

토출 및 흡입 Needle을 이용한 유기 박막 패터닝 공정

김대엽^{*}·신동균^{*}·이진영^{**}·박종운^{*†}

^{*}† 한국기술교육대학교 전기·전자·통신공학부,

^{**}한국기술교육대학교 창의융합공학협동과정

A Patterning Process for Organic Thin Films Using Discharge and Suction Needles

Daeyeob Kim^{*}, Dongkyun Shin^{*}, Jinyoung Lee^{**} and Jongwoon Park^{*†}

^{*†} School of Electrical & Electronic & Communication Engineering,

^{**}Interdisciplinary Program in Creative Engineering, Korea University of Technology and Education

ABSTRACT

Unlike a printing process, it is difficult to pattern organic thin films in the longitudinal (coating) direction using a coating process. In this paper, we have investigated the feasibility of patterning organic thin films using needles. To this end, we have slot-coated an aqueous poly(3,4-ethylenedioxothiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) solution in the form of a fine stripe or large area and then applied the dual needle; one for discharging the main solvent of the underlying thin film and the other for sucking the dissolved thin film. We have found that the pattern width and depth increase as the moving speed of the plate decreases. However, it is observed that the sidewall slope is very gentle (the length of the slope is of the order of 200 μm) due to the fact that the discharged main solvent is widely spread and then isotropic etching occurs. With this scheme, we have also demonstrated that a fine stripe can be obtained by scanning the dual needle closely. To demonstrate its applicability to solution-processable organic light-emitting diodes (OLEDs), we have also fabricated OLED with the patterned PEDOT:PSS stripe and observed the insulation property in the strong light-emitting stripe.

Key Words : Patterning process, Discharge needle, Suction needle, Organic thin film, OLED

1. 서 론

용액 공정은 크게 프린팅(printing)과 코팅(coating) 기술로 나뉜다[1]. 잉크젯, 그라비어, 오프셋, 스크린과 같은 프린팅 공정은 해상도가 높아 주로 미세 패턴을 직접 형성할 때 사용된다[2]. 하지만 사용 가능한 잉크의 점도에 제한이 있고 유지/보수 비용이 높은 단점을 갖는다. 스플, 슬롯, 다이, 블레이드, 바와 같은 코팅 공정은 잉크의 제한이 덜하고 공정 속도가 빠르며 두께 균일도가 우수하여 대

면적 박막을 형성할 때 주로 사용된다. 하지만 공정의 특성상 특정한 패턴을 형성하기 어려운 문제가 있어 코팅 공정 후 별도의 패터닝 공정을 거쳐야 한다. 가장 널리 사용되는 포토리소그래피 패터닝 공정을 비롯하여 레이저 패터닝, self-align 등의 방법은 많은 시간과 비용, 별도의 전용 장비가 요구된다[3,4].

이를 보완하기 위하여 본 연구에서는 듀얼 니들(dual needle)을 이용하여 코팅된 유기 박막의 패터닝 가능성을 조사하였다. 이전 연구에서 우리는 needle 코팅을 이용하여 미세 스프라이프를 제작할 수 있음을 보였다[5]. 본 연구에서는 용도가 서로 다른 두 개의 니들을 기존 슬롯 다

[†]E-mail: pjwup@koreatech.ac.kr

이 코터에 슬롯 다이 헤드와 함께 장착함으로써 별도의 패터닝 장비를 사용하지 않고 연속해서 슬롯 코팅된 대면적 유기 박막이나 스트라이프를 패터닝할 수 있음을 보였다. 즉, 슬롯 코팅된 유기박막의 용매(main solvent)를 토출하는 discharge needle과 용해된 박막을 흡입하는 suction needle을 일정 간격으로 설치하여 기판 이동 속도에 따른 패턴 형상, 용매 미 흡입에 의한 패터닝 현상, 패터닝 공정에 의한 미세 stripe 형성, 그리고 OLED 소자 제작을 통한 패턴 영역의 절연 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

