

## 딥핑 방식을 이용한 ITO 표면의 효율적인 포토레지스트 박리공정

김준현<sup>a</sup>, 심재명<sup>a</sup>, 주기태<sup>b</sup>, 김용성<sup>b\*</sup>, 정병현<sup>c</sup>

## An Efficient Photoresist Stripping Process on the ITO Surface Using the Dipping Method

Joon Hyun Kim<sup>a</sup>, Jae Myung Sim<sup>a</sup>, Gi-Tae Joo<sup>b</sup>, Young Sung Kim<sup>b\*</sup>, Byung Hyun Jeong<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Mechanical and Automotive Engineering, Seoul National University of Science & Technology  
232, Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea

<sup>b</sup> Graduate School of NID Fusing Technology, Seoul National University of Science & Technology  
232, Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea

<sup>c</sup> Eotech, 311 GERI, 567, Bongsan-ri, Sandong-myeon, Gumi, Gyeongbuk-do, 39171, Korea

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received	8	July	2016
Revised	5	August	2016
Accepted	14	August	2016

#### Keywords:

Dip coatings  
Dip-agitation  
ITO-Glass  
Photoresist  
Stripping process

### ABSTRACT

Agitation is a secondary process used to increase the PR stripping force on an ITO-glass surface; it is an efficient approach to stripping during production. It activates the stripper to chemically penetrate the PR layer and assists by breaking down the physical bonding forces at the surface. In this study, different stripping tests were conducted by varying the dipping time, the composition, the strip temperature, and the stripper concentration. Optimal PR strip conditions were estimated by using comparative visual inspection of stripped sample surfaces. The stripping process was affected by changes in the moving speeds and the sample positions. It was confirmed that the stripping capability improved at a dilute stripper ratio of 20-40% and a strip temperature of 30-40°C and within 60 s of strip time.

## 1. 서론

반도체 및 디스플레이 산업은 막대한 투자비용이 요구되는 자본 집약산업이며 전형적인 시스템 산업으로 전후방 효과가 큰 산업이다. 특히 디스플레이 산업은 휴대폰, 태블릿 PC 등 소형 모바일 기기를 비롯하여, 모니터, TV 등 중·대형 제품에 걸쳐 다양한 분야에 걸쳐 적용되고 있다.

이러한 전방산업의 수요에 대응되는 후방산업 역시 다양한 종류의 소재 및 장비가 각 공정과정마다 사용되어야 하며, 이러한 각 공정은 많은 기술을 필요로 하고 있다. 특히 사용되는 소재들은 각

제조공정의 최적화에 맞게 적용하여야 한다. 특히 포토레지스트 도포(PR: photoresist) → 노광(exposure) → 현상(developing) → 식각(etching) → PR 박리(stripping)로 이어지는 순환 반복 공정에는 화학소재들의 사용이 집중되어 있으며 대형화 추세에 따라 그 비중도 매우 크다<sup>1,2</sup>. 또한 화학소재는 생산 라인의 특성에 민감하게 적용되기 때문에 적합한 소재의 선정과 적용 조건 등이 반드시 설계에 맞춰 이루어져야 한다.

세부공정에 사용되는 소재들 중 박리액(stripper) 분야는 성능 개선을 위한 조성물(composition)과 이에 해당되는 공정을 개발하는데 다양성과 함께 집중되고 있다<sup>3-5</sup>. 박리액은 조성 물질의 구성

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

Fax: +82-2-970-6011

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

**Table 1** Applicable methods for the stripper supply

Supply methods	Mechanisms	Stripping time	Strip temperature
Dipping	CR	30-120 s	30-60°C
Dipping-withdrawal	CR	120 s over	30-60°C
Spray	CR + SC	30-80 s	30-70°C
Dipping-agitation	CR + CD	20-80 s	30-60°C
Dipping-spray	CR + CD + SC	20-60 s	30-60°C

Remark: CR (chemical reaction), SC (surface collision), CD (chemical diffusion)

비중에 따라 크게 유기계와 비유기계(수계)로 구별되어 있지만 여전히 박리 성능 때문에 여전히 유기계가 다수를 차지하고 있다.

그러나 박리액의 조성 물질에는 배합(formulation)이나 첨가제(additives) 같은 응용을 통하여 PR 박리 능력을 강화하고 친환경의 대응이라는 측면에서 유기물질의 비중을 점차 낮추고 있다<sup>6,7</sup>. 이들 박리액들의 사용 공정 조건은 크게 조성물의 특성과 PR의 종류 그리고 사용 환경 등에 민감해진다.

