

노즐 분사 방식의 ITO 표면 포토레지스트 박리과정 요인의 수치해석

김준현^a, 이준혁^a, 강태성^a, 주기태^b, 김용성^{b*}, 정병현^c, 이대원^d

Numerical Investigation of Factors affecting Photoresist Stripping Process on the ITO Surface using the Spray Method

Joon Hyun Kim^a, Joon Hyuck Lee^a, Tae Seong Kang^a, Gi-Tae Joo^b,
Young Sung Kim^{b*}, Byung Hyun Jeong^c, Dae Won Lee^d^a Mechanical and Automotive Engineering, Seoul National University of Science & Technology,
232, Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea^b Graduate School of NID Fusing Technology, Seoul National University of Science & Technology,
232, Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea^c Eotech, 311, GERI, 17, Cheomdangieop1-ro, Bongsan-ri, Sandong-myeon, Gumi, Gyeongbuk-do, 39171, Korea^d DS Techopia, 39, Pungsesandan2-ro, Pungse-myeon, Cheonan, Chungnam-do, 31217, Korea

ARTICLE INFO

Article history:

Received	23	November	2016
Revised	20	February	2017
Accepted	13	March	2017

Keywords:

Agitation
Aqueous stripper
ITO
Photoresist
Spray
Stripping process

ABSTRACT

This study investigated spraying factors applicable to stripper usage. Cyclodextrine, as environment-friendly material, was included in the stripper composition. An efficient spray technology was applied for the Photoresist strip. For industrial applications, stripping requires a temperature below 50°C, a strip time within 50 s, and chemically stable activation. Spraying factors were organized considering many conditions-orifice diameter, working pressure (inlet speed), spray distance, and spray angle. For commercial practicability, the flow rate was limited to 3 L/min. The nozzle parameters were nozzle orifice diameter of 1.8-2.2 mm, spray distance of 40-60 mm, and injection speed of 0.7-1.2 m/s. Through the thermal spray movement of the fluid, the thermal boundary layer for a chemical reaction just above the ITO-glass surface and momentum region for sufficient agitation (above 4 m/s) was achieved.

1. 서론

디스플레이 산업에서 패널 제조 공정은 워낙 기술의 발전이 빠르고 업체마다 제품의 크기 및 용도 별로 재료나 공법이 다르기도 하지만, 증착, 세정, 포토레지스트 코팅(photoresist, PR), 노광(exposure), 현상(developing), 식각(etching) 그리고 박리(stripping) 순으로 순환 반복이 이루어지는 패턴 공정은 반드시

필요하며 그 자체만으로도 정밀하고 복잡한 공정이다.

최근 순환 반복 공정에는 각각의 단위 공정에 맞게 선정되어 사용되는 화학소재들의 역할이 매우 중요해졌다^[1]. 특히 코팅, 현상, 감광, 박리, 세정 등에 쓰이는 화학 소재는 평판 디스플레이의 여러 제조 공정에 필수적이어서 패널 대량 생산량과 크기에 비례하여 사용량이 크게 증가되고 있는 실정이며, 성능개선을 위한 노력이 집중되고 있다. 또한 성능의 개선은 본연의 기능을 배가하는데 그

* Corresponding author. Tel.: +82-2-970-6804

Fax: +82-2-970-6011

E-mail address: youngsk@seoultech.ac.kr (Young Sung Kim).

치지 않고 환경적인 측면이나 경제적인 측면까지 고려하고 있다²⁾.

패턴 형성을 위한 식각 이후에 PR 제거를 위한 습식 박리과정에서 필요한 박리액은 다른 소재에 비해 상대적으로 세계 시장 진입 장벽이 낮고, 유기계에 대비하여 수계 박리액은 친환경적인 측면에 있어 자유롭고 공정상 안전성도 높으며, 가격경쟁력도 점차 갖추고 있어 국내 업체에서도 점차 시장점유율을 높여가고 있다³⁾.

반면, 여전히 사용되는 박리액은 유기계가 주종을 이루고 있으나, 점차 수계의 비중이 증가하고 있다. Table 1에서 언급된 바와 같이 박리성능의 우수함과 배합 비율 등의 사용에 용이함 때문에 유기성분의 비중이 여전히 높은 것도 현실이다. 대량생산에 따라 요구되는 박리액의 소모량이 크게 증가되는 추세에서 기능적인 부분과 환경적인 부분 두 가지를 동시에 해결해야 하는 과제가 있다.

최근에는 기본적인 PR의 박리 성능은 물론이고, 알루미늄 및 구리 등의 전극에 대한 부식성, 흡착성 등의 문제점을 극복하고 환경 오염 문제를 해결하기 위한 연구가 시도되고 있다⁴⁾. 또한 상온에서 적용되는 박리액을 사용하는 기술^{5,6)} 그리고 물로 박리 또는 세정하는 기술⁷⁾ 등으로 분자 수준에서 또는 다른 수준에서 접근하여 박리 능력을 평가하고 있다.

본질적으로 대부분의 PR 박리과정은 단지 산 / 염기 중화 공정이지만, PR 박리 공정에는 화학적인 분자 수준에서 많은 문제점을 해결 할 수 있는 근본적인 방안이 된다. 그러나 박리의 또 다른 문제는 일반적으로 박리제의 사용에 있어서 박리 속도 및 박리의 불균일로 인한 성능 저하의 결과로도 나타난다. 이러한 부분이 다양한 화학소재의 실제 공정상 최적 적용에 어려움으로 나타나고 있는 원인이다.

