

나노초 펄스 레이저를 이용한 발광폴리머 패터닝

고정수, 오부국[✉], 김두영, 이재영, 이승기, 정수화, 홍순국

LG 생산기술원 기반기술연구실 레이저/성막 기술그룹

Selective Ablation of Emissive Polymer Using Nanosecond-pulsed Laser

J. S. Ko, B. K. Oh[✉], D. Y. Kim, J. Y. Lee, S. K. Lee, S. H. Jung, S. K. Hong

Laser&deposition Technology Group, Production engineering Research Institute, LG Electronics

Abstract

As an active emission display using emissive polymer has had much attention recently, needs for a selective patterning of emissive layer for those displays have been increased abruptly. Therefore, the various laser sources in terms of its wavelength has been used for laser direct patterning. In this work, the feasibility of those processes is examined using numerical analysis and the experimental investigation. A sample has multi-layered structure, emissive polymer on aluminum which is deposited on a glass substrate. Key factors for optimizing the laser patterning of the emissive polymer are considered into the control of ablation products, large-sized particle, and the choice of the appropriate wavelength for minimizing the heat affected zone and the remnant layer.

Keywords: Emissive polymer(발광폴리머), Nanosecond-pulsed laser(나노초 펄스레이저), Multi-layer(다층막), Laser patterning(레이저 패터닝)

1. 서론

발광폴리머는 두 개의 전극 사이에 유기물을 배열하고 주입된 전자와 정공이 유기물 내에서 재결합하는 과정을 거쳐 형광성 유기화합물의 통전에 의한 자발광(active emission) 디스플레이의 핵심이다. 최근 수동형 발광 즉 액정디스플레이는 색구현도, 색감, 명암비, 시야각, 그리고 응답속도에서 상대적으로 자발광 디스플레이 보다 품질이 떨어지기 때문에 시장의 흐름은 점점 발광폴리머를 이용한 자발광 디스플레이로 귀결되고 있다. 하지만 기존의 여러 단계에 걸쳐 진행되는 노광방식 보다는 레이저 직접 패터닝을 이용하면 원가절감 측면에 큰 이점이 있다. 따라서 이러한 발광 폴리머를 이용한 디스플레이의 회로구성을 위한 직접 패터닝 공정의 수요는 최근 급격히 성장하고 있으며 이에 대한 다채로운 시도가 이루어지고 있다.¹

레이저를 이용한 발광층 패터닝은 기존의 노광공정을 대체할 수 있는 유력한 방안으로 검토되고 있으며, 기존공정이 증착/노광/에칭/스트리핑/클리닝 같은 복합공정을 가지는 반면 레이저 패터닝은 1공정으로 가능하다는 장점이 있어 원가절감 통한 제품 경쟁력 확보측면에서 매우 큰 이점을 가지고 있다.

본 연구에서는 고진공 상태에서 다층막으로 구성된 발광층/알루미늄/glass 층을 대상으로 레이저 파장별 가공성 테스트를 수행하였고, 정성적인 현상의 이해를 위해 간단한 열해석을 통해 공정 분석 하였다. 사용된 발광폴리머는 NPB(N, N'-di-[(1-naphthalenyl)-N, N'-diphenyl]-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine)를 사용하였다.

2. 수치해석

조사되는 레이저 빔은 $7\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$ 이고 증착된 레이어들의 총 두께는 $0.4\mu\text{m}$ 이하이므로 1차원 해석을 가정하였다. Fig. 2는 각 레이어별 두께 및 좌표를 보여주고 있다. Eq.(1)은 다층막의 레이저

투고일 : 2011년 5월 4일 심사완료일 : 2011년 6월 18일
 게재승인일 : 2011년 9월 26일
 교신저자 : 오부국 ✉ bk.oh@lge.com

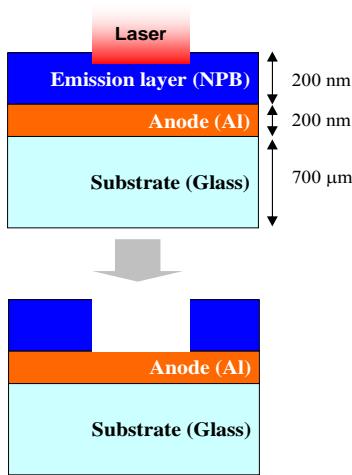


Fig. 1 Emissive polymer patterning process.

