텅스텐 나노박막의 상변태를 이용한 반투명 면상발열체 형성 연구

최지윤 · 최두호*

동의대학교 신소재공학부

Fabrication of Semi-transparent W film Heaters via Phase Transformation

Jiyun Choi and Doocho Choi*

School of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Republic of Korea

Abstract: In this study, we prepared highly thermostable semi-transparent heaters composed of W layers with thicknesses of 1-20 nm, on which a 30 nm-thick ZnO layer was deposited to serve as an anti-oxidation barrier. The optical transmittance and sheet resistance of the heaters could be greatly modulated by varying the W layer thickness. For layer thicknesses up to 10 nm, the initial Joule heating above 100 °C significantly reduced the sheet resistance, by 300% for a 6 nm-thick W layer at a fixed voltage for a duration of 400 s. During the test period, heater current and heating capability continuously increased. In subsequent heater operations, the heaters exhibited highly reproducible heating capability. In contrast, for films thicker than 10 nm, the Joule heating process resulted in only a marginal reduction in sheet resistance, i.e., by 4% for a 20 nm-thick W layer. In order to investigate the sharp dependence of heater characteristics on thickness, we performed x-ray diffraction analyses, which revealed that the films thinner than 10 nm were composed of both the equilibrium low-resistivity α -phase and metastable high-resistivity β -phase, and films thicker than 10 nm contained mostly α -phase. The Joule heating process for the thinner films was found to transform the β -phase into α -phase at temperatures above 100 °C, which resulted in significant improvement in the heating capability of the 6 nm-thick W layer. For films thicker than 10 nm, the W layers contained mostly α -phase and no such transformation-induced effects were observed. Finally, W heaters composed of α -phase exhibited highly thermostable and reproducible heater properties, which make the heaters suitable for applications with semi-transparent heaters.

(Received April 29, 2021; Accepted June 1, 2021)

Keywords: tungsten, transparent heaters, thin films, sheet resistance, transmittance

1. 서 론

텅스텐 (W)은 낮은 전기비저항 ($5.3 \mu\Omega\text{-cm}$)을 가지면서 짧은 전자자유평균행로 (Electron Mean Free Path)로 인해 나노스케일의 전도체로 활용 시 치수 감소에 따른 비저항의 증가 (resistivity size effect)가 상대적으로 저감될 것으로 예상되는 물질로서 활발한 연구가 진행 중이다 [1,2]. 뿐만 아니라 높은 녹는점 (3324 °C)에서 예측할 수 있듯이 강한 W-W간 원자결합력으로 인해 매우 높은 물질안정성을

을 가지며 고온에서의 소자 동작 환경에서도 매우 우수한 소재신뢰성을 보여준다 [3]. W은 진공 증착과정에서 낮은 원자 이동도 (adatom mobility)를 가져 핵생성밀도가 매우 높으며 이로 인한 2차원 성장 거동을 보이며 약 2 nm의 초박형 두께에서도 연속박막을 형성한다고 보고된다 [4,5,6]. W의 열역학적 평형 상태는 체심입방 (Body-Centered-Cubic) 구조의 α 상임에도 불구하고 스퍼터링 증착 초기에 O_2 [3,7,8]와 N_2 [9] 등과 같은 잔류 불순물 가스가 준안정상인 β 상을 안정화시키고, 증착이 지속되어 박막의 두께가 두꺼워 지면서 β 상에서 α 상으로의 상변태가 진행됨이 보고되었다. 이러한 상변태는 증착 과정 중 원자 충돌에 의해 발생하는 열 [7,10,11]과 Ar 원자의 충돌에너지에 의해 발생한다고 알려져 있으나 정확한 상변태

- 최지윤: 석사과정, 최두호: 조교수

*Corresponding Author: Doocho Choi

[Tel: +82-51-890-1723, E-mail: dhchoi@deu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

메커니즘은 현재도 논의중이다 [4]. 이러한 상변태 메커니즘에 대한 논의와는 별개로, β 상의 비저항 ($150\text{--}300\ \mu\Omega\text{-cm}$ [7])은 α 상의 비저항 ($5.3\ \mu\Omega\text{-cm}$)보다 현저히 높기 때문에 W 박막의 전자소자 이용 시 비저항이 높은 β 상을 최소화하거나 제거하는 것이 필수적이다.

