

ZnO를 이용한 은 나노와이어 히터의 열 안정성 향상

최원정, 조성진^a

경북대학교 건설환경에너지공학부

Improved Thermal Stability of Ag Nanowire Heaters with ZnO Layer

Wonjung Choi and Sungjin Jo^a

School of Architectural, Civil, Environmental, and Energy Engineering, Kyungpook National University,
 Daegu 41566, Korea

(Received June 21, 2017; Revised July 5, 2017; Accepted July 6, 2017)

Abstract: Transparent film heaters employing silver nanowires (Ag NWs) have attracted increasing attention because of their widespread applications. However, the low thermal resistance of Ag NWs limits the maximum operating temperature of the Ag NW film heater. In this study, Ag NW film heaters with high mechanical and thermal stability were successfully developed. The thermal power-out characteristics of the Ag NW heaters were investigated as a function of the Ag NW density. The results revealed that the prepared flexible Ag NW heater possessed high thermal stability over 190°C owing to ZnO encapsulation. This indicates that the Ag NW film with excellent thermal stability have remarkably high potential for use as electrodes in film heaters operating at high temperatures.

Keywords: Silver nanowire, Transparent film heater, ZnO, Thermal stability

1. 서론

투명하고 유연한 필름히터는 성에 방지 유리, 디스플레이, 센서, 마이크로칩 등과 같은 다양한 분야에 적용가능하기 때문에 최근 많은 연구가 진행되고 있다 [1-4]. 현재 주로 사용되고 있는 필름 히터는 Fe-Cr-Al 합금을 기반으로 한 금속선을 사용하여 제작되고 있다. 그러나 이러한 금속기반의 필름히터는 투과도를 확보하기 위해서 선상 구조로 제작해야 하기 때문에 발열체의 구조가 제한적이며 적용할 수 있는 분야에 한계가 있다 [5]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 인듐주석산화물(indium tin oxide, ITO)과 같은 투명한 전극 소

재를 사용한 필름 히터가 개발되어 자동차 및 건물 유리, 디스플레이의 등과 같은 투과도가 중요한 분야에 적용되고 있다 [6,7]. 투명 전도성 재료를 사용하면 면 전체에 균일하게 발열이 이루어지는 면상 발열체의 제작이 가능하므로 기존의 선상 발열체 구조보다 더욱 즉각적이고 효율적으로 열 공급이 가능하다. ITO는 높은 전기 전도도와 투과도 특성 때문에 투명 히터의 전극 소재로서 주로 사용되고 있으나 기계적 변형에 매우 취약하기 때문에 유연 투명 필름 히터에 적용이 어렵다. 따라서 이러한 문제를 해결하고자 ITO를 대체할 수 있는 탄소나노튜브, 금속 메쉬, 그래핀, 은 나노와이어 등과 같은 다양한 투명전극 소재에 대한 개발이 활발히 진행 중이다. 이 중에서 은 나노와이어는 ITO와 유사한 투과도, 면저항 특성을 가지고 있으며 기계적 변형에도 안정적이기 때문에 가장 많은 주목을 받고 있다 [8,9]. 그러나 은 나노와이어는 고온에 노출되었을 경우 나노와이어에 손상이 발생하여 나노와이어

a. Corresponding author; sungjin@knu.ac.kr

들 간의 연결지점이 끊어져 저항이 급격히 증가하는 문제점이 있다 [10,11]. 특히 은 나노와이어를 이용하여 투명 전극 히터를 제작하였을 경우 은 나노와이어 연결부분에서는 필름의 온도보다 더 높은 Joule heating 이 발생하여 은 나노와이어의 손상이 발생하기 때문에 은 나노와이어 히터의 온도를 높이는데 어려움이 있다 [12,13].

본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 ZnO 보호막을 코팅하여 일반적인 은 나노와이어 히터에 비해 고온에서도 작동할 수 있는 은 나노와이어 투명 전극 히터를 제작하였다. 또한 유연한 기판에 필름 히터를 제작하여 기계적 변형에 따른 은 나노와이어 필름 히터의 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

은 나노와이어 용액을 1,000, 3,000, 5,000 rpm으로 30초간 스핀코팅하고 100°C에서 1분간 열처리하여 은 나노와이어 전극을 형성하였다. 히터를 제작하기 위해 은 나노와이어 필름 전극양단에 은 페이스트를 이용해 contact pad를 형성하고 DC 소스미터(model 2400, Keithley)를 이용해 300초간 일정한 전압을 인가하며 매 5초마다 적외선 카메라(G100EX, Avio)를 이용해 필름 히터의 온도를 측정하였다. ZnO 보호막을 형성하기 위해 2-methoxyethanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Sigma Aldrich)에 zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), ethanolamine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Sigma Aldrich)을 각각 섞어서 ZnO precursor를 제작하였다. 제작한 ZnO precursor는 은 나노와이어 전극 위에 2,000 rpm으로 1분간 스핀코팅한 후 200°C에서 10분간 열처리하여 ZnO 보호막을 형성하였다.

