수 있다.

[0046] 이 경우, 상기 금속 나노와이어들의 상, 하부에서 탄소나노튜브가 촘촘한 네트워크를 이루므로, 상기 금속 나노와이어에서 발생하는 열을 기관(10) 전면보다 효과적으로 분산시킬 수 있다. 도 1b의 각 구성에 대한 자세한 설명은 도 1a와 같으므로, 설명을 생략하기로 한다.

[0047] 도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 의한 광투과 복합필름의 단면도이다.

[0048] 도 3을 참조하면, 기관(10)이 배치될 수 있다. 상기 기관(10)은 광투과성 재질로 이루어질 수 있다. 일 예로, 상기 기관(10)은 유리, 사파이어 또는 석영 등의 무기물 기관이거나, PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에테르설포네이트(PES), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 또는 폴리카보네이트(PC) 등의 유기물 기관일 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0049] 상기 기판(10) 상에 금속 나노와이어 필름(20)이 배치된다. 상기 금속 나노와이어 필름(20)은 복수개의 금속 나노와이어(21)들을 함유할 수 있다. 상기 금속 나노와이어(21)는 은, 금, 백금, 구리 및 니켈 중에서 선택되는 어느 하나의 나노와이어일 수 있다.
- [0050] 상기 금속 나노와이어(21)는 상기 필름(20) 내에서 랜덤하게 배열될 수 있다. 이 때, 상기 금속 나노와이어(21)끼리는 그 일부가 겹치도록 배열될 수 있다. 즉, 상기 금속 나노와이어(21)들은 서로 연결된 상태로 존재할 수 있다.
- [0051] 상기 금속 나노와이어 필름(20) 상에 탄소나노튜브 필름(30)이 배치된다. 상기 탄소나노튜브 필름(30)은 탄소나노튜브를 함유할 수 있다. 일 예로, 상기 탄소나노튜브 필름(30) 내에 함유된 탄소나노튜브(31)는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브 또는 다중벽 탄소나노튜브 등일 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니며, 공지된 다양한 탄소나노튜브를 이용할 수 있다.
- [0052] 상기 탄소나노튜브(31)는 촘촘한 네트워크 구조로 서로 연결된 형태를 가질 수 있다. 상기과 같은 구조의 탄소나노튜브(31)는 상기 금속 나노와이어(21)들의 표면을 덮을 수 있다.
- [0053] 이와 같이, 상기 금속 나노와이어(21)는 서로 연결된 상태로 존재하고, 상기 탄소나노튜브(31)는 상기 금속 나노와이어(21)의 표면을 덮는 형태로 존재할 수 있다.
- [0054] 상기 금속 나노와이어 필름(20)과 탄소나노튜브 필름(30)이 순차 적층된 기판(10)의 양단에 제1 전극(50a) 및 제2 전극(50b)이 배치된다. 상기 전극들(50a, 50b)은 은, 구리, 니켈, 크롬 또는 알루미늄 등 통상의 전극 재질로 이루어질 수 있다. 상기 전극들(50a, 50b)을 통해 전압을 인가하면, 상기 금속 나노와이어 필름(20)과 탄소나노튜브 필름(30)이 순차 적층된 광투과 복합필름으로 전류가 흘러, 상기 광투과 복합필름에서 발열이 생길 수 있다. 이를 통해, 상기 광투과 복합필름을 발열 필름으로 사용할 수 있다.
- [0055] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 광투과 복합필름의 제조공정 흐름도이다.
- [0056] 도 4를 참조하면, 기판 상에 금속 나노와이어 필름을 형성한다(S100).
- [0057] 상기 기판은 광투과성 재질로 이루어질 수 있다. 일 예로, 상기 기판은 유리, 사파이어 또는 석영 등의 무기물 기판이거나, PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에테르설폰네이트(PES), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 또는 폴리카보네이트(PC) 등의 유기물 기판일 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 기판은 추후 어플리케이션에 적용시, 제거될 수 있다.
- [0058] 상기 금속 나노와이어 필름은 금속 나노와이어 용액을 상기 기판 상에 코팅하여 형성할 수 있다. 상기 금속 나노와이어 용액은 금속 나노와이어가 함유된 수용액일 수 있다. 이 때, 상기 금속 나노와이어의 직경은 1 ~ 100nm, 길이는 1 ~ 50 μ m일 수 있다.
- [0059] 상기 금속 나노와이어 용액에 점증제를 첨가하여 용액의 점도를 증가시킬 수 있다. 일 예로, 상기 점증제로 HPMC(hydroxy propyl methyl cellulose) 및 CMC(carboxy methyl cellulose)를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 점증제가 첨가된 금속 나노와이어 용액을 초음파 분산시킨 후, 기판 상에 코팅할 수 있다. 상기 코팅 전, 메쉬(mesh) 금속망을 이용하여 상기 금속 나노와이어 용액 내에 존재하는 불순물 등을 제거할 수 있다. 상기 코팅은 일 예로, 스핀 코팅을 사용할 수 있다. 이후, 건조 공정을 통해 용매는 휘발되어, 기판 상에 금속 나노와이어 필름이 형성될 수 있다.
- [0061] 상기 금속 나노와이어 필름 상에 탄소나노튜브 필름을 형성한다(S200).
- [0062] 일 예로, 상기 탄소나노튜브 필름은 탄소나노튜브 용액을 상기 금속 나노와이어 필름 상에 코팅하여 형성할 수 있다. 상기 탄소나노튜브 용액은 탄소나노튜브가 함유된 수용액일 수 있다.
- [0063] 상기 탄소나노튜브 용액을 초음파 처리한 후 원심분리할 수 있다. 이를 통해 미분산된 탄소 입자들을 침전시켜 제거할 수 있다. 상기 원심분리 후, 상층액을 수거할 수 있다.
- [0064] 이후, 상기 탄소나노튜브 용액을 금속 나노와이어 필름 상에 코팅할 수 있다. 상기 코팅은 일 예로, 스프레이 코팅을 사용할 수 있다. 이후, 건조 공정을 통해 용매는 휘발되어, 금속 나노와이어 필름 상에 탄소나노튜브 필름이 형성될 수 있다.
- [0065] 이 때, 상기 탄소나노튜브 필름 내에 함유된 탄소나노튜브는 촘촘한 네트워크 구조로 서로 연결되어, 상기 금

속 나노와이어 필름 내에 랜덤하게 배열된 금속 나노와이어의 표면을 덮을 수 있다. 따라서, 전압을 인가하는 경우, 낮은 저항을 가지는 금속 나노와이어로 많은 전류가 흘러 발생하는 열을 탄소나노튜브가 분산시켜줄 수 있다. 따라서, 금속 나노와이어의 발열에 대한 안정성 및 기관의 발열 균일도가 향상되는 이점이 있다.