본 연구에서는 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 W박막 (1-20 nm)을 이용하여 제작한 반투명 (가시광선 평균투과도: 13.2-73.7%) 면상발열체의 광학적, 전기적, 구조적 특성에 대하여 조사하였다. 대기에 노출 시 발생하는 W층의 산화를 방지하기 위해 상부에 30 nm 두께의 ZnO 산화물을 형성하여 발열층의 성능 안정성을 확보하였다. 증착 두께와 상의 상관관계를 분석한 결과, 문헌상 보고된 바와 같이 두께가 얇을수록 W 박막 내 β 상의 상대적인 양이 많아지는 두께 의존성이 확인되었다. 이러한 β 상은 줄 발열 (Joule heating) 과정에서 약 $120\ ^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 α 상으로 상변태가 진행되었으며, 상변태 과정에서 급격한 면저항 저감과 동시에 발열 성능의 향상, 그리고 가시광선 투과도의 증가가 관찰되었다. 상변태 후, 후속 발열테스트에서 매우 높은 안정성과 발열 재현성을 보여주어, 매우 유망한 고안정성 반투명 발열체로의 활용이 기대된다.

2. 실험 방법

본 연구에서 박막의 증착은 멀티타겟이 설치된 마그네트론 스퍼터링 장비를 이용하여 진공상에서 W와 ZnO층을 순차적으로 형성하였다. $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 크기의 유리 (Corning E2000, AMG)를 별도의 세정 작업 없이 기판으로 사용하였으며, 3 인치 지름의 W (99.95 wt%)과 ZnO (99.999 wt%) 스퍼터 타겟에 각각 직류 100 W와 교류 50 W의 전력을 인가하여 다층 구조의 투명히터를 제조하였다 (그림 1). 증착 전 챔버 내 기저압력을 4×10^{-7} Torr 이하를 유지한 상태에서 아르곤 (Ar) 가스 (99.9999%)의 주입을 통해 각각 6×10^{-3} Torr와 1.5×10^{-2} Torr 상승 유지시킨 상태에서 증착을 실시하였다. 기판 내

Fig. 1. Schematic structure of W/ZnO semi-transparent heater prepared on a glass substrate. W layer thicknesses are in the range of 1-20 nm, whereas the thickness of ZnO layer is fixed at 30 nm.

균일한 증착을 위하여 15 rpm의 속도로 기판을 회전시켰으며, 인위적인 가열 또는 냉각은 실시되지 않았다.

