Journal of the Korean Society of Manufacturing Technology Engineers 28:2 (2019) 71~78

https://doi.org/10.7735/ksmte.2019.28.2.71

J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng.
ISSN 2508-5107(Online)

Best Paper of This Month

디스플레이 공정용 수계 박리액의 포토레지스트박리 조건 최적화 및 환경성 연구

이기성[a], 오홍준[a], 김용성[a*]

Optimization of Photoresist Stripping Condition and Environmental Characteristics of Aqueous Stripper for Display Process

Ki-Seong Lee[a], Hong Jun Oh[a], Young Sung Kim[a*]

[a] *Graduate School of NID Fusing Technology, Seoul National University of Science & Technology*
232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea

ARTICLE INFO

Article history:
Received 14 January 2019
Revised 19 February 2019
Accepted 15 February 2019

Keywords:
Aqueous stripper
Photo-lithography
Cyclodextrin
Photoresist,
Stripping process
Swelling

ABSTRACT

In this research, we investigate an aqueous stripper to replace organic strippers. In order to ensure cleanliness of the aqueous stripper, optimization of the water content ratio and the process conditions were studied. The stripping characteristics of the PR coated ITO layer on the glass substrate, which depends on the water content, temperature, and fluidic velocity of the stripper was examined and compared. The stripping performance was evaluated through the PR residual amount and optical characteristics of the stripped sample. The stripping condition was optimized for the maximum water content of 74.5% in the fluidic process and stripping time of 50 sec at the minimum temperature of 40°C. Also, the cleanliness of the aqueous stripper was analyzed and compared with the organic and aqueous stripping processes with LCA.

1. 서 론

세계 디스플레이 시장은 2014-16년도의 세계 경기둔화와 디스플레이 패널 가격 하락 등으로 침체기를 겪었다. 하지만 최근 차세대 디스플레이인 OLED (Organic Light-Emitting Diode) 성장에 힘입어 2020년까지 성장이 지속될 전망이다[1]. 핸드폰, TV, 태블릿PC 등 산업이 발전함에 따라 관련 디스플레이 제품의 제조물량이 증가될 추세이다. 이에 따라 디스플레이 제조공정에서 배출되는 폐기물의 양도 급속히 증가되고 있다. 특히 소자 제작을 위한 어레이 기판 제조공정 중 박리공정에서 사용되는 박리액은 PR (photoresist)의 사용량에 비해 체적비로 수천 배 이상으로 많이 사용된다. PR 제거 공정에서 사용되는 박리액은 대부분 유기계의 박리액이 사용되어왔다. 유기계 박리액의 유기용매중 dimethyl sulfoxide, N,N-Dimethyl formamide, N,N-Dimethyl acetamide, N-Methyl-2-pyrrolidone, Diethylen e glycol monobutylether 및 Dipropylene glycol monomethyl ether 등은 박리 능력을 향상시키기 위해 사용된다[2]. 특히 이들 유기용매들은 환경에 매우 유해한 것들로 박리액 공정 후 폐기 시 처리과정이 복잡하다. 발생된 폐액은 대부분 위탁 폐기물 처리 업체에 의해서 소각 처분되어 연소과정 중 대량의 이산화탄소 발생으로 인해 환경오염을 피할 수 없다. 따라서 고성능의 박리액 개발의 시도로 앞서 언급한 유기계의 박리액의 문제점을 극복할 수 있는 많은 연구가 진행되고 있

* Corresponding author. Tel.: +82-2-970-6804
Fax: +82-2-970-6011
E-mail address: youngsk@seoultech.ac.kr (Young Sung Kim).

다[3]. 그 중 다량의 수분을 함유한 수계 박리액의 개발이 진행되고 있다. 수계 박리액의 주요성분은 극성 용제, 고리형 알코올, 3차 알칸올 아민 등을 물과 함께 사용하거나, 유기 술폰산, 히드록시 카르복실산을 물과 함께 사용하여 유기용매의 사용을 최소화하는 추세이다. 하지만 유기계 박리액의 대체하기 위해서는 PR의 세정력과 공정 시 금속성분에 대한 부식성에 대한 문제점이 개선되어야 한다[4]. 본 연구에서는 글리콜 에테르 및 극성 용제를 대체하는 환경친화형 박리액의 개발을 시도하고 있다. 기존의 박리액은 사용 후 폐액으로 위탁 소각 처리한다. 또는, 재사용을 위해 고가 장치를 이용하는 등의 비효율적인 공정으로 공정비용을 높이는 단점이 있다[5,6]. 반면 본 연구에 사용한 환경친화형 수계 박리액은 유기물의 포집을 위해 Cyclodextrin (CD)을 첨가하였다. 이로 인해 박리액의 사용 후 간단하게 폐액으로부터 박리제를 재생할 수 있으며, 또한 물을 기반으로 하여 개발된 박리제는 공정온도 상승에 따른 용액의 휘발에도 작업환경의 안전성을 확보가 가능하다. 따라서 박리공정 중에 재활용으로 생산공정효율 향상시켜 생산단가를 낮출 수 있으며, 청정성을 향상할 수 있다[7,8].