본 연구는 디스플레이 패턴에서 반복 순환 공정 중 하나인 PR 제거 공정을 대상으로 하였으며 노즐 분사방법에 의한 박리 품질의 예측을 위해 수치적으로 해석하고자 한다. 여기에 사용되는 박리 조성물은 수계형으로 생분해성 박리제 성분을 첨가하여 제조된 시제품이 고려된다. 생분해성 박리제는 중량 대비 10% 수준으로 박리 후 감광제 등을 추출하여 재사용을 위한 성분 설계가 전체되었다.

Table 1 Stripper characteristics

	Organic stripper	Aqueous stripper
Composition	Glycol ethers Organic amine Corrosion inhibitor Polar organic solvent	Tertiary amine Cyclic alcohol Chelating agent Water
Merit	Photosensitizer cleaning Low corrosion High stripping ability	Eco-friendly type Low circuit effect Low flammability
Demerit	Mixed solution High activation Temperature: 70~80°C	Corrosion issue (Al, Cu) Low stripping ability

수치해석은 유리 기판에 증착된 ITO 투명전극 위에 코팅된 PR을 제거하는데 박리액 농도, 박리액 사용 온도, 노즐 방식의 분사 방법 등으로 분자 수준이 아닌 연속체 해석으로 접근하고자 한다.

2. PR박리의 화학적(물리적)인 작동구조

PR은 광범위한 물성을 보이고 있으며 포지티브 PR로 diazonaphthaquinone (DNQ)가 기본으로 되어있는 감광 구조를 가진 합성수지이다. 이 들 구조 (DNQ/Novolac)는 화학적으로 일련의 다음 공정 단계를 위해 필요한 친수성을 가지고 있어서 수용성이다. 특히, 이러한 구조는 하나의 폴리머가 다른 폴리머를 연결하는 결합 (cross-linking)으로 이루어져 있다. 이러한 구조는 열이나 화학적인 조건에 변화하게 된다.

박리과정은 패턴 공정을 통해 ITO코팅된 글라스 표면 위에 남아 있는 PR층을 제거하는 과정으로 산성의 고분자인 PR을 염기성인 stripper를 사용하여 중화하는 단계로 PR의 폴리머 구조에서 2차 결합된 층간 연결 체인을 끊어내어 분리 및 1차 고분자 체인 결합을 분해하여 제거하는 형태이다

Fig. 1을 보면 stripper에 노출된 PR의 폴리머층에 stripper 분자들이 침투(infiltration)를 하게 되고 2차 결합된 층간 폴리머층은 팽창(swelling)을 하게 되고, 1차 결합된 고분자 체인 결합이 분해되어 연결의 힘이 끊어지게 된다^{8,9)}. 다수의 결합 연결고리가 동시에 분리되면서 특정 PR층을 대상으로 분리 또는 분해가 진행된다.

패턴 공정이 컨베이어 시스템으로 진행되면서 박리의 용액 도포형태도 분사(spray) 방식이 주로 사용되고 있다. 여기에는 화학적 활성화와 물리적인 특성 변화를 주기위해 stripper는 사용온도 40~70°C와 박리 진행 시간 30~60 s 수준 이내에서 적용되고 있다^{10,11)}. 이외에도 PR 폴리머층의 팽창을 돕고 또한 팽창되어 있는 폴리머층을 물리적인 외력(교반작용 등)을 통하여 폴리머의 박리 효과를 극대화 할 수 있는 stripper의 노즐공정 조건은 stripper의 특성에 매우 민감하게 관련되어 있다¹⁰⁾.

박리품질은 stripper의 조성물에 따라 나타나는 화학적 반응에 의한 결과에 주로 좌우되지만 이외에도 점성, 밀도, 표면장력, 비열 등과 같은 물리적 특성에 영향력도 받게 된다. 박리공정의 반응에는 활성화 에너지의 주요변수는 온도이다. 즉, 온도가 상승하면 반

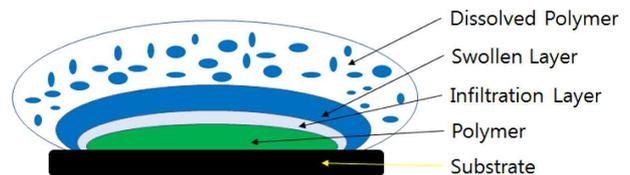


Fig. 1 PR stripping model describing several layers¹⁸⁾

응속도가 빠르게 진행되어 공정시간에도 영향을 주게 되어 빠른 박리를 위해서는 필수적으로 고려해야 할 변수이다.

박리품질에 영향을 줄 수 있는 또 다른 요인은 침투 및 팽창보다는 본질적으로 분해를 하는 데 있어서 중요한 박리 표면 주변에서의 유체(열 포함) 운동이다. Fig. 1에서의 박리 과정 모델처럼 여러 단계의 층이 존재하고 있는데 분자 운동을 증가시키게 되어 반응속도를 증가시킬 수가 있다. 그 효과는 침투 및 팽창이 이루어지는 층보다는 훨씬 넓은 범위의 분해하는 층에서 크다. 여기에는 PR과 stripper 사이에서 폴리머층간의 연결이 광범위하게 끊어지면서 형성되는 경계와 이를 포함하는 경계층 유동에 따라 이루어진다.

그 외에 PR층의 소재, 두께, 패턴 모양 그리고 현상과 노광을 거치면서 이루어지는 경화의 정도에 따라 박리 성능이 달라질 수 있다.