후막 (>250 nm)의 두께를 가지는 4개 이상의 박막을 제조하여 Alpha-step profiler (D-100, KLA)를 이용한 단차 측정과 증착시간을 이용하여 계산한 증착률 (W: $2\ \text{\AA}/\text{s}$, ZnO: $0.6\ \text{\AA}/\text{s}$)을 바탕으로 W층 및 ZnO 층의 두께를 결정하였다. W층의 두께에 따른 구조적, 전기적, 열적 특성 변화를 관찰하기 위하여 W 박막의 두께를 1-20 nm 범위에서 두께를 변화시키며 반투명 면상발열체를 제작하였다. W 박막의 면저항은 4점탐침법 (Four point probe, CMT-100S, AIT)을 이용하여 측정하였고, 분광계 (CARY-100, Agilent)를 이용하여 250-2,800 nm 파장영역의 광원에 대한 박막의 투과도를 측정하였다. 광투과도 측정 시 기측정된 유리 기판 자체의 투과도를 기준선 (baseline)으로 적용하였다. 외부 전력공급장치 (EPS-3305, EZT)를 이용하여 W 면상발열체에 전압을 인가하여 발열 테스트를 진행하였고, 적외선 카메라 (PTI-120, Fluke)를 이용하여 발열체의 표면온도를 측정하였다. 1-4 nm 두께를 가지는 W 층의 표면 형상은 고분해능 주사전자현미경 (UHR-FE-SEM, Hitachi S-5500)을 사용하여 관찰하였으며, 이 때 W 층의 명확한 형상 관찰을 위해 상부의 ZnO층은 증착하지 않았다. 발열 특성 평가 전후 W 박막의 구조적인 변화를 확인하기 위하여 고분해능 X선 회절 분석기 (High Resolution X-ray diffractometer, Empyrean, PANalytical)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 전자주사현미경을 이용하여 촬영한 W층의 두께 변화 (1-4 nm)에 따른 박막의 평면 (plan-view) 형상이다. 진공 증착 과정에서 낮은 이동도 (adatom mobility)를 가지는 W층은 1-2 nm의 극박 두께에서도 전기전도를 위한 전도여과경로 (conductive percolation path)를 형성한다고 보고되며 [3,4] 이는 그림 2의 결과와도 일치한다. 이러한 증착 거동은, 높은 원자 이동도를 가지는 Ag박막 [12,13]과 Cu박막 [14]의 경우 약 10 nm 두께에 달할 때 서야 연속박막이 형성되는 점과 명확하게 대비된다.

그림 3(a)는 W층의 두께 변화에 따른 면저항 측정결과를 보여준다. “ R_s (면저항) = ρ (비저항)/ t (두께)”의 관계식에서 예측할 수 있듯이 W층의 두께 증가에 따라 전체적으로 면저항의 저감이 확인되었으나, 주목할 점은 W층의 두께가 10 nm 이하일 때는 두께의 증가와 더불어 완만한 면저항의 저감이 관찰된 반면, 10 nm에서 12 nm로 두께가 증가할 때 약 5배의 급격한 면저항 감소가 수반되었다는

Fig. 2. FE-SEM micrographs showing the morphology of W layers having thicknesses of (a) 1 nm, (b) 2 nm, (c) 3 nm and (d) 4 nm. The top ZnO layer was not deposited to facilitate clear observation of the W layer morphology.

점이다. 이러한 급격한 면저항의 감소가 발열 특성에 미치는 상관관계는 추후에 논의하도록 하겠다. 또한 1 nm의 극박 두께를 가지는 W 박막의 경우에도 면저항 ($3,367 \Omega/\text{sq}$) 측정이 가능하였으며 이는 그림 2에서 드러나듯이 전기전도를 위한 충분히 연결된 전도경로를 형성하였음을 알 수 있다. 그림 3(b)는 상부의 ZnO 층의 두께를 30 nm로 고정한 채 W층의 두께를 1-20 nm까지 변화시켰을 때의 면상발열체의 투과도 측정결과이다. 두께가 증가함에 따라

W층 내부에서 광자 (photon)의 흡수 (absorption)의 증가로 인해 투과도가 지속적으로 감소함을 알 수 있다. 이러한 광학적 결과는 Ag나 Cu층을 이용한 면상발열체구조의 특성과 대비되는 데, Ag나 Cu층의 경우 Volmer-Weber 성장거동을 추종하기 때문에 약 10 nm 이하의 두께에서는 고립된 핵들이 존재하여 plasmon resonance에 의한 산란 효과 때문에 투과도의 저감이 발생하고 연속박막을 이루는 두께 근방에서 최고 투과도를 보이고 이 보다 두꺼워지면

Fig. 3. (a) Sheet resistance of as-deposited W films as a function of thickness for the structure of glass/W/ZnO. The ZnO layer thickness was fixed at 30 nm. (b) Optical transmittance of glass/W/ZnO structure as a function of incident photon wavelength (250-2,800 nm). The thickness of ZnO layer was fixed at 30 nm, while the selected W layer thicknesses are 1, 3, 6, 10, 16 and 20 nm, respectively.