3. 결과 및 고찰

유리와 PEN (polyethylene naphthalate) 기판 위에 은 나노와이어를 스핀코팅하여 은 나노와이어 전극을 형성하였다. 은 나노와이어 전극은 은 나노와이어 밀도에 따라 투과도와 면저항 특성을 조절할 수 있기 때문에 스핀코팅 속도를 조절하여 은 나노와이어 전극의 밀도를 변화시켰다. 1,000, 3,000, 5,000 rpm에서 코팅된 은 나노와이어 전극의 면저항은 각각 22.8, 64.6, 146.8 Ω/\square 이며, 투과도는 각각 96.0, 98.6, 98.8%이

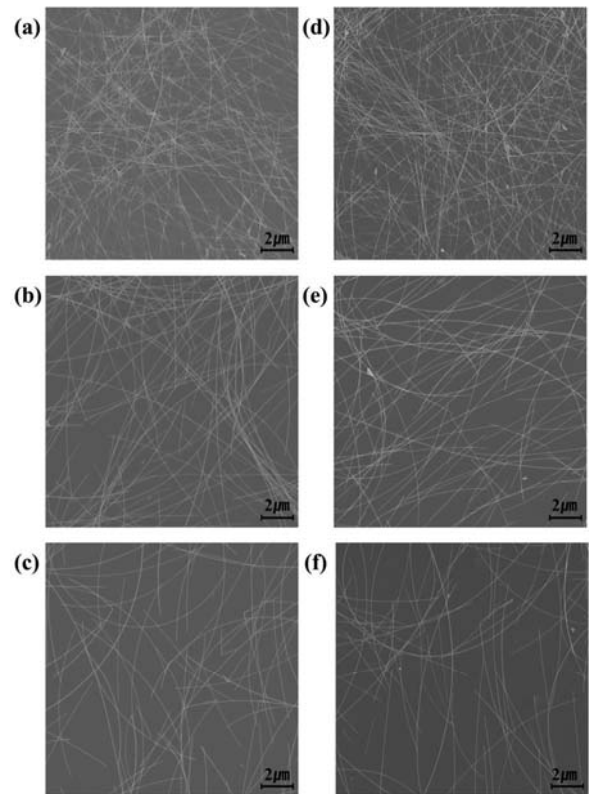


Fig. 1. SEM images of Ag NWs; (a), (b), and (c) spin-coated on glass substrates at 1,000, 3,000, 5,000 rpm, respectively. (d), (e), and (f) spin-coated on PEN substrates at 1,000, 3,000, 5,000 rpm, respectively.

다. 그림 1에 유리와 PEN 기판 위에 스핀코팅 속도 변화에 따른 은 나노와이어 전극의 SEM (scanning electron microscope) 이미지를 나타내었다. 그림 1에 나타난 것처럼 같은 스핀코팅 조건하에서 은 나노와이어의 밀도 차이는 없기 때문에 유리 기판뿐만 아니라 PEN 기판에서도 안정적으로 은 나노와이어 전극을 형성할 수 있음을 확인하였다.

제작한 투명 히터의 발열 특성을 확인하기 위해 300 초 동안 일정한 전압을 히터 양단에 가해 발생하는 열을 측정했다. 전압은 각각 7, 10, 12 V 조건으로 인가하였으며 필름 히터의 온도는 적외선 카메라를 이용해 측정하였다. 그림 2에 유리 기판 위에 제작한 은 나노와이어 히터의 전압에 따른 온도와 각 조건에서의 최고 온도를 나타내었다. 그림 2(a)의 1,000 rpm으로 코팅한 필름 히터의 경우 인가한 전압이 7 V에서 12 V로 증가함에 따라 최고 온도도 각각 57.0, 88.2, 116.0°C로 증가하였다. 이러한 경향성은 비록 발열 정