본 연구에서는 디스플레이 공정에 요구되는 PR의 제거공정에서 동일 샘플을 유동의 유무와 박리공정 온도에 따른 수계 박리액의 박리 성능 최적화와 청정성확보를 위해 일정용제에 증류수 혼합비율을 변화시켜 최적 수분함유조건을 연구하였다. 수계 박리액의 수분함유량, 온도, 용액유동도에 따른 ITO (Indium tin oxide) 층 위에 올려진 PR의 박리 특성을 각각 비교 고찰하고, 박리된 샘플의 전기 및 광학적 특성에 대해 성능평가를 하였다. 또한 박리액의 청정성을 비교하기 위해 기존 상용화된 유기계 박리액과 본 연구에 적용된 수계 박리액을 LCA (life cycle assessment)기법으로 청정특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 박리 실험

박리실험에 사용된 PR은 14 cps 점도의 포지티브형 AZ계열을 사용하였으며, 유리기판위에 ITO가 증착된 박막 위에 스핀코팅 법으로 도포 되었다. 코팅시 회전속도는 1,500 rpm으로 20 sec간 유지하여 균일한 두께로 제어하였다. 시편의 정확한 두께를 파악하기 위해 주사전자현미경(SEM)으로 시편의 단면 촬영사진을 Fig. 1에 보였다. 유리기판위에 증착된 ITO 필름의 두께는 0.16 μm, PR의 평균두께는 1.1 μm임을 확인하였다. 본 실험에 사용된 수계의 박리액은 ㈜ 이오텍에서 개발한 EO-DS7000 시리즈를 사용하였다. 본 박리액은 박리시 분해된 PR을 포집하여 분리정제 가능한 환경친화형 생분해성 성분 CD을 함유시켰다. 또한, 수계

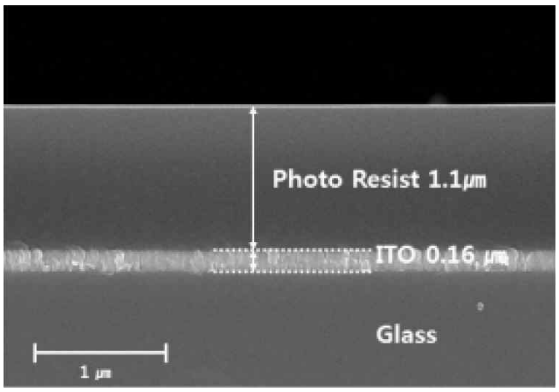

Fig. 1 SEM image for PR/ITO/Glass

Table 1 Chemical composition of organic stripper and aqueous stripper

Organic stripper	(wt %)	Aqueous stripper	(wt %)
1-Methyl-2-Pyrrolidone	40	Monoethanolamine (MEA)	20
1,2-Propanediol	40	NaOH	1
Dimethyl Sulfoxide	15	Tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA)	8
Tetramethylammonium hydroxide (TMAH)	5	P-002 (beta-cyclodextrin, etc.)	4
-		Benzotriazole (BTZ)	1
-		DI	66

박리액의 환경성을 평가하기 위하여 상용화된 범용 디스플레이 공정용 DPS시리즈(국내 D사) 유기계 박리액과 비교하였다. Table 1은 실험에 사용된 수계 박리액과 유기계 박리액의 주요성분 조성표이다.

박리특성 최적화를 실험하기 위해 개발박리용액의 수분 함유량을 72.8%에서 83.0%까지 제어하였으며, Table 2로 나타내었다. 제어된 박리액의 온도는 30℃에서 45℃까지 5℃ 간격으로 제어하였다. 박리실험시간은 디스플레이 박리공정 현장에서 요구되는 최대 50 sec 이내로 설정하였다. 딥핑공정에서 확보된 최적조건범위를 토대로 박리액의 유동을 인가시켜 박리 효율 최적화 조건을 확보하고자하였다. 유동은 500 ml 비이커에서 Ø8×22 mm의 마그네틱바를 사용하여 900 rpm으로 교반하였다. 딥핑 및 유동 공정 이후 시편은 DI water를 이용하여 세척을 하였다.

2.2 전기 및 광학 특성평가

제조된 박리용액별로 PR박리공정 실험은 투명전극 ITO 박막에서 전기 및 광학적 특성의 변화로 조사하였다. PR 공정 전의 ITO 박막의 표면에서 전기적 특성 및 광학적 특성을 사전 측정하였다. 이 투명전극위에 패터닝을 위한 PR-노광 공정을 거친 샘플

Table 2 The water contents of the etch aqueous stripper

	Aq-1		Aq-2		Aq-3		Aq-4	
Diluted	stripper	D.I.	stripper	D.I.	stripper	D.I.	stripper	D.I.
	1	1	1	0.5	1	0.33	1	0.25
Water content	83.0%		77.3%		74.5%		72.8%	

의 PR을 대상으로 박리를 진행하였다. PR박리 후 투명전극의 표면에서 박리정도 및 투명전극의 표면에 영향을 조사하기 위해 전기 및 광학특성의 변화도를 실험하였다. 전기적특성은 홀 측정 장비(Hall effect Measurement system, HMS-3000)로 van der Pauw 방법을 사용하여 측정하였으며, 광학적 특성은 UV-visible spectrometer (Spectro Photometa U3000, Hitachi)를 이용하여 200-1,100 nm의 파장 대역에 걸쳐 실험하였다. 이때 박리 전후의 효과를 비교하기 위해 가시광 영역인 400-800 nm에서의 평균 광투과도와 PR공정 후 기판위에 남은 PR의 잔류된 흔적을 광학 현미경을 통한 이미지분석법을 통해 검토하였다.