Fig. 4. Temperature and current profiles of the W elements having (a) 6 nm and (b) 20 nm in response to stepwise bias increase up to 21 V and 7 V, respectively. (c) Temperature profile for 6 nm-thick W heating element in response to incremental increase and then decrease in voltage. (d) Measured values of heater current and temperature as a function of time at a fixed bias of 14 V.

투과도의 저감이 관찰된다 [15,16]. 주목할 점은 W층의 두께가 10 nm보다 얇을 때는 적외선 영역 ($\lambda > 800$ nm)에서 파장의 증가와 더불어 투과도의 완만한 증가가 관찰되었지만, 10 nm 이상의 두께를 가지는 W층의 경우 약 1,600 nm의 파장 이상에서 파장증가에 따른 투과도의 감소가 확인되었다.

그림 4는 W층의 줄 발열 (Joule heating, 온도 $\propto I \times V$) 특성 결과이다. 그림 4(a)와 그림 4(b)는 6 nm 두께와 20 nm 두께의 W 발열층에 대해 인가 전압증가에 따른 전류 및 온도 변화를 나타낸 그래프이다. 주목할 점은, 6 nm의 W층에 대해 최초 발열테스트 진행 시 인가전압을 0-18 V의 범위에서 3 V씩 증가할 때 전압의 증가에 따라 계단식으로 전류/온도가 증가하고 동일 전압 인가 시에는

일정한 전류/온도가 측정되었다. 하지만 21 V의 전압이 인가된 직후에는 0.11 A의 전류가 측정되었지만 동일 전압이 인가되고 있음에도 불구하고 전류가 큰 폭으로 지속적으로 상승하다가 약 0.24 A의 포화값을 가지는 것으로 확인되었다. 면상발열체의 온도 역시 21 V 인가 직후에 약 100 °C의 온도로 상승하였지만, 동일전압을 인가하고 있음에도 불구하고 지속적으로 온도가 상승하여 적외선 카메라의 측정 한계값 (182.5 °C)까지 도달하였다. 이후 외부 전압 인가를 중지한 후 다시 0 V부터 전압을 상승 인가할 때 계단식의 전류와 온도 증가가 확인되었지만 값의 증가 폭이 최초 전압 인가시와 비교할 때 현저히 증가하였으며 이는 발열과정에서 W층의 급격한 면저항 저감이 발생하여 동일 전압에서 전류의 증가로 인해 발열특성이 개선되었다

는 것을 의미한다. 그 이후에는 전압의 인가 중지와 인가 재개를 반복하여도 매우 유사한 전기적, 열적 특성을 보이는 것으로 확인되었다. 반면, W층의 두께가 20 nm인 면상 발열체의 경우 (그림 4(b)) 온도가 160 °C에 도달할 때까지 계단식의 전류/온도 증가 특성을 보였으며 특정 전압 인가 시 전류/온도의 변화는 관찰되지 않았다. 그림 4 (c)는 6 nm 두께의 W층으로 구성된 면상발열체의 저항 변화 이후 히팅 반복 테스트 결과이며, 전압의 인가와 중단을 반복할 때 매우 우수한 발열 재현성을 보여주는 것을 알 수 있다. 그림 4(d)에는 동일한 면상발열체의 장기 안정성 테스트 결과로서, 약 10,000분 동안 14 V의 고정 전압을 인가할 때 전류의 변화는 관찰되지 않았으며 약 175 °C의

고온에서도 ± 2 °C 이내의 편차를 가질 정도로 매우 높은 전기적, 열적 안정성을 가지는 것으로 확인되었다. 이러한 탁월한 고온 안정성은 매우 높은 녹는점을 가지며 소재 안정성이 뛰어난 W의 고유 특성에 기인하는 것으로 판단된다.

