

Reactive Magnetron Sputtering 적용 CuN_x -Cu- CuN_x 적층형 Metal Mesh 터치센서 전극 특성 연구

김현석, 양성주, 노경재, 이성의^a

한국산업기술대학교 신소재공학과

A Study on the Metal Mesh for CuN_x -Cu- CuN_x Multi-layer Touch Electrode by Reactive Magnetron Sputtering

Hyun-Seok Kim, Seong-Ju Yang, Kyeong-Jae Noh, and Seong-Eui Lee^a

Department of Advanced Material, Korea Polytechnic, Siheung 15073, Korea

(Received April 7, 2016; Revised June 1, 2016; Accepted June 20, 2016)

Abstract: In the present study, the CuN_x -Cu- CuN_x layer the partial pressure ratio Cu metal of Ar and N_2 gas using a DC magnetron sputtering device, was generated by the In-situ method. CuN_x layer was able to obtain a surface reflectance reduction effect from the advantages of the process and the external light. CuN_x layer is gas partial pressure, DC the Power, the deposition time variable transmittance in response to the thickness and partial pressure ratio, the reflectance was measured. Ar: N_2 gas ratio 10:10(sccm), DC power 0.35 A, was derived Deposition time 90 sec optimum conditions. Thus, according to the optimal thickness and the composition ratio was derived surface reflectance of 20.75%. In addition, to derive the value of Δ Ra surface roughness of 0.467. It was derived CuN_x band-gap energy of about 2.2 eV. Thus, to ensure a thickness and process conditions can be absorbed to maximize the light in a wavelength band in the visible light region. As a result, the implementation of the 1.2 k Ω base line resistance of using the Cu metal. This is, 5 inch Metal mesh TSP(L/S: 4/270 μ m) is in the range of the reference operation.

Keywords: ITO, Metal mesh, Starburst, Reflectance, Absorptance, Band-gap

1. 서론

현재 많은 IT 기기들의 터치 센서 부분은 투명전극인 ITO (indium tin oxide) 기반으로 생산되어지고 있

다. 광투과율이 높고 시인성이 우수하며 저항 면에서 유리한 점이 있지만, 대면적화 시 저항 증가 및 재료적으로 취성이 강하므로 유연한 차세대 디스플레이인 플렉시블 전자 소자에 적용하기에는 부적합하다. ITO를 대체하기 위한 수단으로 metal mesh, CNT, 그래핀, Ag nanowire 등이 있으나, 앞서 언급한 ITO 대체재 중에 현재 개발되고 있는 Ag nanowire의 경우는 sliver migration, 거친 표면, haze 등의 문제가 있고 CNT 및 graphene의 경우 고가의 소재가격, 소재 생산수율 및 생산량, 높은 저항 수치, 공정개발의 난제

a. Corresponding author; selee@kpu.ac.kr

등의 문제로서 해결과제가 많다. 현재 공정 및 상용화 단계까지 이른 기술은 금속 메쉬(metal mesh) 전극이다 [1]. 금속 메쉬 전극은 불투명한 금속(구리, 은 등)을 2~6 μm 두께의 격자 형태로 인쇄하는 것이며 전도성이 높은 금속을 사용하기 때문에 저항값이 매우 낮은 장점이 있다. 박막 증착기술을 도입한 금속 메쉬 제조 공정은 희토류 금속인 ITO 기반 공정보다 미세 패턴을 제작하는 공정비용 면에서 이점이 있다. 또한 금속전극을 사용하므로 ITO 대비, 선폭이 수 μm 로 좁아지거나 대면적화 시에도 낮은 저항값 및 sputtering 방법을 통한 박막의 증착으로 전체적으로 우수한 표면 균일성을 보인다 [2,3]. 그러나 금속 재료의 소재는 외부로부터 입사되는 빛을 반사하는 특성인 스타버스트(Starburst) 현상으로 소재 특성상 물성 문제로 인한 시인성 및 구조적인 부분에서 해결해야 하는 단점이 있다 [4,5].

기존의 습식 방법으로는 터치 패널 소자의 금속 메쉬 전극을 주로 산화제 및 안정화제를 사용하여 화학반응 혹은 산세처리 방법으로 흑화처리를 함에 따라 습식공정의 의한 수질·환경오염 및 부식액 처리 공정 등이 불가피하여 산세처리 공정의 높은 설비비와 용액의 단가문제 등이 있다.

본 연구에서는 DC magnetron sputtering 방법으로 N_2 gas 분압의 변화를 통하여 In-situ process로 One 챔버 내에서 $\text{CuN}_x\text{-Cu-CuN}_x$ 의 3-layer층을 증착하였다. Ar 및 N_2 gas의 분압비로 Cu 금속을 reactive sputtering을 통하여 CuN_x 를 생성시키는 건식 표면 흑화처리(black-oxide treatment)를 적용하였다. 외부 빛으로부터의 금속 표면 반사율 감소 효과를 보기 위하여 최상층의 CuN_x layer를 N_2 gas 분압, DC power, deposition time을 변수로 증착하여 두께 및 조성비에 따른 반사율과 표면 색차(명도)를 비교 평가하였다. 또한 reactive sputtering 공정으로 플라즈마 표면처리 효과로 금속 표면의 roughness를 주어 표면 요철에 대한 결과를 비교 평가하였다. 변수로 인한 투과·반사율로 Band-gap energy를 구한 뒤, 좁은 광 eV 값을 도출함으로써 가시광 영역의 파장대 빛을 최대한 흡수할 수 있는 두께 및 공정 조건 특성평가를 진행하였다. 또한 기존의 photo lithography metal etching 방법과는 달리 PR (photo-resist)의 under-cut 형상제어를 통해 etching-free 공정을 적용하여 금속 박막을 증착할 때마다 etching하는 것이 아닌, 한번의 적층 후에 strip 공정으로 완료되어 photo lithography의 번복을 피해 공정 단축률 및 각기 두께

가 다른 etching ratio 문제를 해결하였다. 이로써 금속 메쉬 미세 전극을 형성하였으며, 단순화된 공정에 따른 새로운 에너지 저감형 패터닝 공정으로 실험을 진행하였다.

