

## 수중 발열을 위한 Glass/Mo/ZnO/Glass 구조의 박막형 발열체 연구

김지우 · 최두호<sup>†</sup>

동의대학교 신소재공학부

### A Study on Glass/Mo/ZnO/Glass Thin-film-heaters for Water Heating

Jiwoo Kim and Dooho Choi<sup>†</sup>

School of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, 176 Eomgwangno, Busanjin-gu, Busan 47340, Korea

(Received March 7, 2022; Corrected March 16, 2022; Accepted March 23, 2022)

**초 록:** 본 연구에서는 보일러 등에 적용을 하기 위하여 물속에 담근 채 가열할 수 있는 친환경 박막형 히터에 대한 결과를 보고한다. 장수명을 확보하기 위하여 소재 안정성이 높은 Mo 박막(40 nm)을 마그네트론 스퍼터법을 이용하여 Glass 기판상에 증착하였으며 후속 공정 진행 시 Mo 박막의 부식을 방지하기 위하여 상부에 ZnO 박막(60 nm)을 형성하였다. 이후 투명 접착성을 가지는 PVB (Polyvinyl Butyral)를 이용하여 ZnO 박막 상부에 또 다른 Glass기판을 올려두고 열풍건조기 내에서 150°C의 온도에서 2시간동안 PVB를 경화시키며 접착시켜 Glass/Mo/ZnO/Glass 구조의 수중 히터를 완성하였다. 이렇게 제작한 발열체를 수중에 담근 후 발열 시 물의 온도가 2분 내 50°C까지 상승되는 것을 확인하였으며 미미한 수준의 저항증가가 발생하며 구조적 안정성 또한 확보되었다. 인가 전압의 세기에 따라 발열체의 온도가 제어되기 때문에 보일러에 적용할 때 사용자가 설정하는 온도를 용이하게 제어할 수 있을 것이라 기대된다. 마지막으로, 본 연구에서 제작한 박막형 히터는 반투명의 특성을 가져 심미성을 부여할 수 있어 제품의 부가가치를 더욱 높일 수 있을 것으로 기대된다.

**Abstract:** In this study, we demonstrated an eco-friendly thin-metallic-film-based heater which can be operated in water. Based on the materials stability, Mo was selected as the heating element to secure long-term stability. Using a magnetron sputtering, 40 nm-thick Mo layers were deposited onto a glass substrate, followed by the deposition of 60-nm-thick ZnO layer to prevent oxidation during the heater fabrication process. Then, PVB (Polyvinyl Butyral) was applied on top of ZnO layer and an additional glass substrate was placed, which were heated at 150°C for 2 hr. The PVB was cured with strong adhesion by the processing condition. We operated the Glass/Mo/ZnO/Glass heater in water, and it was shown that the water temperature reached 50°C within 2 minutes, with a minimal resistance change of the heater. Finally, the heaters exhibit a semi-transparency, and this aesthetic advantage is expected to contribute to the added value of the heater.

**Keywords:** Thin films, conductive electrodes, corrosion resistance, Joule heating

### 1. 서 론

방바닥 생활을 주로 하는 우리나라의 난방 문화에서부터 비롯된 보일러는 물을 가열하여 순환시키는 방식으로 아직까지도 널리 사용된다. 시중에 주로 유통되고 있는 보일러는 크게 일반형 보일러와 콘덴싱 보일러 두 종류가 있고 특히 콘덴싱 보일러가 운영 비용을 적게 들어 많이 사용되고 있다. 그러나 최근 환경에 대한 관심이 대두됨으로써 에너지를 사용해 발생하는 환경물질을 최소화 하는 것이 많은 관심을 받고 있다. 콘덴싱 보일러 생산업체들은 콘덴싱 보일러가 CO배출이 상대적으로 적어 친

환경적이라고 주장한다.<sup>1)</sup> 하지만, 콘덴싱 효과가 발생하면서 외부로 방출되어야 하는 배기가스를 응축시키므로 CO는 응축수에 그대로 녹아들어 있다. 국내에서는 이러한 강한 산성의 응축수를 중화시키지 않고 배수하는 방식을 취하고 있으므로 콘덴싱 보일러는 친환경적이라고 말할 수 없다. 또한 기존의 보일러에 흔히 사용되는 발열봉(heater rod)은 물에 직접 접촉되는 방식이라 고온의 물 안에서 장시간 사용 시 부식 등으로 인해 발생하는 고장이 문제점으로 지적된다.

