

자외선 레이저를 이용한 폴리머 박막 가공의 수치해석

오부국, 이승기, 송민규, 김종원, 홍순국

LG전자 생산성연구원

Numerical Analysis of UV Laser Patterning of Polymeric Thin-Film

B.K. Oh, S.K. Lee, M.K. Song, J.W. Kim, S.K. Hong

PRI, LG Electronics

Abstract

Conventional patterning based on wet-process for multi-layered film is a relatively complex and costly process though it is a necessary step for fabrication of TFT-LCD module. Recently, a direct patterning by laser has been studied because it is low cost and simple process compared to the wet process. In this work, the selective removal process of multi-layered film (polyimide/indium tin oxide/glass) is studied by modeling the thermal and mechanical behavior for multi-layered structure. Especially, the effects of thickness of polyimide layer are examined.

Key Words: Thin film, UV laser, laser patterning, multilayer, polyimide

1. 서론

평면 디스플레이 패널(PDP, LCD) 제조 공정은 수십 nm 부터 수 μm 에 이르는 박막 레이어를 증착하고 패터닝 하는 반복과정을 겪게 된다. 기존 패터닝 공정은 광감성수지(PR)의 노광/현상/에칭/스트립을 통해 이루어지는 비교적 복잡하고 비싼 공정이다. 이러한 wet 기반 공정 대신, 최근 레이저 어블레이션을 이용한 패터닝이 각광을 받고 있으며 이에 관한 연구들이 진행되고 있다.^{1,3} 특히, 레이저 패터닝 공정은 비 습식공정으로 고가의 마스크, 화학약품, 멀티공정과 같은 복잡성을 벗어날 수 있기 때문에 전통적인 포토리소그래피 공정을 대체할 수 있는 기술로 여겨진다. 그러나, 이러한 장점에도 불구하고 패널 기능 구형상 다층막 구조로 이루어져 있기 때문에 레이저와 다층막을 가지는 매질과의 상호관계 및 어블레이션 현상을 이해하고 규명하는 것은 매우 어렵다. 게다가, 이와 같은 내용들은 패터닝 공정을 제어하고 최적화 하는데 가장 핵심적인 인자이기도 하다.

따라서, 본 연구에서는 유리기판 위에 증착된 금속/폴리머 다층막의 레이저 패터닝 공정에 대

한 열/응력 해석을 수행하였으며, 해석결과와 정성적인 비교를 위하여 248 nm 레이저를 이용하여 실험을 수행하였다. 대상 폴리머는 polyimide (PI)로 선정하였다.

2. 열/응력 해석 모델링

조사되는 레이저 빔은 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 이고 증착된 레이어들의 총 두께는 0.002 mm 이하이므로 1차원해석을 가정하였다. Eq.(1)은 다층막의 레이저조사에 의한 열전달 해석 모델이다(ρ : 밀도, c_p : 비열, k : 열전도도, T : 온도, t : 시간, $R = 0.1$: 반사율, α_i : i 번째 레이어 흡수계수, d_i : i 번째 레이어 두께, F : 플루언스, t_p : peak time, τ : pulse length, x_i^* : i 번째 레이어 상부로부터의 길이). 우변 첫 항은 레이저 조사에 의한 가열 항으로서 반사된 나머지 $(1 - R)$ 가 여러 층에 걸쳐 흡수되면서 레이저 강도가 감소하는 효과와 i 번째 레이어에서 흡수되는 현상을 수식화 한 것이다. 레이저 펄스모양(I)은 $t_p = 6 \text{ ns}$, $\tau = 12 \text{ ns}$ 의 삼각형 펄스를 가진다. 대부분의 폴리머는 가열되어 특정온도에 근접하게 되면 기체부

산물을 방출(degassing)하게 되면서 상당량의 열을 빼앗기게 된다. 방출에 의한 열전달 효과는 Eq.(1)의 우변 마지막 항에 수식화 하였다.⁴ $H_{v,i}$ 는 i 번째 레이어의 기화잠열을 의미한다. 이러한 기화되는 비율(n)은 Eq.(2)으로 모델링 된다. 경계조건으로서 상부면에서는 증발의 영향을 고려하여 Eq.(3)와 같이 수식화했고 하부면은 단열로 가정하였다. 초기 온도는 $T_0 = 300$ K으로 설정하였다 (H_v : latent heat of vaporization).