2. 실험 방법

2.1 Reactive sputtering을 통한 CuN_x thin film 증착

CuN_x 박막은 slide glass 기판(Corning 2948-75×25) 상부에 DC magnetron sputter 장비를 사용하여 증착하였다. Sputter target으로는 순도 99.99%의 Cu(99.99% purity, VTM) 3 inch target을 사용하였다. 기판의 크기는 75×25 mm^2 의 크기로 증착하기 전에 아세톤-에탄올 순서로 약 2 min 정도 초음파세척기를 통하여 세척하였고, D.I water로 10 min 정도 초음파세척기를 통해 2차 세정을 실시한다. 후에 hot plate를 사용하여 100°C, 1 min 정도 기판을 건조하였다. Reactive sputtering 시, Plasma gas로는 Ar(99.999%) gas를 사용하였고, reactive gas로는 N_2 (99.999%) gas를 사용하였다. 증착 전, 챔버 내 고진공 압력은 1.0×10^{-5} Pa 범위에서 조절하였고, sputter target은 상부에 위치하고 기판이 하부에 위치한 하향식 증착 방식이며, rotation이 가능하다. DC power 인가 전력으로는 0.35 A, N_2 gas의 분압은 Ar: N_2 gas 10:0/2/4/6/8/10 sccm, deposition time 60/90/105/120/150 sec 변수로 두어 변화시키면서 증착 및 실험을 진행하였다.

2.2 CuN_x thin film 물성의 측정

N_2 gas 분압 및 deposition time에 따른 박막 표면의 색차 값을 측정하기 위한 측정도구로써 색차계를 이용하여 비교적 정량적인 색영역으로 색차값을 나타내었다. 물리적인 측색인 색차계 (TES-135A/TES electrical electronic Co.)를 이용하여 L^*, a^*, b^* 값 중, L^* 값으로 비교 분석하였다. 색차계는 명도, 적색도, 황색도를 지각적으로 균등한 간격을 가진 색 공간에 의한 색상모형으로 색상의 차이를 밝히는데 용이하다. L^* 값은 명도를 나타내며 수치가 높을수록 색의 명도가 밝고 높음을 의미하고 수치가 낮을수록 명도가 어둡고 낮음을 의미한다.

Cu 금속을 N_2 gas를 통해 reactive sputtering시

켜 제조한 CuN_x 박막의 결정구조 조사는 X-ray diffraction (D/MAX-2200/PC, Rigaku Co.)을 이용하여 N_2 gas 분압에 따른 결정 구조와 결정화도를 측정하였다. 또한 광학적 조사는 박막 표면의 투과·반사율을 측정하기 위하여 UV-Visible spectrophotometers (Helios Omega/SCINCO Co.)를 이용하여 200~800 nm 파장대 구간에서 측정하였다. nm 단위로 증착되어지는 박막의 두께를 구하기 위하여 Alpha-step (Tencor AS-200 Profilometer/Tencor Co.)장비를 이용하였다. 이를 통해 박막 표면의 투과·반사율 및 박막의 두께 data를 이용한 Ambert-Beer-Bouguer 공식으로 흡수계수(α)를 도출하고, 흡수계수(α)와 입사광의 에너지(h)와의 관계식으로 N_2 gas 및 deposition time에 따른 CuN_x 박막의 energy band-gap을 도출하여 비교 분석하였다.

2.3 Metal mesh etching-free patterning 공정

Table 1. Photo-lithography process condition.

Spin-coating		Soft Bake	Exposure	Hard Bake	Development
RPM/	Coating time				
1	2				60 sec/
500 RPM/ 5 sec	1,500 RPM/ 30 sec	110°C/ 1 min	50 mJ/cm ²	105°C/1 min	Non-puddletype (MIF-300)

Photo-lithography process를 이용하여 Photo resist의 형상제어 과정에 있어서 기존의 금속 Etching 공정 방법과는 달리 etching-free 공정을 적용하여 금속 박막을 증착할 때마다 etching하는 것이 아닌, 한 번의 적층 후에 strip 공정으로 완료되는 공정으로 photo lithography의 번복을 피해 공정 단축률 및 각기 두께가 다른 이중 금속의 etching ratio 문제를 해결하였다. 이로써 금속 메쉬 미세 전극을 형성시킬 수 있고, 단순화된 공정에 따른 새로운 에너지 저감형 패터닝 공정으로 실험을 진행하였다. Photo-resist는 UV에 의해 서로 결합력이 강해지는 N-type 용액인 AZ 사의 Az-nLoF 2035 series 제품을 사용하였다. 증착할 기판은 0.7 T의 두께를 가지는 강화유리(Gorilla glass)를 사용하였으며, Undercut 형태의 패턴을 형성하기 위해 spin coating 장비를 사용하여 1,500 RPM, 30 sec의 조건으로 PR coating을 진행하였다. PR coating 두께는 약 4~5 μm 정도의 조건으로 적용하였다. 또한 PR의 유기용매 제거를 위해

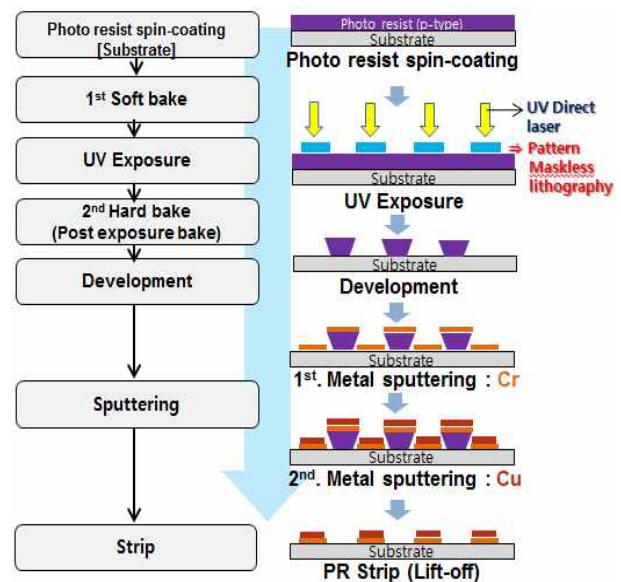


Fig. 1. Flow chart and process diagram.