Table 1 Optical properties of NPB at various wavelengths

Wavelength (nm)	α_{NPB} (1/m)	k	n	R
266	1.0×10^7	0.212	1.92	0.104
355	1.6×10^7	0.452	1.92	0.120
532	5.0×10^5	0.021	1.80	0.082
1064	0	0	1.68	0.064

조사에 의한 열전달 해석 모델이다(ρ : 밀도, c_p : 비열, k : 열전도도, T : 온도, t : 시간, R : 반사율, α_{NPB} , α_{Al} : 흡수계수, d_{NPB} , d_{Al} : 레이어 두께, F : 플루언스, t_p : 펄스폭). Eq.(2),(3)은 각 레이어에서 레이저에 의한 열생성량 ($S = S_{NPB}$ for NPB, $S = S_{Al}$ for Al) 모델링을 표현하고 있다².

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T) = (1-R) I(t) F \times S \quad (1)$$

$$S_{NPB} = \frac{\exp(-\alpha_{NPB} x_1)}{\alpha_{NPB} t_p} \quad (2)$$

$$S_{Al} = \exp(-\alpha_{NPB} d_{NPB}) \frac{\exp(-\alpha_{Al} x_2)}{\alpha_{Al} t_p} \quad (3)$$

각 물질의 열물성치 및 파장별 광학적 물성치 (흡수계수)는 참고문헌에서 인용하여 사용하였다.³⁻⁵ Table 1에 NPB 물질의 파장에 따른 광물성치를 보여주고 있다. NPB의 열물성치는 대표적인 폴리머인 polyimide의 값을 사용하였다.⁵ 대표적 폴리머들의 (10ns 동안) 열확산 길이가 19-52nm로 발광층 두께보다 매우 작기 때문에 적절한 가정이라 판단된다.⁶ 정성적인 온도분석을 위해 NPB 및 Al

의 상변화는 본 수치해석 모델에서 제외시켰다.

3. 실험방법

실험에 사용된 샘플은 Fig. 1과 같이 glass 상에 양극 층(anode layer)로 사용되는 200nm의 두께의 Al(anode) 박막을 스퍼터(sputter)로 증착하고, 그 위에 200nm 두께의 EL(emissive layer) 박막을 열증발 또는 E-beam 증발에 의해 증착한 것을 사용하였다.

레이저는 4파장 사용 가능한 Polaris 300 모델 (ESI사)을 사용하였으며 파장별 상세 사양은 Table 2에 표기하였다. Fig. 3과 같이 Mitutoyo 대물렌즈 및 결상광학 모듈을 이용하여 나노초 레이저 빔을 집속하였다. 모든 실험은 1 펄스에 의해 이루어졌다.

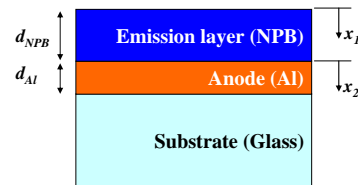


Fig. 2 Layer thickness and coordinate convention for each layer.

Table 2 Specifications of laser used in experiments

Wavelength(nm)	1064	532	355	266
Max Rep-rate(Hz)	100Hz			
Pulse width(ns)	<12ns			
Max Energy(mJ)	20	10	3	2

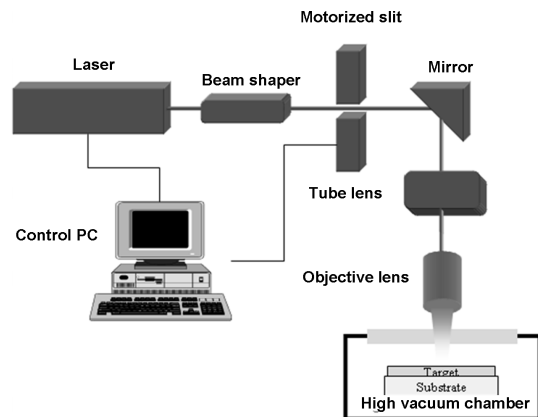


Fig. 3 Experimental set-up for laser patterning.