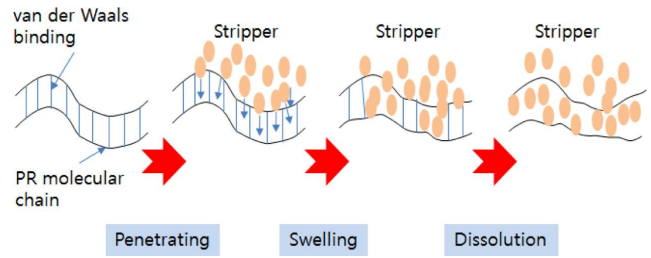
PR을 제거하는 방식은 시험편을 박리액에 딛(dip)하거나 표면에 박리액을 분사(spray)하는 등으로 이루어지며 이 때 가능한 박리공정 제어법을 Table 1에 제시하였다. 분류표처럼 전통적인 딛핑(dipping) 방법에서 대량 생산에 적합한 노즐 방법까지 다양하게 적용되고 있다. 기본적으로 조성물에 의한 화학적인 박리 성능 외에 추가적으로 딛핑 유지시간과 박리 온도 그리고 기타 반응 활성화를 위한 물리적인 요소 등을 고려하여 박리능력을 배가 할 수 있다.

PR 박리 조성물을 사용하여 유리 기판에 증착된 ITO 투명전극 위에 코팅된 PR을 제거하는데 있어서 조성 비율, 박리액 농도와 박리 온도 조건에서 ITO 표면에는 잔유물이 남아 있어서는 안 된다. 이밖에도 부식이나 공정시간의 단축과 같은 부분의 제약도 극복해야 한다.

본 연구에서는 디스플레이 패널에서 가장 많은 반복 생산 제조 공정인 PR 제거 공정을 검토하였다. Mono ethanolamine(15%)과 dihydrogen oxide(76%)가 주성분인 수계형 조성물과, 유무기 알칼리 혼합물(35%)과 dihydrogen oxide(25%)를 주로 갖는 유기계형 조성물을 사용대상으로 하여 포지티브(positive) PR층을 박리 하는 과정을 비교 분석하였다. 또한 박리공정 효율 향상을 검토하였다.

## 2. 박리 작용의 구조

PR은 산성의 고분자이므로 염기성인 stripper를 사용하여 용해, 박리하는 과정을 거쳐야 하는데 Fig. 1에서 보여주는 도식적 과정



**Fig. 1** PR stripping mechanism<sup>[8]</sup>

을 설명하면, PR층은 ITO 표면으로부터 PR의 분자 사슬 각각은 2차 결합 형태로 겹겹이 쪽 이어져 있는 연결형으로 되어있다.

최초 PR층이 염기성 stripper 용액에 노출되면 stripper 용액분자들이 침투(penetrating)를 하게 되고 PR이 점차 팽윤(swelling)되어 PR 분자 간 사슬을 연결하는 수직방향의 2차 결합(van der Waals binding)이 끊어지게 된다. 일련의 이 과정이 지속되면 PR 분자사슬들이 서로 떨어져 분리되면서 용해(dissolution) 또는 분해가 완성된다.

기본적으로 박리능력의 절대적인 성능 지표는 조성물의 화학적 반응이 박리 공정에서 70% 이상의 비중을 차지한다. 그 외에 첨가제(additive)를 통하여 박리 과정을 보조하고 하부 금속막과 유리 기판의 부식방지와 용액의 증발과 같은 기타 사항을 해결하게 된다. 이러한 화학 반응을 미시적으로 또는 거시적으로 활성화시키기 위해서는 strip 온도가 중요하다.

PR은 자외(uv)영역에서 가시(visible)영역 파장까지의 빛에 반응하여 분해 또는 결합의 변화를 일으키게 된다. 이 때 패턴 위로 남는 PR층이 강한 결합력을 갖는 부분과 PR층을 코팅(coating) 하는 방법 그리고 패턴 모양과 두께 등과 같은 요인들이 stripper의 PR층 내로 침투하는 단계에 영향을 줄 수 있다. 이와 같은 부분이 박리 공정 소요시간에 다소 차이를 가져오게 된다.