110°C에서 1 min 동안 soft bake를 진행하였고, exposure은 20 mJ/sec의 에너지를 방출하는 노광장비(MDA-400M/MIDAS Co)를 사용하여 2.5 sec 동안 UV를 가한 후 패턴의 결합력을 높이고 잔류 유기용매를 제거하기 위해 105°C에서 1 min 동안 PEB (post exposure bake)를 진행하였다. 마지막으로 undercut 형태의 패턴을 형성하기 위해 약 50~60 sec 동안 현상 과정을 진행하였다. 이때 사용한 developer는 Az-nLoF 2035 series 전용 현상액인 MIF-300을 사용하여, non-puddle 방식으로 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ar: N_2 gas 분압에 따른 CuN_x thin film의 물성

그림 2는 Ar 대비 N_2 gas의 분압을 조절하여 챔버 내에 주입하고 DC-reactive sputtering 방법으로 CuN_x 산화 피막을 형성하여 N_2 gas 주입비율에 따른 박막 표면의 색차를 수치로 나타냄으로써 경향성을 관찰하였다. 챔버 내의 Ar gas를 10 sccm으로 주입 및 고정 후, N_2 gas를 2/4/6/8/10 sccm 단위로 주입하였다. DC power는 0.35 A, deposition time은 약 1 min 정도의 조건으로 증착을 진행하였다. 증착한 박막의 평균 두께는 약 32.7 nm 정도로 확인하였다.

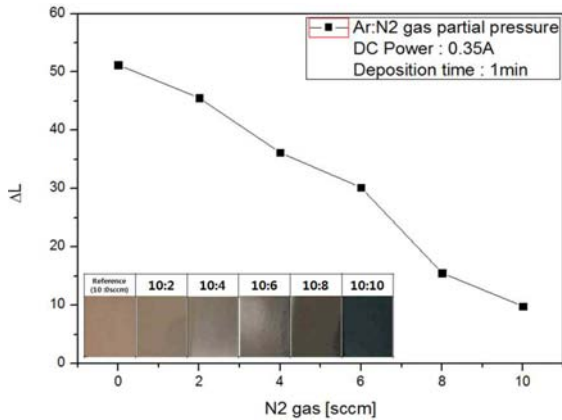


Fig. 2. Thin film surface color and ΔL of Ar:N₂ gas ratio.

N₂ gas 분압이 증가할수록 L*(명도)의 값이 감소하는 경향성을 보였으며 실제로 표면의 색은 어두워짐을 관찰하였다. 분압별로 L*(명도)의 값은 각각 51.23/45.55/36.17/30.21/15.54/9.84로서 N₂ gas 분압이 10 sccm일 때, 9.84로 가장 낮은 L*(명도)값을 나타내었다. 이는 Ar gas만을 넣고 증착한 일반적인 reference Cu 박막의 색차 값이 51.23임에 비해 9.84로서 질소분압이 높아짐에 따라서 Cu 원자와 N₂ gas의 reactive 반응에 따른 상 변화로 인한 박막 표면의 색 변화가 사료된다.

그림 3은 Ar:N₂ gas 분압 비율에 따른 X-ray diffraction 분석을 나타낸다. XRD 분석 결과 회절 각도에 순서에 따라 main peak인 (111) (200)을 확인하였다 [10]. Ar:N₂ gas 분압비 10:4일 때, intensity가 가장 높은 peak을 보였으며 43°의 우선배향성 (111) CuN_x peak을 확인하였다. 이는 기존의 Cu 결정에서 CuN_x로의 결정구조 변화를 의미한다. 또한 N₂ gas의 분압에 따른 조건으로 (111)에서 2θ 각도가 약 44°에서 41°로의 peak 전이가 일어났음을 확인하였다. 이러한 전이는 JCPDS의 확인 결과 Cu₃N로 상변이 되었음을 확인하였다. 우선배향성은 Ar:N₂ gas 분압이 10:4, 10:6, 10:8으로 N₂ gas가 증가할수록 peak search 시, Cu₄N 상이 검출되었고 Ar:N₂ gas 분압이 10:10일 때는 Cu₃N 상이 검출되었다. 또한 N₂ gas 분압이 높아질수록 XRD peak이 왼쪽으로 shift되는 경향성을 보였다. 이는 reactive 반응으로 인한 Cu 격자 상의 변화로 해석할 수 있다. Ar:N₂ gas 분압에 따른 반가폭은 10:4일 때 0.451, 10:6일 때 0.488, 10:8일 때 0.497로, 반가폭이 증가하는 경향성을 보이므로 이는 N₂ gas 분압이 높아질수록 CuN_x의 grain size는 작아짐을 알 수 있다.

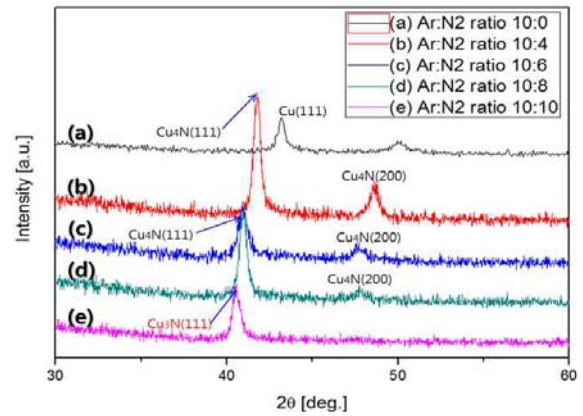


Fig. 3. X-ray diffraction data of Ar:N₂ gas ratio.

또한, N₂ gas 분압 및 이에 따른 유량 증가에 N₂ 원자가 챔버 내에 많아져 reactive sputtering 시, 반응하여 N₂ 분자로 인해 Cu 결정격자 내의 strain이 증가하므로 CuN_x 상의 peak이 shift되는 경향성을 보이는 것으로 판단된다.