[0066] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0067] 실험예

[0068] 1. 은 나노와이어 용액 제조

[0069] 수용액에 2 wt.%의 은 나노와이어가 함유된 은 나노와이어 용액(SNW-004a-02, N & B)을 준비하였다. 상기 은 나노와이어는 40nm의 직경과 15 μ m의 길이를 가진다. 상기 은 나노와이어 용액의 점도를 증가시키기 위하여 HPMC(hydroxy propyl methyl cellulose, Aldrich)와 CMC(carboxy methyl cellulose, Aldrich)를 첨가하였다. 보다 구체적으로, 먼저 증류수에 2.4 wt.%의 HPMC를 포함하는 수용액과, 6 wt.%의 CMC를 포함하는 수용액을 각각 제조하였다. 은 나노와이어 용액 4.4g에 HPMC 용액 3.66g을 첨가하고 5분간 교반시킨 후, 5분간 초음파 처리하여 균일하게 분산시켰다. 이후, CMC 수용액 0.74g을 더 첨가하여 상기 교반과 초음파 처리 과정을 반복하였다. 이후, 진공 챔버에 장입하여 혼합 용액 내의 기포를 제거한 후, 500 메쉬(mesh) 금속망을 이용하여 거름으로써 상기 혼합 용액 내에 존재하는 큰 은 나노와이어 입자 또는 불순물을 제거하였다.

[0070] 2. 탄소나노튜브 용액 제조

[0071] 단일벽 탄소나노튜브(ASP-100F, 한화나노텍[®])를 준비하였다. 단일벽 탄소나노튜브 용액은 100ml의 증류수에 탄소나노튜브 10mg과 SDBS(sodium dodecylbenzene sulfate) 0.5g을 혼합하고, 30분 동안 초음파(700W, 43% 파워)로 처리 후, 원심분리(10000g)를 통해 미분산된 입자들을 침전시키고, 상층의 80% 용액을 취하였다.

[0072] 3. 광투과 복합필름 제조

[0073] 유리 기판은 3M 농도의 NaOH 용액에 12시간동안 침지한 후, 증류수에서 10분, 메탄올에서 5분간 세척하였다. 상기 세척된 기판은 1 wt.%의 APS(3-Aminopropyltriethoxy - silane, Aldrich[®]) 수용액에서 15분간 처리한 후, 메탄올에서 5분, 증류수에서 10분 동안 세척하고, 110℃에서 15분 동안 건조시켰다.

[0074] 상기 1의 과정으로 제조한 은 나노와이어 용액을 유리 기판 상에 2000rpm의 속도에서 60초간 스핀코팅하고, 증류수에서 10분간 세척한 후 120℃에서 10분간 건조시켜 은 나노와이어 필름을 형성하였다. 상기 2의 과정으로 제조한 탄소나노튜브 용액을 상기 은 나노와이어 필름 상에 스프레이 코팅하고, 증류수에 10분간 세척한 후 건조시켜 탄소나노튜브 필름을 형성하였다.

[0075] 비교예 1

[0076] 상기 실험예의 1 과정을 통해 제조된 은 나노와이어 용액을 상기 실험예와 동일한 유리 기판 상에 스핀 코팅하여 은 나노와이어 필름을 형성하였다.

[0077] 비교예 2

[0078] 상기 실험예의 2 과정을 통해 제조된 탄소나노튜브 용액을 상기 실험예와 동일한 유리 기판 상에 스핀 코팅하여 탄소나노튜브 필름을 형성하였다.

[0079] 비교예 3

- [0080] 상기 실험예의 1 과정을 통해 제조된 은 나노와이어 용액과, 상기 실험예의 2 과정을 통해 제조된 탄소나노튜브 용액을 혼합하여 제조한 혼합용액을 상기 실험예와 동일한 유리 기판 상에 스핀 코팅하여 광투과 복합필름을 형성하였다.
- [0081] 도 5a 및 도 5b는 비교예 1에 의한 은 나노와이어 필름 및 비교예 2에 의한 탄소나노튜브 필름을 나타내는 SEM 이미지들이다.
- [0082] 도 5a 및 도 5b를 참조하면, 비교예 1의 은 나노와이어 필름에서 은 나노와이어들은 유리 기판에 랜덤하게 분포되어 있으며, 은 나노와이어들 사이의 공간이 넓은 것을 확인할 수 있다(도 5a). 한편, 비교예 2의 탄소나노튜브 필름에서, 탄소나노튜브는 촘촘한 그물 형태로 배치되어 있으며, 필름의 전면에 비교적 균일하게 덮여 있는 것을 확인할 수 있다(도 5b).
- [0083] 도 6a 및 도 6b는 비교예 3에 의한 광투과 복합필름을 나타내는 SEM 이미지들이다.
- [0084] 도 7a 및 도 7b는 본 발명의 일 실시예에 의한 광투과 복합필름을 나타내는 SEM 이미지들이다.
- [0085] 도 6a, 도 6b, 도 7a 및 도 7b를 참조하면, 비교예 3의 광투과 복합필름은 은 나노와이어들이 랜덤하게 배열되어 있으며, 상기 은 나노와이어들 사이에 탄소나노튜브가 개재되는 경우가 많음을 확인할 수 있다. 즉, 은 나노와이어들의 표면을 덮는 탄소나노튜브는 거의 찾아볼 수 없으며, 탄소나노튜브는 은 나노와이어들의 사이 공간에 개재되어 있다(도 6a 및 도 6b).
- [0086] 반면, 본 발명의 광투과 복합필름은 은 나노와이어들이 랜덤하게 배열되어 있으며, 상기 은 나노와이어들의 표면 상에 탄소나노튜브가 번들 형태의 촘촘한 네트워크 구조로 덮여 있는 것을 확인할 수 있다(도 7a 및 도 7b).

표 1

구분	비교예1	비교예2	비교예3	실험예
투과도(%)	85.7	85.7	85.5	85.7
면저항($\Omega/\square$)	10.5	359.6	21.6	14

