

친환경 수계 박리액의 유동박리 공정 특성 및 청정성 연구

이기성¹, 이재원², 김용성^{1,*}

¹서울과학기술대학교 나노IT융합대학원
01811 서울시 노원구 공릉로 232
²중원대학교 항공재료 공학과
28024 충북 괴산군 괴산읍 문무로 85

(2018년 6월 18일 접수; 2018년 7월 5일 수정본 접수; 2018년 7월 7일 채택)

A Study on the Characteristics and Cleanliness of Fluidic Strip Process of Environment-Friendly Aqueous Stripper

Ki-Seong Lee¹, Jaeone Lee², and Young Sung Kim^{1,*}

¹Graduate School of NID Fusing Technology, Seoul National University of Science & Technology
232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul, 01811, Republic of Korea
²Department of Materials Science and Engineering of Aviation, Jungwon University
85 Munmu-ro, Goesan-eup, Goesan-gun, Chungbuk, 28024, Republic of Korea

(Received for review June 18, 2018; Revision received July 5, 2018; Accepted July 7, 2018)

요 약

본 연구에서는 유동박리공정에서 개발된 수계박리액의 수분함유량의 최적화를 통한 청정성을 연구하였다. 감광제 박리 특성을 상용 유기계 박리액과 비교 고찰하였다. 박리성능은 감광제의 패터닝 전 투명전극샘플과 코팅된 샘플을 박리 한 후의 투명전극표면에서의 전기 및 광학적 특성의 평가를 통해 비교 하였다. 상용화된 유기계 박리액과 수분함유량이 최적화된 수계 박리액의 감광제박리 공정 결과 수계박리액이 유기계 박리액보다 동등 이상의 우수한 전기 및 광학적 특성 결과를 나타내었다. 유동 박리공정에서 유기계 박리액은 박리 중 감광제가 용해되어 박리액내부로 용해가 된 반면, 개발 중인 수계박리액은 용제에 포함된 cyclodextrin에 의한 감광제 포집으로 박리액의 감광제 용해 감소의 효과가 나타난 것으로 판단된다. 이러한 박리 메커니즘의 차이에 의한 박리공정 후 유기계와 수계 박리액의 청정성을 비교 분석하였다.

주제어 : 수계박리액, 감광제, 박리공정, 스웰링, 포토리소그래피

Abstract : In this research, we investigated the cleanliness by optimizing the water content of the aqueous stripper in fluidic strip process. The stripping properties of the photoresist with optimized aqueous stripper were compared with the commercial organic stripper. The stripping performance was evaluated by electrical and optical characteristics on the surface of the transparent electrode that compare with stripped the transparent electrode surface and the rare surface before patterning by the photoresist. As a result of the photoresist stripping process of the organic stripper and the aqueous stripper optimized for water content, the aqueous stripper exhibited better electrical and optical characteristics than the organic stripper. In the case of the fluidic strip process with organic stripper, the photoresist dissolves in the stripper solution during stripping which can cause re-adsorption by contamination. Whereas that the aqueous stripper under development seems to decrease the photoresist dissolution in the stripper solution. Because the cyclodextrin contained in the stripper captures organic photoresist into hall of cyclodextrin which stripped through swelling and tearing. The photoresist residue captured by the cyclodextrin can be filtered. After the fluidic stripping process by different chemical stripping mechanism, the cleanliness of the organic stripper and aqueous stripper was compared and analyzed.

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

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: youngsk@seoultech.ac.kr; Tel: +82-2-970-6804; Fax: +82-2-970-6800

doi: 10.7464/ksct.2018.24.3.175 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