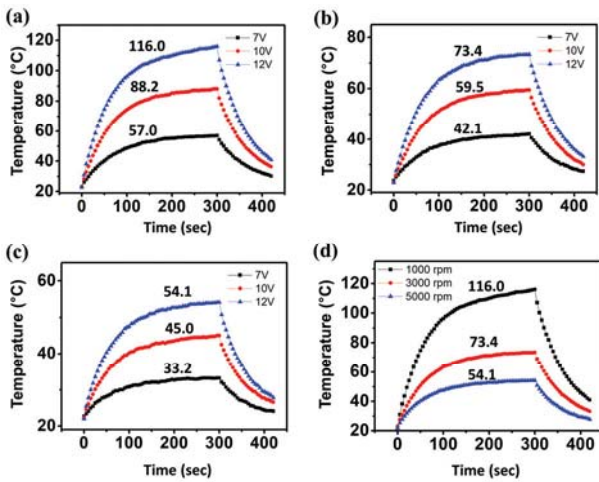


Fig. 2. Temperature vs. time curves for Ag NW heaters (a) spin-coated on glass substrates at 1,000 rpm, (b) 3,000 rpm, (c) 5,000 rpm, and (d) at the applied voltage of 12 V.

도에는 차이가 있지만 그림 2(b), (c)의 3,000 rpm, 5,000 rpm으로 코팅한 필름 히터의 경우에서도 동일하게 나타난다. 이를 통해 동일한 면저항을 가진 은 나노와이어 필름 히터에 인가하는 전압에 따라 발열 온도를 제어할 수 있음을 확인하였다. 1,000, 3,000, 5,000 rpm으로 스펀코팅 한 은 나노와이어 히터의 최고 온도는 각각 116.0, 73.4, 54.1°C로 측정되었으며 인가한 전압이 같을 경우 은 나노와이어의 밀도가 클수록 히터의 발열이 많이 일어남을 확인할 수 있다. 그림 1의 SEM 이미지에서 확인한 것처럼 스펀코팅 속도가 느리면 은 나노와이어 네트워크의 밀도가 증가하고 은 나노와이어 전극의 면저항은 낮아져 동일한 인가전압에서 히터의 발열량이 커지게 된다. 이와 같이 은 나노와이어 전극 제작 시 나노와이어의 스펀코팅 속도 조절을 통해서도 히터의 발열 정도의 제어가 가능하다.

그림 2의 실험과 동일한 조건에서 PEN 기판 위에 제작된 은 나노와이어 히터의 전압에 따른 온도와 각 조건에서의 최고 온도를 그림 3에 나타내었다. 은 나노와이어 전극의 밀도변화에 따른 히터 특성변화는 유리 기판에 제작된 히터와 동일한 경향성을 나타내었다. 그러나 유리 기판과 PEN 기판에서의 은 나노와이어 히터 특성을 비교하면 동일 조건에서 유리 기판에 제작된 히터의 최고 발열 온도가 더 높았다. 또한 PEN 기판에 제작된 히터의 경우 전압 인가 이후 온도상승 및 전압 인가 중단 이후 온도 하강 곡선의 기울기가

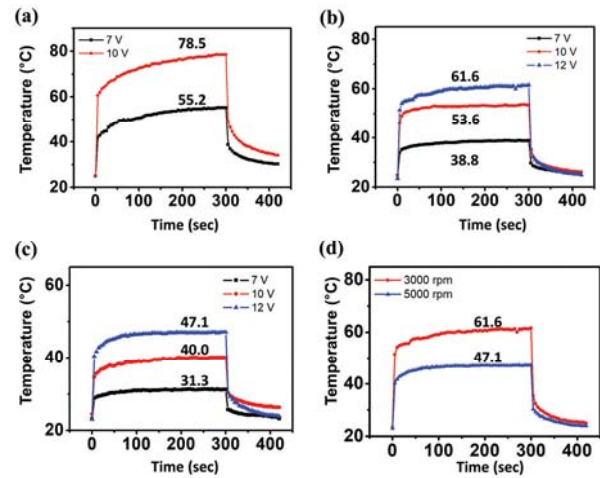


Fig. 3. Temperature vs. time curves for Ag NW heaters (a) spin-coated on PEN substrates at 1,000 rpm, (b) 3,000 rpm, (c) 5,000 rpm, and (d) at the applied voltage of 12 V.

유리 기판을 사용한 경우에 비해서 큰 것을 알 수 있다. 이러한 차이가 나타나는 이유는 유리 기판 및 PEN 기판의 두께와 열전도도 차이 때문이다(유리: 1.05 W/K·m, PEN: 0.15 W/K·m).