- [0088] 표 1은 비교예 1, 비교예 2, 비교예 3 및 본 발명의 일 실시예에 의한 광투과 복합필름의 투과도 및 면저항을 나타낸다.
- [0089] 표 1을 참조하면, 비교예 1의 은 나노와이어 필름의 투과도는 85.7%, 면저항은 $10.5 \Omega/\square$ 이고, 비교예 2의 탄소나노튜브 필름의 투과도는 85.7%, 면저항은 $359.6 \Omega/\square$ 이며, 비교예 3의 복합필름의 투과도는 85.5%, 면저항은 $21.6 \Omega/\square$ 임을 확인할 수 있다. 한편, 본 발명의 복합필름의 투과도는 85.7%, 면저항은 $14.0 \Omega/\square$ 임을 확인할 수 있다. 은 나노와이어는 금속이기 때문에 광이 투과할 때 산란이 일어나, 은 나노와이어와 탄소나노튜브의 밀도 차이(도 5a 및 도 5b 참조)에도 불구하고, 양 필름은 유사한 투과도를 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0090] 한편, 본 발명의 복합필름의 경우, 투과도는 비교예 1의 은 나노와이어 필름과 비교예 2의 탄소나노튜브 필름 및 비교예 3의 복합필름과 유사하나, 면저항은 비교예 2의 탄소나노튜브 필름의 비해 큰 폭으로 감소하고, 비교예 3의 복합필름보다 낮음을 확인할 수 있다.
- [0091] 도 8은 비교예 1의 은 나노와이어 필름의 전압에 따른 온도 변화를 각각 나타내는 그래프이다.
- [0092] 도 9는 비교예 2의 탄소나노튜브 필름의 전압에 따른 온도 변화를 각각 나타내는 그래프이다.
- [0093] 도 8 및 도 9를 참조하면, 비교예 1의 은 나노와이어 필름에 DC 전압 조건을 변경하며 인가할 때, 9V의 전압에서 은 나노와이어 필름이 약 80°C 의 온도 상승을 달성하였다(도 8). 한편, 비교예 2의 탄소나노튜브 필름에서 25V의 저전압을 인가하여 발열을 측정한 결과(도 9), 흐르는 전류량이 작아 온도 변화가 약 10°C 로 매우 낮았다. 이는 탄소나노튜브 필름은 은 나노와이어 필름에 비하여 상대적으로 저항이 매우 높기 때문인 것으로 풀이된다.
- [0094] 도 10a 및 도 10b는 비교예 3의 복합필름 및 본 발명의 일 실시예에 의한 광투과 복합필름의 전압에 따른 온도 변화를 나타내는 그래프들이다.
- [0095] 도 10a 및 도 10b를 참조하면, 비교예 3의 복합필름은 85.5%의 투과도에서 $21.6 \Omega/\square$ 의 면저항을 가지는 반면

(도 10a), 본 발명의 복합필름은 85.7%의 투과도에서 14.0 $\Omega/\square$ 의 면저항을 가진다(도 10b). 이와 같이, 비교예 3의 복합필름과 본 발명의 복합필름에서 면저항의 차이가 나타나는 것은, 비교예 3의 복합필름의 경우 금속과 탄소나노튜브가 접촉되는 지점에서 발생하는 접촉 저항이 크기 때문인 것으로 풀이된다.

[0096] 즉, 본 발명의 복합필름은 은 나노와이어 필름을 먼저 형성한 후, 상기 은 나노와이어 필름 상에 탄소나노튜브 필름을 형성하므로, 복합필름의 저항은 은 나노와이어 사이의 접촉에 의해 결정되며, 그 상부에 형성된 탄소나노튜브 필름은 저항의 병렬연결로 복합필름의 저항에 큰 영향을 미치지 못하므로 저항이 낮다. 반면에, 비교예 3의 복합필름은 은 나노와이어 용액과 탄소나노튜브 용액을 혼합하여 필름을 형성하기 때문에 은 나노와이어들 사이에 탄소나노튜브가 개재되어 있어 금속과 탄소나노튜브 사이의 접촉으로 금속과 탄소나노튜브 사이의 저항이 직렬연결되어 복합필름의 저항을 결정하므로 본 발명의 복합필름의 저항보다 큰 것으로 풀이된다. 이로써, 양자는 유사한 투과도에서 큰 폭의 면저항 차이를 나타낸다.

[0097] 또한, 9V의 전압을 인가하였을 때를 기준으로, 비교예 3의 복합필름은 약 40℃의 온도변화를 나타내는 반면(도 10a), 본 발명의 복합필름은 9V의 같은 전압에서 약 90℃의 온도변화를 나타내는 것을 확인할 수 있다(도 10b). 이는, 상술한 바와 같이, 본 발명의 광투과 복합필름이 비교예 3의 광투과 복합필름에 비해 낮은 면저항을 가지기 때문에, 동일 전압에서 큰 전류가 흐를 수 있어, 발열이 더 크게 발생하기 때문이다.

[0098] 도 11a 및 도 11b는 비교예 1의 은나노와이어 필름 및 본 발명의 일 실시예에 의한 광투과 복합필름의 시간에 따른 온도 변화를 나타내는 그래프들이다.

[0099] 도 11a 및 도 11b를 참조하면, 약 80℃에 도달할 수 있는 전압을 30분간 인가하여 온도 변화를 측정하면, 비교예 1의 은 나노와이어 필름은 9V의 전압을 인가하였을 때, 약 8분 후 온도가 80℃까지 상승한 후 시간에 따라 온도가 서서히 감소하고 있다(도 11a). 이는 발열 중에 은 나노와이어가 손상되기 때문인 것으로 풀이된다. 한편, 본 발명의 복합필름은 9V의 전압 인가로 약 80℃의 온도까지 상승한 후, 온도가 시간에 따라 변화되지 않는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 은 나노와이어들이 손상 없이 발열하고 있음을 알 수 있다(도 11b). 이는 탄소나노튜브가 은나노와이어들의 표면에 배치되어, 상기 은 나노와이어들에서 발생되는 열을 분산시키기 때문인 것으로 풀이된다.

[0100] 도 13a 및 도 13b는 본 발명의 일 실시예에 의한 광투과 복합필름의 전압 인가에 따른 발열을 측정한 SEM 이미지들이다.

[0101] 도 13a 및 도 13b를 참조하면, 본 발명의 복합필름에 전압을 인가하여 발열을 측정한 결과, 국부적으로 끊어진 은 나노와이어 상에 탄소나노튜브가 번들 형태로 얹혀져 있음을 확인할 수 있다. 이 경우, 은 나노와이어의 끊긴 부위를 탄소나노튜브가 연결해주고 있다. 이로써, 발열에 취약한 은 나노와이어의 단점을 탄소나노튜브가 보완하여, 은 나노와이어 단독으로 이루어진 필름에 비해 은 나노와이어 손상에도 불구하고 복합필름이 히터로서 동작하는 이점이 있다.

[0102] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

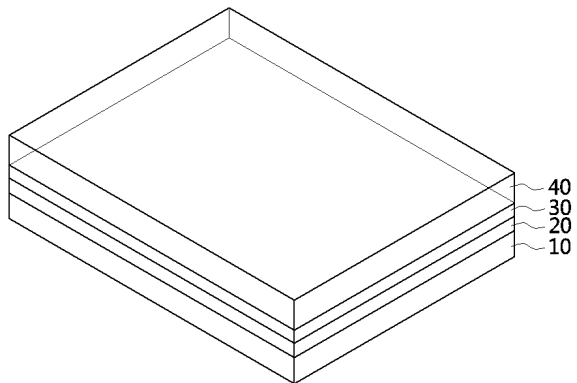
부호의 설명

[0103]

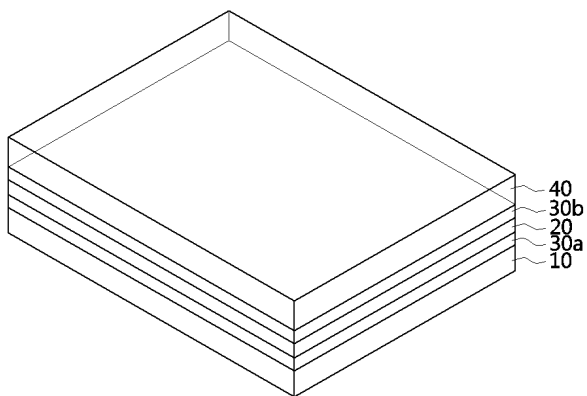
10: 기판	20: 금속 나노와이어 필름
21: 금속 나노와이어	30: 탄소나노튜브 필름
31: 탄소나노튜브	40: 보호 필름