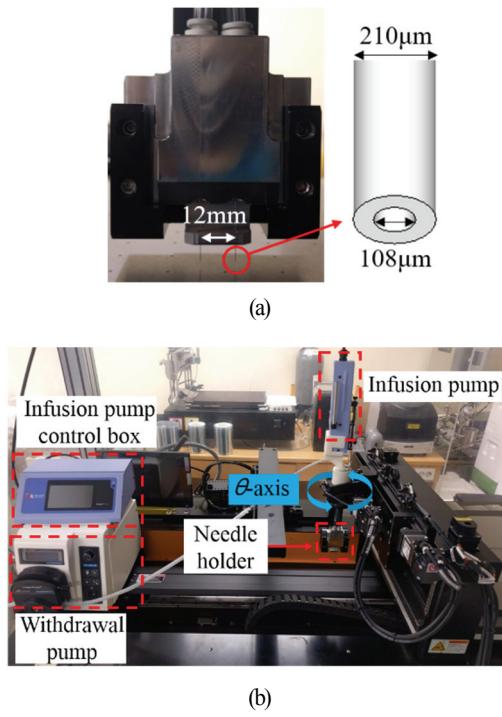


Fig. 1. Image of (a) a holder for two needles and (b) slot-die coating system with the needle holder installed.

먼저 Fig. 1 (a)와 같이 needle 홀더를 제작하여 동일한 니들 2개를 12mm 간격으로 설치하였다. 실험에 사용한 needle(Hamilton 사)은 외경 210μm, 내경 108μm이며 끝 단은 뾰족하지 않고 평탄한 형상을 갖는다. 두 개의 니들 중 discharge needle은 0.001ml/min의 유량을 토출할 수 있는 정밀 Infusion 펌프(Elite 11 Nanomite, Havard Apparatus)와 연결되어 코팅된 박막을 용해할 수 있는 용매를 토출한다. 다른 suction needle은 Withdrawal 펌프(YZ1515x, LongerPump)에 연결되어 용해된 박막을 흡입한다.

Fig. 1 (b)는 실험에 사용된 회전 모듈이 설치되어 있는 plate-type 슬롯 다이 코터이다. 별도로 제작된 이 회전 모듈은 장착된 니들 홀더의 중심축을 기준으로 θ 축 회전과 코팅 방향(x축)의 수직방향(y축)으로 이동이 가능하다. 특히 두 개의 니들이 일직선상에 위치해야만 앞서 토출된 용매를 뒤 따라오는 suction needle이 모두 흡입할 수 있기 때문에 회전 모듈의 θ 축을 회전하여 두 니들을 정밀하게 정렬하였다. 회전 모듈에는 소형 infusion 펌프를 사용하여 회전 모듈과 함께 움직이도록 일체화하였다. 만약 infusion 펌프가 회전 모듈에서 멀리 떨어져 있을 경우 펌프에서 needle까지 용액 공급 투브를 길게 연결해야 하는데, 이때 회전 모듈의 θ 축 회전이나 y축 이동에 의하여 투브가 구부러지는 움직임이 발생한다. 이러한 구부러짐에 의한 투브 내부의 압력 변동으로 인해 토출량이 변하며, 기판 위에 전달되는 용매의 부피가 달라져 패턴 면적의 변화가 일어난다. 따라서 회전 모듈 구동 시 투브의 변형이 일어나지 않도록 펌프와 회전 모듈이 일체화된 시스템을 구축하였다.

패터닝 실험에 사용할 박막 코팅 샘플로 롤투롤(roll-to-roll) 슬롯 다이 코터를 이용하여 Polyethylene terephthalate (PET) 필름 기판에 OLED 정공 주입층(hole injection layer, HIL) 용으로 널리 쓰이는 수계PEDOT:PSS (Clevios AI 4083)를 코팅하였다. 이때 젖음성을 개선하기 위한 불소계 계면활성제를 0.1wt% 첨가하여 폭 150mm, 두께 120nm의 PEDOT:PSS 코팅 막을 준비하였다. 이 박막을 패터닝하기 위한 용매로 PEDOT:PSS의 주 용매인 물(deionized water)을 사용하였으며 여기에도 계면활성제를 0.1wt% 첨가하였다. PEDOT:PSS 박막이 코팅된 PET 필름 기판을 plate-type 슬롯 다이 코터에 거치한 뒤 패터닝 공정을 진행하였다. Fig. 2와 같이 박막이 코팅된 기판이 x축 방향으로 이동하면 discharge needle로부터 용매가 미량 토출되어 박막에 전달

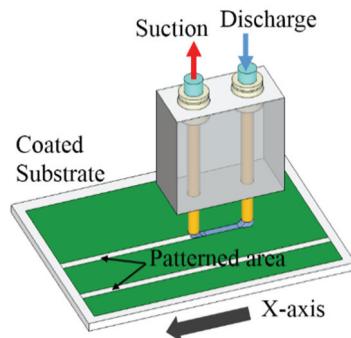


Fig. 2. Schematic view of the patterning process for the slot-coated thin film using discharge and suction needles.