3. 노즐 박리 작용의 수치적 해석 기법

3.1 노즐 분사의 CFD (computational fluid dynamics)모델링

노즐 분사에 의해 형성되는 액상(stripper phase)과 기상(air phase)의 흐름 거동은 박리과정 전체에 있어서 매우 중요한 박리 품질을 좌우하는 요인이 된다. 그 이유는 이미 전술한대로 ITO 기판 PR층의 분해능에 액상의 다양한 형태가 관여되기 때문이다. 이를 위한 해석은 이들 상호간의 움직임을 계산하기 위해 volume of fluid (VOF) 이상유동 모델을 채택한다^[2].

VOF 모델에서 기상은 연속적인(continuous) 상으로 액상은 분산(dispersed) 상으로 처리하며 한 세트의 운동방정식을 운용하면서 두 개의 혼합되지 않는 유체를 처리 할 수 있다. 이 두 유체는 속도와 압력을 공유하게 되며 한 셀(cell)에서 차지하는 상들의 체적율(α)에 따라 경계를 나눌 수 있다.

이상 유동에서 밀도가 낮고 초기 공간을 채우고 있는 기상이 기본적인 상(primary phase)이 되고 액상이 부차적인 상(secondary phase)이 된다. 두 상간의 질량 전달(mass transfer)이 없다면 액상의 체적율(volume fraction)을 구하기 위한 식은 식 (1)과 같이 된다.

$$\frac{\partial \alpha_l}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_l \vec{v}) = 0 \quad (1)$$

기상의 체적율은 식 (2)로부터 계산되어진다.

$$\alpha_g + \alpha_l = 1 \quad (2)$$

여기서 아래첨자 g 와 l 은 기상과 액상 그리고 \vec{v} 는 속도를 의미한

다. 운동방정식은 다음 식 (3)과 같이 나타난다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot [\mu(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T)] + S \quad (3)$$

여기서 밀도 ρ 와 점성 μ 등과 같은 혼합 물성값(ϕ)은 식 (4)와 같이 각 상의 해당 물성값과 체적율에 의해 결정된다. 그리고 S 는 외부 힘으로 표면장력, 중력 등이다. 기호 T 는 tensor이다.

$$\phi = \alpha_l \phi_l + (1 - \alpha_l) \phi_g \quad (4)$$

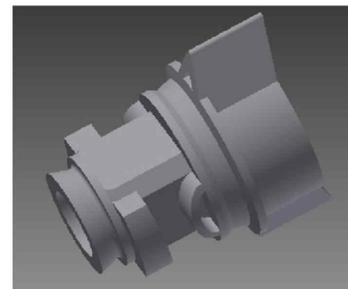
에너지방정식은 식 (5)와 같다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} h) = q + \nabla \cdot \left[\frac{\mu}{Pr} \nabla h \right] - \nabla \cdot \sum_{k=l,g} \alpha_k \rho_k h_k (\vec{v}_k - \vec{v}) \quad (5)$$

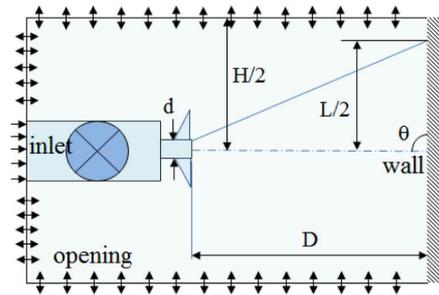
식 (5)에서 사용되어진 h 는 엔탈피이며 Pr은 Prandtl 수($= \mu c_p / k$, c_p : 비열, k : 열전도 계수)로 유체입자의 운동량 확산도와 열확산도 비율이다. q 는 공급 열, \vec{v}_k 는 k 분산된 상의 확산속도이다.

3.2 경계조건

노즐 팁 출구 ($d=2$ mm 기준)로부터 분사되어 ITO코팅된 글라스 표면위로 도달되는 과정의 이상 유동 해석을 위해, Fig. 2(a)와 같은 실측의 노즐 내, 외부를 포함시킨 반지름($H/2$)인 원통 형태의 유체영역(fluid domain)을 설정했다. Fig. 2(b)와 같이 좌측 노즐



(a) Nozzle CAD modeling



(b) Computational domain and dimensions

Fig. 2 Full cone nozzle designed by INVENTOR and computational fluid domain

내부에는 axial whirl 발생을 위한 가이드가 있으며 출구 지름(d)로부터 분사된 stripper 액상들이 분산되면서 분사 거리(D)만큼 떨어진 ITO코팅된 글라스 표면에 반경(L/2) 만큼의 넓이에 걸쳐서 충돌된다.

Table 2에 이상 유체에 대한 경계조건을 주었으며 사용하는 stripper의 물리적 물성값은 3회 반복 측정하고, Data library로 제공된 공기 및 물의 값과 함께 25°C 대기압 수준 기준으로 Table 3에 나타냈다. 증류수와 희석되는 비율에 따라 변하는 stripper 물성값들은 25~45°C의 범위 내에서 측정하고 온도에 따른 변화는 3-변수 감쇠지수($y = y_0 + Ae^{-bx}$) 또는 선형($y = y_0 + Cx$) 등으로 표현하여 CFX Fortran 표현식(CEL)으로 추가하였다.

또한 충돌각에 의해 기관(wall) 주변에서의 박리액 유동을 분석하기 위해 노즐의 각도를 $\theta = 60^\circ, 90^\circ$ 로 변화시켰다. 노즐의 중심에서 기관 표면까지의 분사거리(D=40, 50, 60 mm)는 동일하게 처리하였다. 기관에 입자가 도달하는 면의 거리(L)은 기하학적인 변화를 고려하였으며, H는 50 mm로 동일하게 설정하였다.