도면

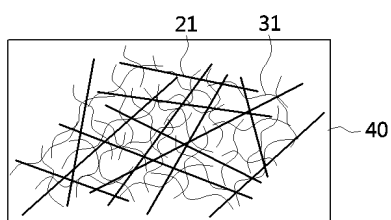
도면1a



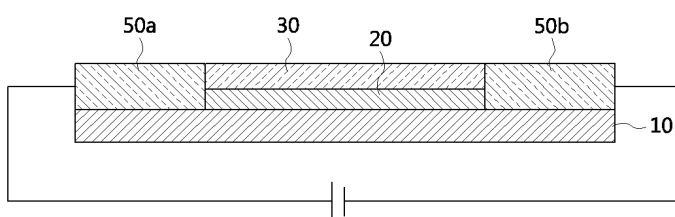
도면1b



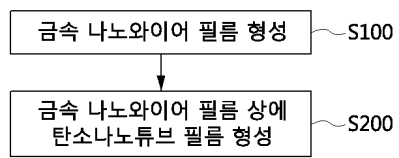
도면2



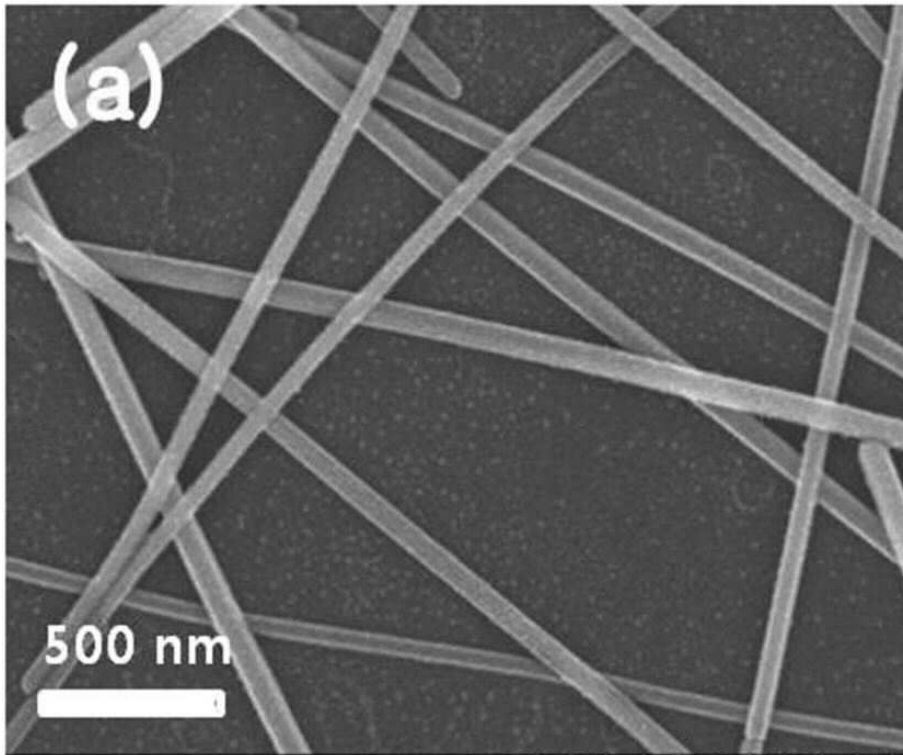
도면3



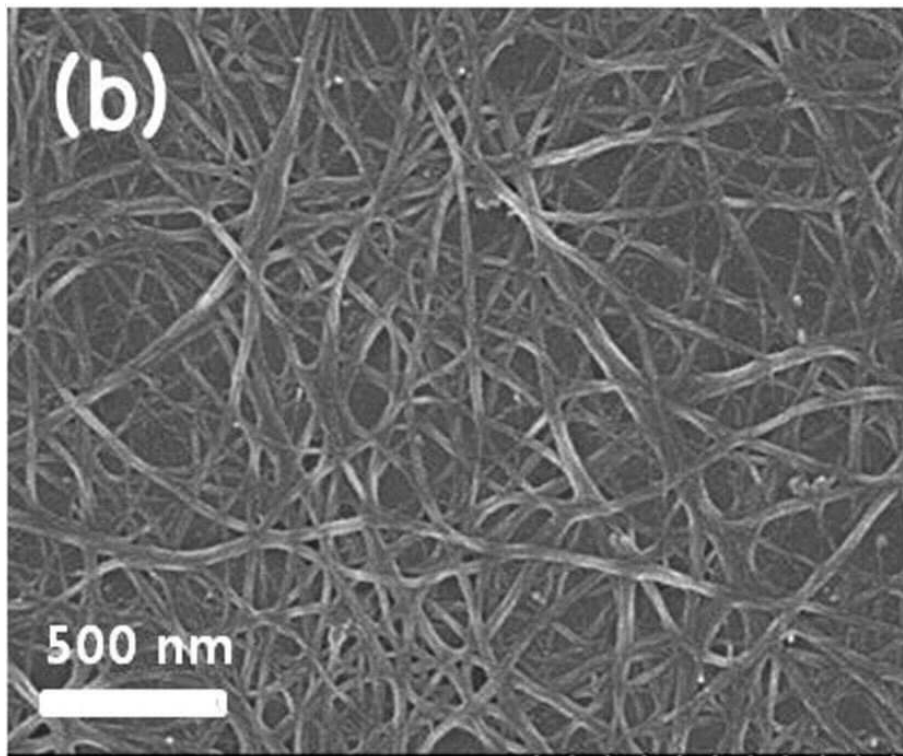
도면4



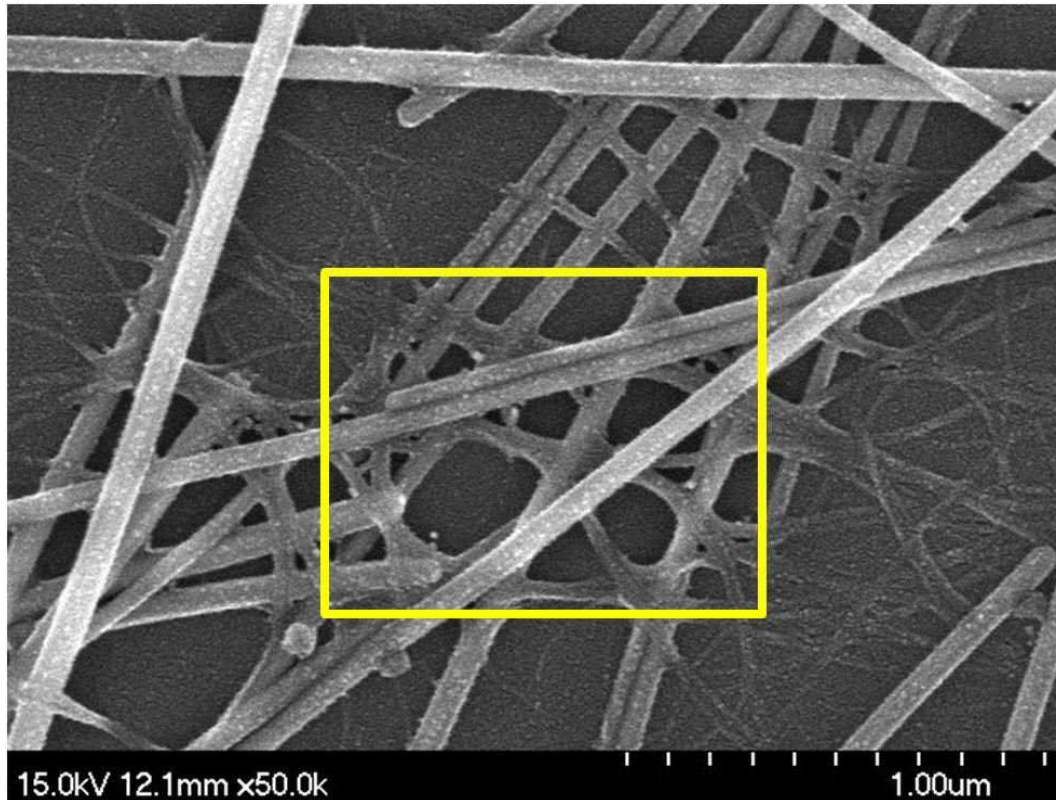
도면5a



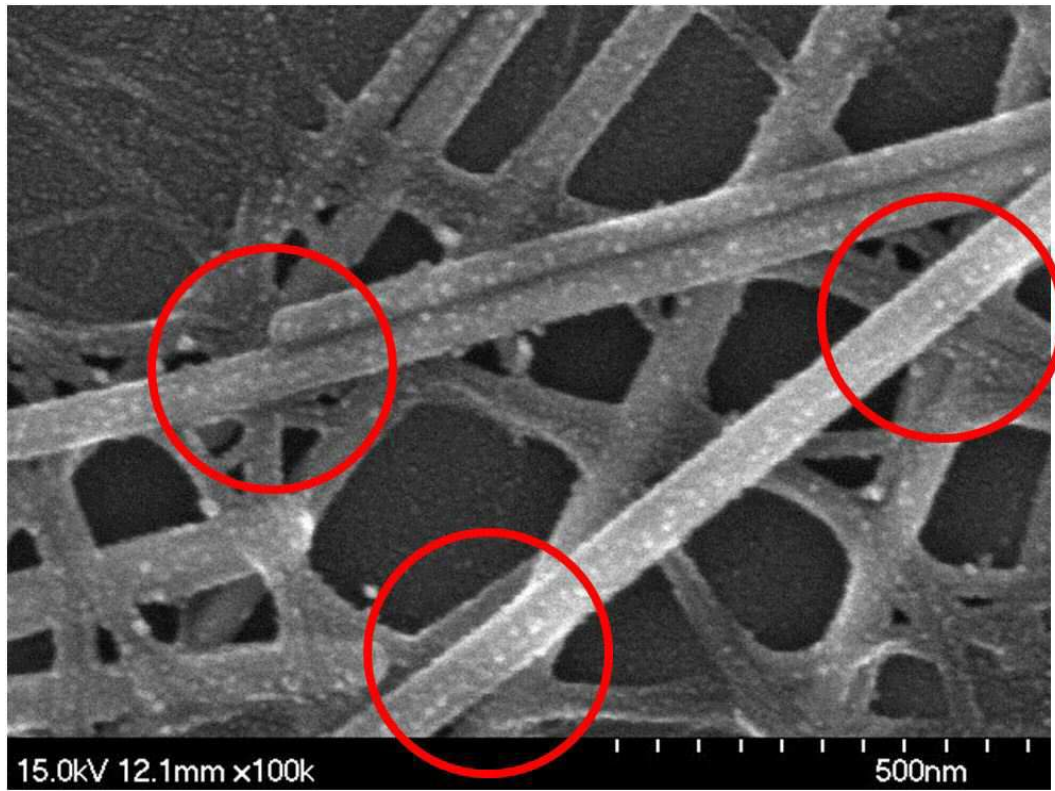