2.3 환경 개선 평가 방법

환경 개선 평가는 전 과정 평가(LCA)기법을 기반으로 유기계박리액과 수계박리액을 대상으로 각각의 박리 공정 단계에서 발생되는 온실가스 예상배출량 및 폐기물 배출량에 대하여 종합적으로 수행하였다. 박리공정에 대한 온실가스 예상배출량 및 폐기물 배출량은 투입 및 산출물에 관련된 주요 파라미터에 대한 목록 작성 및 반복 평가에 대한 평균값을 반영하여 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수계 박리액 성분 및 공정 조건 최적화

개발 중인 EO-DS7000 시리즈 수계 박리액의 수분 함유량 최대 66%였다. 본 연구에서는 환경을 고려한 수계 박리액에 증류수를 추가적으로 투입하여 유기용제의 함유량을 더욱 감소시켰다. 원액에 DI water를 일정비율로 첨가시켜 Aq-1(83.0%)에서 Aq-4(72.8%)까지 수분 함유량을 제어하였다. Table 2는 실험에 사용된 수계 박리액 구성성분과 조절된 수분함유량을 나타내었다. 또한, 박리공정의 효율화를 위해 박리액의 온도를 30°C에서 45°C까지 5°C 간격으로 변화시켜 보았다. 박리공정은 우선 딥핑법으로 박리시간은 50 sec로 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 보였다.

Fig. 2(a)는 박리용액 온도 40°C에서 50 sec 간 수분함유량을 변화시킨 박리액 Aq-1(83.0%)에서 Aq-4(72.8%)로 PR 박리를 진행하고, ITO가 증착된 기판 표면에서 PR 박리정도를 나타내었다. Aq-1에서 Aq-4는 수분함유량이 83%에서 72.8%로 감소함에

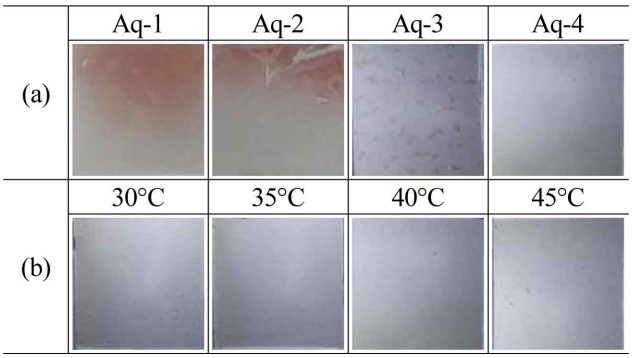

Fig. 2 Photograph of ITO surface after PR stripped dependant on water contents (a) and change of temperature (b) with the dipping process during 50 sec

따라 박리성능이 향상되는 것으로 나타났다. 수분 함유량이 대략 80% 전후인 Aq-1과 Aq-2에서는 PR의 박리효과를 거의 볼 수 없었다. 이는 수계 박리제에 포함된 박리용제가 적어 50 sec 이내 화학반응이 이루어지지 못한 것으로 판단된다. Aq-3에서는 PR의 잔류 흔적이 소량 관찰되었으며, Aq-4에서 PR이 급격히 감소하여 잔류 흔적 없이 완벽히 제거가 되었다. Fig. 2(b)는 Aq-4(72.8%) 수분함유량 조건의 수계 박리액을 이용하여 공정온도를 검토하였다. 공정온도 30°C와 35°C에서는 국부적으로 PR이 소량 잔류되어 있음이 관찰되었으나, 40°C 이상에서는 PR의 잔류흔적은 나안으로는 관찰되지 않았다.

PR이 제거된 샘플들의 박리 수준을 정밀하게 분석하기 위해 UV-visible로 박리 후 ITO 투명전극 층의 광투과도를 측정하였다. 조사된 가시광선 영역(400-800 nm)에서의 평균 광투과도 값과 이미지 분석을 통해 계산된 PR 잔류 흔적량을 Fig. 3에 비교하여 나타냈다. Fig. 3(a)는 공정온도 40°C에서 수계 박리액의 수분함유량에 따른 결과이다. 수분의 함유량이 Aq-1(83.0%)에서 Aq-2(77.3%)까지는 PR의 박리가 거의 일어나지 않았으나 Aq-3(74.5%)부터 확연하게 감소되어 PR의 잔류 흔적량은 전체 면적대비 10% 수준으로 감소하였으며, Aq-4(72.8%)에서는 PR의 잔류 흔적량은 0% 수준까지 감소되었다.

한편, 광투과도는 평균 광투과도 값이 증가함을 나타내고 있다. Aq-1의 경우 수계 박리액의 주요 성분들인 강염기성 첨가물 성분이 초기 단계에서 PR 표면층과 박리제의 반응을 시작하여 표면에서의 PR의 초기 swelling의 시작이 미미하게 발생하여 PR