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T) = (1-R) \exp(-\alpha_p d_{etch}) \exp\left(-\sum_{j=1}^{i-1} \alpha_j d_j\right) \quad (1)$$

$$\frac{F}{\alpha_i t_p} \exp(-\alpha_i x_i^*) I(t) - \Delta H_{v,i} \frac{\partial n}{\partial t} \quad (2)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = (1-n) k_{0,i} \exp\left(-\frac{E_{b,i}}{k_b T}\right) \quad (2)$$

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x,surf} = -\rho H_v V_{recession} \quad (3)$$

Fig. 1은 본 연구에 적용된 시편의 레이어 구조이다. 여러 레이어의 물리적, 기계적, 광학적 물성치를 Table 1에 정리해 놓았다. 유리의 두께는 일반적인 TFT-LCD 모듈에서 사용하는 두께인 0.7 mm를 기준으로 삼았다.

PI의 증발속도는 Eq.(4)와 같이 나타내며 해당 상수는 참고문헌⁴을 인용하였다. 증발속도를 시간에 따라 적분함으로써 제거깊이를 Eq.(5)처럼 구할 수 있다.

$$V_{recession} = V_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T_s}\right) \quad (4)$$

$$d_{etch} = \int_0^t V_{recession} dt \quad (5)$$

Eq.(6)은 레이저 가열에 의한 열탄성 모델이며, Eqs.(7),(8)와 같은 응력-변형률 관계식 및 구성방정식을 가진다(α_{TE} : 열팽창계수, w : 변위, σ_{xx} : 응력, ϵ_{xx} : 변형률). 하부는 자유표면으로 경계조건을 적용하였고, 초기 변위와 변형률, 그리고 응력은 모두 0으로 설정하였다.

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = E \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - E \alpha_{TE} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (6)$$

$$\sigma_{xx} = E \epsilon_{xx} - E \alpha_{TE} (T - T_0) \quad (7)$$

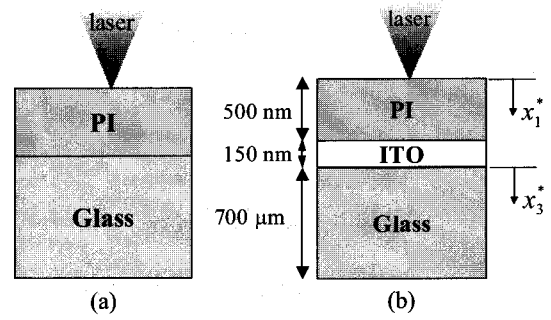


Fig. 1 Layer structures used in this work.

Table 1 Material property

Thermal and mechanical properties						
	k (W/mK)	c_p (J/kgK)	P (kg/m ³)	α_i (1/m)	λ (GPa)	μ (GPa)
PI ⁴	0.12	1090	1420	2.6×10^7	16	1.8
ITO ⁵	8.2	340	6800	2.2×10^7	100	43
Glass ⁶	1.13	754	2230	4.3×10^3	17	26
Decomposition parameters for PI						
	k_0 (1/s)	E_b (eV)	N_0 (1/cm ³)	H_v (J/cm ³)		
PI ⁴	3.6×10^{12}	1.5	6.0×10^{21}	2000		

$$\epsilon_{xx} = \frac{\partial w}{\partial x} \quad (8)$$

상부표면에서 재료의 제거로 인한 반발압력(σ_{recoil})을 고려해 주기 위해 기존 실험결과를⁷ 토대로 반발압력의 최대값(σ_{peak})을 이용한다. 얻어진 반발압력의 최대값은 레이저 플루언스의 함수로 주어지게 된다. 따라서 PI의 반발압력을 Eq.(6)에 대한 경계조건으로 Eq.(9)과 같이 도입한다. 반발압력의 시간의 따른 변화는 어블레이션량과 비례한다는 가정하에 Eq.(4)의 분포와 일치시켰다.

$$\sigma|_{surf} = \sigma_{recoil} = \sigma_{peak} \frac{V_{recession}}{V_{recession,max}} \quad (9)$$

위 Eqs.(1)-(9)은 유한요소방식으로 차분화되어 계산되어지며, 상용 패키지를 사용하여 계산되었다.⁸

3. 실험

Fig. 2는 KrF Excimer(Cohrent Inc., COMPEX 201) 레이저에 의한 폴리머 박막시편의 가공을 위한 실험 개략도다. 레이저의 파장은 248 nm이며,

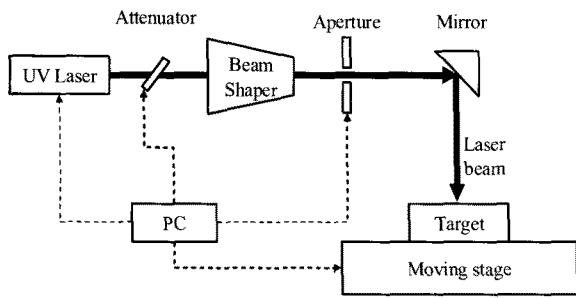


Fig. 2 Experimental setup for UV laser ablation.