도면5b



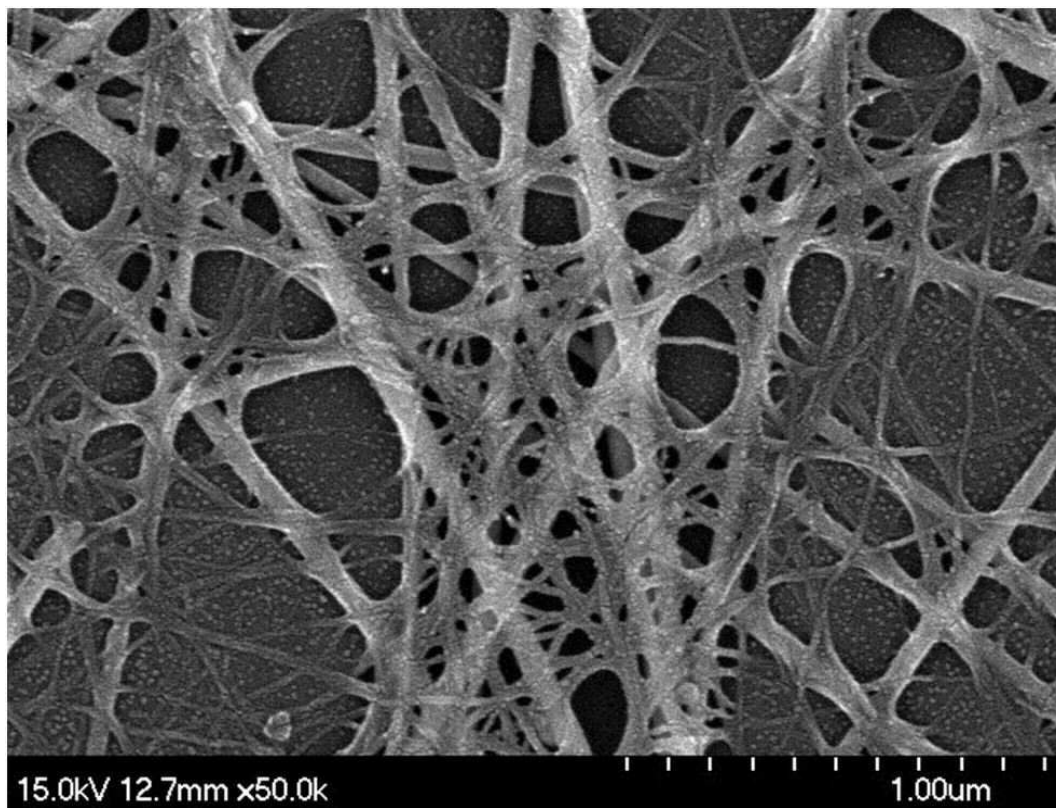
도면6a



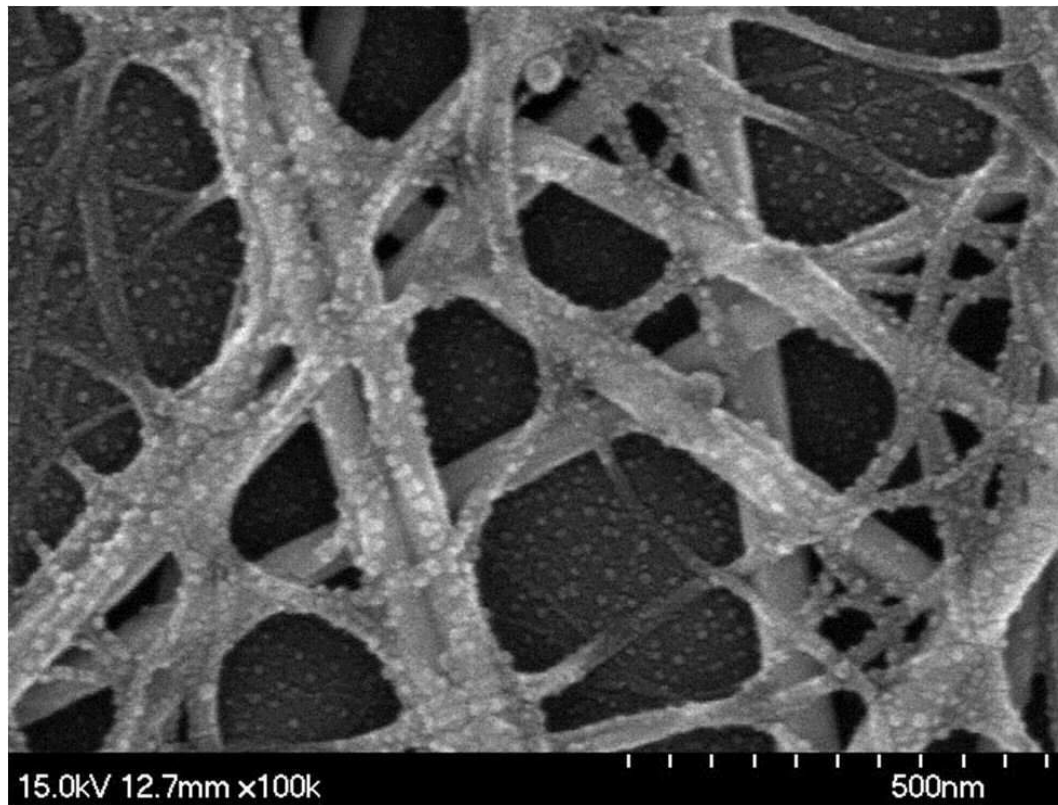
도면6b



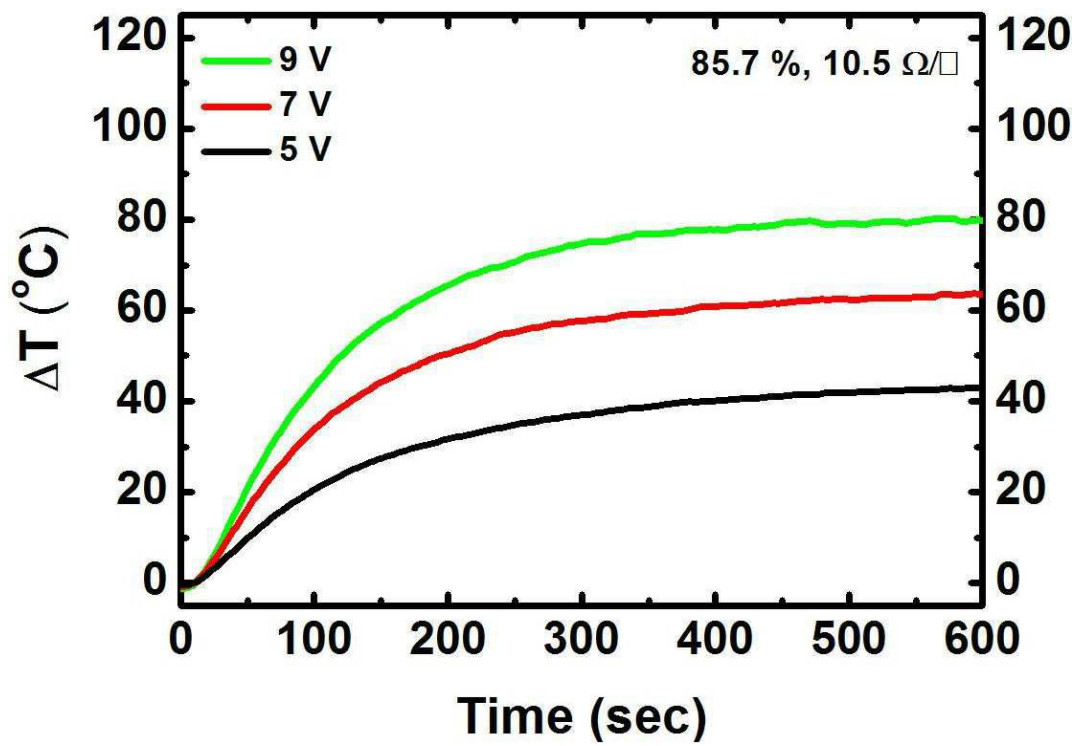