된다. 기판이 이동하는 동안 용매가 PEDOT:PSS를 용해하고, 뒤이어 도착하는 suction needle에 의해 흡입되어 패터닝이 진행된다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기판 이동 속도에 따른 패턴 형상 변화

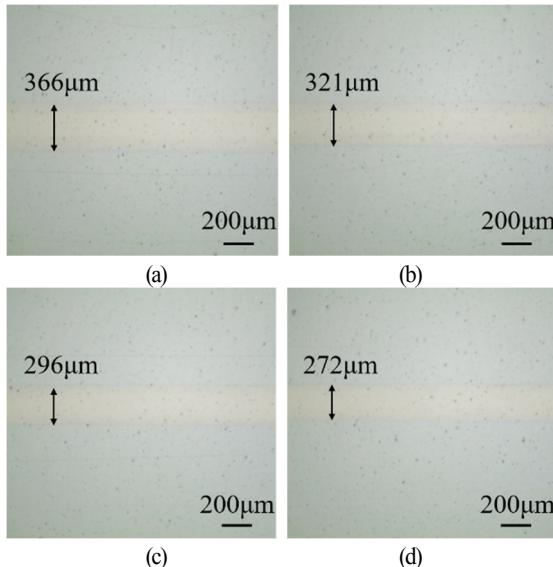


Fig. 3. Measured optical images of PEDOT:PSS thin film patterned at the moving speed of (a) 6mm/s, (b) 9mm/s, (c) 12mm/s, and (d) 15mm/s.

먼저 공정 변수 중 하나인 기판의 이동 속도변화에 따른 패턴 형상 변화를 조사하였다. 기판의 이동 속도는 유기박막이 코팅된 기판에 단위 면적당 토출되는 용매의 부피와 토출 후 흡입까지 기판에 머무는 시간을 제어하는 중요한 변수이다. 이때 용매 토출량은 0.001ml/min, 흡입 속도는 30ml/min, 두 니들의 코팅 캡은 모두 20μm로 고정하였다. 이동 속도 변화에 의한 패터닝 결과를 Figs. 3-4 와 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Summary of measured pattern width (W) and depth (D) for different moving speed of the plate.

Speed (mm/s)	W (μm)	D (μm)
6	351-379	120
9	310-343	120
12	284-308	97-106
15	257-280	93-101

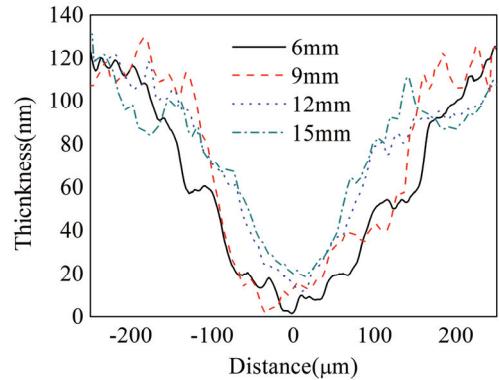


Fig. 4. Measured profile of patterned PEDOT:PSS film for different moving speeds of the plate.