핸드폰, TV, 태블릿 PC 등의 산업이 발전함에 따라 디스플레이 산업의 시장이 증가하고 있는 추세이다. 디스플레이 산업은 해를 거듭할수록 커지고 있으며, 2016년부터 2022년까지 7.5% 연평균성장률로 성장하여, 2022년 1.69천억 달러의 시장이 형성될 것으로 예상된다[1]. 이에 따라 증가하는 디스플레이 시장의 수요에 맞춰 경쟁력을 갖추기 위해 더 높은 효율성과 향상된 신뢰성을 보장하는 방법이 요구된다. 특히 포토리소그래피(Photo-lithography) 공정은 디스플레이 소자 제작에서 기판위에 원하는 방식의 패턴을 형성하기 위해 필수적이다[2]. 이 공정에서 가장 많이 사용되는 재료는 감광제(photoresist, PR)와 이 감광제를 박리하기 위해 사용되는 박리액이다. 특히 감광제를 박리하기 위해 사용되는 박리액의 사용량은 감광제에 비해 체적비로 수천배 이상으로 많이 사용된다. 또한 이 박리액은 대부분 유기용매로 이루어진 유기계의 박리액이 주로 사용되어왔다. 박리액의 박리 능력은 감광액과 박리제의 화학적 관계에 매우 밀접한 관련이 있다. 감광액은 대부분 페놀(크레졸)-포름알데히드 수지, 폴리스티렌수지 등의 수지성분과 용매로 아세테이트, 케톤, 방향족 화합물 등의 유기화합물로 이루어져 있다[3]. 이러한 유기화합물을 박리하기 위해 유기용매로서 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디메틸술폭사이드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르, N,N-디메틸아세트아미드, 디프로필렌글리콜 모노부틸에테르 및 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르 등이 함유된 박리제가 사용된다. 하지만 이러한 박리제의 성분들은 환경에 매우 유해하다[4]. 또한 이들 유기계 박리액은 사용 후 폐기 시 처리과정이 복잡하고, 궁극적으로 박리액의 전량이 연소과정을 거치므로 환경오염을 피할 수 없다. 따라서 이러한 유기계의 박리액의 문제점을 극복할 수 있는 고성능의 박리제 개발 필요하다. 최근 이러한 박리제 개발은 국내외적으로 경쟁이 매우 치열하다[5]. 그중 주류를 이루고 있는 유기계 박리액을 대체하기 위해 수계박리액의 개발이 진행되고 있다[6]. 사용되는 주요성분은 고리형 알코올, 3차 알칸올 아민, 극성 용제 등으로 물과 혼합하거나, 히드록신카르복실산, 유기 술폰산을 물과 함께 합성하는 경향이 있다. 그럼에도 불구하고 공정시 금속성분에 대한 부식성 및 감광제의 세정력의 개선 요구되고 있다[7]. 이에 대응하기 위해 본 연구에서는 친환경적인 박리액의 개발을 위해 기존 수계 박리액에 주로 함유되어 있는 독성의 글리콜 에테르 및 극성 용제를 대체하고, 인산, 카르복실산, 술폰산 및 이들의 염 구조를 대체하는 용제 개발을 시도하고 있다. 특히 수계박리액 합성시 저극성의 흡을 가지고 있는 Cyclodextrin (CD)을 첨가하여 유기물의 포집특성을 향상시키고자 하였다. 따라서 박리액 중의 CD는 물속에서 용해도를 높이는 특징을 가지고 있으며, 감광제의 박리시 효율적으로 감광제 잔사를 포집할 것으로 기대된다[8]. 이러한 친환경적 박리제는 생분해성 물질을 투입하여 박리 후 감광제가 폐액에 부유하여 간단한 여과장치를 통해 제거하여 박리제를 재생할 수 있어 청정성이

획기적으로 향상될 수 있는 장점을 가진다. 기존의 유기계, 수계 박리액은 사용 후 대부분 폐액으로 처리되거나, 복잡한 고가 장치를 이용하여 재생을 시도하는 등 공정비용을 높이는 단점이 있다[9]. 반면 본 연구에 사용한 환경친화형 수계박리액은 감광제 박리공정 후 여과를 통해 간단하게 폐액으로부터 박리제를 재생할 수 있으며, 저온에서의 작업성으로 공정 온도 상승에 따른 용액의 휘발 등의 안전성을 확보가 가능한 박리액의 특성을 갖게 설계되었다[10-12].

본 연구에서는 디스플레이 공정에 요구되는 감광제의 제거 공정에서 사용되는 동일 샘플을 유동공정법의 박리공정조건(40 °C, 40초)으로 수행하였다. 특히 청정성확보를 위해 개발 중인 박리액의 성분중 비독성 유기물질의 최소화와 수분의 혼합량을 최대한 높이기 위한 최적의 수분 함유조건을 연구하였다. 또한, 동일한 유동박리공정조건에서 상용 유기계 박리액과 현재 개발 중인 수계 박리액의 감광제 박리 특성을 각각 비교 고찰하고 감광제가 박리된 ITO 샘플의 전기 및 광학적 특성에 대해 성능평가를 하였다. 그리고 박리액의 청정성을 비교하기 위해 상용화된 유기계 박리액과 본 연구에 적용된 개발 중인 수계 박리액의 청정특성을 탄소배출량 비교 계산을 통해 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 박리 실험

박리실험에 사용된 감광제는 포지티브형으로 AZ 계열로 스핀코팅법을 이용하여 디스플레이의 투명전극으로 유리기판위에 증착된 ITO박막위에 코팅한 후, UV를 표면에 조사하여 감광제를 경화시켰다. 준비된 시편의 정확한 두께와 형상을 파악하기 위해 주사전자현미경(SEM)으로 시편의 단면 촬영사진을 Figure 1에 보였다. 유리기판위에 증착된 ITO 필름의 두께는 160 nm, 감광제의 평균두께는 650 nm임을 확인하였다. 본 실험에 사용된 개발 중인 수계 박리액은 환경친화형 생분해성 성분(CD)이 포함된 것을 특징으로 하는 박리액으로 (주)이오텍에서 개발한 STP-S003용액을 사용하였다. 박리액의 성능을 비교 평가하기 위해 현재 범용 디스플레이 공정용으로 상용화된 유기계 박리액으로 국내 D사의 DPS 시리

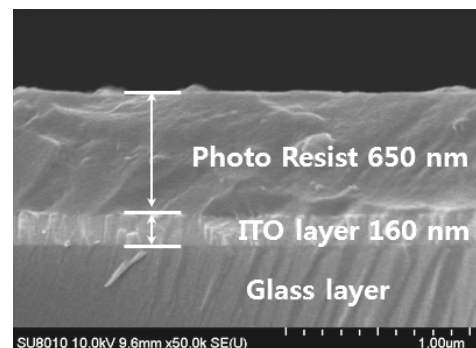


Figure 1. SEM image for PR/ITO/Glass.