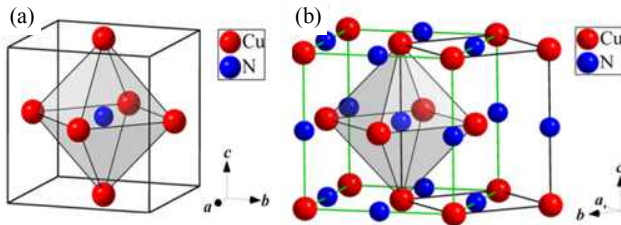
식 (1)은 XRD data를 이용하여 박막 표면의 결정 입자 크기를 도출하였다 [7]. 그림 3의 XRD data에서 우선배향성 (111) CuN_x main peak을 기준으로 반가폭 및 main peak을 입력하여 Ar:N₂ gas 분압비에 따른 Cu₃N 질화물의 결정 입자 크기를 확인하였다.

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

Cu₃N 입자 크기는 Scherrer에 의한 상수와 관련된 관계식을 이용하였으며 상기 식 (1)에서 K는 Scherrer 상수, λ는 X-선 파장, θ는 회절 피크가 나타난 Bragg 각도, B는 회절 피크 폭 radian 값(FWHM:full with half maximum)이다 [8]. 상기 식 (1)에서 사용된 변수는 측정된 반가폭(FWHM) 값과 Scherrer 관계식을 이용하여 Cu₃N 입자의 (111) main peak으로부터 결정립자의 크기를 계산하면 약 3~4 nm 정도이며 표 1에서 볼 수 있듯이, N₂ gas 분압이 높아질수록 반가폭이 증가하는 경향성을 보였다. 반가폭이 증가하는 경향성에 따라 N₂ gas 분압이 증가에 Cu₃N 박막의 Grain size가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 N₂ gas 분압 증가에 따른 유량이 증가하여 챔버 내 N₂ 원자가 많아져 reactive sputtering 시, 반응하여 Cu 금속 및 N₂ gas 조성 비율로 그 결과, 이론적인 수치로서 반가폭

Table 2. Ar:N₂ gas ratio of CuN_x thin film crystalline size.

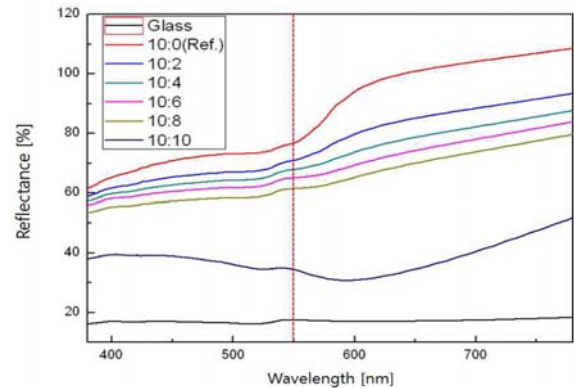
Ar:N ₂ ratio (sccm)	Peak position (deg.)	FWHM	Crystalline size (nm)
10:0	44.3	0.472	4.11
10:4	43.6	0.451	4.24
10:6	42.4	0.488	3.83
10:8	42.1	0.497	3.76
10:10	41.2	0.502	3.67

**Fig. 4.** (a) anti-ReO₃ type Cu₃N structure, (b) body-center tetragonal Cu₃N structure.

값이 감소할수록 결정립의 크기는 4.11 nm에서 3.67 nm로 감소하는 결과를 도출하였다.

그림 4는 anti-ReO₃ type 및 body-center tetragonal Cu₃N 구조 모식도이다 [6]. 기본적인 anti-ReO₃ 구조를 띄고 있으며, Ar 및 N₂ gas의 유량 조절을 통해 Ar:N₂ 분압 비를 10:0/2/4/6/8/10 sccm로 변수를 두어 실험을 진행한 결과 N₂ gas의 유량을 증가시킬수록 JCPDS의 확인 시, Cu₄N상에서 Cu₃N상으로 상변이 되었음을 확인하였다. 이는 N₂ gas 분압 및 이에 따른 유량 증가에 N₂ 원자가 챔버 내에 많아져 reactive sputtering 시, Cu 원자 당 N₂ 분자 비율이 다량 반응하여 격자 내에서 치환되거나 Cu 격자 내 결함으로 N₂ 분자가 침입하여 Cu₄N에서 Cu₃N로의 CuN_x상 peak이 shift되며 Cu₃N의 구조를 띄는 것으로 사료된다.

그림 5는 Ar:N₂ gas 분압에 따른 증착 시 표면 반사를 비교를 나타낸다. Ar 및 N₂ gas의 유량 조절을 통해 Ar:N₂ 분압 비를 10:0/2/4/6/8/10 sccm로 변수를 두어 실험을 진행한 결과, N₂ gas의 유량을 증가시킬수록 가시광영역의 모든 파장대에서 반사율이 줄어드는 경향이 나타났으며, 380 nm에서부터 580 nm까지의 파장영역에서 반사율 변화는 580 nm에서부터

**Fig. 5.** Thin film surface reflectance of Ar:N₂ gas ratio.

780 nm까지 파장영역에서의 반사율 변화와 큰 차이를 보이며, 580 nm 파장을 기점으로 반사율 변화가 크게 차이난다는 것을 알 수 있다. N₂ gas의 유량을 10 sccm으로 Ar과의 분압을 1:1로 조절한 경우, 550 nm의 파장에서 반사율이 약 34%까지 낮아지는 결과가 나타났으며, 이는 유입되는 N₂ gas의 유량을 조절함에 따라 Cu의 질화반응으로 인한 CuN_x가 형성되어 박막 표면의 반사율이 낮아지는 것을 확인하였다.

그림 6은 Ar:N₂ gas 분압에 따른 증착의 광학적 밴드갭(optical band gap) 비교를 나타낸다. 투과도의 경우 질소 분압이 증가함에 따라서 감소하는 경향을 보였으며, Ar:N₂ gas 분압 10:10에서 증착된 CuN_x 박막이 λ=550 nm에서 13.36%로 가장 낮은 투과율을 보였다. N₂ gas의 분압 비율이 증가할수록 투과율은 감소하는 경향을 보였으며, 투과율 및 반사율 data를 이용하여 CuN_x 박막의 광학적 밴드갭(optical band gap)을 계산하였다.

광학적 밴드갭 값을 도출하기 위해서는 Ambert-Beer-Bouguer 공식 (2)를 사용하여 증착된 박막의 흡수계수(α)를 먼저 도출한다 [9].

