반도체디스플레이기술학회지 제16권 제1호(2017년 3월)
Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 16, No. 1. March 2017.

고균일 유기박막 코팅을 위한 모세관 현상 전산모사

신동균[*]·홍기영[**]·박종운[**†]·서화일[**]
[*]한국기술교육대학교 창의융합공학협동과정
[**†]한국기술교육대학교 전기·전자·통신공학부

Simulation of Capillary Phenomenon for Solution Coating of High-uniformity Organic thin Films

Dong-Kyun Shin[*], Gi-Young Hong[**], Jong-Woon Park[†] and Hwa-Il Seo[**]**
[*]Interdisciplinary Program in Creative Engineering
[**†]School of Electrical & Electronic & Communication Engineering,
Korea University of Technology and Education

ABSTRACT

When a substrate with a pixel-defining layer (bank) is coated, there arises capillary force due to surface tension and adhesive forces between a solvent and the bank layer. It brings in a degradation of film thickness and emission uniformities within pixels. With an attempt to suppress it, we have performed fluid flow simulations of capillary arise by varying the contact angle of bank and the bank structure. We have first demonstrated that the fluid flow model can reproduce the capillary phenomenon that was observed experimentally. It has been found that capillary arise can be suppressed using a hydrophobic material for the bank layer. Furthermore, it was suppressed by tilting the sidewalls outwardly (i.e., using a positive photoresistor). We can obtain very uniform films when the slope is 50º with the contact angle of 40º.

Key Words : AMOLED, solution coating, capillary phenomenon, fluid flow simulation

1. 서 론

효율이 높고 신뢰성 있는 active matrix organic light-emitting diode (AMOLED) 디스플레이 장치는 대부분 진공 챔버와 섀도우 마스크를 포함하는 진공 증착 공정을 이용한다 [1]. 하지만 설비 비용이 많이 들고 재료 효율이 낮으며 섀도우 마스크로 인한 대면적화의 한계 등이 문제점으로 지적되고 있다. 공정의 효율을 개선하고 제조 비용을 줄일 수 있는 가장 좋은 방법으로 용액 공정(solution process) 기술이 개발 중이다 [2]. 최근 AMOLED 디스플레이 패널 제작을 위하여 공통층에는 별도의 패터닝이 필요 없는 슬롯다이 코팅 기술, 픽셀 발광층에는 패터닝이 용이한 노즐 프린팅 기술이 적용되었다 [3-4]. 용액 공정을 이용하여 AMOLED픽셀을 제작할 경우 픽셀 영역을 구분하기 위해 bank layer가 형성되는데, 보통 1.5μm의 두께를 갖는다. 이때 코팅액과 bank layer 간의 접착력과 표면장력에 의해 모세관 현상이 발생한다 [5]. 이 상태에서 코팅액이 건조되면 픽셀 내부에 오목한 형태로 박막이 형성되어 화소 내 박막 균일도 및 발광 균일도가 나빠진다. 이와 같은 모세관 현상은 기판 표면의 접촉각과 연관되어 있는 것으로 알려져 있으며 용액의 물성 제어, 기판의 표면처리, 건조 방법 등을 제어하여 억제할 수 있다 [6-7].

본 연구에서는 유체유동 해석 프로그램을 이용하여 모세관 현상에 영향을 미치는 bank layer 구조 및 물성 변수를 확인하고 이를 억제하는 연구를 하였다. 먼저 픽셀 기

[†]E-mail: pjwup@koreatech.ac.kr

판에 용액을 코팅하고 모세관 현상으로 인한 픽셀 내 두께 불균일 문제를 실험적으로 확인하였다. 이어서 전산모사 프로그램을 이용하여 모세관 현상을 재현한 뒤 모세관 현상과 관련이 있는 표면 접촉각, bank의 구조 등을 변경하면서 전산모사를 수행하였다.

2. 실험 및 전산모사 방법

모세관 현상으로 인한 픽셀 내 박막 균일도를 알아보기 위해 먼저 ITO 기판 위에 photoresistor (PR)를 코팅하고 픽셀 구조로 패터닝하였다. Fig. 1과 같이 픽셀의 크기는 75μm × 180μm, 가로, 세로 간격은 각각 8μm, 70μm이며 bank의 높이는 1.5μm이다. 기판의 크기는 50mm × 50mm 이고 픽셀이 패턴된 active 영역은 43mm × 29mm 면적을 갖는다.