Table 1. Chemical composition of aqueous stripper and organic stripper

Organic stripper	(wt%)	Aqueous stripper	(wt%)
1-Methyl-2-Pyrrolidone	40	STP-S003	20.4
Dimethyl Sulfoxide	15	Monoethanolamine (MEA)	9
1,2-Propanediol	40	Benzotriazole (BTZ)	0.6
Tetramethylammonium hydroxide(TMAH)	5	D.I. water	70

즈 용액 제품을 사용하였다. 상기 수계 박리액과 유기계 박리액의 주요 성분 조성표는 Table 1에 나타내었다. 실험 조건은 선행연구결과로부터 최적의 박리공정변수인 40 °C, 40초 이내의 시간에서[12] 추가적으로 용액을 교반하여 유동을 주었다. 유동은 300 cc 비이커에서 20 × 6 mm의 마그네틱바를 사용하여 400 rpm의 동일 조건으로 형성되었다. 특히 박리공정시 투명한 박리용액내부에서 감광제의 박리거동을 확인하기 위해 실험조 외부에서 녹색레이저광 발진장치로 샘플 표면에 투과하여 감광제와 광학적인 관습을 이용하여 박리 거동을 연속적으로 관찰하였다. 박리공정 후 증류수로 세척을 한 후 표면에 질소가스를 이용해 건조하였다. 건조 후에 표면에 박리된 정도를 확인하기 위해 투명전극의 표면을 광학현미경으로 미세잔사의 존재를 확인하였다. 또한 박리 전후의 전기 및 광학적인 특성평가를 통해 박리액이 투명전극에 미치는 물성특성을 파악하였다.

2.2. 전기 및 광학 특성평가

감광제 박리공정시 박리액이 투명전극 ITO 박막에 감광제 잔류잔사유무를 광학현미경으로 확인 후 전기 및 광학적 특성의 영향을 조사하였다. ITO 박막의 표면에서 전기적 특성 및 광학적 특성 비교를 위해 감광제 공정 전과 감광제 공정을 거쳐 박리를 진행한 후 투명전극의 표면에서 전기 및 광학특성의 변화도를 실험하였다. 광학적 특성은 UV-vis. spectrometer (Spectro Photometa U3000, Hitachi)를 이용하여 400 - 800 nm의 파장 영역에서 가시광영역에서의 광 투과도를 측정하였으며, 전기적 특성은 홀 측정 장비(Hall effect Measurement system, HMS-3000)로 먼저항 측정 방법을 사용하여 실험하였다.

2.3. 청정성 평가 방법

박리 공정 단계에서의 청정성 평가는 유기계와 수계 박리액에서 각각의 박리 공정 중 발생하는 온실가스 예상배출량 및 폐기물 배출량으로 비교 조사하였다. 박리 공정은 파일럿 수준으로 3세대 디스플레이 기판 크기를 적용하여 박리공정에 대한 청정성을 평가하였다. 이때 온실가스 예상배출량 및 폐기물 배출량은 투입 및 산출물에 관련된 주요 파라미터에 대한 목록 작성 및 적용 샘플의 9회 반복 평가에 대한 평균값을 반영하여 전과정평가(Life cycle assessment, LCA)기반으로 계산되었다[13].

3. 결과 및 고찰

3.1. 박리액의 수분함량 최적화와 박리특성

개발 중인 수계 박리용액에서의 용제를 제외한 수분함유량은 최대 70%였다. 본 연구에서는 유기용제의 함유량을 최소화하기 위해 수계 박리용액에 증류수를 추가적으로 투입하였다. 수계 박리액의 최적화 수분함량 조건을 확인하기 위하여 박리원액에 증류수를 아래 표와 같이 일정비율로 첨가시켜 다양한 수분 함유량 변화에 따른 박리특성을 평가하였다.

실험에 사용된 수계박리액은 제품원액 수분함유량 70%를 기준으로 최대한의 수분함유량을 확보하기 위해 수분을 추가적으로 첨가하였다. 이때 수분함유량비에 대한 조절한 결과를 Table 2에 나타내었다. 박리액의 온도와 박리 시간은 선행 감광제 박리조건 실험에서 최적화시킨 40 °C, 40초 공정조건으로 유동박리공정으로 실험한 결과 수세 직전 수분 함량에 따른 감광제의 박리 정도를 Figure 2 나타내었다. Figure 2(c) Aq-3에서 수분함유량의 경우 75%에서 Figure 2(a) Aq-1으로 수분함유량이 77.5%로 증가 할수록 박리 거동 및 진행의 차

Table 2. The water content of the aqueous stripper

	(a) Aq-1		(b) Aq-2		(c) Aq-3		Un-diluted
	stripper	DI water	stripper	DI water	stripper	DI water	
Diluted	3	1	4	1	5	1	stripper
Water content	77.5%		76%		75%		70%

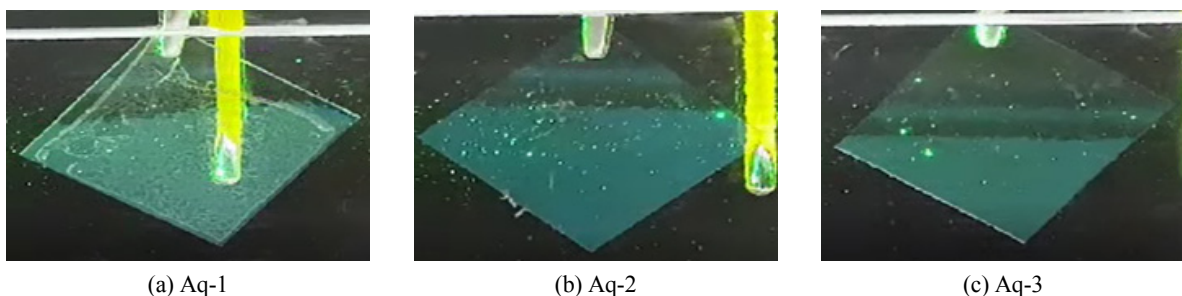


Figure 2. Photograph of fluidic stripping process according to each (a) 77.5%, (b) 76% and (c) 75% water contents at 40 °C and 40 sec.