본 연구에서는 기존 방식의 보일러와 달리 응축수는 물론 배기가스를 배출하지 않는 친환경적이며도 장기수명

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: dhchoi@deu.ac.kr

© 2022, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

성능이 우수한 면상발열체에 대해 연구를 수행하였다. 이러한 면상발열체는 줄의 법칙 (Joule's law), “온도  $\propto I \times \Delta V = \Delta V^2/R$ ”에 따른다. 즉, 외부전선의 저항이 발열체의 저항보다 현저히 낮을 때 대부분의 인가전압이 발열체에서 강하게 되며 이 때 특정 전압의 인가 시 저항이 낮을수록 발열효율이 우수하다는 것을 알 수 있다.<sup>2)</sup> 이러한 이유로 금속물질 중 가장 비저항이 낮은 Ag이 발열체로 흔히 사용되지만,<sup>3,7)</sup> Ag는 고가이며 낮은 녹는점 (1235 K)에서 알 수 있듯이 고온에서 장시간 발열 시 구조적 안정성이 부족하다는 단점을 가지고 있다.<sup>8)</sup> 이를 극복하기 위해 본 연구에서는 Ag보다 가격경쟁력이 높고 높은 녹는점 (2896 K)을 가지는 Mo<sup>9)</sup>를 사용하여 제조원가를 줄이면서도 고온 안정성을 확보하고자 하였다. 진공증착 장비인 스퍼터링을 이용하여 유리 기판 상에 Mo 박막을 성장 후 후속 공정 시 발생할 산화를 막기 위하여 산화방지막의 역할을 하는 ZnO층을 형성시켰으며, poly vinyl butyral을 이용하여<sup>10,11)</sup> 유리기판을 샌드위치 구조로 접착시켜 물과의 접촉을 추가적으로 차단하였으며, 이를 통해 방수성을 가지면서도 물의 온도를 효과적으로 높일 수 있는 우수한 보일러 성능에 대해 보고한다. 또한, Mo 박막형 히터는 반투명성을 가지고 있어 심미성을 부여할 수 있기 때문에 제품의 부가가치를 더욱 높일 수 있을 것으로 기대된다.

## 2. 실험방법

본 연구에서의 박막 증착은 멀티 타겟 설치가 가능한 RF 마그네트론 스퍼터링을 사용하여 진공상에서 실시되었다. 2 inch 크기의 ZnO (99.999 wt%), Mo (99.999 wt%) 타겟에 각각 75 W, 150 W의 전력을 인가하여 박막을 형성하였다. 챔버 내 기저압력(base pressure)은  $2.0 \times 10^{-6}$  Torr 이하로 유지하였으며, Ar (99.9999%)의 유입을 통해  $5.0 \times 10^{-3}$  Torr로 상승 유지시킨 상태에서 스퍼터링을 실시하였다. 균일한 증착을 위하여 기판을 15 RPM의 속

도로 회전시켰으며, 증착 과정에서 인위적인 가열 또는 냉각은 실시되지 않았다. 박막의 두께는 감광액을 이용하여 단차를 형성 후 Alpha-step surface profiler (D-100, KLA-Tencor)를 사용하여 측정하였다. 안정적인 측정을 위하여 250 nm 이상의 두께를 가진 박막을 이용하였다.<sup>12)</sup> 초당 증착률 (Mo: 0.38 nm/s, ZnO: 0.06 nm/s)을 구하였고, 이를 바탕으로 40 nm 두께의 Mo와 60 nm 두께의 ZnO층을 형성하였다. 코팅막의 면적은  $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 로 제작되었다. 원활한 전기적 접촉을 위하여 100 nm 두께의 Ag 전극을 변의 가장자리에 평행하게 증착 하였으며 그 상부에 전도성 Cu 테이프를 부착하여 최종 전극형성을 완성하였다. 이렇게 형성한 전극에 DC Power Supply (EPS-3305, EZT)를 이용하여 전압을 인가하며 히팅을 진행하였다.