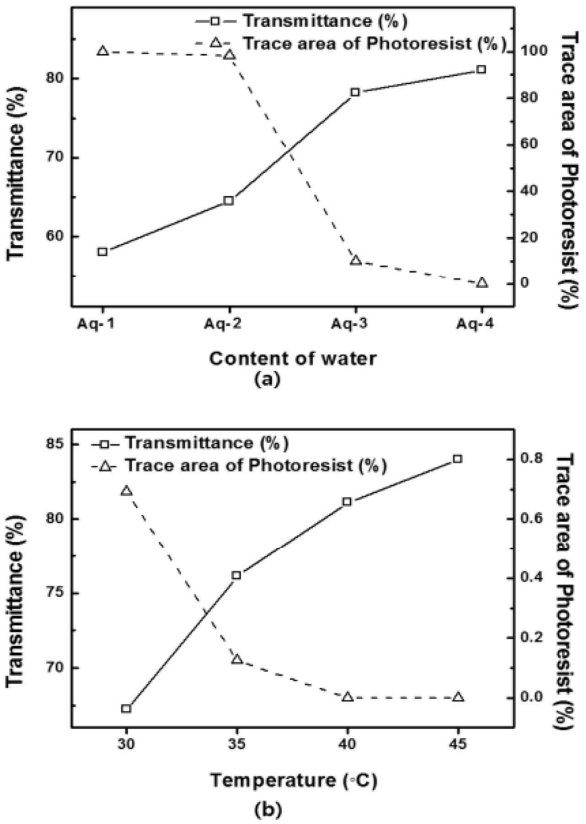

Fig. 3 (a) The transmittance and residual trace of PR dependence of water contents and (b) the transmittance dependence of temperature on ITO/glass after PR stripped with the dipping process

표면 미세조직 변화로 변색으로 인한 광투과도의 값이 58%수준으로 낮게 나타났다. Aq-2는 PR잔류 흔적량에서는 Aq-1과 거의 유사하였지만, 박리제의 PR내 침투에 의한 부분적인 박리효과로 인해 평균 광투과도 값은 64.5%로 높게 나타난 것으로 판단된다. Aq-3에서는 PR의 적극적인 박리에 의해 투과도는 78.2%로 향상되나 PR의 잔류 흔적량도 상당량 존재한다. Aq-4의 조건에서 PR의 잔류 흔적량은 보이지 않아 완전 박리가 되어 보이지만, PR 도포 전 ITO 층의 평균 광 투과도 값인 84%에 못 미친다. 이는 박리제에 의해 용해되었던 PR이 ITO 표면에 재 흡착되었지만 나안이나 광학 현미경상으로는 관찰되지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 3(b)는 최적화된 수분함유량 Aq-4조건으로 공정온도 변화를 30℃에서 45℃까지 5℃간격으로 승온을 하며 PR의 박리 실험을 진행한 결과이다. 공정온도가 증가함에 따라 PR 잔류 흔적량이 감소하였다. 30℃와 35℃에서 1% 미만의 잔류 흔적이 존재하며, 40℃와 45℃에서는 나안으로 관찰되는 PR이 존재하지 않았다. 온도별 실험결과 대부분의 PR이 제거되어 잔류 흔적량이 최대 1% 미만으로 나타났다. 하지만 PR의 잔류 흔적량에비해 광투과도 값은 큰 차이를 보였다. 온도가 30℃에서 평균 투과도 값은

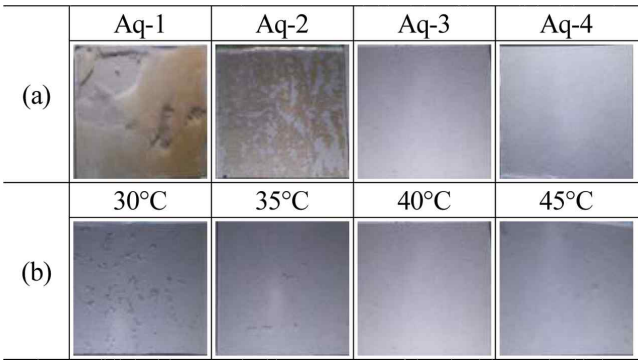

Fig. 4 Photograph of ITO surface after PR stripped dependant on water contents (a) and change of temperature (b) with the fluidic process during 50 sec

67.2%를 보였으며, 35°C에서 76.1%, 40°C에서 81.1% 그리고 45℃에서 83.9%로 증가하는 경향을 나타냈다. 하지만 잔류 흔적량에 비해 광투과도는 큰 차이를 보이고 있다. 특히 40℃와 45℃에서는 PR 잔류 흔적량이 둘다 0% 부근으로 관찰이 어려웠지만, 평균 광투과도 값은 81.1%에서 83.9%로 증가함을 보였다. 이는 온도가 증가함에 따라 수계 박리액의 반응속도가 증가하여 박리가 촉진된 것으로 나타났으며, 40℃보다 45℃에서 투과율이 높은 것은 박리액 내부 BTZ 성분의 비양성자성 용매의 활성화로 인해 용해된 PR의 ITO 투명전극층 표면으로 재흡착을 억제시킨 것으로 판단된다[9]. 따라서 딥핑공정에서는 최적의 박리 조건은 광투과도가 83.9%를 보이며 초기 ITO 전극과 유사한 결과를 보인 Aq-4(72.8%)의 수분함량비와 45°C로 판단된다.