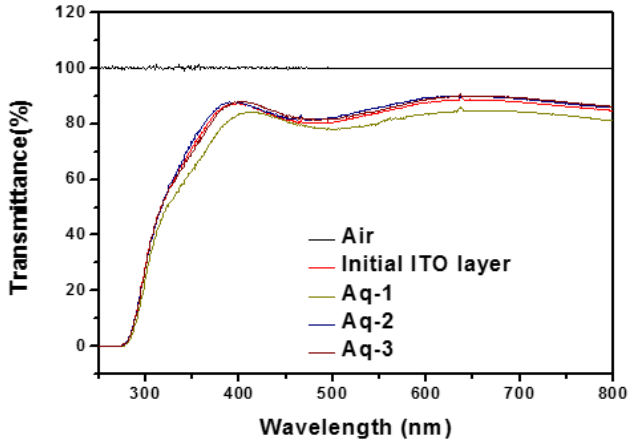


Figure 3. Optical properties of ITO thin film layer with PR stripped by aqueous stripper.

이가 뚜렷하게 관찰된다. 수분함유량에 따른 모든 농도에서 감광제의 부푸름 현상(swelling)과 찢어짐 현상(tearing)이 동일하게 관찰되었다. 특히 수분의 함유량이 증가할수록 swelling의 진행이 지연됨에 따라 감광제의 tearing시 잔사의 크기가 크게 발생됨을 보였다.

수분 함량에 따른 수계 박리액의 감광제박리 수준을 정밀하게 분석하기 위해 UV-visible로 박리 후 패터닝된 ITO 투명전극 층에서 광투과도를 각각 측정한 결과를 Figure 3에 나타냈다. 자외선에서 가시광영역의 각기 다른 파장의 빛이 샘플을 통과할 때 흡수 혹은 투과되는 빛의 양은 입사 빔(incident beam)과 투과 빔(transmitted beam)의 차이이며, 광투과 파장대 300 nm에서부터 광학적 투과(optical transmission) 특징이 나타난다. 그리고 공기(air) 중에서의 투과도 기준으로 ITO박막의 기판으로 사용된 Corning사의 1737 이글 클래스의 전면과 후면에서 빛의 반사(reflection) 영향으로 적어도 8% 손실을 가지고 있다는 점을 고려하면 광투과율은 최대 92%임을 고려하여 비교 분석하였다. 각기 다른 3가지 조성의 박리용액에서 유동박리 후 육안으로 관찰한 샘플의 표면은 모두 비슷해 보이지만 가시광영역인 400-800 nm 범위에서 평균 투과도 값을 비교하면 Aq-1 = 82.29%, Aq-2 = 86.56% 그리고 Aq-3 = 86.62%로 Aq-1과 Aq-2 사이에 큰 차이를 보였다. 박리후 수세조건을 동일하게 처리했다고 가정한다면 Aq-2와 Aq-3의 수분 함유량 조건이 광학적 투과특성이 우수한 것으로 나타났다. 또한 감광제공정 전에 ITO 투명전극에서의 광학적 투과도는 85.35%에 비해 Aq-2와 Aq-3의 투과도가 86.56%, 86.62%로 약간 향상된 값을 보였다.

각기 다른 수분 함량의 박리액을 사용하여 유동박리공정 전과 후 시편들의 전기적 특성을 측정한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 수분함유량이 Aq-3에서 Aq-1까지 증가할수록 감광제 공정전의 ITO 박막층에서의 비저항 값이 $1.69 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$ 에서 $1.59 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$ 으로 감소하다 다시 $1.61 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$ 로 증가됨을 보였다. 이를 면저항값으로 환산면 $6.49 \Omega/\square$ 에서 $6.11 \Omega/\square$ 으로 감소되다 $6.18 \Omega/\square$ 으로 증가됨을 알 수

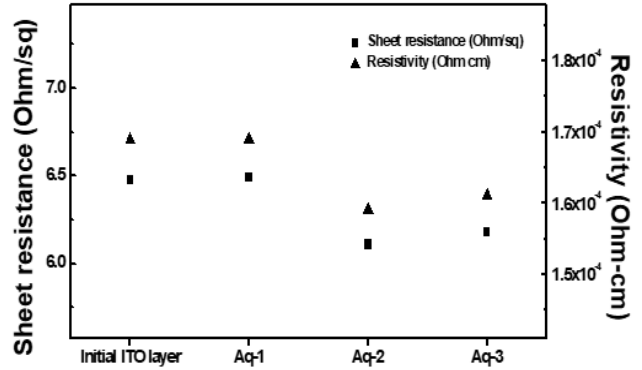


Figure 4. Electrical properties of ITO thin film layer with PR stripped by aqueous stripper.

있다. 전체적으로 패터닝공정을 하기 전 ITO 투명전극 층의 값에 비해 저항 값과 면저항 값이 약간씩 감소하여 전기적 특성이 향상됨을 보였다. 이와 같이 박리 전후의 ITO 박막 층에서의 광학 및 전기적 특성의 향상은 수계 박리액의 주요 성분 중 강염기성 용제가 ITO 증착시 발생된 혹은 표면층에 잔존하는 불순물 입자의 제거와 투명전극표면의 미세조직이 에칭에 의한 표면조도의 개선효과에 기인한 것으로 생각된다.