Fig. 1과 같이 PR층을 분해하고 용융시키는 과정은 1차적으로 화학반응을 통하여 완성될 수 있으나 박리 소요 시간을 단축하기 위해서는 여기에 2차적으로 표면장력이나 점착력을 약화 또는 강화시키거나 잔여 PR 분자 사슬에 남아 있는 2차 결합을 물리적으로 제거하는 과정이 필요하다. 딛핑 방법에서는 PR층이 stripper에 항상 노출되어 있으면서 주변부에 유동을 갖게 함으로 PR층의 박리과정을 미세하게 가속 시킬 수 있다.

Table 1에서 정리한 방법과 같이 딛핑 정도, 노출시간, 유동력 전달 방식 등에 따라 stripper 공급이 다르게 된다. 전통 방법인 딛핑, 청정 박리가 가능한 딛핑-추출(dipping-withdrawal)<sup>[9]</sup>, stripper 유동의 물리력을 제공하는 교반(agitation) 그리고 노즐 분사(spray) 등이 제시되며, 각각의 박리 공정은 소량, 대량 생산 그리고 디스플레이 패널의 크기에 따라 공정 효율성에 맞게 적용 된다.

### 3. 박리 작용의 agitation 영향 민감도 분석

#### 3.1 주요 PR 박리 요인들의 실험적 도표 조건 분석

소형 디스플레이 패널용 글라스에 전극패턴 형상을 위하여 사용된 PR의 박리공정은 딥 방식을 사용하였다. 이를 토대로 해당 공정 제어조건을 검토하여 최적 박리 효율 조건을 검토하였다.

크기가 370 mm×470 mm인 무알카리 글라스 기판에 ITO 박막을 증착한 후 4각 중공 모양의 연속된 발광소자의 전극형성을 위해 930 nm 두께로 PR이 Fig. 2처럼 패턴닝 되어 있다. Fig. 2의 점선 모양처럼 절취하여 샘플을 만들었으며, stripper 원액을 10, 20, 30, 40%로 di-water로 희석시킨 용액을 4각 비커에 담고 딥핑 시간, 딥핑 온도 등의 조건을 부여하여 육안 또는 광학적 방법으로 박리상태를 검사하였다.

Table 3은 Table 2에서 제시된 stripper 조성물을 사용하여 얻은 도표화(mapping)된 결과들이다. 두 stripper의 큰 차이점은

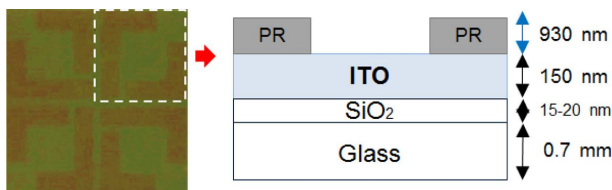


Fig. 2 Basic pattern on the ITO-glass and sectional view of layers

Eotech 4031쪽이 dihydrogen oxide를 76% 함유되어 있는 점이며 이는 수계로 청정성이 강하다. 반면, Eotech 4032는 수분함유량이 25% 미만으로 낮게 제어된 기능성이 높은 조성물이다.

Monoethanolamine이나 alkali mixture는 PR을 기판으로부터 박리시키는 역할을 하게 된다. 이들 적정 비율이 맞지 않으면 박리력이 저하된다. 즉 점착력이나 표면 장력과 같은 부분에 영향을 주게 된다. Surfactant는 샘플 표면에 남겨지는 입자를 제거하는 역할을, glycoether는 PR을 분해하거나 표면 장력을 제어하는 역할을 한다.

딥핑 유지시간을 60초로 정하고 각 주요 요인별 조건으로 각각 박리한 후 추출하여 증류수만으로 세정과정을 거친 후 건조시켰다. Stripper를 전체 부피 대비로 Di water로 10%에서 10% 간격으로 최대 40%까지 희석시킨 용액을 사용하고 그리고 strip 온도를 30, 40, 50°C로 각각 적용하였다.