선행된 실험을 통해 최적화된 조건[10]으로 유동공정을 진행하였다. 유동공정은 수계 박리액을 900 rpm으로 교반 시키며 50 sec 동안 PR의 박리를 하였다. Fig. 4는 유동 박리 조건에서 실험한 시편들의 수세 후 촬영된 사진들로 PR의 박리정도를 나타냈다. Fig. 4(a)는 박리용액 온도 40℃에서 수분함유량에 따른 결과이다. Aq-3와 Aq-4는 나안으로 관찰했을 때 PR의 잔류됨 없이 완전 박리가 이루어졌다. 또한, 딥핑공정에서 Aq-1과 Aq-2 수분함유량에서 박리거동이 거의 일어나지 않은 반면, 유동공정 조건에서는 부분적 박리가 일어남이 명확하게 확인할 수 있었다. Fig. 4(b)는 수분함유량 Aq-3(74.5%)의 조건에서 박리 용액의 온도 변화 효과를 검토하였다. 공정온도가 30℃에서 45℃로 상승됨에 따라 잔류된 PR의 흔적이 확연하게 감소됨을 보이고 있다. 30℃에서 작은 PR의 잔류흔적이 전체적으로 분포되어있으며, 35℃에서는 국부적으로 미세 PR이 소량 잔류되어 있음이 관찰되었다. 40℃이상에서는 PR의 잔류흔적이 관찰되지 않았다. 유동공정을 통해 제거된 PR의 박리 수준을 정밀하게 분석하기 위해 딥핑방법과 동일한 방법으로 평균 광투과도 값과 PR 잔류 흔적량을 평가한 결과를 Fig. 5에 나타냈다.

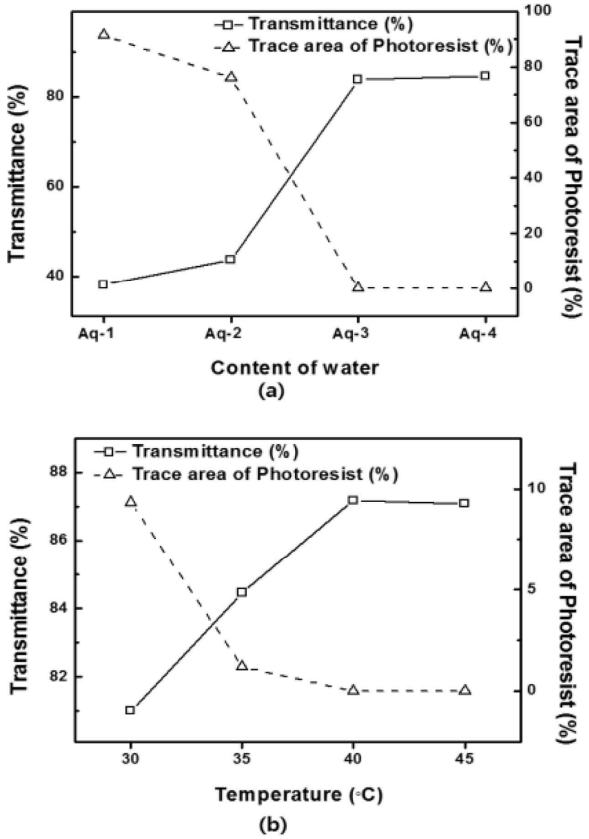

Fig. 5 (a) The transmittance and residual trace of PR dependence of water contents and (b) the transmittance dependence of temperature on ITO/glass after PR stripped with the fluidic process

Fig. 5(a)는 수계 박리액을 교반하여 공정온도 40℃에서 수분함유량에 따른 결과이다. 가시광선 영역에서의 광투과도 값이 Aq-1(83.0%)에서 Aq-4(72.8%)로 수분함유량의 변화에 따라 증가됨을 보인다. PR 잔류 흔적이 전부 제거된 Aq-3와 Aq-4의 광투과도 값은 각각 83.77%와 84.54%로 PR도포전의 ITO의 84%와 유사하게 나타났다. 반면, Aq-1과 Aq-2는 PR의 잔류 흔적량이 91.38%와 76.16%로 박리의 정도가 미비하였다. 광투과도도 Aq-1이 38% 그리고 Aq-2가 43.64%로 초기 ITO의 절반 정도의 값을 나타내었다. PR박리 정도는 딥핑공정의 Aq-1, Aq-2보다 많이 진행되었지만 광투과도는 낮게 나타났다. 이는 박리제와 반응한 PR표면은 외력에 의해 빠른 swelling 진행으로 PR 층이 두꺼워져 유동시 가해지는 외력에 의해 부분적인 tearing이 되어 광투과도율이 낮아진 것으로 판단된다. 유동공정에서 온도변수를 검토하기 위하여 Aq-3 수분함량비의 박리제를 사용하여 PR 박리를 진행하였다. 그 결과를 Fig. 5(b)에 나타내었다. 온도가 상승함에 따라 PR의 박리 정도가 확연하게 증가하여 기판 잔류 흔적 면적이 감소되었다. 30℃와 35℃에서 각각 9.3%와 1.2%의 PR이 박리되지 못하고 잔류 흔적을 보였다. 40℃와 45℃에서는

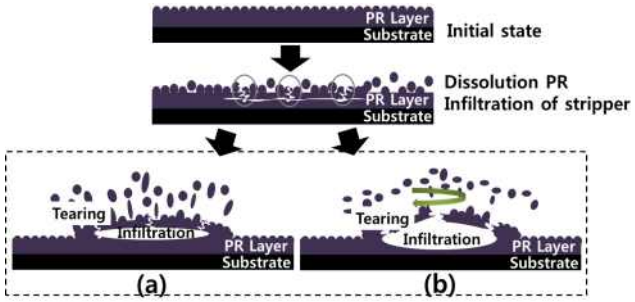

Fig. 6 Chemical mechanism model of PR stripping according to (a) dip process and (b) fluidic process