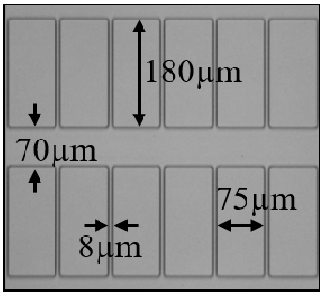

Fig. 1. Image of PR bank layer with the size of 75μm × 180μm captured by optical microscope.

코팅에 앞서 초음파 세척기를 이용하여 아세톤 5분, isopropyl alcohol 10분, deionized water 10분 순으로 기판을 크리닝 한 후 100℃의 hotplate에서 20분간 건조시켰다. 이후 150W출력의 UV/O_3로 90초 동안 표면 처리를 한 뒤 용액을 코팅하였다.

코팅에 사용된 유기재료는 정공 주입층(hole injection layer, HIL)층으로 널리 이용되는 Poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS, AI4083, Clevios)를 사용하였다. PEDOT:PSS 용액을 기판에 코팅하기 전에 셀룰로스 아세테이트 시린지 필터(0.45μm, DISMIC-25CS)를 이용하여 이물질 등의 용액 내 응집물을 걸러냈다. 스핀 코터(ACE-200, DONG AH Trade Corp)를 이용하여 100rpm에서 10초, 2000rpm에서 20초 (가속 500rpm/s)의 멀티 스텝 공정으로 PEDOT:PSS 를 코팅하였다. 코팅 된 시료는 80℃의 hotplate에서 30분간 건조하였다. 건조 후 픽셀 내 박막 두께 프로파일은 3D 레이저 현미경(VK-9710s, KEYENCE)을 이용하였다. 레이저 현미경은 박막 표면에서 반사, 흡수를 이용하여 표면을 측정하는데, PEDOT:PSS 박막의 경우 투명하기 때문에 정확한 프로파일을 측정하기 어렵다. 따라서 박막 표면에 30nm두께로 Al을 진공 증착하여 레이저 반사율을 향상시켰다. Al은 2×10^{-6} Torr의 진공 챔버에서 열 증착 공정을 이용하여 0.3nm/s의 속도로 증착하였다.

코팅된 시료를 측정하여 모세관 현상을 확인할 수 있지만 실험으로 이를 억제할 수 있는 많은 변수를 직접 확인하고 제어 하기에는 많은 비용 및 시간이 소비된다. 이를 해결하기 위해 유체유동 해석 프로그램(Flow3D 11.1v, FLOW SCIENCE)을 사용하였다. 모세관 현상을 구현하기 위해 간략화 된 픽셀 구조를 재현해 드로잉하고, 픽셀 중심부에 물방울을 떨어트린 뒤 시간의 흐름에 따라 PR bank를 타고 오르는 모세관 현상을 관찰하였다(Fig. 2).

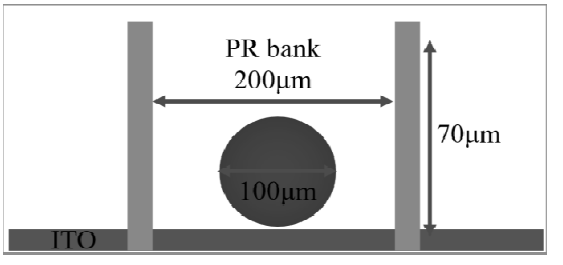

Fig. 2. Schematic view of the structure used for the simulations of capillary phenomenon.

모세관 현상을 해석하기 위해 물리 모델에서 중력가속도, 표면 장력, 점도 모델을 활성화시켰다. 먼저 용액을 100μm 크기의 원형으로 설정한 뒤 Flow3D 프로그램에서 자체 제공하는 '20℃의 물' 특성을 적용하였다. 20℃ 물은 점도 1cps, 밀도 1g/mL, 표면장력 74mN/m의 특성을 갖는다. 이어서 바닥의 두께를 10μm로 드로잉하고 표면 접촉각을 10도로 설정하였다. 바닥면 표면 접촉각의 경우 접촉각 측정기로 UV/O_3처리한 ITO 기판 위에 PEDOT:PSS를 떨어뜨려 측정한 값을 사용하였다. PR bank의 경우 폭은 10μm, 높이는 70μm의 직사각형으로 드로잉 하였다. 용액의 양쪽에 대칭으로 배치하였으며 두 PR bank의 간격은 200μm이다. 드로잉 한 구조로 유동해석을 진행하면 시간의 흐름에 따라 물방울이 바닥으로 떨어지고 측면으로 흐른다. 그리고 PR bank를 만나 모세관 현상에 의해 용액의 일부가 PR bank를 타고 오른 뒤 안정화된다.