Glass/Mo/ZnO 구조에서 발열층의 방수를 위하여 상부의 3변의 테두리에 PVB (Polyvinyl Butyral)를 올려 두고 상단에 접합할 glass 기판을 올려둔 상태에서 열풍건조기 내에서  $150^\circ\text{C}$ 로 가열하며 접착을 완료하였다. 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 8시간으로 가열 시간을 변경하며 관찰한 결과 2시간 동안 가열 시 기포가 최소화되어 이 조건으로 고정하여 실험을 진행하였다(Fig. 1). Mo/ZnO 박막의 면저항은 4점 탐침법(CMT-100, AIT)를 사용하여 측정된 결과  $53.9 \Omega/\text{sq}$ 였으며, 수중히터를 제작 후에는 멀티미터기를 이용하여 발열에 따른 저항 변화를 관찰하였다. 발열층의 온도는 수중 밖에서 발열테스트 시에는 열화상 카메라(PTI120, Fluke)를, 수중 발열테스트 시에는 접촉식 온도계를 물속에 담근 상태에서 물의 온도를 측정을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

수중 히터로 활용하기 위해서는 PVB 내 기포의 생성을 최소화하여 수분의 침투를 차단하는 것이 중요하다. Fig. 2는 Glass/Mo (40 nm)/ZnO (60 nm) 상부에 전극 형

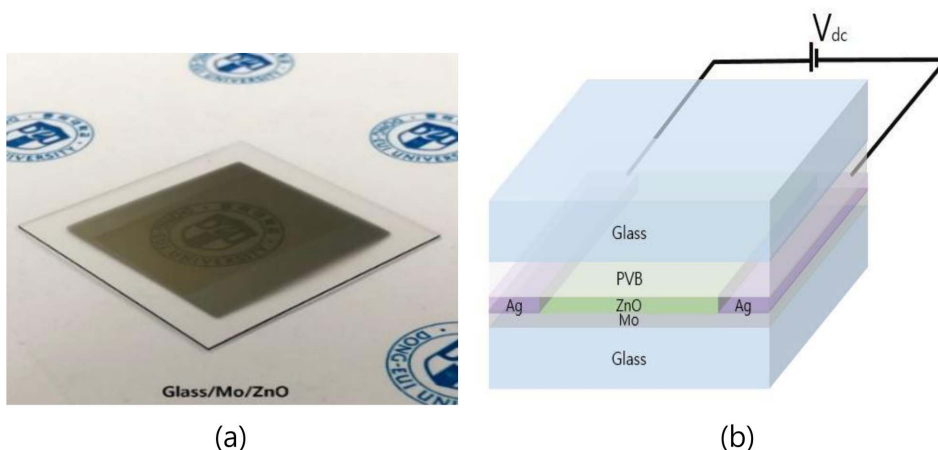


Fig. 1. (a) A photograph of the glass/Mo (40 nm)/ZnO (60 nm) heater, (b) a schematic of the glass/Mo (40 nm)/ZnO (60 nm) heater/Glass. The electrical set-up for Joule heating is also described.