나안으로 확인하였을 때 잔류된 PR이 없이 완전 박리가 되었다. 한편, 광투과도는 박리공정의 온도가 증가함에 따라 평균 광투과도도 증하하여 PR의 잔류 흔적량과 반비례 관계를 나타냈다. PR의 잔류 흔적량에 따라 평균 광투과도는 30℃에서 80.99% 그리고 35℃에서 84.44%로 측정되었다. PR의 완전박리로 판단되는 40°C와 45°C는 87%의 평균 광투과도가 측정되었다. 35°C, 40°C 그리고 45°C에서 보인 평균 광투과도 값은 초기 ITO의 84%와 동등 이상으로 나타났다. PR의 완전 박리가 이루어진 40°C와 45°C는 강염기성 성분이 포함된 수계 박리제에 의해 ITO 표면조직의 미세한 에칭효과로 표면처리가 되어 표면 조도에 영향을 준 것으로 판단된다. 따라서 유동공정에서는 40-45°C 온도 범위에서 수분함유량 Aq-3(74.5%)의 수분함량비에서 최적의 박리 결과로 판단된다.

현재까지 박리공정조건 별로 검토한 결과를 요약검토하면 다음과 같은 해석이 가능하다. 최적화된 딥핑공정과 유동공정의 실험결과를 모델링을 통하여 비교분석하였다. Fig. 6은 딥핑공정과 유동공정을 모델링화하여 나타내었다. 초기 PR은 박리액에 의해 표면에서의 dissolution이 이루어지며 동시에 PR층으로 박리액의 infiltration이 진행된다. Fig. 6(a)는 딥핑공정으로 박리액이 PR층으로 침투하여 부풀어 오르는 swelling 단계로 진행된다. 이후 표면층부터 PR이 부분적으로 dissolved 와 tearing이 되며 PR의 박리가 진행된다. 유동공정인 Fig. 6(b)도 딥핑공정과 동일하게 박리액이 PR 표면층부터 침투를 시작하여 유동에 의한 물리력으로 미세 tearing hole을 통해 박리액의 infiltration으로 박리가 급격히 진행된다. 또한 박리중 박리액의 유동에 의한 외력으로 부풀어 오른 부분들이 큰 입자로 tearing되어 딥핑공정보다 빠르게 PR의 박리가 이루어지는 것으로 판단된다.

수계 박리액이 PR박리 중 ITO층에 미치는 영향을 검토하기 위하여 최적화된 딥핑공정과 유동공정을 통해 PR이 박리된 샘플들을 비교하였다. 각 공정별로 최적화된 샘플과 초기 ITO 층의 광투과도를 Fig. 7에 나타내었다. PR의 박리 후 400-800 nm 사이

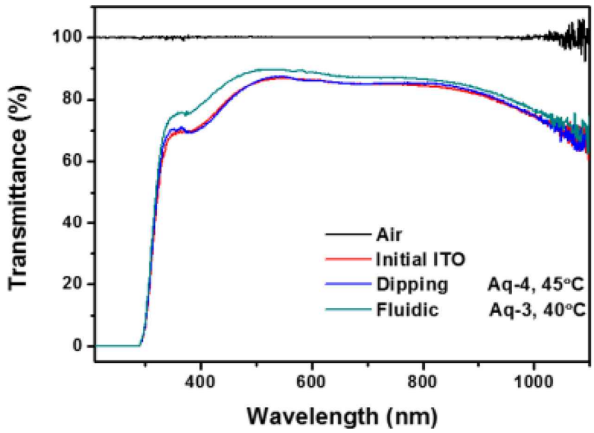

Fig. 7 Optical properties of as is ITO thin film and PR stripped ITO thin film layer with etch stripping process

의 평균투과도 값이 딥핑공정은 83.98%으로 초기 ITO 값인 83.98%로 광투과도는 거의 동일한 형상을 보였다. 반면 유동공정의 경우 87.17%로 오히려 광투과도가 향상된 결과를 보였다. PR이 박리된 ITO 전극의 광학적 특성은 유동공정이 딥핑공정보다 우수한 것으로 나타났다.

딥핑공정과 유동공정을 통해 PR이 박리된 샘플들의 ITO층에 대한 전기적 특성을 Fig. 8에 비교하였다. 딥핑공정 및 유동공정 모두 초기 ITO층 보다 향상됨을 보였다. PR 도포 전 ITO의 비저항 값이 1.33×10^{-4} Ω-cm에서 딥핑공정과 유동공정이 각각 1.26×10^{-4} Ω-cm, 1.25×10^{-4} Ω-cm로 감소됨을 보였다. 이를 면저항 값으로 환산하면 8.92 Ω/□에서 8.38 Ω/□ 그리고 8.34 Ω/□ 로 감소함을 알 수 있다. 전체적으로 PR로 도포되기 전 ITO 투명전극층의 값에 비해 저항값과 비저항 값이 약간씩 감소하여 전기적특성이 향상됨을 보였다. 각각의 공정을 통해 최적화된 수계박리액을 이용한 PR박리 결과 광학적특성 및 전기적특성의 개선효과를 보인 것은 박리액에 포함된 강염기성 성분이 ITO 표면조직의 미세한 에칭효과와 표면의 불순물 입자의 제거로 전도전자의 평균자유행정거리의 증가 및 광산란 조직의 감소를 통한 개선효과로 판단된다.