3. 결 과

먼저 픽셀 기판에 PEDOT:PSS를 스핀 코팅한 시료의 실험결과를 분석하였다. Fig. 3에서 보듯이 픽셀의 중심부 두

께는 약 60nm로 측정되었지만 중심부에서 30μm 떨어진 지점은 약 90nm로 측정되어 PR bank에 가까운 테두리 쪽이 중심부 보다 50% 더 두꺼웠다. 이는 모세관 현상에 의해 용액이 PR bank쪽으로 몰린 뒤 건조되었기 때문이다. 용액의 양이 상대적으로 부족한 픽셀의 중심부는 두께가 얇고, 용액이 몰려서 건조된 테두리 부분은 두꺼워져 전체적으로 오목한 프로파일이 형성되었다.

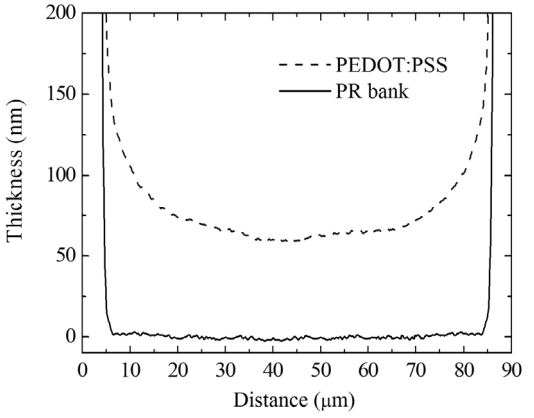

Fig. 3. Measured thickness profile of spin-coated PEDOT:PSS film on the substrate with pixel patterns.

이렇게 박막 내 균일도 문제를 발생시키는 모세관 현상을 유체유동 해석 프로그램으로 재현하였다. 실험에서는 코팅 후 건조 이전의 용액 프로파일을 측정하는 것이 불가능하기 때문에 건조가 끝난 박막의 두께 프로파일을 측정하였지만, 반대로 전산모사에서는 건조 알고리듬이 완벽하지 않기 때문에 용액상태에서의 프로파일만을 분석할 수 있다.

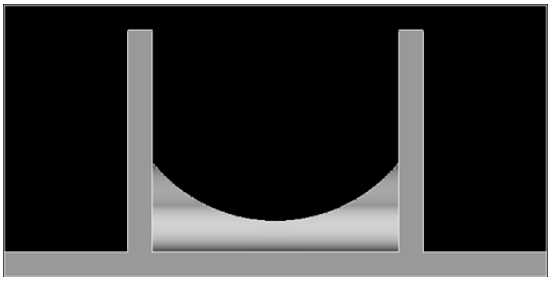

Fig. 4. Simulated capillary phenomenon when the contact angle of PR bank is 40º.

Fig. 4는 수직으로 형성되어 있는 PR bank의 표면 접촉각을 40도로 설정한 한 뒤 물방울을 떨어뜨려 얻은 유동해석 결과다. 표면 접촉각 40를 설정한 이유는 흔히 사용되는 PR과 수계 용매간의 접촉각이 40도 근방이기 때문이다. 픽셀 중심부의 액체 높이는 12.3μm이고 PR bank에 맞닿은 테두리 부분의 높이는 36μm로 측정되었다. 따라서 Fig. 3에서 실험적으로 얻은 모세관 현상을 유동해석 프로그램으로 구현될 수 있음을 확인하였으며 이를 바탕으로 PR bank의 표면 접촉각과 구조물 회전 각도를 변경하면서 모세관 현상을 줄이는 방법에 대한 연구를 진행하였다.

3.1 표면 접촉각 변경에 따른 모세관 현상

모세관 현상에 영향을 미치는 첫 번째 변수로 PR bank의 표면 접촉각을 변경하였다. PR bank의 표면 접촉각은 4가지 경우를 적용하였다. 첫 번째는 바닥과 동일한 10도의 접촉각으로 친수성 표면이고 두 번째는 친수성을 감소시킨 40도이다. 세 번째는 소수성을 띄도록 표면 접촉각을 90도로 설정하였고, 마지막은 강한 소수성을 갖도록 130도로 설정하였다.