즉 각기 다른 수분함유량의 박리액으로 유동박리시 투명전극의 광학적 특성 및 전기적 특성의 개선효과를 보인 조성은 박리시 알칼리성분의 용액이 ITO 표면의 불순물 입자의 제거 및 표면조직의 미세한 에칭효과로 인한 광산란조직의 감소 및 전도전자의 평균자유행정거리의 증가로 광학적 특성 및 전기적 특성의 개선효과에 기인한 것으로 판단된다. 따라서 수분함유량이 76%인 Aq-2조건의 박리액이 최적의 수계박리 조성임을 확인하였다.

3.2. 유동박리공정에서 유기계와 수계 박리액의 박리 특성

유동박리공정에서 유기계와 수계 박리액에 의해 감광제가 제거되는 박리성능을 평가하기 위해 앞서 수분함유량이 76%로 최적화된 Aq-2 수계박리용액과 상용 유기계박리용액으로 박리실험을 진행하였다. 유기계박리용액과 수계박리용액에서의 박리실험은 40 °C, 40초 동안 동일한 유동조건에서 수행하였으며, Figure 5에 감광제의 박리거동을 관찰한 결과를 나타내었다. 유기계 박리액유동박리시 모습을 Figure 5(a)에 나타내었다. 공정시 감광제가 박리액과 접촉면에서 반응을 시작하여 박리액 속으로 직접 용해(dissolution)되는 것으로 거시적인 감광제의 swelling현상이나 tearing현상을 보이지 않았다. 이들의 박리과정을 모델화한 결과를 Figure 5(d)와 같이 나타내었다.

이에 반해 수계박리액으로 비유동 박리공정과 유동박리공정을 진행한 결과를 Figure 5(b)와 (c)에 각각 나타내었다. Figure 5(b)는 비유동 박리공정으로 물리적인 외력의 영향이 없이 박리액이 감광제와 접촉단계에서 화학적 반응으로 반응

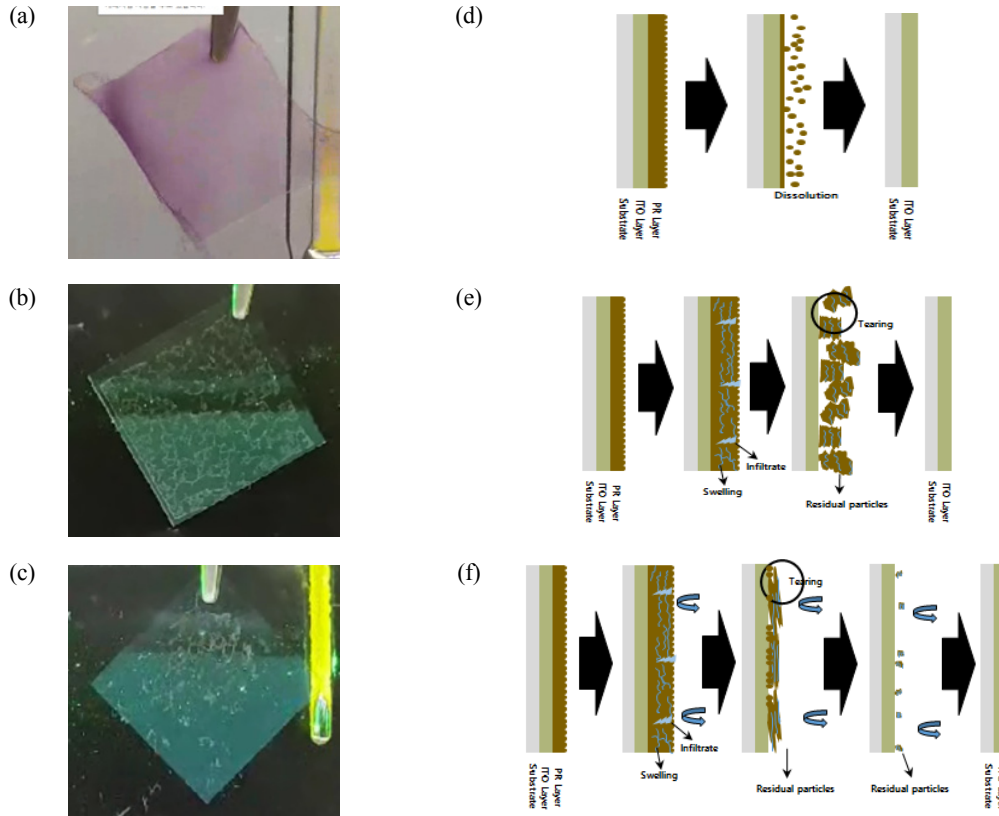


Figure 5. Photograph and chemical mechanism model of PR stripping by fluidic process of commercial organic stripper (a), (d) non-fluidic strip process of aqueous stripper (b), (e) and fluidic strip process of aqueous stripper (c), (f).