도면7a



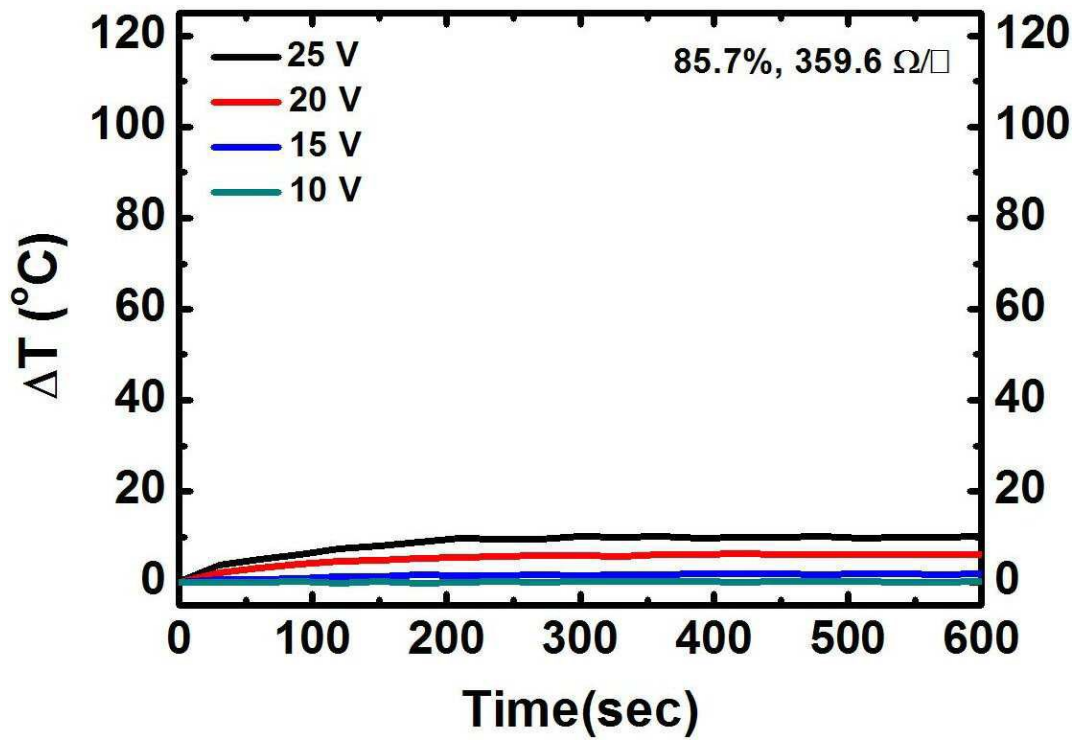
도면7b



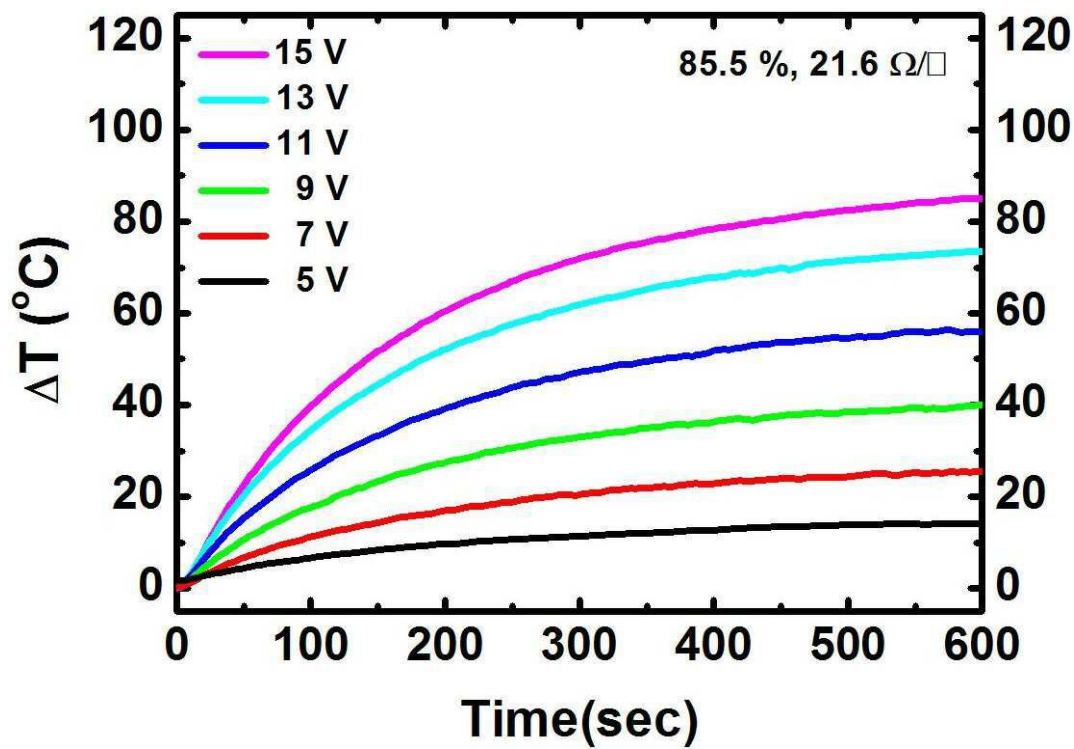
도면8



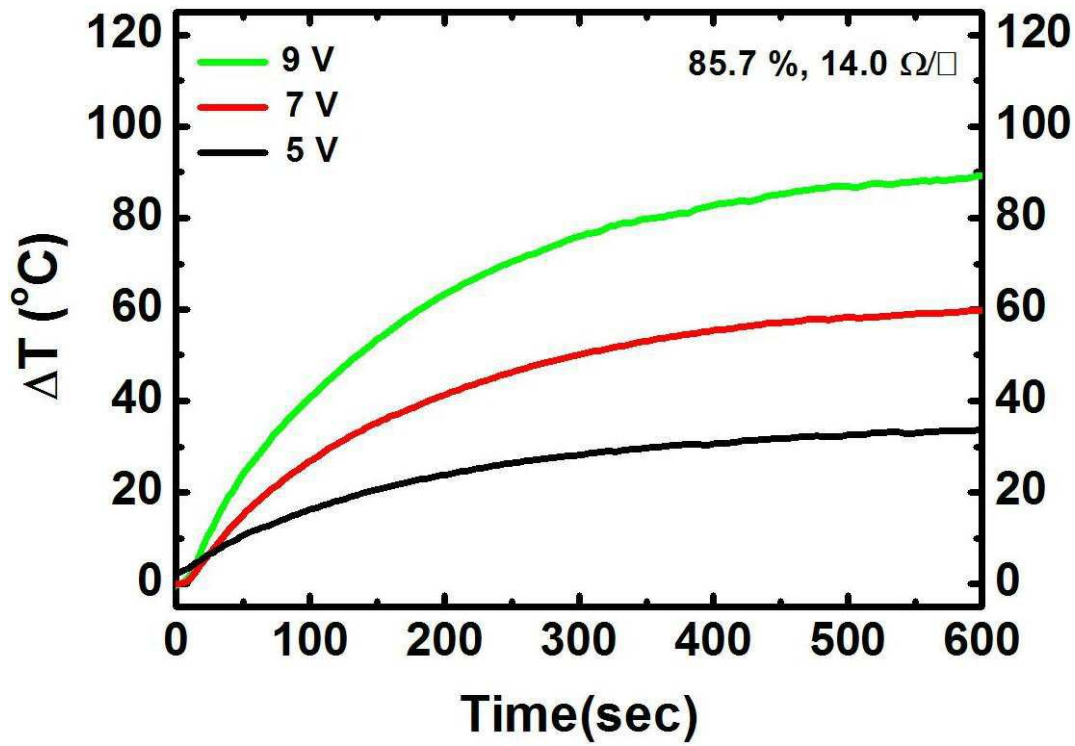
도면9