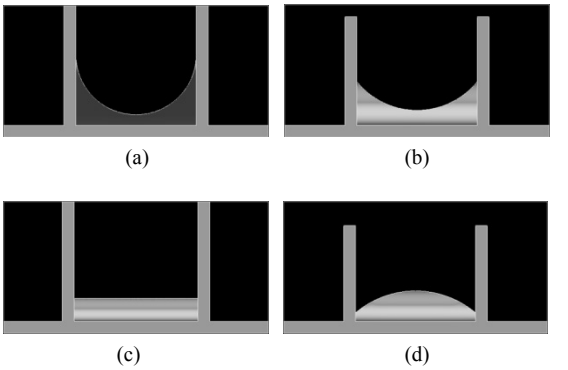

Fig. 5. Simulated capillary phenomenon for different contact angles (a) 10º, (b) 40º, (c) 90º, and (d) 130 º.

Table 1. Summary of solution height for different contact angles measured form Fig. 5.

	Height of solution (μm)	
Contact angle(º)	Center	Edge
10	8.8	61
40	12.3	36
90	19.6	19.6
130	25.3	7.5

표면 접촉각을 바꿔가며 유동해석을 시행한 결과 표면 접촉각이 모세관 현상에 크게 영향을 미치는 것을 확인하였다. Fig. 5와 Table 1에 각각 용액 프로파일 이미지와 측정된 용액의 높이를 정리하였다. 먼저 Fig. 5 를 보면 표면

접촉각이 작을수록 모세관 현상이 강하게 일어났으며 접촉각이 커지면서 용액 표면이 평탄해짐을 알 수 있다. 가장 강한 모세관 현상이 나타난 (a)의 경우 테두리 부분에서의 용액 높이는61μm이며, 픽셀 중심의 용액 높이는 8.8μm 측정되었다. 40도의 표면 접촉각을 적용한 (b)는 (a)보다 모세관 현상이 감소한 결과를 보이는데, 픽셀 중심에서의 용액 높이는 12.3μm 로 증가하고 테두리에서의 용액 높이는 36μm로 감소했다. PR의 표면 접촉각을 90도로 설정한 경우는 픽셀 영역 내 용액의 높이가 모두 19.6μm이며, 완전히 평탄한 결과를 보인다. 이어서 소수성 표면인 130도를 적용한 경우는 픽셀의 중심부에서 용액이 볼록하게 솟아오르게 된다. 이 경우 중심부의 높이는 25.3μm, 테두리 부분은 7.5μm로 측정되었다. 이 결과를 통해 친수성 PR 대신 소수성 특성을 갖는 PMMA와 같은 물질을 bank재료로 사용한다면 모세관 현상을 많이 억제할 수 있음을 알 수 있다.

추가로 바닥면의 표면 접촉각이 모세관 현상에 영향을 주는지 알아보기 위해 PR bank의 접촉각은 10도로 유지한 상태에서 바닥의 접촉각을 40도, 90도, 130도로 각각 변경하면서 유동해석을 진행하였다. 결론적으로 바닥면의 접촉각은 용액의 형태와 높이에 영향을 미치지 않았다. 대부분 바닥면으로 indium-tin-oxide (ITO) 전극을 사용하지만 다른 재료를 사용하더라도 모세관 현상의 변화는 발생하지 않음을 알 수 있었다.

3.2 PR bank 구조에 따른 모세관 현상

이번에는 PR bank의 구조를 변화시켜 유동해석을 진행하였다. 실제 positive 및 negative PR bank의 slope는 ± 30-60도 정도로 수직이 아니며 공정조건에 따라 변화가 나타난다. 이를 바탕으로 모세관 현상을 최소화할 수 있는 최적의 PR bank 구조를 도출하는 전산모사를 수행하였다.

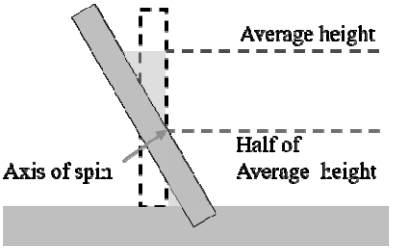

Fig. 6. Tilted sidewalls of PR bank without any change in the average height of solution.