하여 swelling이 진행되고, swelling이 어느 정도 진행이 되면 감광제가 서로 tearing되어 작은 조각으로 ITO면에서 용액으로 박리되는 거동을 보였다. 반면 Figure 5(c)는 유동박리공정으로 감광제의 박리공정은 초기 화학적 반응에 의해 감광제의 swelling이 깊이방향보다 표면에서 넓게 발생하면 박리액의 유동에 의해 물리적인 외력에 의해 넓고 큰 형태로 tearing되어 감광제의 박리가 진행됨을 알 수가 있다. 기본적으로 Figure 5(b)의 박리거동과 유사하지만, 차이점은 유속에 의한 물리적 힘으로 박리액의 침투로 swelling과 동시에 tearing되어 감광제가 큰 덩어리로 떨어져나가고 ITO박막에 남아있던 잔여 감광제들은 swelling되어 박리가 진행된다. 수계 박리액에서 유동 유무에 따른 박리거동의 차이점을 모델화하여 각각 Figure 5(e),

(f)에 각각 제시하였다.

또한, 이들 모델을 통해 유기계박리용액에서는 감광제가 박리액으로 dissolution 하기 때문에 박리액의 재사용이 어려우며, 폐기 시 전량을 연소방법으로 처리하기 때문에 환경오염의 문제점을 갖고 있을 것으로 판단된다. 반면 수계박리용액에서는 용액 중에 함유된 cyclodextrin이 유기물을 포집하여 박리된 감광제 잔류물을 직접적인 여과 및 회수가 가능하게 된다. 따라서 박리액의 사용수명 연장이 가능하며, 사용 후 감광제가 제거된 박리액 중 염기성 성분을 중화 처리를 거쳐 환경 무해한 폐기가 가능하므로 청정성의 대폭적인 향상이 기대된다. Figure 6은 CD이 유기물 감광제를 포집하는 모식도이다.

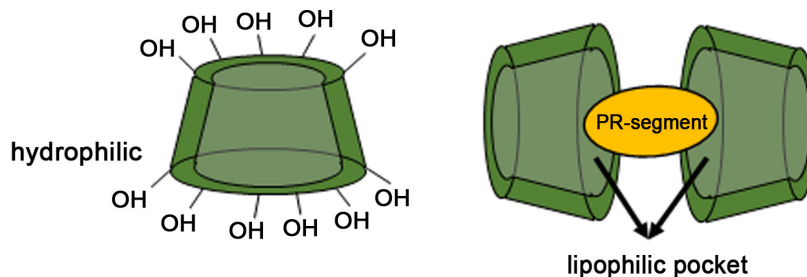


Figure 6. Schematic of captured PR-segment by cyclodextrin (CD).

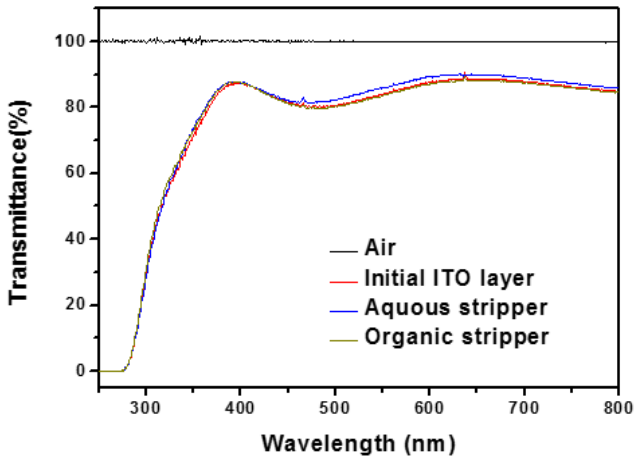


Figure 7. Optical properties of ITO thin film layer that is PR stripped with aqueous stripper and organic stripper.

Figure 7은 유기계 박리액과 앞서 검토한 수분함유량이 76%로 최적화된 Aq-2 수계 박리액으로 유동박리공정에 의해 감광제가 박리된 후 ITO 박막 층에서 광학적 특성 변화를 비교 분석하였다. 감광제가 도포되기 전 ITO 박막은 가시광영역 범위에서 평균 광투과도가 평균 85.35%을 보였다. 전극패터닝을 위해 ITO 박막 층위에 도포된 감광제를 동일한 40 °C, 40 초의 유동박리공정조건에서 유기계 박리액과 수계 박리액으로 박리실험을 진행하였다. 박리 후 동일한 조건으로 수세 및 건조한 결과 광투과율은 유기계는 84.95%, 수계는 86.56%로 나타났다. 수계의 경우 감광제 도포 전의 ITO박막 층에서의 광투과율에 비해 동등 이상으로 우수한 결과를 보였다. 그러나 유기계박리용액의 공정결과 감광제 도포 전의 ITO박막 층과 수계박리액으로 박리 공정된 ITO박막 층에 비해 광투과율이 다소 감소한 결과를 보였다. 이는 앞서 Figure 5(d), (e) 및 (f)의 유기계 및 수계 박리액의 박리거동에 대해 상호 비교하여 검토한 모델에서와 같이 유기계의 경우 박리시 dissolution 거동이 수계보다 유기계에서 지배적으로 나타나는데 기인한 것으로 판단된다. 즉, dissolution된 감광제가 박리액내부로 용

해되어 ITO표면에 미량 재흡착으로 광학적 특성이 다소 감소한 것으로 판단된다.