그림 5(a)는 발열 테스트에 사용된 6 nm와 20 nm 두께를 가지는 W 발열체의 발열테스트 전후의 면저항 변화를 나타낸 그래프이다. 발열테스트 후 20 nm 두께의 W 발열체는 미미한 면저항의 변화 (약 4%)가 관찰된 반면, 6 nm 두께의 W 발열체의 면저항은 234.3 Ohm/sq.에서 73.5 Ohm/sq.으로 약 1/3 수준으로 급감하였다. 6 nm 두께의 W 발열체의 이러한 급격한 면저항의 감소로 인하여 그림 4에서 보듯이 동일한 전압 인가 시 전류가 상승하고 발열

Fig. 5. Comparison of (a) sheet resistance, (b) transmittance and (c) XRD scan results for the 6 nm- and 20 nm-thick W heating elements before and after heating tests in Fig. 4(a)-(b). In (c), the black solid and dotted vertical lines mark the Bragg peak positions for α - and β -phase of tungsten, respectively. The pink solid lines mark the Bragg peak positions of ZnO. BH and AH stand for before heating and after heating, respectively. For α -phase, the four Bragg peaks are (110), (200), (211), and (220) from left to right. For β -phase, the nine Bragg peaks are (200), (210), (211), (222), (320), (321), (400), (420), and (421) from left to right. For ZnO, the seven Bragg peaks are (100), (002), (101), (102), (110), (103), and (201) from left to right.

온도 역시 증가한 것으로 결론내릴 수 있다. 또한, 그림 5(b)에서 보듯이 20 nm 두께의 발열체는 발열테스트 이후 투과도의 변화가 관찰되지 않았지만, 6 nm 두께의 발열체는 발열테스트 이후 상당한 광학적 투과도의 증가가 발생하였으며 특히 가시광선 (λ : 400-800 nm) 영역에서 평균적으로 약 5% 투과도 상승이 수반되었다. 즉, 6 nm 두께의 발열체에의 전기적, 열적, 광학적 특성의 변화는 발열 테스트 과정에서 W층의 구조적인 변화가 발생하였다는 것을 의미한다. 이러한 구조적 변화를 확인하기 위하여 6 nm와 20 nm 두께의 W 발열층에 대해 θ -2 θ X-선 회절 스캔을 실시하였다 (Fig. 5(c)). 6 nm 두께의 W 발열층의 경우 발열테스트 이전에 열역학적 안정상인 α 상과 준안정상인 β 상 (약 38°의 회절 피크 위치에서 강하게 발견)이 혼재되어 있는 것을 알 수 있으며, 발열테스트 과정에서 β 상이 α 상으로 상변태하여 β 상의 피크가 사라진 것을 알 수 있다. 이에 반해, 20 nm 두께의 W 발열층의 경우 증착 단계에서 이미 α 상으로 구성되어 있고 준안정상인 β 상 상대적 양이 매우 미미하여 발열테스트 전후에 열적, 전기적, 광학적 특성에서 큰 차이가 발견되지 않은 것으로 해석할 수 있다. 본 연구의 결과를 바탕으로, W 박막의 경우 스퍼터 증착 시 불순물 등으로 인해 박막 내 높은 저항을 가지는 준안정상인 β 상이 포함될 수 있지만 약 100-180 °C의 온도에서 줄 발열을 통해 열역학적 안정상인 α 상으로 완전히 상변태를 완료하며, 그 이후에는 매우 균일한 전기적, 열적 특성을 가지는 고안정성 반투명히터 제작이 유망해 보인다.