여기서 주의해야 할 사항은 PR bank의 sidewall을 회전시킬 때 용액의 평균 높이가 변하지 않아야 한다. PR bank의 sidewall을 회전시킬 때 회전에 따른 픽셀 내부의 부피를 보정하지 않으면 모세관 현상이 아닌 내부 용적의 변화로 용액의 평균 높이가 달라지기 때문에 모세관 현상에 의한 용액 높이 변화인지, 아니면 픽셀 내부의 부피 변화에 의한 용액 높이 변화인지 판단할 수 없다. 따라서 Fig. 6과 같이 용액 평균 높이의 절반 높이를 기준 축으로 삼아 구조물을 회전시켰다. 이렇게 회전시키면 구조물의 상부 쪽이 외곽으로 이동해 늘어나는 용액의 부피(주황색 영역)만큼 구조물의 하부가 내부로 밀려 들어와 전체 부피는 일정하게 유지된다. 회전 축의 높이는 PR bank의 표면 접촉각을 90도로 설정했을 때 나타난 평균 용액 높이(19.6μm)의 절반인 9.8μm를 적용하였다.

PR bank의 회전 범위는 상부가 바깥으로 벌어지는 (+) 방향으로 0 ~ 60도 (positive PR 사용시 나타남), 상부가 안으로 모이는 (-) 방향으로 0 ~ -40도(negative PR 사용시 나타남)로 설정하였고 10도 단위로 회전시켰다. 이때 PR bank의 표면 접촉각은 40도, 바닥면의 표면 접촉각은 10도로 고정하였다. 먼저 PR bank를 (+)방향으로 회전시킨 결과 이미지를 Fig. 7에 정리하였다. 0도 회전인 경우 모세관 현상이 가장 강하게 나타났고 회전 각도가 증가할수록 PR bank를 타고 오르는 용액의 높이는 감소하는 것을 볼 수 있다.

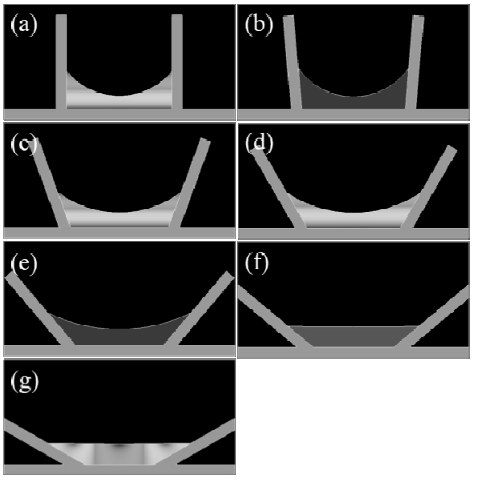

Fig. 7. Simulated capillary phenomenon with a positive slope of PR sidewalls (a) 0º, (b) 10º, (c) 20º, (d) 30º, (e) 40º, (f) 50º, and (g) 60º.

Table 2에서 보듯이, 마찬가지로 PR bank의 sidewall 경사각도가 양의 방향으로 증가함에 따라 테두리의 용액 높이는 36μm (0도)에서 21.9μm (60도)까지 감소했고 픽셀 중심의 용액 높이는 12.3μm(0도)에서 19.2μm (60도) 까지 증가했다. 주목할 만한 점은 경사 각도 50도에서 중심과 테두리의 용액 높이 차이가 0.4μm로 가장 작게 나타나 거의

평면에 가까운 상태를 보였다. 이는 접촉각을 90도 적용했을 때의 평탄한 평균 용액 높이인 19.6μm와 거의 동일한 값이다. 여기서 회전 각도를 더 증가시킨 60도에서는 용액의 높이 차이가 2.7μm로 다시 증가한다. 이 결과를 보면 bank 표면 접촉각과 더불어 bank 구조를 조정할 경우 특정한 조합에서 모세관 현상이 최소화될 수 있음을 알 수 있다.

Table 2. Summary of solution height for different slope angles measured form Fig. 7.

Slope angle (º)	Height at center on the pixel (μm)	Height at edge on the pixel (μm)
0	12.3	36
10	13.0	35.8
20	14.0	33.5
30	14.3	33.4
40	15.3	31.6
50	19.5	19.9
60	19.2	21.9

이어서 PR bank의 경사 각도를 (-) 방향으로 회전시킨 경우다. Fig. 8은 접촉각 변화 없이 계산된 회전 각도 0에서 -40도까지의 용액 프로파일 이미지이다. PR bank의 sidewall 경사 증가에도 불구하고 모세관 현상은 개선되지 않았다. Table 3에서 보듯이 기준인 0도 회전에 비해 -10도 회전에서는 높이가 23.7μm에서 17μm로 차이가 감소했지만 그 외 회전 각도에서는 모두 높이 차이가 20μm 이상 발생했다. 이와 같은 결과를 볼 때 (-) 방향의 구조물 회전은 모세관 현상을 억제하지 못함을 알 수 있다. 하지만 향후 접촉각을 포함한 물성 변화를 통해 모세관 현상을 최소화할 수 있는 음의 경사각을 찾을 수 있을 것으로 예상한다.