Figure 8은 유기계 박리액과 수계 박리액에 의해 감광제가 박리된 후 ITO 박막 층에서 전기적 특성 결과를 감광제가 도포되기 전 초기 ITO 박막의 전기적 특성 값을 기준으로 비교하였다. 감광제가 도포되기 전 초기 ITO 박막의 전기비저항 값은 $1.69 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 를 보였으며, 유기계 및 수계 박리액으로 감광제가 박리된 ITO박막 층에서의 값들은 $1.61 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 로 거의 동일하였다. 즉, 초기 ITO 박막의 전기비저항 값에 비해 감소되어 전기적 특성은 향상된 것으로 나타났다. 또한 이를 면저항 값을 환산하면, 초기 ITO 박막의 면저항 값이 $6.48 \Omega/\square$ 에서 유기계는 $6.21 \Omega/\square$, 수계는 $6.18 \Omega/\square$ 로 감소함을 나타내었다. 이러한 전기적 특성의 향상은 수계와 유기계 모두 강염기성을 함유한 박리제로 감광제 박리시 ITO 표면층과 반응할 때 표면에 미세오염물질들의 제거 효과를 유발한 것으로 판단된다.

3.3. 수계박리액의 청정성 분석

수계 박리액의 청정성 비교를 위하여 온실가스 예상배출량 및 폐기물 발생량을 산정하여 평가하였다. 박리액의 청정성 평가는 박리액 제조공정은 배제하고 실제 박리가 진행되는 감광제 박리공정 단계에서만 한정하여 온실가스 예상배출량 및 폐기물 발생량만으로 평가하였다. 또한 개발된 수계박리액의 청정성은 기존의 유기계 박리액과 상호비교 하였다. 청정성 평가를 위한 데이터의 수집과 분석은 Table 3을 기준으로 하였다. Table 3은 감광제 박리공정시 투입되는 물질과 공정 후 배출 물질들이다. 데이터의 수집은 유리 위에 증착된 ITO 투명전극 위에 형성된 감광제 층을 표준샘플(370 × 470 mm)로 9매를 실제박리한 후 이를 토대로 표준 샘플 1개에 대한 박리액을 계산하였다. 온실가스 예상 배출량은 전기, 상수 생산, 폐기물 처리 등은 환경부 탄소성적표지 부문별 배출계수를 적용하고, 감광제의 원료물질 및 박리액의 온실가스 배출계수는 국내(환경부, 산업통상자원부) 데이터베이스(D/B)를 우선 적용하여 산출하였으며, 감광제 박리공정 후 산출되는

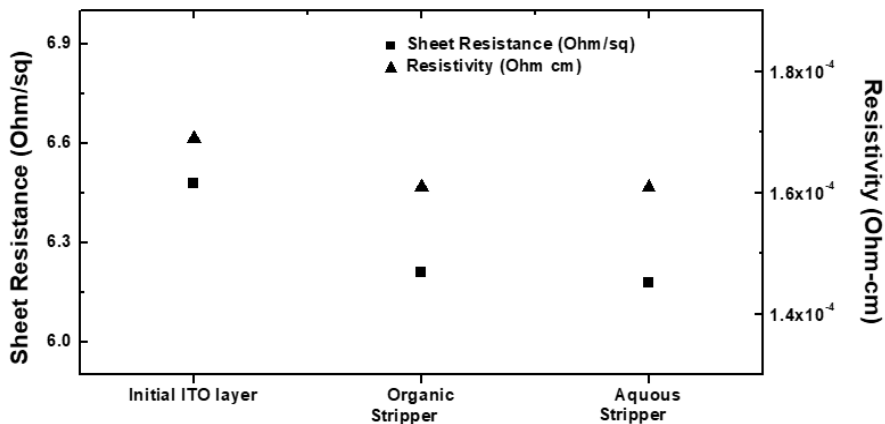


Figure 8. Electrical properties of ITO thin film layer that is PR stripped with aqueous stripper and organic stripper.

Table 3. Data source for life cycle assessment analysis

	Input		Output	
	Organic stripper	substrate	1 ea	product
stripper		39 kg	waste water	73.5 kg
water supply		60 kg	sewage	52.6 kg
electricity		168 kwh		
Aqueous stripper	substrate	1 ea	product	1 ea
	stripper	18 kg	waste water	29 kg
	water supply	24 kg	sewage	13 kg
	electricity	109 kwh		

Table 4. Estimated 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.)	0.202	0.068
Amount of waste (kg)	0.663	0.030

량을 실측하여 폐기물 발생량을 산출하였다[14,15]. 이를 통해 산출된 데이터는 Table 4에 수계 박리액과 유기계 박리액으로 정리하였다. 표준샘플의 실험을 통해 계산결과 예상되는 온실가스의 배출량은 수계 박리액 0.068 kg (CO₂-equ.)로 유기계 박리액이 0.202 kg (CO₂-equ.)보다 약 3배의 온실가스 발생이 저감될 것으로 예상된다. 또한, 폐기물 발생량에서도 유기계 박리액이 0.663 kg인데 반해, 수계 박리액이 0.030 kg으로 다량의 폐기물이 저감되었다. 유기계 박리액을 이용한 박리는 실험후 박리액상에 존재하는 다양한 환경오염물질의 존재로 추가적인 중화처리가 불가능하여 용액 전량을 건조하여, 이후 잔류하는 감광제를 소각 처리를 해야 된다. 반면, 수계 박리액의 경우 CD가 감광제를 포집하므로 감광제 잔류물질을 여과를 거쳐 회수하여 폐기하며 나머지 박리액의 중화처리를 통해 환경무해한 수분을 전량 하수처리가 가능하기 때문에 폐기물을 저감할 수 있다.