4. 결 론

고안정성을 가지는 반투명 면상발열체 적용을 위하여 1-20 nm 두께의 W 발열층과 30 nm 두께의 산화방지막을 마그네트론 스퍼터법을 이용하여 유리기판상에 순차적으로 증착하였다. W층의 두께가 증가할수록 면저항의 감소와 투과도의 감소하였으며, 10 nm의 두께를 경계로 투과도와 면저항의 경향성이 급격하게 바뀌는 것이 관찰되었다. 전압 인가를 통한 발열테스트 시, 6 nm 두께의 W 발열층의 경우 최초 줄 발열시험에서 약 100 °C보다 낮은 온도에서는 전압 인가에 따라 계단식으로 전류와 온도가 증가하였으나, 그 이상의 온도에서 동일 전압이 인가됨에도 불구하고 약 10분에 걸쳐 지속적인 면저항 감소와 이에 따른 전류와 온도가 증가가 관찰되었으며, 이후 가시광선 투과도의 증가 또한 확인되었다. 이후 반복 발열테스트에서는 매우 높은 발열 재현성과 더불어 우수한 고온 안정성을 보여주었다. 이에 반해 20 nm 두께의 W층의 경우 발열 전후 미미한

수준의 면저항 저감이 발생하고 투과도의 경우 거의 변화가 발생하지 않는 것을 확인되었으며, 동일전압 인가 시 전류와 온도의 증가가 관찰되지 않았다. X-선 회절 분석 결과, 6 nm 시편의 경우 박막 내 열역학적 준안정상인 β 상과 안정상인 α 상이 혼재되어 있고 발열테스트 후 높은 비저항을 가지는 β 상이 낮은 비저항의 α 상으로 상변태하며 급격한 전기적, 열적 변화가 발생한 반면, 20 nm 시편의 경우 증착된 박막 내 대부분 α 상이 포함되어 있어 발열 과정에서 유의미한 차이를 보이지 않았다. 두 경우 모두 α 상으로 구성된 W 면상발열체의 경우 매우 균일한 전기적, 열적, 광학적 특성을 보유함과 더불어 매우 우수한 고온 안정성을 가지고 있어 α -W 발열층을 기반으로 한 고안정성 반투명히터 제작이 유망해 보인다.

REFERENCES

1. D. Gall, *J. Appl. Phys.* **119**, 085101 (2016).
2. D. Choi, C. S. Kim, D. Naveh, S. Chung, A. P. Warren, N. T. Nuhfer, M. F. Toney, K. R. Coffey, and K. Barmak, *Phys. Rev. B* **86**, 045432 (2012).
3. D. Choi, B. Wang, S. Chung, X. Liu, A. Darbal, A. Wise, N. T. Nuhfer, and K. Barmak, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **29**, 051512 (2011).
4. D. Choi, *Microelectron Eng.* **183-184**, 19-22 (2017).
5. D. Magnefält, G. Abadias, and K. Sarakinos, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 051910 (2013).
6. D. Magnfalt, A. Fillon, R. D. Boyd, Helmersson, K. Sarakinos and G. Abadias, *J. Appl. Phys.* **119**, 055305 (2016).
7. S. M. Rossnagel, I. C. Noyan, and C. Cabral Jr., *J. Vac. Sci. & Technol. B* **20**, 2047 (2002).
8. I. C. Noyan, and T. M. Shaw, *J. Appl. Phys.* **82**, 4300 (1997).
9. J. Liu, and K. Barmak, *Acta Mater.* **104**, 223-227 (2016).
10. P. Petroff, T. T. Sheng, A. K. Sinha, G. A. Rozgonyi, and F. B. Alexander, *J. Appl. Phys.* **44**, 2545 (1973).
11. T. Karabacak, P.-I. Wang, G.-C. Wang, T.-M. Lu, *Thin solid films* **493**, 1-2 293-296 (2005).
12. D. Lee, G. Bang, M. Byun, and D. Choi, *Thin Solid Films* **697**, 137835 (2020).
13. W. H. Jo and D. Choi, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 91 (2019).
14. G. Zhao, W. Wang, T.-S. Bae, S.-G. Lee, C. W. Mun, S. Lee, H. Yu, G.-H. Lee, M. Song, and J. Yun, *Nat. Commun.* **6**, 8830 (2015).
15. J. Yun, *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1606641 (2017).
16. G. Bang and D. Choi, *Korean J. Met. Mater.* **59**, 155 (2021).