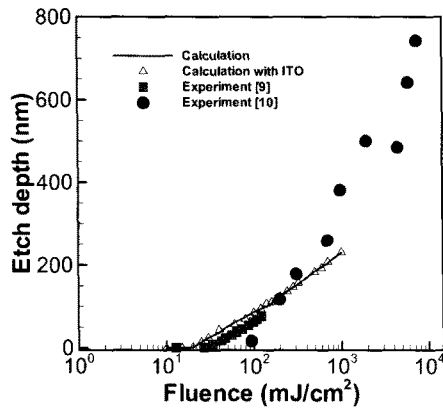


Fig. 3 Comparison of calculated ablation depth and experimental ones.

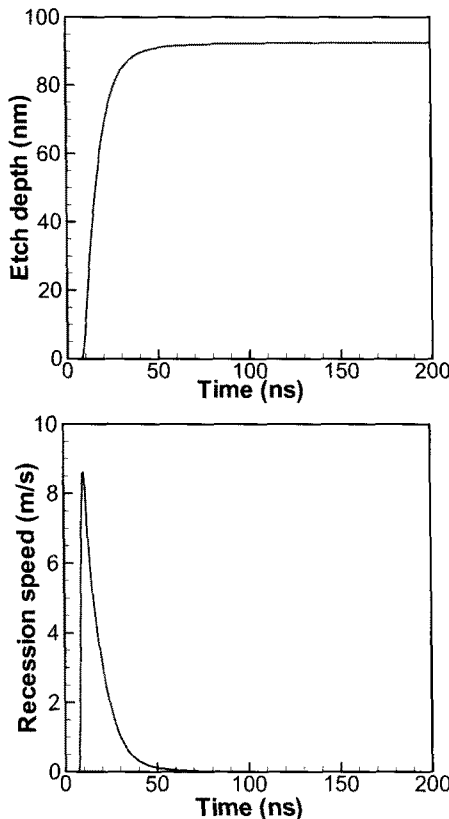


Fig. 4 Transient variation of (left) etch depths and (right) the surface recession speed.

beam shaper에 의해 균일에너지 분포를 만든 후 aperture 통과 후 정사각형 빔이 만들어진다. 시편 상부에서 레이저 빔 크기는 대략 2 mm 이다. 가공된 시편의 형상관찰을 위해서 3차원 광학현미경 및 주사전자현미경을 이용하였다. 또한 가공된 표면의 통전도 및 전기저항 측정을 위해서 전기테스터기를 사용하였다.

4. 결 과

Fig. 3은 계산된 어블레이션 깊이와 Arnold *et al.*⁹ and Duley *et al.*¹⁰의 실험결과와 비교 도시하였다. 계산된 어블레이션 한계 플루언스가 약 15 mJ/cm² 이었고, 기존 실험결과와 값들과 매우 유사하였다. 1000 mJ/cm² 이하에서 본 연구의 해석모델이 어블레이션 깊이를 잘 예측한다고 말할 수 있다. 또한 ITO 막의 유무에 의한 어블레이션 깊이의 변화는 거의 변화가 없어 보인다.

Fig. 4는 어블레이션 깊이와 표면 후퇴속도에 대한 변화를 보여준다. 대부분의 재료제거가 50 ns 내에서 이루어지며 레이저 조사 후 약 7-8 ns 후에 어블레이션이 일어나는 것을 볼 수 있다.

Fig. 5는 PI 층의 초기 두께가 달라질 때의 어블레이션 양상을 보여준다. $d_{PI} = 500-100$ nm까지는 어블레이션 양상이 크게 변화하지 않다가 $d_{PI} < 100$ nm가 되면서 제거깊이가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 조사되는 레이저빔의 광침투깊이(d_{opt})와 잔류두께(d_{PI})의 관계로 설명할 수 있다. 248 nm 파장에 대하여 PI는 $d_{opt} = 38$ nm의 광 침투깊이를 가진다. 따라서 d_{PI} 가 얇아질수록 PI 레이어를 통과해서 ITO에서 흡수되는 열량이 많아지게 된다. ITO의 열확산도(3.5×10^{-6} m²/s)가 PI(7.7×10^{-8} m²/s) 보다 50배가 크고, 하부 유리(6.7×10^{-7} m²/s) 또한 비교적 높은 열확산도를 가지기 때문에 두께가 얇아질수록 많은 레이저 에너지가 PI레이어에 축적되지 못하게 되어 제거 깊이가 감소하게 된다. Fig. 5에서 보듯이 $d_{PI} = 100, 50, 25$ nm에 대하여 어블레이션 한계 플루언스가 15, 20, 30 mJ/cm²로 각각 나타났다. 따라서 여러 개의 펄스로 상부 PI층을 제거하는 공정을 하기 위해서는 박막 두께에 따라 가공 한계값이 변화되는 것을 유의해야 한다. 만일 30 mJ/cm²로 40 nm/pulse의 증발율로 PI 레이어를 제거하다가 두께가 50 nm 이하가 되면