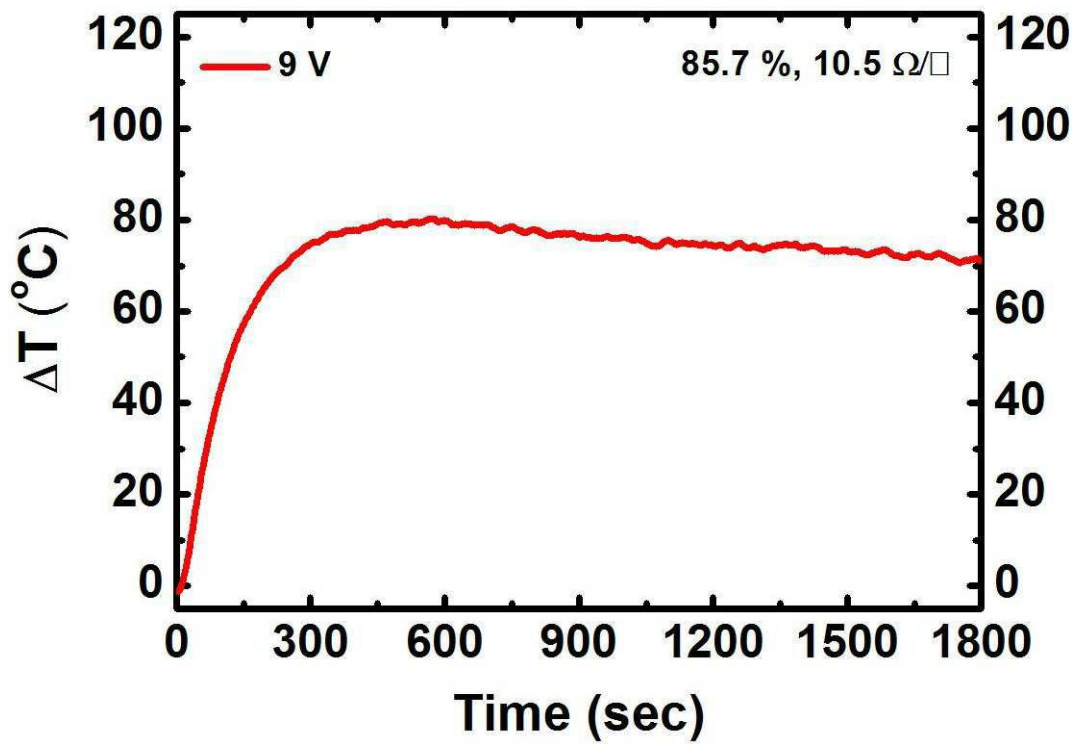
도면10a



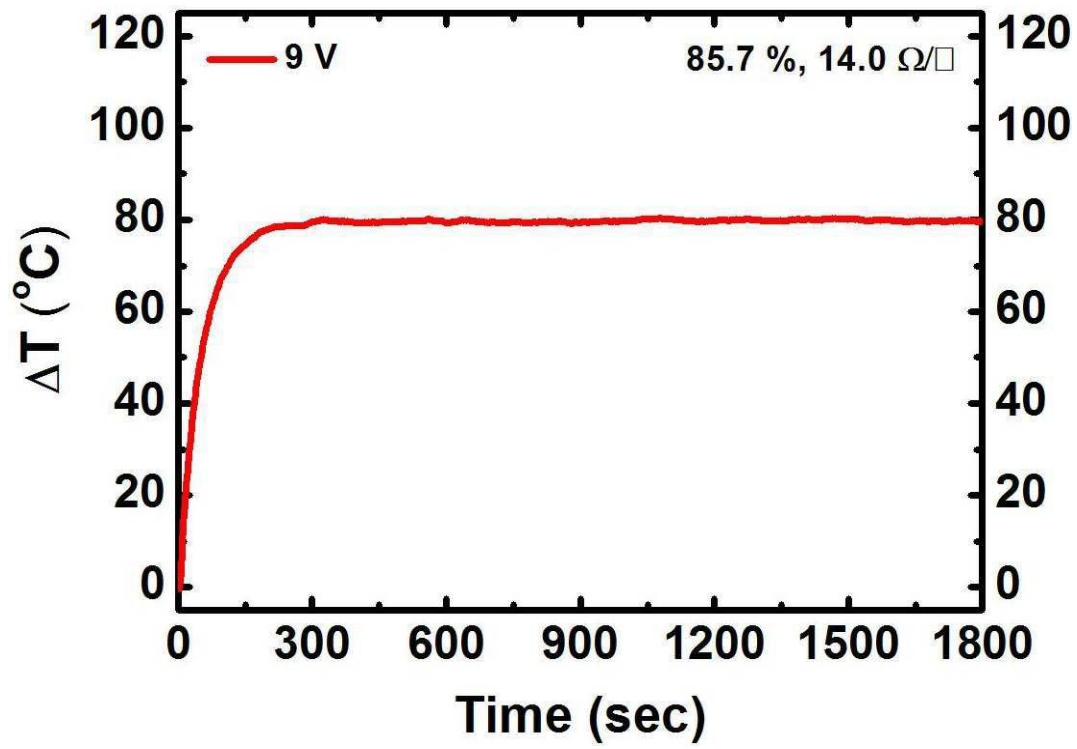
도면10b



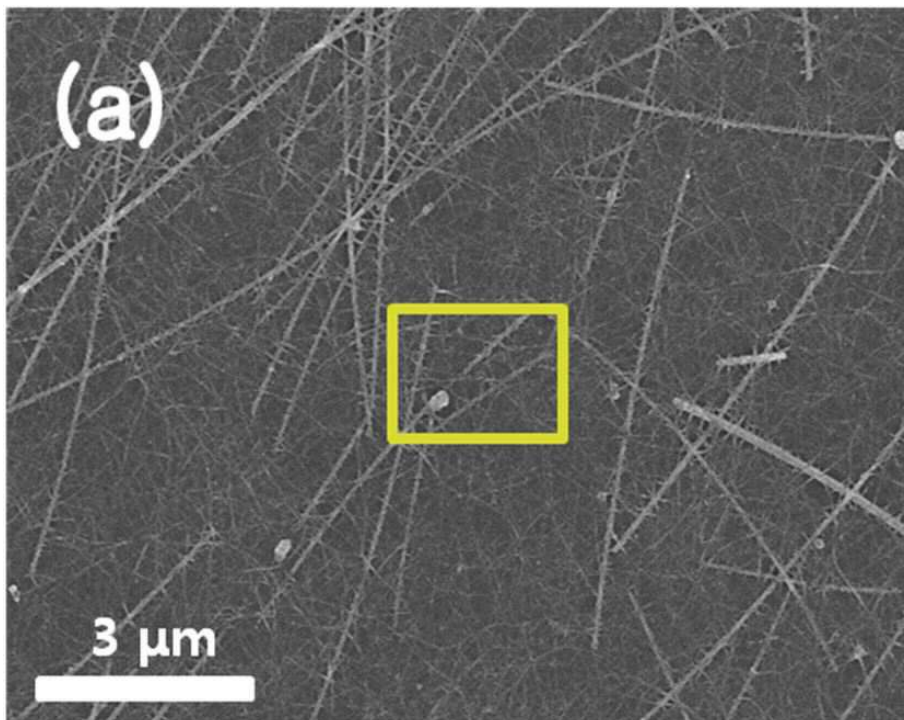
도면11a



도면11b



도면12a



도면12b