Table 2 Stripper composition for the mapping analysis

Stripper	®Eotech 4031	®Eotech 4032
Composition	Benzotriazol	Glycol Ethers
	Monoethanolamine	Organic & inorganic alkali mixture
	TMAH	Surfactant
	Dihydrogen Oxide	Dihydrogen Oxide
	etc	etc

Remark: Confidential for detailed % by total volume

Table 3 Stripping results by image mapping with respect to stripper composition, time and temperature

Strip temperature	Dipping duration	Eotech 4031 (% , stripper volume ratio of the dilute solution)			
		10%	20%	30%	40%
(a)	30°C				
	40°C				
	50°C				
Strip temperature	Dipping duration	Eotech 4032 (% , stripper volume ratio of the dilute solution)			
		10%	20%	30%	40%
(b)	30°C				
	40°C				
	50°C				

ITO-glass의 표면 이미지는 stripper 희석 농도 20-30% 수준에서 swelling 단계에 머물러 있는 것을 그리고 40% 수준에서는 dissolution까지 이루어진 것으로 보인다. 따라서 희석 농도 40%, strip 온도 40°C를 경계로 박리 상태가 어느 정도 이루어진 것으로 판단된다. 이는 순수 딥핑만으로 이루어지는 화학반응과 부수적인 점착력의 물리적인 영향에 의한 결과이다.

PR의 두께와 전극 패턴 모양(넓이, 폭 등), PR의 종류에 따라 다소 차이가 존재하지만 60초 정도의 딥핑 유지 시간에서는 strip 온도 40°C와 30% 이상 농도의 stripper를 적용하면 부분적인 박리를 포함하여 최하 유지할 수 있는 조건임을 알 수 있다. Strip 온도 50°C를 유지하면 매우 안정된 박리를 할 수 있는 조건을 갖추게 되고 40% 농도를 적용하면 박리를 매우 빠른 시간(딥핑 유지시간 기준, 30초) 이내로도 가능하다. 수계인 Eotech 4031도 거의 대등한 성능을 가지고 있다.

전술한 바와 같이 박리 과정의 구도 관계는 화학반응에 의한 역할이 거의 절대적이어서 strip 조성물의 화학약품 배합 기술은 매우 다양한 범위에서 적용된다<sup>5,6</sup>. 순수한 딥핑 조건에서 적용되는 조성물, strip 온도, 시간 외에도 물리력(타력)을 주면 그만큼 박리 성능의 결과에도 민감한 차이가 존재할 것으로 판단된다.

### 3.2 딥핑 상태에서 agitation 영향 분석

#### 3.2.1 실험 방법 및 장치 구성

순수 딥핑 조건으로 ITO 증착된 유리 샘플에 형성된 PR층을 박리하는 동안 stripper가 침투되는 샘플 표면에 미소의 물리적인 힘을 제공하기 위해 Fig. 3과 같이 샘플을 stripper 희석액이 담긴 수조 내에서 좌우 방향으로 움직임을 주는 방식을 적용했다. 여기서 표면 가까이 유체의 경계층 흐름을 유도하여 박리표면에 물리력을 제공하여 그 민감도를 파악하고자 했다.

그림 Fig. 3(a)과 같이 샘플이 잠기는 수조는 폭(W)와 높이(H)를 가지며 그리고 샘플은 일정 속도(U)로 좌우왕복으로 움직인다. 그리고 샘플은 Fig. 3(b)와 같이 stokes 첫 번째 문제처럼 샘플 표면 위로 이끌림으로 발생하는 경계층 두께(d) 내에서 유동에 의한 박리효과를 주기 위해 0°기준으로 위치시켰다.

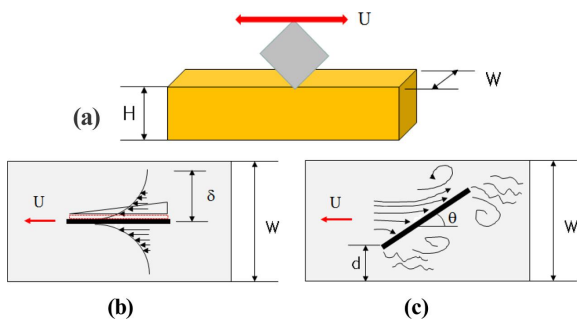


Fig. 3 Schematic diagram for applying dipping-agitation method

또한 샘플의 이끌림에 의해 발생하는 접선 방향의 흐름 위주에서 샘플 표면의 접선과 법선 방향으로 흐름을 유도하여 경계층 두께 (d) 내의 흐름의 변화가 유동 박리에 영향을 줄 수 있는 효과를 고려하기 위해 Fig. 3(c)와 같이 45°로 위치시켰다. 샘플은 위치한 그대로 수조 벽과 평행하게 절대 좌표계와 같이 직선 왕복한다.