Wall 경계설정에서 기상과 액상은 분자수준에서는 slip의 효과가 있지만 전체적으로 no slip으로 처리했다. 박리과정에서 온도 변화와 작동조건에 따른 경계층에서 유동의 변화를 고려하기 위해 조밀 격자(inflation)를 주었으며 또한 노즐 내부와 출구 주변은 격자가 좁고 외부에서는 커지는 비균등 간격 격자를 사용했다. Fig. 3은 노즐 방향이 90°인 수직형 경우에 생성된 유동영역의 격자 속모양이다. 이론적 계산 시 수렴 조건의 residual target은 10^{-4} 으로 설정했다.

Table 2 Test boundary condition for the CFX Pre-processing

Control parameters	Condition values
Fluid model	1. Stripper as a dispersed phase 2. Air as a continuous phase
Turbulence model	k-e model
Inlet	0.5-1.2 m/s 25°C-45°C (60°C) 1.0 liquid volume fraction
Opening	Ambient state 0.05 liquid volume fraction
Wall	Stripper Phase, No slip, Smooth wall Air phase, No slip, Smooth wall

Table 3 Physical properties of fluids (T=25°C, p=1 atm)

	ρ (kg m ⁻³)	μ (kg m ⁻¹ s ⁻¹)	c_p (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	k (W m ⁻¹ K ⁻¹)
Air (gas)	1.185	1.831e-5	1004.4	2.61e-2
Stripper (liquid)	1000.15	0.001421	4009.9	0.5923
Water (liquid)	997.0	8.899e-4	4181.7	0.6099

4. 결과 분석

4.1 딥핑 시험에 의한 박리 요인 기초 평가

기초 사용조건을 분석하기 위해 생분해성 박리제를 포함한 시제작 박리액인 EO-CD-5011p의 기초적인 박리성능 시험을 하였다.

EO-CD-5011p의 박리액 조성물의 일반적인 구성내용은 Table 4에 나타냈으며 이중에서 cyclodextrine (CD)의 함량에 따라 친환경적인 요인이 극대화된다. 시험은 간단하게 비커에 담긴 박리액의 온도를 magnetic bar spin heater로 상온에서 45°C까지 제어했으며 박리액을 초순수와 부피 비율(1:1, 2:1)로 희석하여 사용하였다.

Table 5와 같이 딥핑 유지 시간과 사용온도 등으로 구분하여 PR 층이 있는 시편을 온도별로 50 s 동안 딥핑하고 증류수로 세정하고 난후 접사로 표면 이미지를 획득하였다. 이때 사용된 ITO코팅된 글라스는 50 × 50 (mm)로 절취하여 사용했으며 이때 증착된 PR은 Fig. 4와 같은 두께를 가지고 있으며 패틴이 적용되기 전이다.

간단한 시험을 통하여 원액 대비 증류수 희석 비율이 1:1인 경우 온도에 따라 PR swelling 단계가 천천히 이루어지는 것을 색상

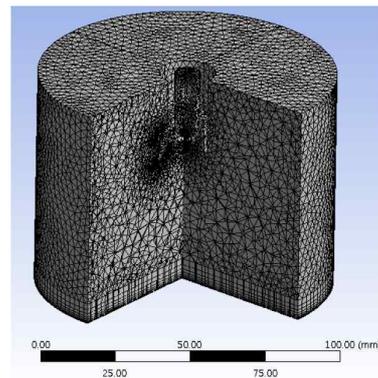


Fig. 3 Grid generation

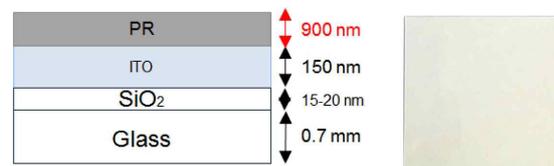


Fig. 4 Sectional view of PR layer and ITO coated glass sample

Table 4 EO-CD-5011p compositions

Alkalinity mixture	CD	Surfactants	Corrosion inhibitor	Di-water
Weight (%)	Weight (%)	Weight (%)	Weight (%)	Weight (%)
40	10	15	3	32

변화를 통해 예상 할 수 있으며, 2:1인 경우 45°C에서는 거의 PR swelling 단계를 거쳐 PR 분해가 되는 단계로 볼 수 있다. 따라서 최대 50 s 박리시간과 45°C 박리온도라는 충족조건을 유지하고 화학반응에 노출되는 영역과 시간 그리고 적절한 agitation을 동반 할 수 있는 분사 방법의 해석상 주요 요인으로 적용했다.

4.2 노즐 사양의 선택

박리액은 노즐 오리피스를 통과 이후 부채꼴 형태로 분사되어 작은 물방울(droplet) 형태로 공기와 공간을 나눠 차지하면서 유동 하게 된다. 박리액의 사용율을 최소화하고 효율을 극대화하기 위하여 Fig. 2(a)의 full cone 형태를 적용하였다. 또한 유량율(flow rate)을 최소화하고 집중된 분사력을 확보하기 위해 오리피스 직경을 1.5~2.4 mm 이내로 하여 유량율을 3 L/min 이하로 분사하고 낮은 분사각을 선택하였다.