결과에서 보여지듯이 기판의 이동 속도가 증가함에 따라 패턴 폭이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 기판의 이동 속도가 가장 느린 6mm/s에서는 약 366μm의 패턴 폭을 보였으나 이동 속도가 증가할수록 패턴 폭이 점차 감소하여 9mm/s에서는 321μm, 12mm/s에서는 296μm, 15mm/s에서는 272μm로 측정되었다. 기판의 이동 속도가 빨라질수록 기판 위 단위 면적당 토출되는 용매의 부피가 줄어들고 용매가 측면으로 퍼지는 거리가 줄어들기 때문에 패턴 폭이 감소한다. 이때 유기박막 위로 토출된 용매의 퍼짐을 완벽하게 제어하기 어렵기 때문에 약 10% 가량의 패턴 폭 편차가 발생한다. 3D 프로파일 측정 결과인 Fig. 4 를 보면 패턴 경계면에서 박막의 두께가 점차 얇아지는 슬로프가 확인된다. 이 슬로프는 광학 이미지상 패턴 경계면의 색이 변하는 영역으로 약 50μm로 측정되며 두께 프로파일에서는 박막의 두께가 40~80nm로 측정되는 영역이다. 이러한 기울기는 wet etching의 특성인 등방성 식각(isotropic etching)이 일어났기 때문이다. 기판의 이동 속도는 패턴 폭 뿐만 아니라 패턴 깊이에도 영향을 준다. Table. 1 의 패턴 깊이 측정 결과와 Fig. 4. 의 3D 프로파일 측정 결과를 보면 이동 속도 9mm/s까지는 코팅되어 있는 120nm의 PEDOT:PSS 박막이 모두 식각된 것을 볼 수 있으나 12mm/s에서는 103nm, 15mm/s에서는 97nm까지만 식각된 것으로 측정되어 토출된 용매가 기판에 코팅되어 있는 박막을 완전히 제거하지 못한 것을 확인할 수 있다. 이는 토출된 용매가 기판에 머무는 시간이 충분치 못해 코팅된 박막이 완전히 용해되기 전에 흡입되었기 때문이다. 기판의 이동 속도를 고려하여 토출된 용매가 기판에 머무는 시간을 계산해 보면 6mm/s는 2초, 9mm/s는 1.3초, 12mm/s는 1초, 15mm/s는 0.8초이다. 이러한 결과를 통하여

PEDOT:PSS 박막을 충분히 패터닝하기 위해서는 박막 표면에 용매가 1.3초 이상 머물러야 한다는 것을 알 수 있다. 이는 정해진 기판 속도에서 두 needle 간의 거리를 조정하여 tuning할 수 있다.

3.2. 용매 미 흡입에 의한 패터닝 현상

이어서 suction needle의 필요성을 육안으로 확인하기 위하여 용매 흡입 공정을 제외하고 패터닝을 진행하였다. 실험 조건 중 기판의 이동 속도는 앞선 실험 3.1의 결과를 기반으로 용매가 박막을 충분히 용해하는 9mm/s 선택하였고 그 외 실험 조건은 모두 동일하게 유지하였다. 흡입 과정 없이 패터닝을 하였으나 Fig. 5(a)의 광학 이미지를 보면 패터닝이 발생한 것처럼 보이며 패턴 폭이 약 383 μm 로 흡입 공정을 포함한 경우와 비교하여 더 넓어졌다. 이는 흡입 과정이 없어 용매가 기판 위에 머무는 시간이 증가하면서 더 넓은 영역을 패터닝하였기 때문이다.

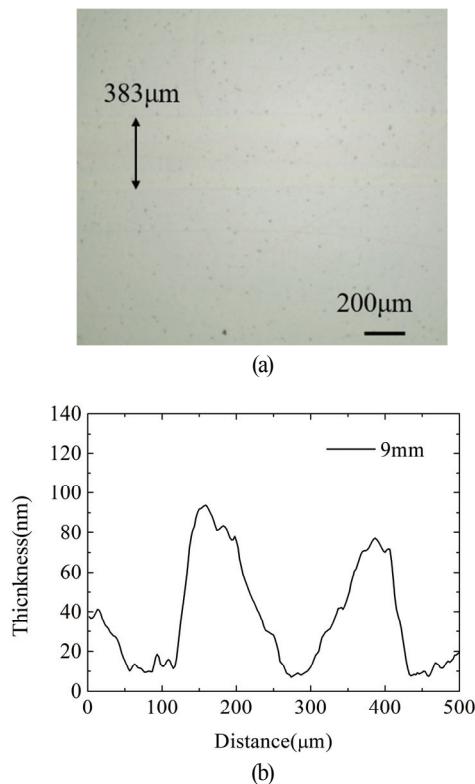


Fig. 5. (a) Measured optical image of PEDOT:PSS thin film patterned without the suction process and (b) its profile.