Beam shaper에 의해 균일에너지 분포를 만든 후 aperture를 통과 시켜 사각형 빔을 형성시킨다. 이 때 aperture는 모터를 이용하여 slit의 사이즈 조절함으로써 최소 25 μm 에서 최대 3mm까지 변경 가능하다. 고배율(50 \times) 대물렌즈를 사용하여 시편상부에서 레이저 빔 크기는 대략 1-50 μm 까지 결상이 가능하다. 가공된 시편의 형상 관찰을 위해서 광학 현미경과 SEM (scanning electron microscopy)을 이용하였다.

4. 결과 및 고찰

532nm, 1064nm 레이저는 투과성이 높아 패턴 가공 시 하부 Al 층에서 레이저를 강하게 흡수되고 EL 층의 하부접합면(EL-Al 계면)에서부터 가열이 된다. EL 하부접합 면의 가열로 degassing 현상이 일어나고 이를 통해서 접합면사이에 강한 압축응력이 형성될 수 있다.² TGA(열중량분석 실험; thermogravimetric analysis) 실험을 통해 NPB의 용융점은 대략 446K이며 이는 Al의 용융점 933K 보다 훨씬 낮다. 이를 통해서 상부 EL 층이 표면으로부터 입자(chip)의 형태로 뜯어져 나오게 됨을 예상 할 수 있다. 장파장 (532-1064nm)에서 광화학적 현상은 일어나지 않고 하부층의 압력에 의해 떨어져 나온 거대입자 형태의 이물이 가공부 주변에 산재되어 있음을 Fig. 4를 통해 볼 수 있다. Fig. 5(c),(d)에 하부 Al 층에서 먼저 가열되는 현상을 수치해석을 통해서도 관찰할 수 있다.

기계적으로 뜯어져 나간 경계면이 부드럽게 보여지는 것은 하부 Al 층을 통한 열전달이 상부 EL 층을 용융시켰기 때문으로 예상된다. Fig. 4(d)를 보면 가공면 형상이 방상형 열전달 양상을 띄고 있으며 앞서 언급한 강한 열전달에 기인한 것으로 판단된다. Fig. 5(a), (b)에서 볼 수 있듯이 UV(266-355nm) 파장대를 이용한 패터닝의 경우 EL 층에서부터 레이저 흡수가 일어나며, EL층의 온도상승이 충분히 증가하게 되면 표면부터 어블레이션이 발생하게 된다. 266nm, 355nm 파장에 대한 EL 층에서의 흡수깊이 ($\sim 1/\text{흡수계수}$)는 각각 100nm, 60nm이며 EL 층 두께 200nm보다 작다. 이는 광화학적 반응이 발광층 내에서 일어나며 이로 인한 재료가열 메커니즘은 상부 EL의 가열에 의한 제거로 설명될 수 있다. UV photon에 의한

광화학적 분해(photochemical decomposition)과 EL 가열에 의한 열분해를 통해 NPB 내 존재하는 폴리머 분자 간의 결합을 끊는다. 이러한 분해과정을 통해서 거대입자는 작은 입자로 분해되기 때문에 현미경 상 거대 입자는 관찰되지 않으며 266nm와 355nm의 실험결과를 비교해 볼 때, 266nm에서 더 높은 광자에너지를 가지기 때문에 폴리머 분해능력이 더 커지게 된다. Fig. 4(a)와 (b)를 비교해 보면 부산물(debris) 크기가 266nm에서 작고 고르게 분포하는 것을 관찰 할 수 있다.