또한 노즐 오리피스부터 ITO코팅된 글라스 표면까지 도달하게 되는 박리액상의 체적율, 속도를 좌우하게 되는 분사거리는 낮은 분사각과 초기 도달 범위를 고려하여 Fig. 5와 Table 6의 이론적 범위 내로 제한하였다. 분사거리(D = 50 mm)에서 분사각 (25°)에 의해 형성되는 분사 영역범위는 기하학적으로 46.6 mm이다.

분사각에 좌우되는 분사영역의 범위(theoretical spray coverage, TSC)는 오리피스의 토출각 형상에 크게 좌우되지만 실제적으로는 분사각은 초기 토출 압력(속도), 토출입구 크기(유량) 등의 조건에 의해서도 변동된다. 그리고 분사영역은 이상 유체의 거동에 따라

Table 5 Images of the sample surface after PR dipping process (50 s) with different strip temperature

Diluted stripper	Strip temperature			
	30°C	35°C	40°C	45°C
1:1				
2:1				

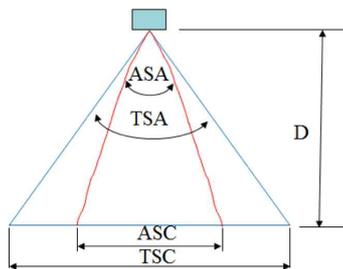


Fig. 5 Spray angle and spray coverage

중력과 표면장력에 의한 영향 등으로도 줄어든다.

4.3 유량율의 영향

노즐 사양에 의한 유량율은 Table 7에 정리하였다. 오리피스 직경과 해당 주입 작동압을 사용할 때 오리피스 팁을 통과하는 유량이다. 2 mm 오리피스 직경과 1 bar 작동압력의 경우 2.665 L/min 유량을 보이고 있다. 유량을 낮추기 위해서는 작은 오리피스 직경이나 작동압력(주입속도)을 줄여야 한다.

Table 7의 최우측 열처럼 오리피스 직경의 변화는 주입속도 1.0 m/s에 따라 초기 분사각 형성에 미세한 변화를 주고 있다. 분사각은 분사영역으로, 주입압력은 샘플 표면에 대한 agitation의 세기로서 영향을 줄 수 있다.

Fig. 6은 2.2 mm full cone 오리피스 직경을 적용하고 1.0 m/s 주입속도를 사용할 때 계산된 속도이다. 전체적으로 30°를 넘는 초기 분사각을 형성하고 있으나 분사영역은 이론적 분포영역보다 작은 수준으로 판단된다. 그러나 가장자리는 체적율이 가우스 분포처럼 낮아 유량율의 full cone 형태는 분사영역의 변화가 낮고 샘플

Table 6 Theoretical spray angle and spray coverage

Theoretical spray angle, TSA (°)	Spray coverage (TSC) (mm)		
	D = 40 mm	D = 50 mm	D = 60 mm
15	21.4	26.8	32.2
20	29.1	36.4	43.7
25	37.9	46.6	56.6
30	46.2	57.7	69.2
35	56.6	70.0	84.0

Table 7 Flow rates

Orifice diameter	Liters per minute at bar					Spray angle (°)
	0.5 bar	0.7 bar	1.0 bar	1.2 bar	1.5 bar	
1.8 mm	1.527	1.866	2.159	2.365	2.644	32
2.0 mm	1.885	2.230	2.665	2.920	3.265	32.5
2.2 mm	2.281	2.690	3.225	3.533	3.950	32.8
2.4 mm	2.714	3.211	3.838	4.204	4.700	33

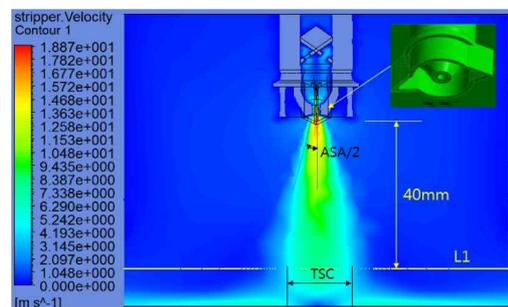


Fig. 6 Stripper velocity for 2.2 mm orifice diameter and 1 m/s input velocity (equivalent to the working pressure)

플의 크기가 크면 고른 밀도를 위해서 병렬 노즐로 해결 가능하다.

Fig. 7은 노즐 오리피스 직경에 따라 샘플 표면 위 10 mm (Fig. 6의 L1 위치)에서 형성 되는 액상의 속도분포로서 동일한 주입압력 1.0 m/s에 의해 작동되는 조건은 동일하게 처리하였다. 토출부의 직경과 노즐 주입부직경의 비(1.8/8~2.4/8)가 다른 관계로 분사되는 속도가 차이가 나며 수평거리 ± 1.8 mm 기준으로 체적을 0.05 이상으로 형성되는 액상의 분사영역 범위는 거의 차이가 없다.

Fig. 8은 동일한 오리피스 직경(2.0 mm)과 다른 주입 속도 (상응되는 작동 압력)에 의하여 L1에서 형성 되는 액상의 속도분포이다. 노즐 주입부와 토출부의 직경의 비에 의한 토출부 속도 상승 외에 초기 주입속도의 0.2~0.3 m/s 증가 효과에 의해 L1 지점에서 중심부 액상의 분사 속도는 2~3 m/s 상승의 관계로 나타나고 있다. 분사영역의 범위는 속도가 증가함에 따라 다소 넓어짐을 보였다.