3.2 수계 박리액과 유기계 박리액의 청정성 비교 분석

본 연구에 개발중인 수계 박리액은 선행연구결과로부터[11] 유기계 박리액과 비교시 동등 이상의 우수한 결과를 보였다. 동등한 성능을 가진 수계와 유기계 박리제의 청정성 비교를 통해 환경친화적인 박리제를 평가하고자 하였다. 수계와 유기계 박리액의 청정성은 온실가스 예상배출량 및 폐기물 발생량을 분석하였다. 이를 위하여 LCA 기법을 이용하여 박리액의 청정성을 산정하여 평가하였다. 유리기판위에 투명전극의 패턴을 형성하기 위한 포토리소그래피 공정은 PR코팅→노광→현상→에칭→PR박리→검

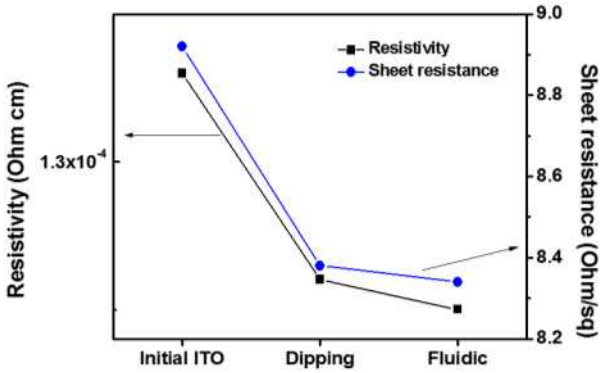

Fig. 8 Electrical properties of as is ITO thin film and PR stripped ITO thin film layer with etch stripping process

Table 3 Data source and emission for LCA analysis

	Input			Output		
Organic stripper	substrate	500	ea	product	500	ea
	stripper	19	kg	waste water	36	kg
	water supply	43	kg	sewage	26	kg
	electricity	30	kwh			
Aqueous stripper	substrate	500	ea	product	500	ea
	stripper	7	kg	waste water	13	kg
	water supply	14	kg	sewage	9	kg
	electricity	25	kwh			

Table 4 Estimated GHG (Greenhouse gas) emissions and the amount of waste from organic stripper and aqueous stripper

	Organic stripper	Aqueous stripper
Estimated GHG emissions (kg CO_2-equ.)	75	28
Amount of Waste (kg)	36	13

사로 이루어지며, 본 연구에서 박리액의 청정성 비교는 PR을 제거하는 PR박리 단계로 한정하여 온실가스 예상배출량을 및 폐기물 발생량을 산정하였다. Table 3은 PR박리공정 시 사용 전 물질과 사용 후 배출 물질들로 LCA 평가를 위한 데이터의 수집과 분석을 하였다. 데이터 수집을 위하여 사용된 박리액의 기준은 일정기간 사용한 박리액을 교체(교환)하지 않고 필터링 작업을 통해 제조공정 내 재활용하는 것으로 가정으로 하였다. 유리 위에 증착된 ITO 투명전극 위에 형성된 PR층을 표준샘플을(370 mm×470 mm) 3매를 실제박리한 후 이를 토대로 500개를 기준으로 박리하는 경우의 박리액을 기준으로 계산하였다.

청정성 평가를 위한 국내(환경부, 산업통상자원부) 데이터베이스(D/B)를 적용한 온실가스 배출계수를 이용하여 PR의 원료물질 및 박리액을 분석하였다. 또한 전기, 상수 생산, 폐기물 처리

등의 온실가스 예상 배출량은 환경부 탄소성적표지 부문별 배출계수를 적용하여 산출하였다. 그리고 PR박리공정 후 산출되는 폐기물 발생량을 실측 하였다[12,13]. PR 박리공정 시 산출되는 폐기물과 온실가스 예상 배출량은 Table 4에 유기계와 수계 박리액으로 정리하였다. Table 3을 통해 계산된 결과 유기계 박리액의 온실가스의 예상 배출량은 75 kg (CO_2-equ.)로 수계 박리액 28 kg (CO_2-equ.) 보다 약 3배 배출됨이 예상된다. 또한, 폐기물 발생량에서도 유기계 박리액이 36 kg인 반면 하수처리가 가능한 수계 박리액은 13 kg로 폐기물량에 큰 차이를 보였다. 유기계 박리액의 경우 온실가스 배출량과 폐기물이 많이 발생한 이유는 박리액에 PR이 dissolved 되어 여과처리가 어렵기 때문이다. 이러한 점은 폐기 시 전량을 연소 처리가 필요하기 때문에 환경오염의 문제점이 있다. 반면 개발중인 수계 박리액은 박리제에 CD를 포함하고 있다. CD는 저극성의 홀을 가지고 있으며, 이것을 통해 유기물을 포집한다[14]. 이러한 이유로 박리액에 dissolved 된 PR을 포집 가능하다. 포집된 PR의 정제 및 회수를 통해 박리제에 dissolved 된 PR의 재흡착을 방지하며, 사용수명 연장이 가능하게 된다. 이후 폐기시 감광제의 여과 처리가 가능하며, 염기성 성분은 중화 처리를 통해 하수처리가 가능하여 청정성의 향상이 기대된다.