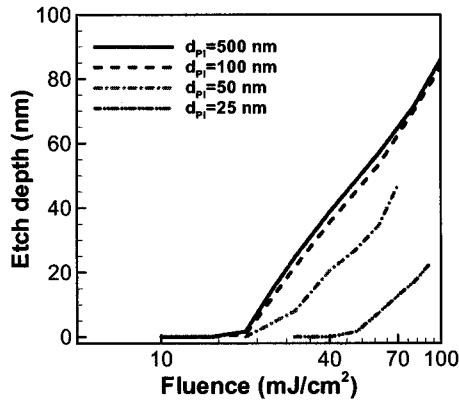


Fig. 5 Etch depths for various thicknesses of PI layer.

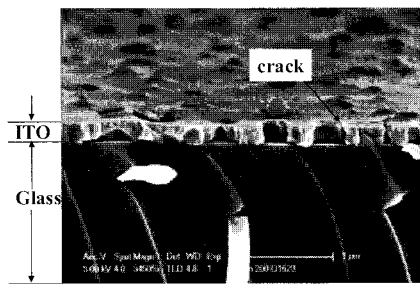


Fig. 6 Cross section view of the ablated sample ($232 \text{ mJ}/\text{cm}^2$).

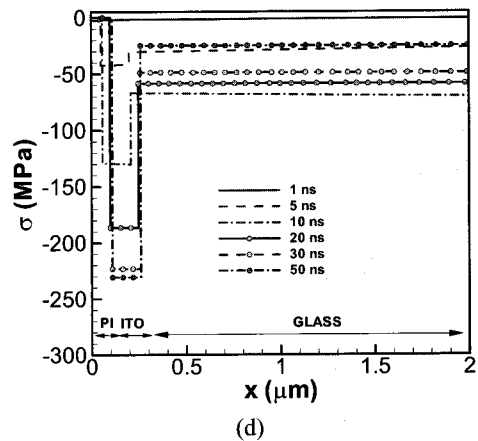
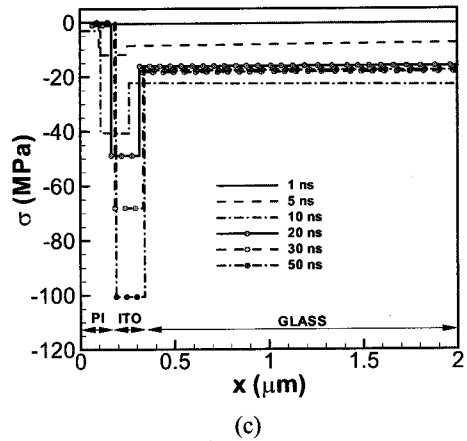
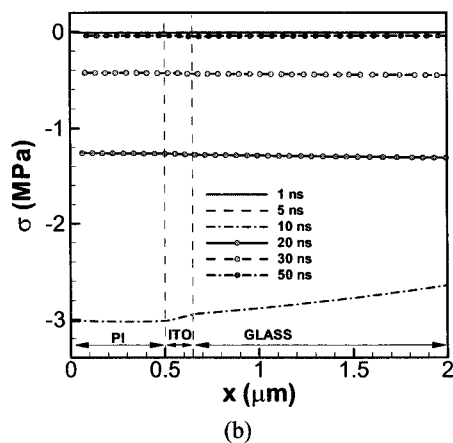
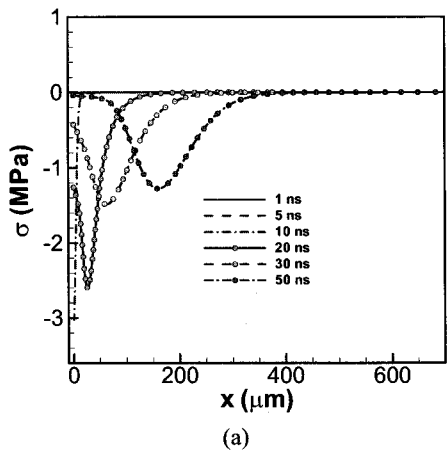


Fig. 7 Laser-induced stress distributions by single shot with $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ for (a) $d_{PI} = 500 \text{ nm}$, (c) $d_{PI} = 100 \text{ nm}$, and (d) $d_{PI} = 50 \text{ nm}$. (b) is the detailed view of (a) near the surface.