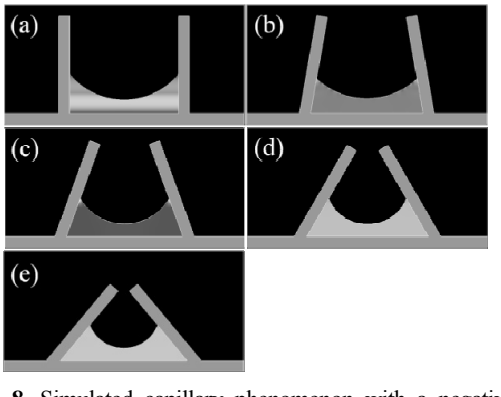

Fig. 8. Simulated capillary phenomenon with a negative slope of PR sidewalls (a) 0º, (b) -10º, (c) -20º, (d) -30º, and (e) - 40º.

Table 3. Summary of solution height for different slope angles measured form Fig. 8.

Slope angle (º)	Height at center on the pixel (μm)	Height at edge on the pixel (μm)
0	12.3	36.0
-10	13.5	30.5
-20	11.6	35.5
-30	11.2	39.0
-40	11.5	32.1

4. 결 론

본 연구에서는 실험을 통해 픽셀 패턴이 형성된 기판에 유기박막을 코팅할 경우 모세관 현상에 의해 오목한 두께 프로파일이 나타남을 확인하였고 유체유동 전산모사에 의해 이를 재현할 수 있음을 입증하였다. 이런 검증된 유체유동 알고리듬을 이용하여 모세관 현상을 억제하기 위한 구조 최적화 및 물성 제어 연구를 수행하였다.

먼저 PR bank의 표면 접촉각이 작은 친수성 표면에서 모세관 현상이 더 강하게 나타났으며 표면 접촉각이 증가할수록 모세관 현상이 억제될 수 있음을 보였다. 또한 PR bank의 sidewall 경사 각도에 따라 모세관 현상이 변함을 보였다. 특히 positive PR을 사용할 경우 slope가 50도 근방에서 wet film이 가장 평탄하게 나타났다. 하지만 negative PR을 사용할 경우에는 모세관 현상이 억제되지 않았다. 이는 향후 접촉각 및 물성 (점도, 표면장력, density 등등) 변화를 통해 제어될 수 있을 것으로 보인다.

감사의 글

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) (NRF- 2015R1D1A1A010 57266) funded by the Ministry of Education.

참고문헌

1. B. W. D Andrade, J. Esler, C. Lin, V. Adamovich, S. Xia, M. S. Weaver, R. Kwong and J. J. Brown, “Realizing white phosphorescent 100lm/W OLED efficacy”, Organic Light Emitting Materials and Devices Xii, SPIE, vol. 7051, pp. 510-510, 2008.
2. T.-W. Lee, T. Noh, H.-W. Shin, O. Kwon, J.-J. Park,B.-K. Choi, M.-S. Kim, D. W. Shin, and Y.-R. Kim,

"Characteristics of Solution-Processed Small-Molecule Organic Films and Light-Emitting Diodes Compared with their Vacuum-Deposited Counterparts", Adv. Funct. Mater. vol. 19, pp. 1625-1630, 2009.
3. D. Deganello, "Printing techniques for the fabrication of OLEDs, in: A. Buckley (Ed.), Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Materials, Devices and Applications", Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, pp. 360–385, 2013.
4. F.C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques", Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93, 394–412, 2009.
5. R. Chesterfield, A. Johnson, C. Lang, M. Stainer, J. Ziebarth, "Solution-coating technology for AMOLED displays", Inf. Disp. 1 (11), 24–30, 2011.
6. C.-T. Chen, K.-H.Wu, C.-F. Lu, F. Shieh, "An inkjet printed stripe-type color filter of liquid crystal display", J. Micromech. Microeng. 20, 055004, 2010.
7. C.-T. Chen, C.-C. Chieng, F.-G. Tseng, "Uniform solute deposition of evaporable droplet in nanoliter wells", J. Microelectromech. Syst. 16, 1209. 6, 2007.

접수일: 2017년 3월 20일, 심사일: 2017년 3월 25일,
게재확정일: 2017년 3월 25일