성을 완료 후 상부에 Glass 기판을 PVB를 이용하여 열풍기 건조기 내에서 150°C의 온도로 접합시킬 때 측정 한 저항값과 히터의 형상을 보여준다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 열풍건조기 내에서 2시간 이상 curing 시 기포가 거의 발생하지 않는 것을 육안으로 확인하였으며 접착력 또한 상당히 우수한 것을 확인할 수 있었다. PVB의 접착이 완료되기 전에 Mo표면의 일부 산화로 인해 미세한 저항의 증가가 발생하였으나 증가폭이 미미하기 때문에 모든 접착은 이 조건으로 고정하여 실시하였다. Mo (40 nm) 상부에 ZnO (60 nm)가 존재하지 않을 때에는 약 50%의 저항 증가가 발생하였는데, 이는 열풍건조기 내에서 PVB가 고형화되기 전에 Mo층의 산화가 상당히 진행되기 때문이며 이를 막기 위해 ZnO가 필요하다.

제작한 히터를 비이커 내 물 속에 담근 상태에서 가열 시험을 실시한 과정을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)은 24 V의 전압을 인가할 때 시간의 흐름에 따른 물의 온도 측정 결과를 보여준다. Fig. 3(b)에 정리된 것처럼 물의 온도는 가열 전 26°C에서 50초 이내에 32°C에 도달하였

고 2분만에 50°C에 도달하는 등 매우 빠른 가열 속도를 보여주었다. 하지만, 약 3분 40초에 60°C 이상의 온도를 기록한 이후에는 추가 상승이 제한적인 것으로 관찰되었다. 또한, Fig. 3(b)에는 인가된 줄 전력량 ( $24\text{ V} \times 0.55\text{ A} = 13.2\text{ J/s} = 3.17\text{ cal/s}$ )이 모두 물의 온도를 높이는 데 사용된다는 가정하에 계산한 물의 온도를 함께 나타내었다. 초기에는 실제 측정온도와 예측온도가 상당히 일치하지만 고온으로 갈수록 차이가 벌어지는 것을 확인할 수 있다. 이는 물의 온도가 높아짐에 따라 외부와의 온도차가 커지게 되어 열손실이 발생함을 알 수 있다. 이러한 부분은 향후 보일러 등에 적용 시 적절한 열차단 장치를 통해 열손실을 최소화할 수 있을 것이라 기대된다. Fig. 3(c)에는 수중 발열 테스트 전후의 저항 측정결과를 보여준다. 수중 발열 테스트 시 저항의 증가는 수분의 침투를 효과적으로 막지 못 해 발열체의 부식이 발생하는 것으로 해석할 수 있다. 발열 테스트 전의 저항인 41.5°C에서 발열 테스트 후 매우 미미한 전기저항의 증가(2.8%) 만이 관찰되어 본 연구에서 제작한 박막형 발열 히터의 구



Fig. 2. Comparison of resistance of the deposited substrate after annealing at 150°C for 2 hr.