동일한 조건 (2 mm 오리피스 직경, 1 m/s 진입속도)을 주고 분사거리의 변화에 따른 L1 위치에서 형성 되는 액상의 속도분포는 Fig. 9에서 확인된다. 분사거리가 짧게 설정될수록 샘플 표면에 도달되는 속도가 빠르기 때문에 충돌에너지가 증가되나 분사

영역이 좁아진다. 이 부분은 샘플 표면의 환경에 따라 박리층 주변부에 박리 활성화에 화학적 또는 물리적인 영향으로 기여한 것으로 판단된다. 예를 들면, 샘플 표면에 박리액이 침투하여 swelling을 진행시키면서 확산되는 범위에 agitation을 강하게 줄 수 있는 효과가 있기 때문이다. 즉, 분사 범위만 확보된다면 짧은 분사거리가 유효하다.

4.4 온도의 영향

PR의 박리 성능의 주된 요인은 화학적인 반응(중화) 속도로서 박리액의 조성물에 좌우되고 분사 수준에서 polymer 층간의 결합을 끊어 내는 분자 간의 활성화는 온도에 크게 좌우된다. 또한 다른 방법으로 액상-액상간의 cohesion이나 고상-액상간의 interaction force 또는 adhesion 등과 같은 부분에서도 영향을 준다.

그러나 화학적인 효과 외에 온도에 의한 물성변화의 효과를 확인하기 위하여 앞서 언급된 동일 조건 (2 mm 오리피스 직경, 1 m/s 주입속도)에서 60° 경사 방향으로 분사되는 경우를 적용했다. 온도 분포 계산 결과인 Fig. 10에서 45°C를 가지는 초기 박리액은 분사 이후의 ITO코팅된 글라스 위에서 액상의 온도는 35~36°C 정도로 낮아진다.

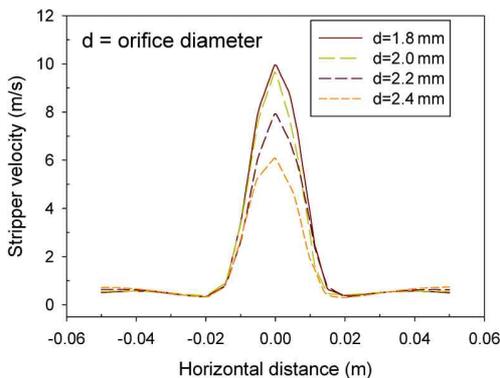


Fig. 7 Stripper velocity profiles at 10 mm height (Fig. 6 L1) corresponding to different orifice diameters

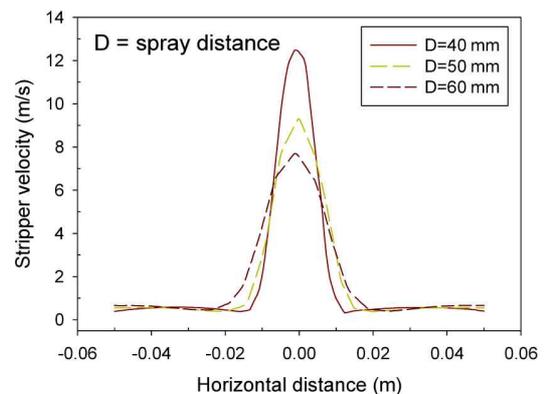


Fig. 9 Stripper velocity profiles at 10 mm height from the substrate corresponding to different spray distances

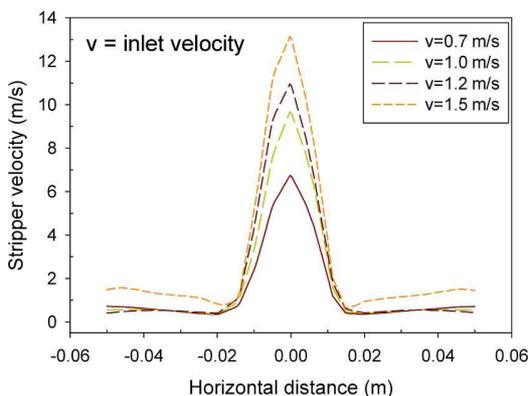


Fig. 8 Stripper velocity profiles at 10 mm height from the substrate corresponding to different orifice diameters

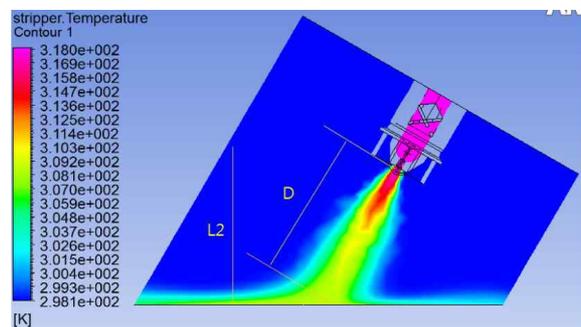


Fig. 10 Stripper temperature profiles for 2.0 mm orifice diameter, 50 mm spray distance, 1 m/s inlet speed with an inclined (60°) nozzle direction

이 정도의 온도로 점성 등의 영향만으로 박리액의 유체역학적인 분사 거동(Fig. 11(a) 참고)에 분사각이나 분사영역과 같은 부분에 변화를 주기에는 미미하다. 오히려 45°C 이하에서는 샘플 PR 표면에서의 화학적 반응속도의 저하가 발생된다. 분사방식을 사용할 때 이러한 부분을 고려하여 박리액의 비등점을 넘어서지 않는 수준인 50~55°C 정도에서 분사하여 ITO코팅된 글라스 기판 표면 바로 위에서는 목표 수준인 45°C 정도에서 화학적인 반응 속도를 유지하는 것도 필요하다.