하지만 패턴된 영역의 중심부 색을 보면 Fig. 3와는 다르게 색 변화가 뚜렷하지 않고 경계면의 색이 더 밝게 관찰된다. Fig. 5(b)의 두께 프로파일을 보면 중심부의 식각이 충분히 일어나지 않았으며, 경계면의 양쪽으로 두께가 갑자기 두꺼워졌다. 이 실험에서 용매를 흡입하지 않았기 때문에 PEDOT:PSS는 용해되고 용매가 건조되면서 다시 PEDOT:PSS는 제자리에서 막을 형성하기 때문에 전체적으로 식각이 깊게 일어나지 않는다. 하지만 건조 과정에서 테두리의 용액이 먼저 건조되면서 농도 차이로 인하여 중심부의 용액 일부가 경계면으로 이동하는 커피링 현상(coffee ring)이 발생한다[6]. 이로 인해 테두리 부근에서 두꺼운 박막이 나타난다. 이러한 문제들을 제거하기 위해서는 suction needle에 의한 흡입과정이 반드시 필요함을 알 수 있다.

3.3. 패터닝 공정에 의한 미세 stripe 제조

이번 실험에서는 패터닝 공정을 이용하여 미세 PEDOT:PSS stripe 패턴을 얻을 수 있는지 연구하였다. 이를 위하여 패턴 영역 사이의 간격을 최대한 줄여 PEDOT:PSS 박막을 패터닝하였다. 즉, 1차 패터닝 위치에서 회전 모듈을 y축 방향으로 이동시켜 2차 패터닝을 한 뒤 두 패턴 영역 사이에 남아 있는 미 식각 영역을 관찰하였다. 기판의 이동 속도가 9mm/s일 경우 약 320 μm 정도 패턴 폭이 형성되었기 때문에 이를 고려하여 350 μm 와 400 μm 위치에서 2차 패터닝을 진행하였다. 그 외 실험 조건은 실험 3.1과 동일하다. Fig. 6은 두 번의 패터닝 공정 후 남아 있는 미 식각 영역의 박막을 측정한 광학 이미지이다. Fig. 6(a)의 경우 350 μm 의 간격을 두고 패터닝을 진행한 결과로 미 식각 영역은 40 μm 의 폭을 가지며 Fig. 6(b)는 400 μm 의 간격을 두고 패터닝을 진행한 결과로 94 μm 의 폭으로 미 식각 영역이 형성되었다. 이동 거리에 비례하여 식각이 진행 되었음을 확인할 수 있다. 두께 프로파일을 보여주는 Fig. 6(c)를 보면 광학 이미지에 나타난 40 μm 의 미 식각 영역은 박막의 두께가 80nm 이상인 부분으로 확인된다. Fig. 4와 비교하여 식각 경계면의 슬로프가 유사하게 나타나고 있으므로 두 식각 영역간의 분리 거리는 충분한 것으로 보인다. 이 결과는 두 번의 패터닝 공정으로 미세 stripe를 코팅한 것과 같은 미세 패턴을 형성할 수 있음을 보여준다. 이와 같은 결과를 통하여 3차, 4차 패터닝을 할 경우 매우 좁은 선 폭을 갖는 stripes를 반복적으로 형성할 수 있을 것으로 예상되지만 식각의 경계면에서 박막의 두께가 점차 감소는 슬로프 구간이 약 150 μm 정도 발생하기 때문에 이를 고려한 간격 설정이 중요하다.