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \frac{T_{f,s}(1-R_s)}{T_s(1-R_{s,f})} \quad (2)$$

식 (2)에서 t는 박막의 두께를 나타내며, T_{f,s} 및 R_{s,f}는 조건별 증착한 박막의 투과율/반사율이며, T_s 및 R_s는 기판의 reference 투과율/반사율을 나타낸다. 이로써 증착된 박막의 흡수계수 (α)를 도출한 뒤, 흡수계수 (α)와 입사광의 에너지 (h)와의 관계식 (3)으로 부터 광학적 밴드갭을 구할 수 있다.

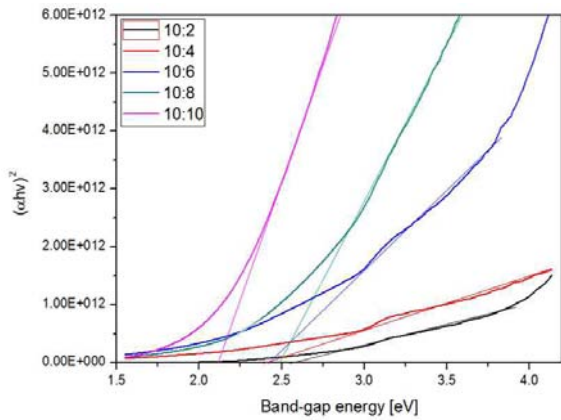


Fig. 6. Optical band gap of Ar:N₂ gas ratio.

$$(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_g) \quad (3)$$

식 (3)에서 A는 상수, E_g는 광학적 밴드갭, n은 전이의 종류에 따른 상수 값이다. n=1/2, 2, 3/2, 3의 값에 따라 각각 허용된 직접전이, 허용된 간접전이, 금지된 직접전이 및 금지된 간접 전이를 의미한다. 밴드갭은 흡수단 부근에서 일차적으로 변화하는 부분의 외삽법을 통하여 흡수계수가 0이 되는 광에너지 값으로 결정한다 [10].

그림 6에서 보듯이, Ar:N₂ gas 분압에 따른 증착의 광학적 밴드갭(optical band gap) 비교로, Ar:N₂ gas 분압이 10:2 sccm인 경우, 약 2.4 eV 정도로 가장 높은 밴드갭 값을 가지며 Ar:N₂ gas 분압이 10:10 sccm일 경우, 약 2.2 eV 정도로 가장 낮은 밴드갭 값을 도출하였다. 이는 N₂ gas의 분압이 증가할수록 광학적 밴드갭 값이 감소하는 경향성을 알 수 있다. 즉, 박막의 표면 반사율 및 투과율이 감소할수록 Lambert-Beer-Bouguer 공식 (2)으로 인하여 광밴드갭 값에 영향을 준다. 증착한 박막의 두께 또한 변수로서 작용하지만, 0.35 A/60 sec로 증착시간에 대한 두께 변수는 고정하였다. 각 분압별로 증착된 박막의 평균 두께는 약 32.7 nm의 두께로 증착됨을 확인하였다. 이는 각 분압별 증착된 박막의 투과/반사율에 따른 흡수계수(α)만의 영향으로 광학적 밴드갭의 경향성을 파악할 수 있다. Ar 및 N₂ gas의 분압이 증가하는 경향성에서 Cu 원자 당 N₂ 분자 비율이 다량 반응하여 격자 내에서 치환 또는 박막 내 결함으로 인한 광밴드갭의 미소한 차이를 보이는 것으로 사료된다. 또

한, L*(명도)값의 감소 결과와 같이 증착된 박막 표면의 반사율 및 투과율의 결과로 Cu 금속의 reactive sputtering을 통하여 생성시킨 CuN_x 박막의 광학적 밴드갭 값의 경향성 변화를 도출하였고, 광학적 밴드갭 값이 낮을수록 박막 표면의 색이 어두워짐과 부합함을 알 수 있다.

3.2 Deposition time에 따른 CuN_x thin film의 물성

그림 7은 Ar:N₂ gas 분압에서 가장 낮은 L값 수치를 보였던 10:10 sccm의 분압으로 gas를 주입하여 DC-reactive sputtering 방법으로 CuN_x 산화 피막을 형성하였고, 증착시간을 조절하여 증착시간에 따른 박막 표면의 색 및 색차를 측정하였다.

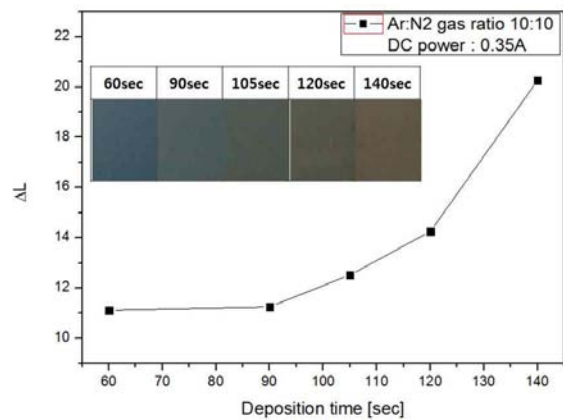


Fig. 7. Thin film surface color and ΔL of deposition time.

증착 시, DC power는 0.35 A로 고정하였고 deposition time을 각각 60/90/105/120/140 sec로 증가시키며 reactive sputtering 방법을 통해 증착하였다. 증착시간이 증가할수록 L*(명도)의 값 또한 증가하는 경향성을 보였으며, 실제로 표면의 색은 밝아짐을 관찰하였다.

Deposition time별 각각 11.25/9.84/21.54/39.51로 DC power가 0.35 A일 때, 9.84로 가장 낮은 L*(명도)값을 나타내었다. 관찰 결과 Ar:N₂ 분압이 10:10 sccm, 90 sec, 0.35 A일 때, 9.84로 가장 낮은 L값을 확인하였다. 이는 Ar:N₂ 분압에 따른 증착시간, DC power의 적절한 조건 하에 reaction 반응으로 인한 Cu 금속의 상변화와 박막 표면의 색 또한 변하는 것으로 사료된다.