가공이 잘 안될 수 있다. 이러한 경우를 회피하기 위해 DUV(deep UV)와 같은 짧은 파장의 레이저를 선택함으로써 폴리머와의 반응성을 높일 수 있다.

Fig. 6에서 상부 PI가 제거된 시편의 단면에 대한 전자현미경 이미지를 보여준다. 상부 PI는 모두 제거 되었지만 남은 ITO막의 기계적 손상(crack)이 있음을 알 수 있다. 이러한 크랙의 존재는 ITO막의 전기전도성을 떨어뜨리기 때문에 회피해야 할 상황이다. Fig. 7은 가공 시 발생하는 내부응력의 변화를 PI 두께에 따라서 보여주고 있다.

Fig. 7(b)에서 d_{PI} 가 500 nm인 경우 시편내부에 작용하는 압축응력의 크기가 대략 수 MPa 정도이지만, d_{PI} 가 100 nm, 50 nm로 감소함에 따라 최대 압축응력은 100 MPa, 240 MPa로 각각 나타났다. 같은 레이저 플루언스임에도 불구하고 두께가 감소함에 따라 내부응력의 크기가 30-80 배 상승하였다. 이러한 응력증가 현상은 3가지로

설명할 수 있다. (1)어블레이션 플룸에 의해 발생된 반발압력에 의해 상부에 압축응력이 작용한다. (2)형성된 압축응력파가 ITO층으로 투과된다. (3)열전달에 의한 온도증가가 ITO층의 압축응력을 증폭시킨다. 플룸에 의한 압축응력은 본 연구의 플루언스에서 대략 10-100 MPa 정도 이므로 이런 압축응력 증폭현상을 충분히 설명하지 못한다.⁷ 하지만 상부 PI막의 두께가 얇아짐에 따라 하부 ITO층이 레이저에 의해 직접 가열되어 압축응력이 증폭된다고 볼 수 있다.

5. 결론

본 연구는 PI/ITO/Glass의 248 nm 레이저에 의한 다층막 가공의 열/응력 해석을 수행하였으며, 상부 박막 두께에 따른 열적, 기계적 거동의 변화를 보았다. PI 막의 두께가 얇아질수록 ITO와 유리로 확산되는 열에 의해 가공한계플루언스가 증가하였다. 열응력 해석을 통해, PI 막의 두께가 얇아지면서 하부 ITO 막에서 강한 응력집중이 일어남을 보았다. 100 mJ/cm²에서 막의 두께에 따라 30-80배 정도의 압축응력의 크기증가가 일어났다.

참고문헌

- 1) K. R. Kim *et al.*, "A Selective Etching Process for Next Generation Flexible Display," ICALEO, 2006.
- 2) K. Y. Baek *et al.*, "Organic Layer Direct Patterning using a Deep Ultra Violet [DUV] Excimer laser," LPM, 2007.
- 3) J. Y. An *et al.*, "A Selective Direct Patterning Process of Multilayer using Deep UV Laser," ICALEO, 2007.
- 4) N. Bityurin *et al.*, "Bulk photothermal model for laser ablation of polymers by nanosecond and subpicosecond pulses," J. Appl. Phys. **92**, pp. 605-613, 2002.
- 5) J. Kim *et al.*, "Enhancement in electrical and optical properties of indium tin oxide thin films grown using a pulsed laser deposition at room temperature by two-step process,"

- Thin Solid Films **515**, pp. 3580-3583, 2007.
- 6) D. Bauerle "Laser Processing and Chemistry," Springer, 2002.
- 7) C. R. Phipps *et al.*, "Impulse coupling to targets in vacuum by KrF, HF, and CO₂ single-pulse lasers," J. Appl. Phys. **64**, pp. 1083-1096, 1988.
- 8) <http://www.comsol.com>
- 9) N. Arnold *et al.*, "Model for laser-induced thermal degradation and ablation of polymers," Appl. Phys.A **68**, pp. 615-625, 1999.
- 10) W. W. Duley, "UV Lasers: effects and applications in materials science," Cambridge University Press, 1996.