Fig. 11(b)는 노즐 방향이 60° 경우 샘플 표면으로부터 0.1 mm와 2 mm 높이에서 각각 형성되는 속도 분포이다. 적어도 2~4 m/s와 8~7 m/s 수준으로 표면위의 유체 흐름이 형성되고 있다. 이러

한 추세로 본다면 폴리머 층간 화학적 결합반응이 요구되는 수준 두께에서는 정적인 반응을 그리고 PR의 swelling이 발생되어 점점 확산되는 영역에서는 높은 전단력으로 수많은 폴리머 층간 결합이 끊어지면 물리적으로 제거가 가능하다.

Fig. 12(a)와 (b)는 샘플 표면에 대한 노즐 방향이 60° 및 90°인 경우의 L2 선에 해당되는 속도 및 온도 구배이다. 샘플 표면위로 유속을 갖는 경계층 두께는 경사 방법으로 분사하는 형태가 한쪽으로 유량을 흘려 보내는 양이 많기 때문에 두텁다. 이로 인한 샘플 표면에 바로 인접한 영역에서 샘플 수직방향으로 속도 구배는 60° 경우가 크다. 또한 온도 구배도 유사한 형태를 보인다.

Momentum diffusion과 thermal diffusion 비율인 무차원 Pr

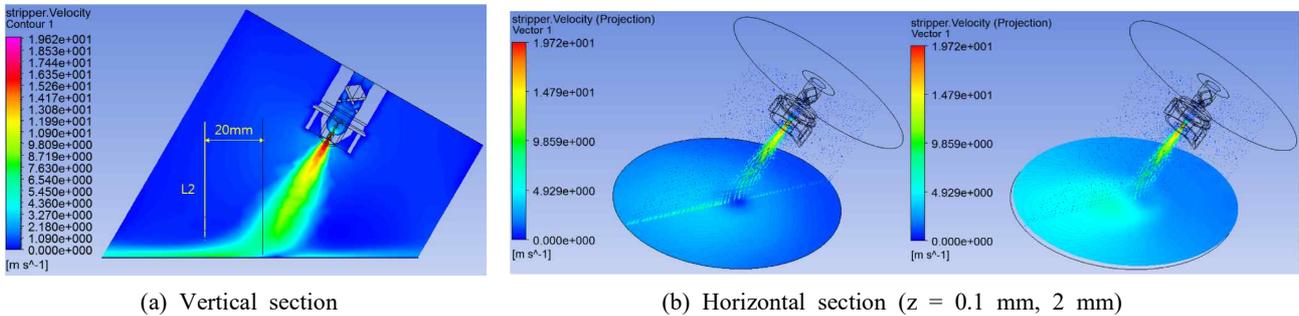


Fig. 11 Stripper velocity for 2.0 mm orifice diameter, 50 mm tilted spray distance, 1 m/s inlet speed

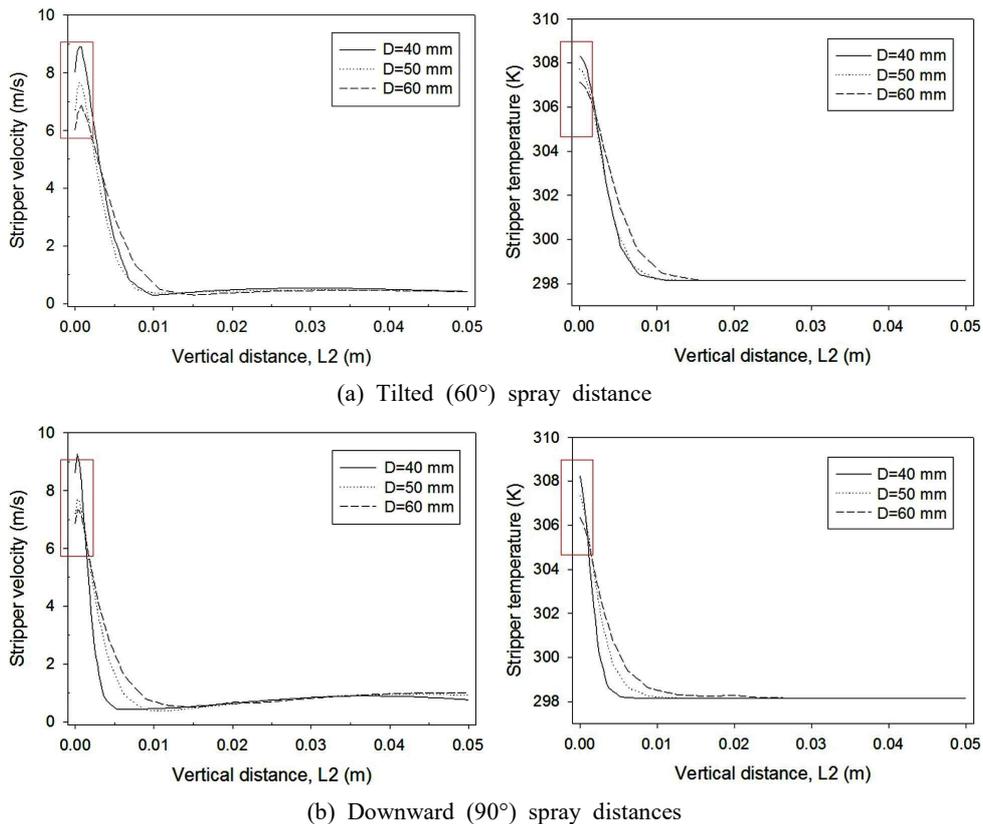


Fig. 12 Stripper velocity and temperature profiles at L2 for 2.0 mm orifice diameter and 1 m/s inlet speed