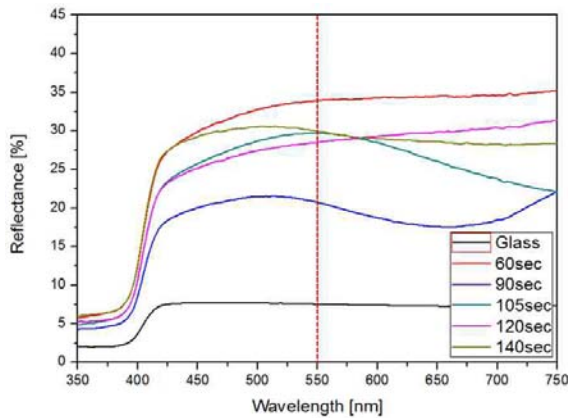


Fig. 8. Thin film surface reflectance of deposition time.

그림 8은 deposition time에 따른 증착 시 표면 반사율 비교를 나타낸다. 60/90/105/120/140 sec로 변수를 두고, deposition time 조절을 하여 실험을 진행한 결과 deposition time이 증가할수록 대체적으로 표면 반사율은 감소하는 경향성을 보였다. Deposition time이 증가할수록 가시광 영역의 파장대에서 반사율이 줄어드는 경향성이 나타났으며, 일반 bare glass의 반사율이 가시광 영역에서 약 5% 정도 됨을 보았을 때 90 sec 정도로 증착한 CuN_x 박막은 20.75%까지 낮아짐을 보였다. 이는 $\text{Ar}:\text{N}_2$ gas와의 분압을 10:10 sccm으로 고정시키고, deposition time으로 세부적인 조절을 통해 박막의 표면 반사율이 더욱 낮아짐을 알 수 있다. 이는 박막의 색차 값인 ΔL^* 값과 유사한 경향성을 띄는 것을 알 수 있다. DC power 0.35 A일 때, deposition time에 따른 ΔL^* 값은 9.84로 가장 낮은 L^* (명도)값을 나타내었고, 이는 박막 표면 광택도로 인한 ΔL^* 값을 나타낸다. 박막의 반사도 스펙트럼의 평균 반사율은 28.57%로 전 영역에서 낮은 반사도 경향성을 가진다. 이는 reactive sputtering 시, 박막의 표면 거칠기에 따른 CuN_x 박막 표면형상이 빛이 기판에 입사할 때 표면 요철의 영향으로 빛의 산란 효과가 일어나 작은 반사율 값을 보이는 것으로 사료된다. L^* (명도)값과 반사율의 경향성을 보았을 때, 박막의 표면 L^* (명도)값은 deposition time이 증가할수록 감소할 것으로 유추되지만, 실제 측정 시 적정 조건 하에서 L^* (명도)값 및 반사율이 유사한 경향성을 보임에 따라 박막의 표면 L^* (명도)값은 deposition time이 90 sec 정도로 적정 deposition time이 존재함을 결과로서 알 수 있다.

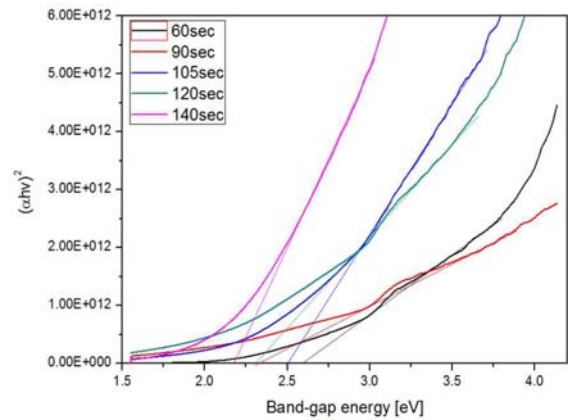


Fig. 9. Optical band gap of deposition time.

그림 9는 deposition time에 따른 증착된 CuN_x 박막의 광학적 밴드갭(optical band gap) 비교로 DC power 0.35 A로 고정하고, deposition time을 60/90/105/120/140 sec로 달리하여 증착하였다. 박막 표면의 투과/반사율 및 증착된 박막의 두께를 측정하여 광학적 밴드갭을 도출하였다. 증착한 박막의 두께 또한 변수로 각 증착시간마다 29.1/37.9/43.7/55.4/63.2 nm의 두께로 증착됨을 확인하였다. Deposition time이 증가할수록 박막의 증착 두께가 두꺼워져, Lambert-Beer-Bouguer 공식의 흡수 계수(α) 도출에 영향을 미치므로 증착된 박막의 두께가 증가할수록 광학적 밴드갭 값은 감소하는 경향성을 보였다. Deposition time이 60 sec인 경우, 약 2.6 eV 정도로 가장 높은 밴드갭 값을 가지며 140 sec인 경우, 약 2.2 eV 정도로 가장 낮은 밴드갭 값을 도출하였다. 이는 deposition time이 증가할수록 광학적 밴드갭 값이 감소하는 경향성을 알 수 있다. 즉, 박막의 표면 투과/반사율 및 L^* (명도)값의 적정 조건보다는 deposition time에 따른 증착된 박막의 두께 조건 변수에 더 영향을 받으며, 광학적 밴드갭 수치가 감소하는 경향성을 알 수 있다. 앞서 가장 낮은 L^* (명도)값 및 반사율 수치를 보여주었던 0.35 A/90 sec 조건은 deposition time 140 sec보다 광학적 밴드갭 값이 약간 높은 약 2.3~2.4 eV 정도의 수치 값을 보였고, 이는 박막의 투과/반사율 보다 증착된 박막의 두께 조건 변수에 의한 영향을 받았음을 알 수 있다. 위의 감소 결과와 같이 deposition time에 따른 증착된 박막의 두께 결과로 Cu 금속의 reactive sputtering의 deposition time을 통하여 생성시킨 CuN_x 박막의 광학적 밴드갭 값의 경향성 변화를 도출하였다.