Stripper가 담겨 있는 수조 내에서 직선 왕복 움직임에 사용되는 Fig. 4의 샘플은 Fig. 3과 달리 무알카리 글라스 기판에 ITO 박막과 소자 보호를 위해 중앙부분에 절연층(PI) 박막이 증착된 후 ‘┌’와 ‘└’자 모양의 영역의 ITO 투명전극형성이 절연층 부분과 연결되어 600 nm 두께 수준의 PR이 위에 코팅 되어 있다.

또한 Table 3의 도표를 위해 사용된 샘플보다 현재 사용된 샘플의 PR층 두께가 얇기 때문에 상대적으로 stripper의 침투 조건이 좋다고 볼 수 있다. 따라서 주요 제어 조건의 적용이 상대적으로

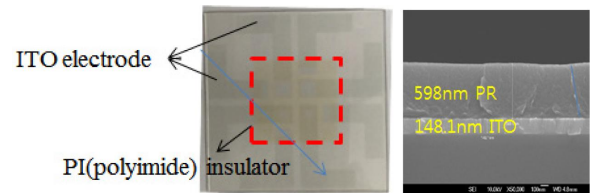


Fig. 4 Pattern and sectional view of the sample for agitation test

Table 4 Test condition for the dip stripping with agitation

Control factors	Levels
Diluted stripper	20%-50%
Dipping time	Fixed 60 s
Strip temperature	40-50°C
Agitation (U)	Uniform velocity (4.64, 18.17, 36.2 mm/s)
Angle (q)	Position angle (0, 45 degree)
Width (W)	40, 50, 60mm
Height (H)	100mm

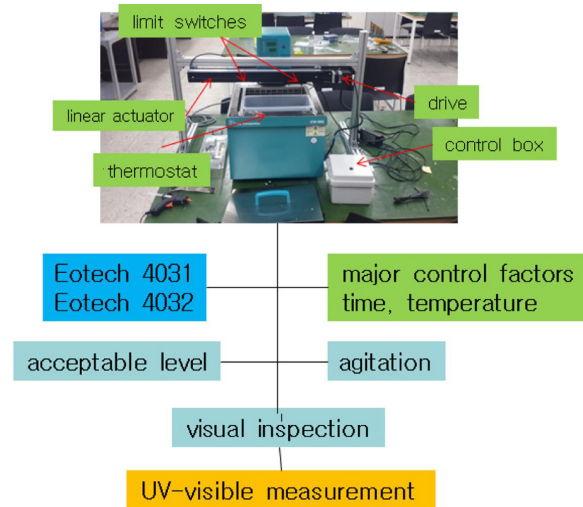


Fig. 5 Experimental apparatus and test process

수월한 편으로 볼 수 있다.

Table 4에 실험을 위한 사용 조건을 정리하였다. Fig. 5는 간이 실험 장치와 실험의 순서를 소개하고 있다. 직선 왕복운동은 actuator (stroke 400mm)과 드라이브, 스텝모터로 구성되어 3단계 pulse에 의한 속도로 구현하였다. Stripper 용액 온도는 항온 수조를 사용하여 중탕 방식으로 일정 유지하였으며 수조 크기를 고려하여 actuator stroke는 limit 스위치로 조절했다.

실험은 stripper를 증류수와 부피 대비 비율로 희석하여 농도별로 60초 딥핑 유지시간, 박리를 위한 최소 유지 strip 온도를 유지 시킨 상태에서 샘플의 위치 및 움직임별로 박리 과정을 거쳤다. 60초 동안 딥핑 시켜 추출된 샘플은 증류수의 세정과 N<sub>2</sub> gas로 건조를 거쳐 육안 검사를 통하여 1차 검사하고, 전극은 550 nm 파장에서 기준치인 85% 이상의 투과도(transmittance)를 확인하기 위해 UV-visible 광투과도 측정하였다.

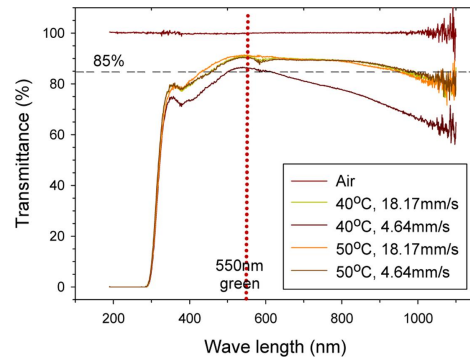
### 3.2.2 Agitation 영향 실험 결과

Fig. 6은 Table 4의 조건들을 적용하여 ITO 위의 PR을 박리한 뒤 최종 광투과도를 확인하기 위해 UV-visible 광투과도 측정된 비교 결과이다. PR 박리를 완료 후 투명전극부를 가시광 영역인 400-780 nm 파장대에서 측정하였으며 특히 550 nm 파장의 green 영역 대에선 최소 기준인 85% 투과도 기준을 넘어서 90% 이상의 투과특성이 확보됨을 확인하였다.