PEN 기판에 제작된 유연 은 나노와이어 필름 히터의 기계적 변형에 대한 안정성을 확인하기 위하여 필름 히터의 굽힘 시험을 진행하고 굽힘 시험 전후의 저항 및 발열 온도의 변화를 관찰하였다. 300초 동안 10 V의 전압을 인가하며 온도 변화를 측정하였고 굽힘 시험은 굽힘 반경 3.5 mm로 총 500회 진행하였다. 그림 4(a)에 굽힘 횟수에 따른 은 나노와이어 히터의 최고 온도와 저항변화율을 나타내었으며, 그림 4(b)에 굽힘 횟수에 따른 히터의 발열 특성을 나타내었다. 500회의 굽힘 시험에도 PEN 기판 위에 제작된 은 나노와이어 필름 히터의 특성변화는 관찰되지 않았다.

은 나노와이어 히터의 고온 안정성을 평가하기 위해 전압을 지속적으로 인가하면서 히터의 온도와 저항 변화를 10분마다 측정하였다. 그림 5(a)에 나타난 것처럼 은 나노와이어 히터에 120°C 정도의 온도가 지속적으로 발생하면 100분 이후부터 약간씩 저항이 증가하기 시작하여 발열 온도가 점차 감소하였고 172분에 저항이 급격하게 증가하여 히터가 더 이상 작동하지 않았다. 본 연구에서는 은 나노와이어 히터의 고온 안정성을 향상시키기 위해서 ZnO 보호막을 은 나노와이어 전극 위에 코팅하였다. 그림 5(b)에 ZnO 보호막이 형성된 은 나노와이어 히터에 전압을 지속적으로 인가하면서

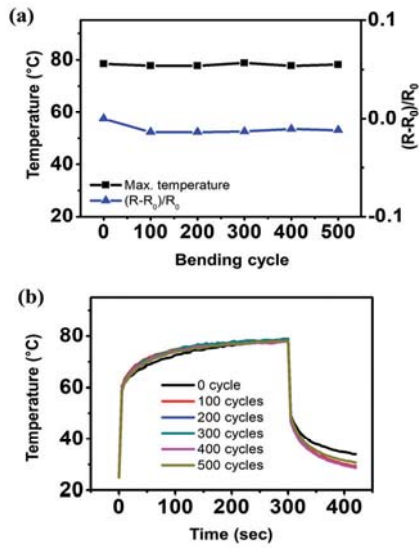


Fig. 4. (a) Change in the temperature and resistance of the Ag NW heater during the bending tests and (b) temperature vs. time curves for Ag NW heaters as function of bending cycles.

시간에 따른 히터의 온도와 저항 변화를 나타내었다. ZnO 보호막이 코팅된 은 나노와이어 히터의 경우 120°C 정도의 온도에서 360분간 지속적으로 작동하여도 저항의 변화가 거의 없었으며 발열 특성이 잘 유지됨을 확인할 수 있었다.

이를 통해 ZnO 보호막은 고온에서 은 나노와이어의 손상을 방지할 수 있음을 확인하였다. ZnO 보호막에 의해 열적 안정성이 증가하는 이유는 은 나노와이어 표면에 ZnO가 코팅됨으로써 은 나노와이어의 직경 증가에 따른 Gibbs-Thomson potential의 감소 때문이다 [14]. ZnO 보호막에 의한 은 나노와이어 히터의 고온 안정성을 평가하기 위해 히터에 다양한 전압을 인가하여 발열 특성을 평가하였다. 그림 5(c)에 나타난 것처럼 20 V 인가전압에서 최대 191.5°C까지 히터가 안정적으로 작동함을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 은 나노와이어를 이용하여 유연 필름 히터를 제작하였고, ZnO 보호막을 이용하여 은 나노와이어 히터의 고온 안정성을 향상시켰다. PEN 기판 위에 제작된 유연 필름 히터는 기판의 굽힘 변형에도 은 나노와이어 전극의 저항 변화가 거의 없었으며 히터의 발열 특성도 안정적으로 유지되었다. 또한 히터의 장기 발열 시험을 통해 고온에서 장시간 작동 시 은 나노와이어 전극의 저항이 급격하게 증가함을 확인하였다. 은 나노와이어 필름 히터의 열 안정성을 향상시키기 위해 sol-gel법으로 제작한 ZnO층을 은 나노와이어 필름 위에 스프인 코팅하여 ZnO 보호막을 형성하였고, 이를 통해 190°C 이상의 고온에서도 안정적인 필름 히터를 제작하였다. 본 연구를 통해 제작한 은 나노와이어 필름 히터는 우수한 유연성과 고온 안정성으로 다양한 분야에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 미래창조과학부와 한국산업기술진흥협회의 산학연협력클러스터지원사업(KOITA-2015-6) 및 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(2015R1D1A1A01061165)의 연구결과임.