(Prandtl)수에 있어서 물은 7, 공기는 0.7~0.8, 유기물은 5~50으로 알려져 있으며 현재 박리액의 Pr수는 9.62 (@ 25°C)로서 $Pr > 1$ 이므로 전체적으로 momentum diffusion이 우세하다. 그러나 크게 convection 효과가 지배할 수준은 아니므로 PR표면에 형성된 유체의 sub-경계층에서 속도 층의 두께가 열 경계층 두께보다 다소 큰 수준으로 볼 수 있다. 분사 이후 노즐 출구 방향 좌우를 중심으로 높은 온도를 유지하는 액상 체적율이 높은 영역이 기관 표면에 닿은 후 샘플 표면 위로 이동되면서 샘플 표면 위 PR 폴리머 층으로 conduction의 거동도 충분히 이루어 질 수 있으며, 화학 반응 측면에서도 활성화가 가능한 것으로 판단된다.

5. 결론

ITO코팅된 글라스 위에 형성된 PR층을 박리하기 위해 친환경 반응물질인 cyclodextrine을 조성물에 첨가하고, 적정 액상을 도포하기 위해 분사 방식으로 박리하는 공정 요인들을 검토하였다. 주요 박리공정 조건인 박리 시간 50 s 이내, 화학 반응의 활성화를 위한 박리 사용 온도를 비등(55~60°C) 수준 이하에서 하는 조건을 바탕으로 원액 대비 최대 50%(부피 대비)까지 초순수(di-water)로 희석을 하여 사용하는 경제적 사용조건까지 적용했다.

간단한 순수 딥핑에 의한 실험으로 2:1 희석 비율에 의한 박리 가능성을 박리 온도 45°C와 50 s 박리 시간으로 확인했다. 이를 토대로 50s 분사 지속시간으로 박리액의 최소 사용을 위해 유량을 (3 L/min) 이내의 노즐 사양을 위해 검토한 결과, 1.8~2.2 mm의 노즐 오리피스 직경, 분사거리 40~60 mm으로 필요한 분사각과 분사영역을 확보가 가능하였으며, 노즐의 형태(직경비)에 요구되는 0.7~1.2 m/s 수준의 주입속도가 결정되었다.

노즐 오리피스 직경, 분사거리, 유량을 등에 의하여 샘플 표면 위에 충돌되는 에너지량의 차이에서 박리의 효과 차이가 있으며, 충돌 후 샘플 표면 위에서 소멸되는 경계층 흐름 두께 내에서 속도와 유효 온도 유지 또한 가능하다.

또한 분사 이후 박리온도 저하를 고려하여 분사되면 박리액은 45°C 수준에서 ITO코팅된 글라스 표면 위 거동이 가능하여 화학적 반응을 위한 온도와 경계층 영역 확보가 동시에 이루어졌다.

따라서 신 물질을 적용한 박리액의 화학적 반응과 추가적으로 물리적인 agitation이 동시에 이루어져 딥핑 실험에서 확인된 결과보다 분사방식의 박리공정이 우수할 것으로 판단된다.

후 기

이 연구는 2016년 청정생산기반전문기술개발사업 과제번호

10052250와 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 (2013M2A2A9043274)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- [1] Li, Z. R., 2015, Organic Light-Emitting Materials and Devices, 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton.
- [2] Kim, K. H., 2014., viewed 9 Nov. 2016, [Display Dynamics] TFT-LCD Chemical Materials Market Remains Robust on Growth of Chinese Panel Makers - Part 1: 4 Key TFT Materials, <<http://technology.ihs.com>>.
- [3] Korea IT Times, 2010., viewed 9 Nov. 2016, Korean LCD Material Market facing Intensified Competition between Global and Local Companies, <<http://www.koreaitimes.com>>.
- [4] Park, N. H., Kim, D. H., Park, B., Jeong, E., Lee, J. W., 2013, The Industry Trend Analysis and Perspectives of Biodegradable Polymers, Biomaterials Research, 17:3 114-120.
- [5] Ojima, S., Jizaimaru, T., Omae, S., Ohmi, T., 1997, Room Temperature Photoresist Stripper, J. Electrochem. Soc., 144:1 4005-4018.
- [6] Nguyen, T. H., Lee, M. S., 2014, Extraction and Stripping of Inorganic Acids by Tris 2-ethylhexyl Amine, J. Korean Inst. Met. Ma., 52:10 799-803.
- [7] Song, S. S., Yoon, H. J., Kim, T. H., 2014, Stripper Composition and Cleaning Method, KR Patent: 10-1426088.
- [8] Moore, J. C., 2002, Successful Photoresist Removal: Incorporating Chemistry, Conditions, and Equipment, Proc. SPIE 4690, Advances in Resist Technology and Processing XIX, 892-903.
- [9] Choi, H. H., 2010, Co-teaching Textbook on Display Process: Understanding for the TFT-LCD Manufacturing Process, Korea Display Industry Association, Seoul.
- [10] Kim, J. H., Shim, 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, Journal of the Korean Society of Manufacturing Technology Engineers, 25:4 281-289.
- [11] 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, Journal of the Korean Society of Manufacturing Technology Engineers, 25:1 14-20.
- [12] Xu, Y., Yuan, J., Repke, J. U., Wozny, G., 2012, CFD Study on Liquid Flow Behavior on Inclined Flat Plate Focusing on Effect of Flow Rate, Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics, 6:2 186-194.