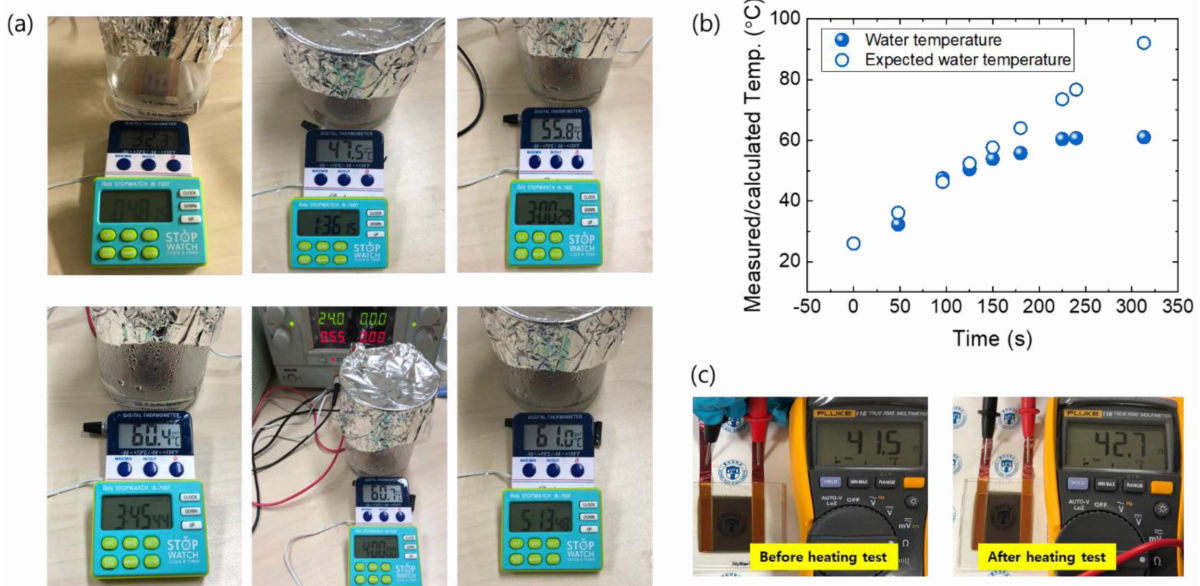


Fig. 3. (a) Photographs showing the water boiling set-up and temperatures and time. 24 V was applied to the heater with the resultant current of 0.55 A. The water volume was 15 ml. (b) Measured water temperatures and expected temperature based on the amount of electrical heat as a function of time. The calculation was based on the specific heat of water at 15°C. (c) Photographs of the heater and measured resistance before and after heating test inside water.

조가 충분한 수증 환경 내에서 내구성을 가지는 것을 확인하여 보일러에 적용성이 매우 높음을 시사한다.

본 연구에서 제작한 히터가 보일러로 활용되기 위해서는 발열의 양을 쉽게 제어하여 보일러의 온도를 조작할 수 있어야 한다. Fig. 4는 수증 발열 테스트를 수행하기 전과 후에 실시한 발열테스트로서 물 외부에서 히터의 표면이 건조한 상태에서 비접촉 열화상카메라를 이용하여 히터의 온도를 측정하였다. Fig. 4(a)에서 보듯이 인가 전압의 상승에 따라 즉각적인 온도의 상승이 확인되었으며, 동일 전압 인가 시 수증 발열 테스트를 거친 히터의 경우 미세하게 발열 특성이 저하되는 것을 확인할 수 있었으며 이는 Fig. 3에서 보였듯이 미세한 저항의 증가로 인해 발생한 것으로 판단할 수 있다. Fig. 4(b)는 수증테스트 전, 수증테스트 중, 그리고 수증테스트 완료 후 전압 증가에 따른 전류값을 비교하였다. 수증테스트를 거치며 발생한 미세한 저항을 증가로 인해 수증테스트 후에 히터의 전류값이 미세하게 감소하였으며 이로 인해 Fig. 4(a)에서도 미세한 온도감소가 확인되었다. 이러한 수증 테스트 중의 저항증가는 PVB 접착제 내 기포 발생 등으로 인하여 수분의 투과를 완벽하게 막지 못하기 때문에 발열체의 수증 장기안정성을 확보하기 위하여 향후 더 치밀한 접착체의 개발과 아울러 고밀도의 투습방지산화막의 개발이 필요할 것으로 판단된다.

본 연구에서 발열성능을 확인한 Glass/Mo (40 nm)/ZnO (60 nm)/Glass와 더불어 Glass/Mo (40 nm)/ZnO (60 nm)와 Glass/Mo (40 nm) 구조에 대한 200-900 nm 입사광에 대한 투과도를 Fig. 5에 정리하였다. 빛 반사층의 역할을 하는 ZnO 층이 삽입될 때 투과도의 증가가 관찰된다. Glass/