하지만 FIB 분석 시 266nm, 355nm에서는 EL 일부가 Al 표면에 잔존하게 되어 공정적용이 불가능하다. 또한 강한 광화학적 반응에 의해 표면에 미세하게 존재하는 폴리머 부산물(다량의 탄소를 포함한 가공 부산물)은 전기전도성을 저하하는 원인이 되기 때문에 패터닝을 위한 적절한 파장으로 보기 힘들다.

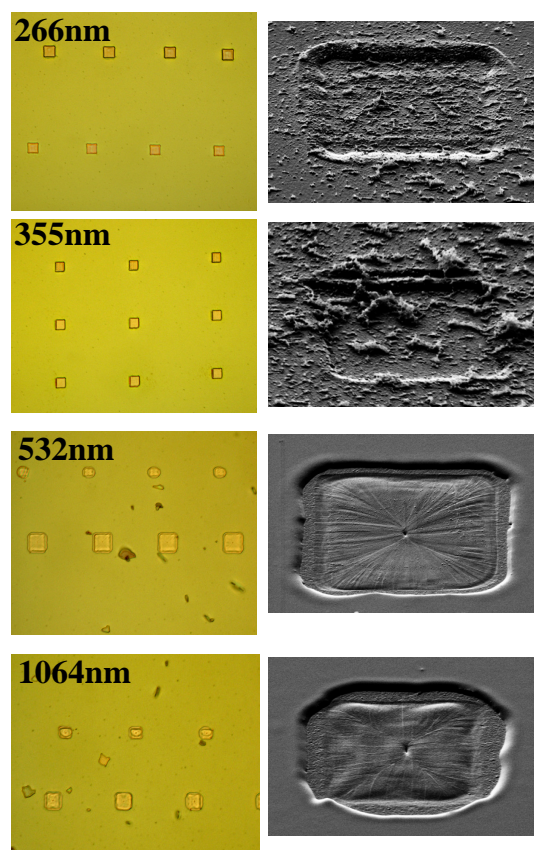


Fig. 4 Ablated surface topography of EL/Al/glass multilayer obtained by (left column) optical microscopy, and (right column) scanning electron microscopy for different wavelengths (266nm : 10mJ/cm², 355 nm : 20mJ/cm², 532nm : 50mJ/cm², 1064nm : 50mJ/cm²).