4. 결론

수분함유량이 최적화된 수계 박리액을 유기계 박리액과의 동일한 감광제에 대해 유동박리공정을 통해 연구한 특성을 비교분석 하였다. 또한, 수계 박리액과 유기계 박리액의 박리 공정에서 청정성을 평가하였다.

감광제 박리를 위해 개발 중인 수계 박리액의 최적수분함유량을 연구한 결과 수분함유량이 76% 이하였다. 수분함유량이 최적화된 박리액으로 감광제 박리 공정 후 ITO 투명전극의 전기 및 광학적 특성은 비저항 값이 $1.59 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$, 광투과도는 가시광선 영역에서 평균 투과도 86.56%로 감광제 공정 전의 초기 ITO 전극에서 값들인 $1.69 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$, 85.35%에 비해서 동등이상의 우수한 값을 보였다.

또한 수분함유량이 최적화된 수계 박리액과 유기계박리용

액의 박리공정 결과 전기특성값인 면저항 값은 유기계 박리액이 6.21 Ω/\square , 수계 박리액이 6.18 Ω/\square 으로 유사한 결과를 나타내었으나, 광투과도는 유기계 박리액이 84.95%, 수계 박리액이 86.56%로 수계 박리액에서 향상된 것으로 나타났다. 수계박리액에서 광투과도의 개선효과는 박리액내부에 함유된 CD으로 인해 박리감광제의 포집효과 및 dissolution 억제 효과에 의한 ITO표면에 불순물 재흡착 최소화에 기인한 것으로 판단된다.

수계박리액의 청정성은 유기계 박리액과 수계 박리액의 유동박리공정에서 폐기물 발생량과 온실가스 예상 배출량을 비교분석 한 결과, 수계 박리액 사용 시 온실가스 예상 배출량은 0.068 kg (CO₂-equ.)로 유기계사용시보다 약 3배 저감되며, 폐기물 발생량은 95%로 감소함을 나타내었다.

감사

이 연구는 2016년 청정생산기반전문기술개발사업 과제번호 10052250의 연구비지원으로 수행되었습니다.

References

1. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/display-market-925.html> (Accessed Feb. 2017).
2. Blaikie, R. J., Melville, D. O. S., and Alkaisi, M. M., "Super-Resolution Near-Field Lithography Using Planar Silver Lenses: A Review of Recent Developments," *Microelectronic Eng.*, **83**(4-9), 723-729 (2006).
3. Park, S.-H., Shin, J.-A., and Park, H.-D., "Exposure Possibility to By-products during the Processes of Semiconductor Manufacture," *J. Korean Soc. Occupat. and Environ. Hygiene*, **22**(1), 52-59 (2012).
4. <http://k2b.kosha.or.kr/html/hmEnforcement.html> (Accessed March 2018).
5. Zhang, S., Hubis, E., Girard, C., Kumar, P., DeFranco, J., and Cicoira, F., "Water Stability and Orthogonal Patterning of Flexible Micro-Electrochemical Transistors on Plastic," *J. Mater. Chem. C*, **4**, 1382-1385 (2016).
6. Ouyang, S., Xie, Y., Zhu, D., Xu, X., Wang, D., Tan, T., and Fong, H. H., "Photolithographic Patterning of PEDOT:PSS with a Silver Interlayer and Its Application in Organic Light Emitting Diodes," *Organic Electronics*, **15**(8), 1822-1827 (2014).
7. Yamamoto, N., Osone, S., Makino, H., and Yamamoto, T., "Influence of Alkaline Chemicals on Electrical and Optical Characteristics of Ga-Doped ZnO Transparent Thin Films," *ECS Trans.*, **33**(31), 29-36 (2011).
8. Schofield, W. C. E., Bain, C. D., and Badyal, J. P. S., "Cyclodextrin-Functionalized Hierarchical Porous Architectures for High-Throughput Capture and Release of Organic Pollutants from Wastewater," *Chem. Mater.*, **24**(9), 1645-1653 (2012).
9. Chein, H., and Chen, T. M., "Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Semiconductor Manufacturing," *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **53**(8), 1029-1036 (2012).

10. Kim, J. H., Sim, J. M., Joo, G.-T., Kim, Y. S., and Jeong, B. H., "An Efficient Photoresist Stripping Process on the ITO Surface Using the Dipping Method," *J. Korean Soc. Manufact. Technol. Eng.*, **25**(4), 281-289 (2016).
11. Kim, J. H., Ko, H. H., Lee, K.-S., Joo, G.-T., and Kim, Y. S., "Investigation for Photoresist Stripping Conditions on the ITO Surface by the Multi-Spray Method," *J. Korean Soc. Manufact. Technol. Eng.*, **27**(1), 27-34 (2018).
12. Lee, K.-S., Jeon, J. W., Son, J. Y., Kim, J. H., Joo, G.-T., Jeong, B. H., Lee, D. W., and Kim, Y. S., "Characteristics and Cleanliness of Strip Process of Environment-Friendly Aqueous Stripper," *J. Korean Soc. Manufact. Technol. Eng.*, **27**(2), 154-159 (2018).
13. Burgess, A. A., and Brennan, D. J., "Application of Life Cycle Assessment to Chemical Processes," *Chem. Eng. Sci.*, **56**(8), 2589-2604 (2001).
14. <http://airemiss.nier.go.kr> (accessed Feb. 2017).
15. <http://netis.kemco.or.kr> (accessed Feb. 2017).