3.3 CuN_x thin film 기반 metal mesh TSP 특성평가

표 2는 In-situ 방법으로 reactive sputtering 공정을 사용하여 적층시킨 CuN_x-Cu-CuN_x 박막의 최적 조건 도출표이다. First-layer로 실제 금속 메쉬 전극으로 사용하는 Cu layer와 PET 기판과의 adhesion을 위해 seed-layer로 사용하였으며, Cu target으로 reactive sputtering 공정 통해 증착하였다. Deposition time이 증가할수록 오히려 실제 electrode layer로 사용하는 Cu 금속과의 adhesion은 감소하는 경향성을 보이므로, 적절한 deposition time에 따른 두께가 필요하다. 즉, 0.35 A/10 sec의 조건의 증착하였다. 또한 Cu layer는 PET 기판과 adhesion 수치는 안정되면서 선저항을 낮추는 조건으로 진행하였고, 0.7 A/600 sec의 조건으로 진행하였다. Third layer로 CuN_x 전극은 상기 실험을 토대로 한 광학적 밴드갭 최적조건에 따라 0.35 A/90 sec로 증착하여 5.01 inch 정도의 touch screen panel 시제품을 제작하였으며, 특성평가를 진행하였다.

Table 2. Best of deposition condition.

Layer	Material	DC Power (A)	Deposition Time (s)
1st	CuN _x	DC / 0.35 A	10 sec
2nd	Cu	DC / 0.7 A	600 sec
3rd	CuN _x	DC / 0.35 A	90 sec



Fig. 10. 5.01 inch TSP sample. of CuN_x-Cu-CuN_x.

그림 10은 상기 조건을 기반으로 기판과 CuN_x 박막의 adhesion을 고려하여 제작한 5.01 inch touch screen panel sample이다.

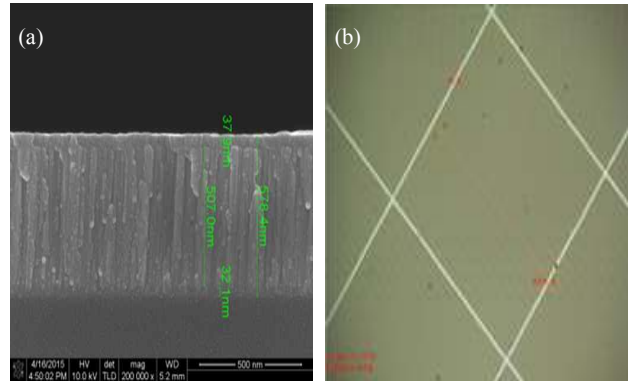


Fig. 11. (a) CuN_x-Cu-CuN_x cross-section SEM image, (b) CuN_x-Cu-CuN_x top view image.

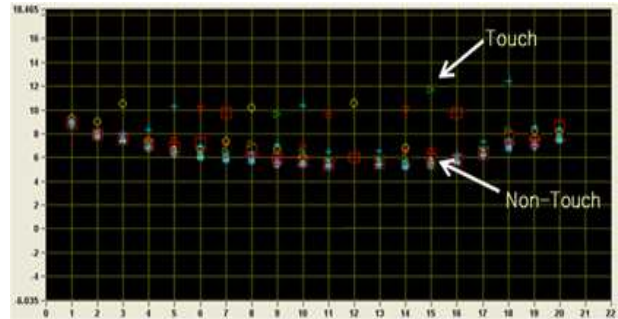


Fig. 12. Capacitance measurement data using TMS-1000 device.

Cu layer는 PET 기판과 adhesion 수치는 안정되면서 선저항을 낮추는 조건으로 진행하였다. 선저항을 낮추는 조건으로 증착 조건을 진행하였으며 증착된 박막의 두께가 두꺼워질수록 선저항은 감소하는 경향성을 보인다. 즉, 하기 표기된 선 회로로 최장 길이의 electrode layer로 선저항은 약 1.02 kΩ대를 도출하였다. 또한, etching-free 공정(lift-off)을 거쳐서 sample을 제작하기 위해서는 DC power의 ampere 변수가 아닌, deposition time의 변수를 두는 것이 strip 공정 시 박리성이 용이하다.

그림 11(a)는 metal mesh sample의 Line/Space는 4.2/269(μm)의 패턴 폭을 갖는다는 것을 광학 현미경으로 확인하였다, 또한 (b)단면 SEM image에 나타난 것과 같이 1st CuN_x는 22.1 nm, 2nd Cu는 507 nm, 3rd CuN_x는 37.9 nm의 두께를 가진다는 것을 알 수 있었다.

여기서 금속 메쉬의 선 저항값은 Cu layer의 증착

두께에 의해 결정되므로 CuN_x layer에 비해 상대적으로 두꺼운 층을 갖는다는 것을 알 수 있으며, 표면 반사율 및 흡수율은 CuN_x layer에 의해 결정되고, 박막은 두께에 따라 밴드갭 조절이 가능하므로 Cu layer에 비해 상대적으로 낮은 두께를 갖는다는 것을 알 수 있다.

그림 12는 TMS-1000(touch panel checking system)이라는 touch screen panel을 검사하기 위한 장비로써 측정 원리는 LC 공진주파수 변이차를 측정하여 TSP의 capacitance 값을 계산하는 방식이다. 검사 방법은 TMS-1000의 측정용 probe가 TSP의 단자 패드에 직접 접촉하여 TSP 내부의 capacitance를 측정하는 것이다 [16]. 측정된 frequency data를 계산하여 capacitance 값으로 변환시켜 raw data 값으로 산출해준다. 즉, TMS-1000 장비를 이용하여 5.01 inch로 제작한 touch panel의 ΔC (capacitance) 값을 도출하였으며, touch 및 non-touch 시, ΔC (capacitance) 값은 평균적으로 약 5~7 pF 값을 도출하였다. 이는 TSP의 도면상의 mesh 선폭 및 bezel line, 금속의 종류마다 각기 조금씩 오차가 있을 수 있으며, 정전용량 방식으로 PET 기판 위에 reactive sputtering process 공정을 통한 In-situ 방식의 CuN_x -Cu-CuN_x 적층 구조로서 건식 표면처리 및 lift-off 공정을 통한 일체형 metal mesh sample을 제작하여 특성평가까지 진행하였다.

4. 결론

DC magnetron sputtering 장비를 사용하여 Ar 및 N_2 gas의 분압비로 Cu 금속을 reactive sputtering 공정을 통해 CuN_x -Cu-CuN_x 층을 In-situ 방법으로 일괄적으로 생성시킴으로써 공정상의 이점을 기대함과 동시에 외부 빛으로부터의 표면 반사율 감소 효과를 얻고자 하였다.