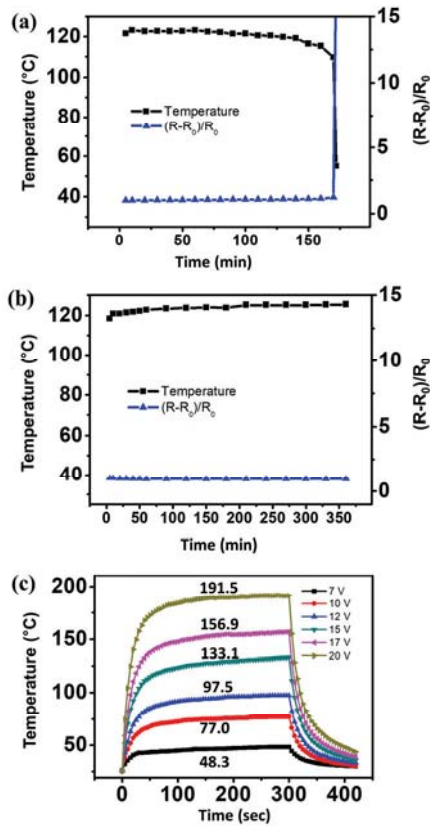


Fig. 5. Change in the temperature and resistance of the Ag NW heater (a) without ZnO layer, (b) with ZnO layer, and (c) temperature vs. time curves for Ag NW heaters with ZnO layer.

REFERENCES

- [1] T. Y. Kim, Y. W. Kim, H. S. Lee, H. Kim, W. S. Yang, and K. S. Suh, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 1250 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201202013>]
- [2] P. Liu, L. Liu, K. Jiang, and S. Fan, *Small*, **7**, 732 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201001662>]
- [3] C. Celle, C. Mayousse, E. Moreau, H. Basti, A. Carella, and J. P. Simonato, *Nano Res.*, **5**, 427 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-012-0225-2>]
- [4] D. Kim, L. Zhu, D. J. Jeong, K. Chun, Y. Y. Bang, S. R. Kim, J. H. Kim, and S. K. Oh, *Carbon*, **63**, 530 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.030>]
- [5] Z. P. Wu and J. N. Wang, *Physica E*, **42**, 77 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2009.09.003>]
- [6] K. Im, K. Cho, K. Kwak, J. Kim, and S. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, 3519 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7322>]
- [7] A. Y. Kim, K. Lee, J. H. Park, D. Byun, and J. K. Lee, *Phys. Status Solidi A*, **211**, 1923 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201330517>]
- [8] D. Langley, G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet, and J. P. Simonato, *Nanotechnology*, **24**, 452001 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/45/452001>]
- [9] S. Ye, A. R. Rathmell, Z. Chen, I. E. Stewart, and B. J. Wiley, *Adv. Mater.*, **26**, 6670 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201402710>]
- [10] H. G. Im, J. Jin, J. H. Ko, J. Lee, J. Y. Lee, and B. S. Bae, *Nanoscale*, **6**, 711 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c3nr05348b>]
- [11] S. Nam, M. Song, D. H. Kim, B. Cho, H. M. Lee, J. D. Kwon, S. G. Park, K. S. Nam, Y. Jeong, S. H. Kwon, Y. C. Park, S. H. Jin, J. W. Kang, S. Jo, and C. S. Kim, *Sci. Rep.*, **4**, 4788 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep04788>]
- [12] D. Chen, J. Liang, C. Liu, G. Saldanha, F. Zhao, K. Tong, J. Liu, and Q. Pei, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 7512 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201503236>]
- [13] J. Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, and P. Peumans, *Nano Lett.*, **8**, 689 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl073296g>]
- [14] T. B. Song, Y. Chen, C. H. Chung, Y. Yang, B. Bob, H. S. Duan, G. Li, K. N. Tu, Y. Huang, and Y. Yang, *ACS Nano*, **8**, 2804 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nm4065567>]