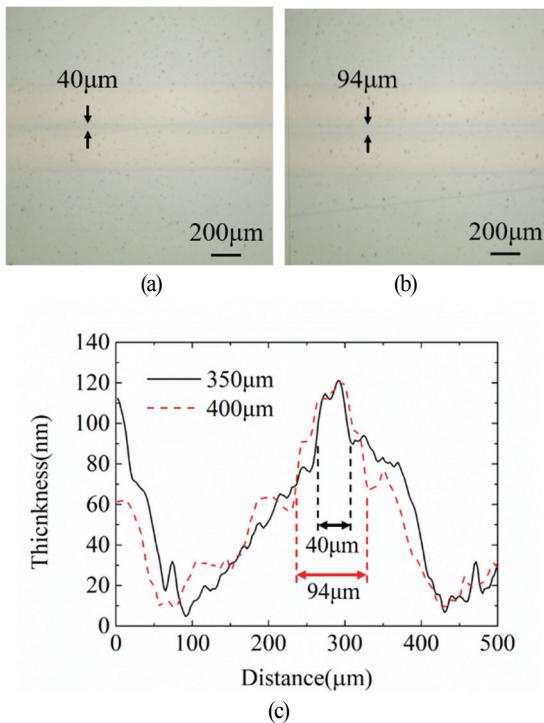


Fig. 6. Measured optical images of PEDOT:PSS thin film patterned at a distance of (a) 350 μm and (b) 400 μm , and (c) their measured profile.

3.4. OLED 소자 제작에 의한 절연 특성 확인

마지막으로 패턴된 영역의 절연 특성을 알아보기 위하여 OLED 소자를 제작하였다. Fig. 7(a)와 같이 니들을 이용하여 용액 토출량 0.001ml/min, 코팅 갭 40 μm , 코팅 속도 20mm/s에서 ITO(indium tin oxide) 기판 위에 200 μm 폭의 PEDOT:PSS stripe를 코팅하였다. 이어서 Fig. 7(b)와 같이 dual needle을 사용하여 15mm/s의 속도로 stripe 코팅 방향에 수직 방향으로 패터닝 공정을 진행하였다. 이어서 유기 증착기(organic evaporator)를 이용하여 Fig. 7(c)의 구조를 갖는 녹색 인광 OLED 소자를 제작하였다. 정공 수송층(HTL, hole transport layer)으로 N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine (TPD)를 40nm 증착하였다. 발광층(EML, emission layer)으로는 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl(CBP)에 fac-tris(2-phenylpyridine)iridium(Ir(ppy)₃)을 8wt% 도핑하여 15nm 두께로 증착하였다. 정공 차단층(HBL, hole blocking layer)으로는 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(Bphen)을 10nm 증착하였으며, 전자 수송층(ETL, electron transport layer)으로는 tri(8-hydroxyquinoline) aluminum(Alq₃)를 30nm 증착하였다. 전자 주입층(EIL, electron injection layer)으로는 lithium fluoride (LiF)를

사용하여 1nm 두께로 증착 한 후 음극으로 aluminum (Al)을 100nm 두께로 증착하였다.

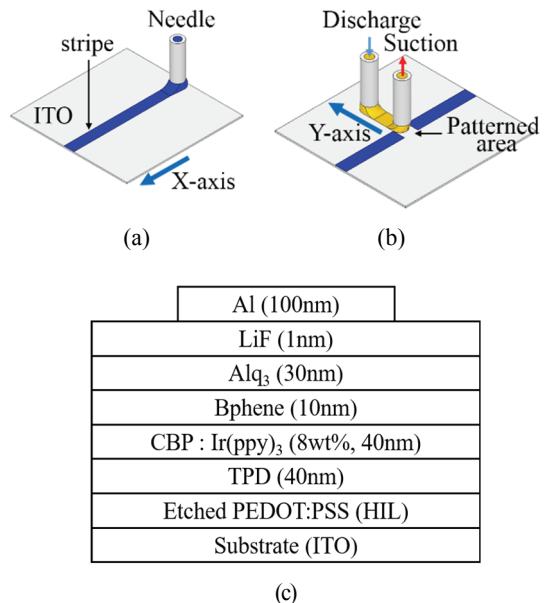


Fig. 7. Schematic view of (a) PEDOT:PSS stripe coating on ITO substrate, (b) its patterning process in the lateral direction, and (c) a layer structure of phosphorescent green OLED device.