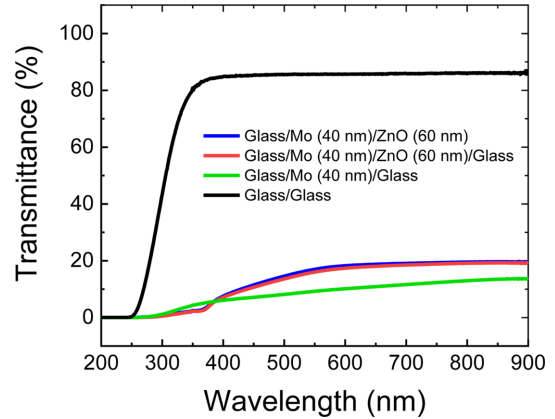


Fig. 5. Transmittance for the structures of Glass/Mo/ZnO, Glass/Mo/ZnO/Glass and Glass/Mo/Glass. The transmittance for two bare glass substrates (i.e., Glass/Glass) is also given for reference. All the transmittances were measured with respect to air.

Mo (40 nm)/ZnO (60 nm)/Glass 구조는 가시광선 평균투과도는 15.8%의 반투명 성질을 가지며 투과도는 적용목적에 따라 Mo의 두께와 빛반사 방지막의 종류 및 두께 변화를 통해 제어 가능하기 때문에, 이를 통해 심미성과 제품의 부가가치를 높일 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

물을 가열하여 실내 난방 및 온수를 공급하는 보일러에 적용을 목표로 소재의 장기 안정성이 우수한 Mo를 이용한 박막형 수증 히터연구를 수행하였다. Glass 기판상에 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 Mo (40 nm)/ZnO

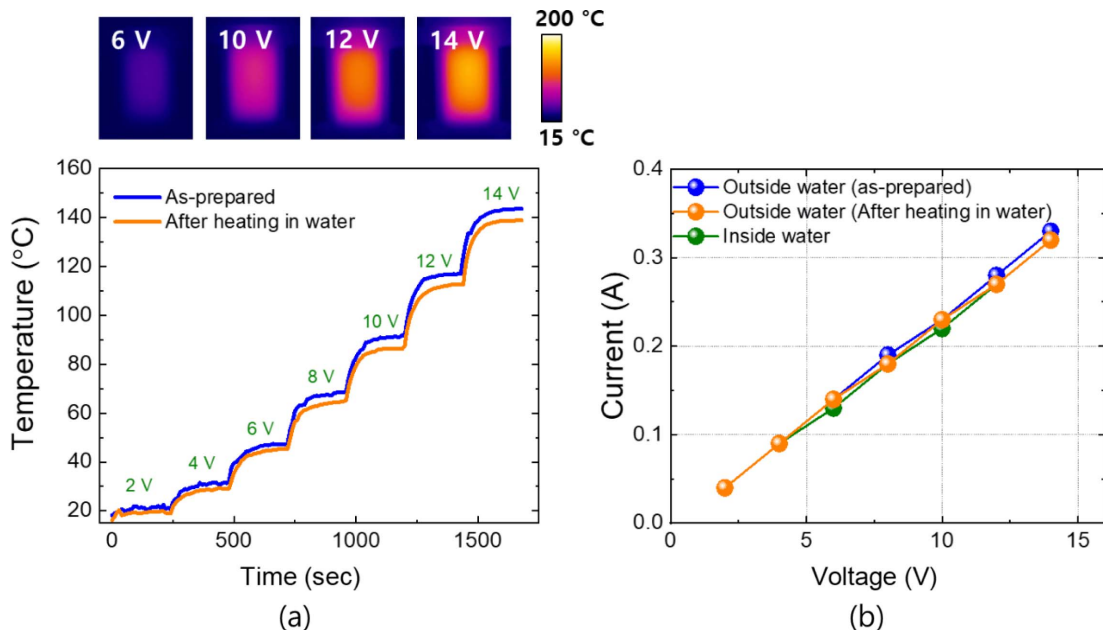


Fig. 4. (a) Temperature evolution of the Mo/ZnO heater at stepwise bias increase up to 16V with the 2 V interval. At each bias step, the duration of applied voltage was maintained for 240 s. (b) The current values as a function of applied voltage for the as-prepared heater, the heater during heating inside water and the heater after the heating test. (c) Selected infrared images captured during Joule heating for the heater that experienced water boiling test.