4. 결 론

현재 개발 중인 수계 박리액의 박리성능 최적화를 위해 박리액의 수분함유량, 온도, 용액유동도에 따른 PR의 박리 특성을 비교분석 하였다. 또한, 박리공정에서 수계 박리액과 유기계 박리액의 청정성을 비교 분석하였다.

딥핑공정에서 수계 박리액의 최적수분함유량 최대 72.8%였다. 이 조건에서 광투과도는 박리전 ITO 전극의 광투과도인 84%에 대등한 값을 보였다. 한편 유동공정의 경우 수분함유량 74.5%에 40℃에서 광투과도는 박리전 초기 ITO 전극의 광투과도 보다 3% 향상된 결과를 보였다. 따라서 최적 박리 조건은 유동공정에서 최대 수분함유량 74.5%, 최소 박리액 온도 40℃에서 50 sec 간 박리 시간으로 판단된다.

또한 딥핑공정과 유동공정의 박리조건에서 박리된 ITO 전극의 전기적 특성을 비교하였다. 딥핑공정과 유동공정의 면저항 값이 각각 8.38 Ω/□, 8.34 Ω/□로 PR 도포 전 ITO의 비저항 값인 8.92 Ω/□보다 감소됨을 보였다. ITO 표면조직이 강염기성 성분에 의해 미세한 에칭효과로 보인다. 표면의 불순물 입자의 제거로 전도전자의 평균자유행정거리의 증가로 인한 전기적 특성이 향상된 것으로 판단된다.

유기계 박리액과 수계 박리액의 박리공정에서 폐기물 발생량과 온실가스 예상 배출량을 비교분석 한 결과, 수계 박리액의 온실가스 예상 배출양은 28 kg (CO_2-equ.)로 유기계사용시보다 약 2.6배 저감되며, 폐기물 발생량은 13 kg으로 유기계의 폐기물 발생량의 64%로 감소함을 나타내었다.

References

[1] Next-generation Display Industry Technology and Market Trend, n.d., viewed 24 May 2018, Emission Calculation Method, <http://www.alio.go.kr/informationResearchView.do?seq=2396019>.

[2] Di Bartolomeo, C., Barker, P., Petty, M. C., Adams, P., Monkman, A. P., 1993, A Photolithographic Technique for Patterning Spin-coated Polyaniline Films, Adv. Mater. Optic. Electron., 2:5 233-236.

[3] Chatzichristidi, M., Rajta, I., Speliotis, Th., Valamontes, E., Goustouridis, D., Argitis, P., Rapti, I., 2008, Aqueous Base Developable: Easy Stripping, High Aspect Ratio Negative Photoresist for Optical and Proton Beam Lithography, Microsyst. Technol, 14:9-11 1423-1428.

[4] Park, N. H., Kim, D. H., Park, B., Jeong, E., Lee, J. W., 2002, The Industry Trend Analysis and Perspectives of Biodegradable Polymers, Biomater. Res., 17:3 114-120.

[5] Lee, H. K., Lee, I. G., Park, M.-J., Koo, K. K., Cho, Y. J., Cho, B. G., 2013, Technical Trend on the Recycling Technologies for Stripping Process Waste Solution by the Patent and Paper Analysis, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 22:4 81-90.

[6] Kentish, S. E., Stevens, G. W., 2001, Innovations in Separations Technology for the Recycling and Reuse of Liquid Waste Streams, J. Chem. Eng., 84:2 149-159.

[7] Kim, J. H., Sim, J. M., Joo, G.-T., Kim, Y. S., Jeong, B. H., 2016, An Efficient Photoresist Stripping Process on the ITO Surface Using the Dipping Method, J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng., 25:4 281-289.

[8] Kim, J. H., Ko, H. H., Lee, K.-S., Joo, G.-T., Kim, Y. S., 2018, Investigation for Photoresist Stripping Conditions on the ITO Surface by the Multi-Spray Method, J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng., 27:1 27-34.

[9] Kim, D.-J., Oh, H.-S., Kim, J.-K.g, Park, M.-J., Lee, M., Koo, K.-K., 2007, Reclamation of High Purity Organic Solvents from Waste Photoresist Stripper, Clean Technol., 13:4 257-265.

[10] Kim, J. H., Kim, S. H., Jeong, B. H., Joo, G.-T., Kim, Y. S., 2016, Green Photoresist Stripping Process with the Influence of Free Surface from Dip Withdrawal, J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng., 25:1 14-20.

[11] Lee, K.-S., Lee, J., Kim, Y.S., 2018, A Study on the Characteristics and Cleanliness of Fluidic Strip Process of Environment-Friendly Aqueous Stripper, Clean Technol., 24:3 175-182.

[12] National Air Pollutants Emission Service, n.d., viewed 10 March 2018, Emission Calculation Method, <http://airemiss.nier.go.kr>.

[13] National GHG Emission Total Information System, n.d., viewed 10 March 2018, Greenhouse Gas Emissions Statistics, <http://netis.kemco.or.kr>.

[14] Alzate-Sánchez, D. M., Smith, B. J., Alsbaiee, A., Hinestroza, J. P., Dichtel, W. R., 2016, Cotton Fabric Functionalized with a β-Cyclodextrin Polymer Captures Organic Pollutants from Contaminated Air and Water, Chem. Mater., 28:22 8340-8346.