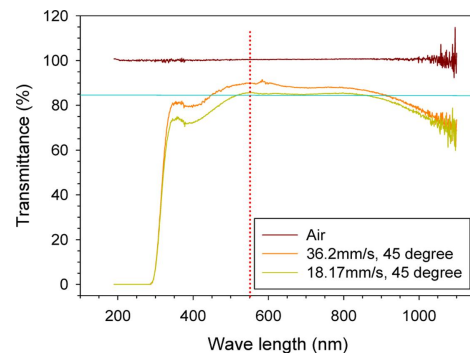
Fig. 6(a)는 Eotech 4031, 40% stripper 농도, 60초 dipping 유지 시간 그리고 0° 각도를 유지하고 strip 온도와 샘플 이동 속도를 달리했을 때 광투과도를 비교 측정된 결과로 샘플이 18.17 mm/s와 그것의 1/4 수준으로 각각 이동할 때 화학적 박리 외에 속도변화에 의한 물리적으로도 박리 효과가 있음을 보여준다. 여기서 박리용액의 온도는 매우 민감한 박리 공정의 주요 제어인자인데 18.17 mm/s 움직임을 갖는 경우는 50°C에서 40°C로 낮춘 온도에서도 50°C의 것과 거의 동등한 결과를 보여주고 있다.

그러나 실제 유리 기판의 두께가 얇거나 크기가 큰 경우에는 수조 내의 움직임으로 인해 표면에 작용하는 압력의 영향이 발생하므로 기판의 강성도(stiffness) 값이 중요하다. 적절한 직선 왕복속도는 0.7 mm 두께로 얇고 크기가 작은 샘플은 40 mm/s 이상도 가능하지만 두껍고 큰 샘플은 5-20 mm/s가 적당한 것으로 판단된다.

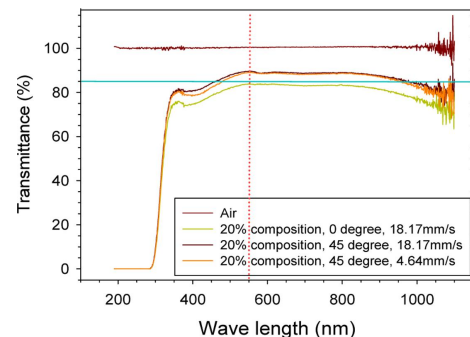
유기계 Eotech 4032를 적용한 결과인 Fig. 6(b)에서도 유사한 결론을 내릴 수 있다. 도표를 위한 실험에서처럼 박리 자체가 불가능했던 20% 농도의 경우도 45° 경사각을 이용하여 샘플 표면 위로 유속 흐름의 변화를 주어 박리 제어 역할이 가능함을 보여준다. 이는 경계층 두께를 늘리고 샘플 표면에서 속도를 증가하여 빠른 유속을 유도하는 방식으로 직선형 교반 움직임의 역할이 2차적으



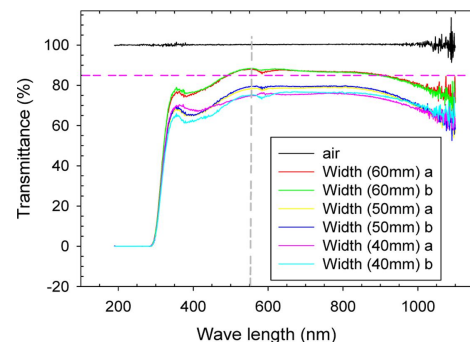
(a) Sample moving velocity (U) effect for Eotech 4031 (40% dilute stripper), 60 s stripping time and zero degree sample position



(b) Sample moving velocity (U) effect for Eotech 4032 (20% dilute stripper), 60 s stripping time, 40°C strip temperature and 45 degree sample position



(c) Position angle (θ) effect for Eotech 4032 (20% dilute stripper), 60 s stripping time, and 45°C strip temperature



(d) Width (W) effect for Eotech 4032 (20% dilute stripper), 60 s stripping time, 40°C strip temperature, 45 degree sample position and 18.17 mm/s U velocity

Fig. 6 UV-visible transmittance on the ITO electrode with different strip conditions

로 영향을 주고 있음을 시사한다.