(60 nm) 복합층을 형성한 후 ZnO층 상부에 PVB접착제를 도포한 후 또 다른 Glass 기판을 올린 후 150°C에서 2시간 동안 경화시켰다. 이렇게 제작한 Glass/Mo/ZnO/Glass 형태의 발열체를 수중에 담근 후 발열 시 2분 내 물의 온도를 50°C까지 상승시키는 것을 확인하였다. 또한 인가하는 전압의 세기에 따라 히터의 온도가 매우 높은 재현성을 가지며 제어되기 때문에 보일러에 적용하여 온도 제어를 하는 데 있어 매우 유리한 점을 가진다. 마지막으로, 제작한 박막형 히터는 반투명의 특성을 가지며 박막층의 구조나 두께로 특성 제어가 가능하여 제품 적용 시 심미성을 부여하여 제품의 부가가치를 높일 수 있을 것으로 기대된다.

### 감사의 글

본 연구는 한국연구재단 중견연구자지원사업(NRF-2022R1A2B5B01001938)의 지원을 받아 수행하였습니다.

### References

1. C. S. Shin, "Gas fired condensing boiler," The Magazine of the Society of Air-Conditioning and Refrigerating Engineers of Korea, 26(5), 396 (1997).
2. D. T. Papanastasiou, A. Schultheiss, D. Muñoz-Rojas, C. Celle, A. Carella, J.-P. Simonato, D. Bellet, "Transparent Heaters: A Review," Adv. Funct. Mater. 1910225 (2020).
3. D. Lee, G. Bang, M. Byun, D. Choi, "Highly flexible, transparent and conductive ultrathin silver film heaters for wearable electronics applications," Thin Solid Films 697, 137835 (2020).
4. T. Lee, D. Kim, M. E. Suk, G. Bang, J. Choi, J. S. Bae, J. H. Yoon, W. J. Moon, D. Choi, "Regulating Ag Wettability via Modulating Surface Stoichiometry of ZnO Substrates for Flexible Electronics," Adv. Funct. Mater., 31, 2104372 (2021).
5. D. Kim, D. Choi, "Ultra-thin aluminum thin films deposited by DC magnetron sputtering for the applications in flexible transparent electrodes," J. Microelectron. Packag. Soc. 25(2), 19 (2018).
6. C. Zhang, C. Ji, Y. B. Park, L. J. Guo, "Thin-Metal-Film-Based Transparent Conductors: Material Preparation, Optical Design, and Device Applications," Adv. Opt. Mater. 2001298 (2020).
7. Y. G. Bi, Y. F. Liu, X. L. Zhang, D. Yin, W. Q. Wang, J. Feng, H. B. Sun, "Ultrathin Metal Films as the Transparent Electrode," Adv. Opt. Mater. 1800778 (2018).
8. D. Lee, D. Choi, "Highly thermostable ultrathin planar Ag transparent heaters," Microelectron. Eng. 251, 111658 (2022).
9. H. Rashid, K. S. Rahman, M. I. Hossain, A. A. Nasser, F. H. Alharbi, M. Akhtaruzzaman, N. Amin, "Physical and electrical properties of molybdenum thin films grown by DC magnetron sputtering for photovoltaic application", Results in Physics, 14, 102515 (2019).
10. Y. Peng, Y. Sui, "Compatibility research on PVC/PVB blended membranes", Desalination, 196, 13 (2006).
11. M. A. Samieian, D. Cormie, D. Smith, W. Wholey, B. R. Blackman, "On the bonding between glass and PVB in laminated glass", Engineer. Fracture Mech., 214, 504 (2019).
12. W. H. Jo, D. Choi, "Optimization of ZnO/Ag/ZnO transparent conductive electrodes fabricated by magnetron sputtering", Korean J. Metals and Mater. 57(2), 91 (2019).