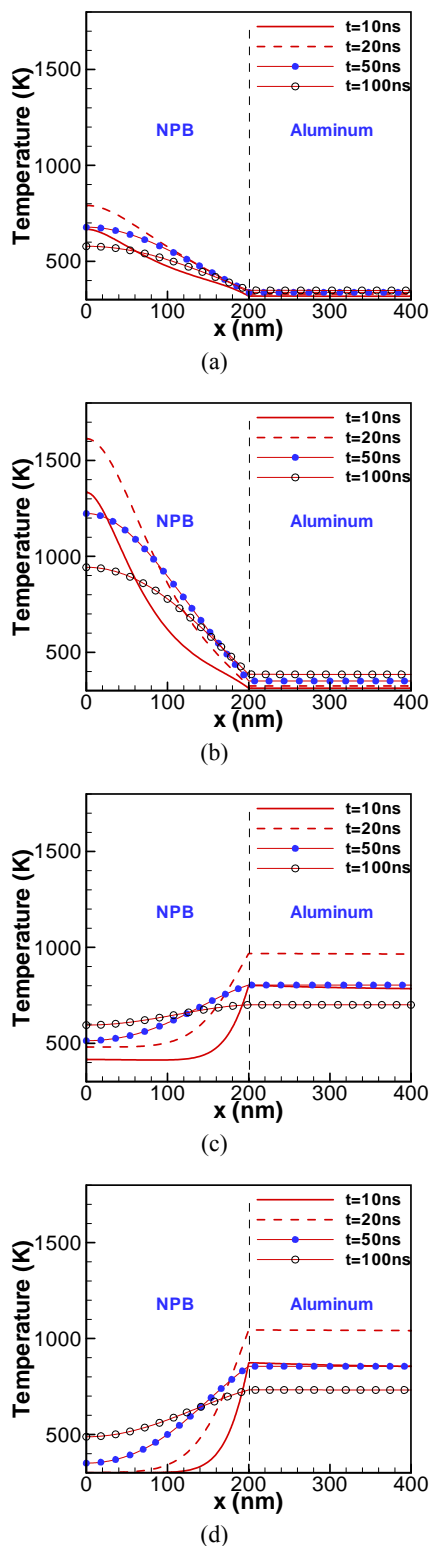


Fig. 5 Temperature distribution in terms of depth direction of EL/Al layer by laser irradiation with various wavelengths: (a) 266nm, $10\text{mJ}/\text{cm}^2$, (b) 355nm, $20\text{mJ}/\text{cm}^2$, (c) 532nm, $50\text{mJ}/\text{cm}^2$, and (d) 1064nm, $50\text{mJ}/\text{cm}^2$.

Fig. 4에서 1064nm 파장에서는 하부 Al 층으로 들어가는 열입량이 과도하기 때문에 제거된 EL 층의 접촉각이 매우 불규칙하게 형성되어 후공정에서 증착되는 막품질에 영향을 미치게 된다. Fig. 5(c),(d)를 비교해 보면 NPB상부와 Al 층 계면에서의 온도차이가 500K(532nm), 700K(1064 nm)로 나타났으며 이를 통해 532nm 파장의 경우 하부로의 열입량이 비교적 적은 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 4의 532nm 가공이미지에서 거대입자를 가공부위에서 관찰할 수 있다. 하지만 거대 입자의 재증착을 회피하기 위해 역방향 레이저 조사 또는 가공부 흡진시스템 구축을 통해 충분히 해결할 수 있을 것이라 판단한다. 이에 대한 기구설계 및 관련 연구가 지금도 여러 기업연구소에서 진행 중이다. 따라서, 복합공정으로 구성된 기존의 노광공정을 대체할 수 있는 펄스레이저를 이용한 EL 패터닝이 가능할 것으로 판단된다.

5. 결론

본 논문에서는 다층막 NPB/Al/glass에서 NPB를 선택적 레이저 패터닝하기 위한 연구를 하였다. 이를 위한 단순화된 모델을 통한 열해석과 다파장 레이저빔 패터닝 실험을 수행하였다.

펄스 나노초 레이저를 이용한 상부 NPB레이어 어블레이션은 파장에 따라

- (1) 1064nm : 과도한 열전달에 의한 패턴 깨짐
 - (2) 532nm : 막터짐에 의한 거대입자 관찰
 - (3) 355nm : 광화학반응에 의한 미세 입자 관찰
 - (4) 266nm : 표면 잔막 있음
- 과 같은 문제점들이 있었다.

가공성 측면에서 532nm 파장이 비교적 우수한 품질을 가지지만 패터닝 시 발생하는 거대입자 잔유물 제거라는 문제점을 가지고 있다.

이제는 수동형발광 디스플레이(LCD)에서 자발광 디스플레이로 시장의 흐름이 변화함에 따라 EL 층에 대한 레이저 패터닝의 수요는 앞으로 더욱 증대됨에 따라 생산원가 절감, 친환경 공정의 장점을 지닌 레이저 패터닝 기술은 차세대 핵심요소기술로 부각될 것으로 보인다.

References

- 1) K.Y. Baek *et al.*, "Organic Layer Direct Patterning using a Deep Ultra Violet [DUV] Excimer laser," LPM, 2007.
- 2) 오부국 *et al.*, "자외선 레이저를 이용한 폴리머 박막 가공의 수치해석," 한국레이저가공학회지, 2010.
- 3) W.C.H. Choy *et al.*, "Comprehensive Investigation of Absolute Optical Properties of Organic Materials," J. Phys. D, Vol. 41, p. 155109 (7 pp.), 2008.
- 4) D.R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics 8th edition," CRC Press, 2003.
- 5) <http://www.refractiveindex.info>
- 6) J.F. Shackelford, *et al.*, "Materials Science and Engineering Handbook," Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.