CuN_x 산화 피막을 형성 시, DC power는 0.35 A, deposition time은 1 min 정도의 고정조건 하에서 Ar: N_2 gas 분압을 조절하여 경향성을 관찰하였다. 10:10 sccm으로 N_2 gas 분압이 증가할수록 L^* (명도)의 값이 감소하는 경향성을 보였으며, 약 11.25의 L^* (명도)값을 나타내었다.

또한, XRD 분석 결과 main peak인 (111)에서 2 θ 각도가 약 44°에서 41°로의 peak 전이가 일어났으며 CuN_x 로서 결정구조가 변하였음을 관찰하였다. 분압비

가 10:8 sccm일 때는 Cu_4N 상 구조를 보였으며 10:10일 때는 Cu_3N 상 구조가 검출되어 XRD peak이 왼쪽으로 shift되는 경향성을 보였다. 반가폭은 증가하는 경향성을 보이므로 CuN_x 의 grain size는 작아져 최종적으로 44.3° 및 0.472의 반가폭에서 4.11 nm의 이론적인 crystalline size를 도출하였다.

박막 표면 반사율은 10:10 sccm 비율에서 550 nm의 파장 영역에서 약 34% 정도의 값을 도출하였으며, N_2 gas의 유량에 따라 Cu의 질화반응으로 인한 CuN_x 가 형성되어 표면의 반사율이 낮아지는 것을 확인하였다. 또한 투과율은 550 nm의 파장대에서 13.36%로 가장 낮은 투과율을 보였다. 표면 반사율과 투과율 및 박막의 두께의 변수로 흡수계수(α)의 광학적 밴드갭 값으로 약 2.2 eV 정도의 가장 낮은 밴드갭 값을 도출하였다. N_2 gas의 분압이 증가할수록 광학적 밴드갭 값이 미소하게 감소하는 경향성을 도출하였다. 이는 Cu 원자 당 N_2 분자 비율이 다량 반응하여 격자 내에서 치환 또는 박막 내 결함으로 인한 광밴드갭의 미소한 차이를 보이는 것으로 사료된다.

Deposition time에 따른 경향성으로는 deposition time이 증가할수록 L^* (명도)의 값이 증가하는 경향성을 보였으며, 실제로 표면의 색은 밝아짐을 관찰하였다. Ar: N_2 분압이 10:10 sccm, 90 sec, 0.35 A일 때 9.84로 가장 낮은 L^* 값을 확인하였다. Deposition time이 증가할수록 표면 반사율은 감소하는 경향성을 보였고 90 sec 증착 시, 550 nm의 파장 영역에서 20.75%의 표면 반사율을 도출하였으며 단면 SEM image를 통해 37.9 nm의 두께를 확인하였다. Deposition time이 증가할수록 광학적 밴드갭 값이 감소하는 경향성을 보였으며 박막의 표면 투과/반사율 및 L^* (명도)값의 적정 조건보다는 deposition time에 따른 증착된 박막의 두께 조건 변수에 더 영향을 받으며, 140 sec인 경우 약 2.2 eV 정도이고 90 sec 약 2.3~2.4 eV 정도의 광밴드갭 값을 도출하였다.

박막 최상층은 표면 반사율을 낮춘 CuN_x layer로 최적 조건인, 0.35 A/90 sec 반응성 증착을 통해 최장 길이의 Electrode layer 선 저항은 TSP 실제 구동 저항 범위 내인, 약 1.02 k Ω 대를 도출하였다.

일체형 metal mesh TSP sample의 Line/Space는 4.2/269(μm)의 패턴 폭을 구현하였고, TMS-1000 (touch panel checking system) 장비를 통해 ΔC (Capacitance) 값을 도출하였으며, Touch 및 Non-touch 시, ΔC (Capacitance) 값은 평균적으로 약 5~7 pF 값을 도출하였다.

REFERENCES

- [1] H. S. Jang, *Thesis*, 6, University of Ulsan, Ulsan (2008).
- [2] J. S. Kim and Y. B. Han, *Thesis*, 10, Chonbuk National University, Jeonju (2010).
- [3] D. Dorranean, L. Dejam, and G. Mosayebian, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, **6**, 13 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1186/2251-7235-6-13>]
- [4] J. Xiao, Y. Li, and A. Jiang, *J. Mater. Sci. Technol.*, **27**, 403 (2011). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60082-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60082-0)]
- [5] Y. Fang, J. Persson, C. Zha, J. Willman, C. W. Miller, and J. Akerman, *J. Appl. Phys.*, **111**, 073912 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3703067>]
- [6] M. Ghoohestani, M. Karimipour, and Z. Javdani, *Royal Swedish Academy of Sciences Phys. Scr.*, **89**, 7 (2014).
- [7] P. Klumdoung, S. Chaiyakun, and P. Limsuwan, *As. J. Energy Env.*, **60** (2010).
- [8] K. I. Kim and S. D. Hong, *J. SSF*, **35**, 77 (2002).
- [9] Y. S. Park and H. S. Shin, *J. KSCS*, **29** (2015).
- [10] A. Rahmati, H. Bidadi, K. Ahmadi, and F. Hadian, *J. Coat. Technol. Res.*, **8**, 289 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-010-9279-9>]
- [11] S. F. Wang, H. C. Lin, H. Y. Bor, Y. L. Tsai, and C. N. Wei, *J. Alloy. Compd.*, **509**, 10110 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.052>]
- [12] L. R. Cruz, C. Legnani, I. G. Matoso, C. L. Ferreira, and H. R. Moutinho, *Materials Research Bulletin*, **39**, 993 (2004). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.03.008>]
- [13] M. Mikula, D. B'ucacta, and E. Pinč'ik, *Physica Slovaca*, **51**, 35 (2001).
- [14] S. Y. Choi, S. J. Chun, Y. H. Jung, S. H. Lee, S. H. Bae, S. J. Tark, J. H. Kim, and D. H. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **21** (2011).
- [15] H. M. Kim, D. Y. Ma, and K. C. Park, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **25**, 984 (2012).
- [16] J. Y. Lee, S. H. Ryu, M. H. Sung, and S. E. Lee, *J. IEEE*, **25**, 651 (2012).