Fig. 8은 OLED 발광이미지를 광학현미경으로 측정한 결과를 보여준다. PEDOT:PSS stripe는 정공 주입층 역할을 하기 때문에 코팅된 영역으로 높은 전류가 흘러 이 부분에서 매우 밝은 빛이 방출된다. 하지만 패턴된 영역(244 μm)에서는 발광하지 않음을 알 수 있다. 또한 패턴 영역 근처 약 250 μm 구간에서 OLED 발광 세기가 약함을 육안으로 확인할 수 있다. 이는 패턴 경계면의 슬로프 구간에 해당되며 PEDOT:PSS 두께 감소로 인하여 전류 밀도가 낮기 때문이다. 그리고 패턴 경계면에 맞닿아 세로방향으로 흘러나온 듯한 형태의 발광 영역이 관찰된다. 이 부분은 패터닝 과정에서 용액이 제대로 흡입되지 않고 일부가 잔여물로 남은 영역이다. 이와 같이 OLED 소자에 dual needle에 의한 패터ning 공정을 적용하여 원하는 위치에 절연시킬 수 있음을 보였다. 패턴 영역 근처에서 두께 균일도가 변화하고 식각 잔여물이 미량 존재하는 현상이 확인되었으나 식각 시간을 고려한 기판 이동 속도 변경 등의 공정 최적화 및 suction needle의 크기 증가를 통해 개선이 가능할 것으로 생각된다.

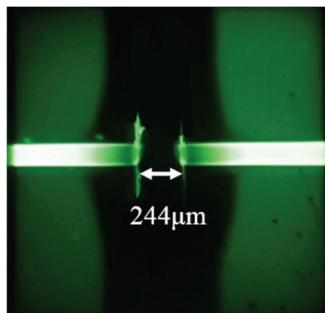


Fig. 8. Image of light emission from phosphorescent green OLED with the patterned PEDOT:PSS stripe at 5V.

4. 결 론

본 연구에서는 듀얼 니들(discharge and suction needles)을 이용하여 코팅된 유기 박막(PEDOT:PSS)을 패터닝할 수 있음을 보였다. 또한 일정 간격 반복 패터닝을 통해 100μm 이하의 미세 PEDOT:PSS stripe 형성도 가능함을 보였다. 기판 이동 속도가 증가할수록 패턴 폭이 줄어들고 패턴 깊이가 감소함을 보였다. 즉, 이동 속도가 너무 빠를 경우 충분한 식각이 이루어지지 않았다. 120nm 두께의 PEDOT:PSS 박막을 9mm/s의 기판 이동 속도로 패터닝하여 320μm의 패턴 폭을 얻을 수 있었다. 이때 식각 경계면에서 박막의 두께가 완만히 변하는 슬로프 구간이 150μm~200μm 정도 형성되었다. OLED 소자를 제작하여 패터닝 공정의 우수한 절연 특성을 유효으로 확인하였지만 식각 잔여물, 긴 슬로프 구간 등은 향후 더 개선할 필요가 있다. 이러한 needle을 이용한 새로운 패터닝 공정은 향후 패터닝이 어려운 여러 코팅 공정에 적용 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) (NRF-2018R1D1A1B07042 248) funded by the Ministry of Education.

참고문헌

- D. k. Dubay, M Signgh, S. Sahoo, and J. Jou, "Simple-structured efficient white organic light emitting diode via solution process", *Microelectronics Reliability*, Vol. 83, pp. 293-296, 2018.
- H. C. Cho, S. Somu, J. Y. Lee, H. b. Jeong, and A. Busnaina, "High-Rate Nanoscale Offset Printing Process Using Directed Assembly and Transfer of Nanomaterials", *Advanced materials*, Vol. 27, Issue 10, pp.1759-1766, 2015.
- H. H. Kim, K. W. Seo, Y. H. Kim, J. Y. Choi, and H. K. Kim, "Direct laser patterning of transparent ITO–Ag–ITO multilayer anodes for organic solar cells", *Applied surface science*, Vol. 328, pp.215-221, 2015.
- G. Xia, and S. Wang, "Solution patterning of ultrafine ITO and ZnRh₂O₄ nanowire array below 20 nm without etching process" *Nanoscale*, Vol. 3, pp.3598-3600.
- J. Y. Lee, and J. W. Park, "Fabrication of Fine PEDOT:PSS Stripes Using Needle Coating.", *J. of The Korean Society of Semiconductor & Display Technology*, Vol 18, pp.100-104, 2019
- M. Anyfantakis, Z. Geng, M. Morel, S. Rudiuk and D. Baigl, "Modulation of the Coffee-Ring Effect in Particle/Surfactant Mixtures: the Importance of Particle-Interface Interactions", *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, Vol. 31, pp.4113-4120, 2015.

접수일: 2020년 3월 11일, 심사일: 2020년 3월 19일,
제재확정일: 2020년 3월 20일