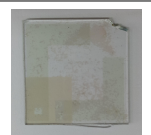
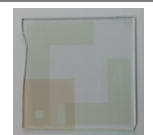
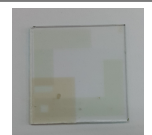
Fig. 6(c)에서는 20% 농도의 stripper를 사용하고 샘플 각도는 0°, 45°로 각각 위치시키고 시편속도 U에 4.64, mm/s, 18.17mm/s를 적용했을 때 박리 후 광투과도 측정 비교 결과이다. 샘플 각도가 0°인 경우는 20% 농도의 stripper 조건에서 가시영역 대 85%이하의 투과도를 보이고 있지만 샘플 각도가 45°인 경우는 동일 조건에서 90%에 가까운 수준의 광투과도를 나타내고 있다. 이는 45°인 경우가 표면 가까이 점착력에 의한 점성만으로 이루어 내는 0°인 경우의 경계층 영역보다 크고 유속 흐름의 힘을 표면에 더 크게 작용시켜 침투(penetrating)나 팽윤(swelling)의 효과가 큰 것으로 판단된다.

Table 5에서 보여주는 이미지는 Fig. 6(a)와 각각 상응되는 박리 후의 ITO-glass 표면이다. 이미지에서도 strip 온도 40°C와 저속 4.64 mm/s agitation 변화에서는 PR 내로 침투 후 swelling의 모습이 여전히 남아있는 모습을 볼 수 있다. 다른 이미지에서는 왼쪽 하단 절연층 부분을 포함하여 가장자리 전극부분 모두 박리가 양호한 것으로 보인다.




Fig. 6(d)에서 나타내는 투명도는 Table 6에서 보여주는 샘플들의 이미지들과 상응된다. 폭(W)이 60 mm인 경우는 표면 이미지도 투명하고 광투과도 결과도 90%에 가깝다. 수조의 폭 변화에 따라 발생하는 샘플 표면 주변으로 지나가는 유선과 유속의 흐름 변화가 표면 박리 작용에 영향을 주는 부분으로 분석된다.

수조 폭(W)이 각각 40 mm, 50 mm, 60 mm 수준으로 이는 수조 자체 폭이 좁아짐에 따라 수조 벽과 샘플사이의 틈새가 같이 좁아져서 샘플 표면 주위에서 이클립에 의해 형성되는 유선이나 유속의 변화가 일어나기 때문으로 보인다.

**Table 5 Images of the sample surface after PR dipping process with different strip temperature and sample speed corresponding to Fig. 6(a)**

40°C	40°C	50°C	50°C
18.17 mm/s	4.64 mm/s	18.17 mm/s	4.64 mm/s
			

**Table 6 Images of the sample surface after PR dipping process with different width size corresponding to Fig. 6(d)**

W <sup>a</sup> = 40 mm	W <sup>a</sup> = 50 mm	W <sup>a</sup> = 60 mm
		

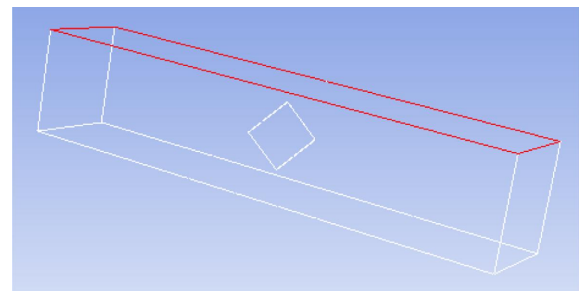
#### 4. 수치해석

실험에서 순수 딥핑 상태에서 직선 왕복 운동을 부가하여 박리를 더 활성화 할 수 있는 환경의 민감도를 확인하였다. 이 부분은 박리 과정 동안 미시적으로 stripper의 PR층 내부로 침투하여 ITO 코팅된 유리 표면으로부터 연결고리를 끊어 내는 능력이다. 이를 보조하는 수단으로 표면위로 유체 흐름을 이용하는 것으로 침투를 돕고 확산을 촉진하면서 거시적으로는 유속의 구배에 대한 전단력을 확대하여 물리력을 전달하는 것이다.

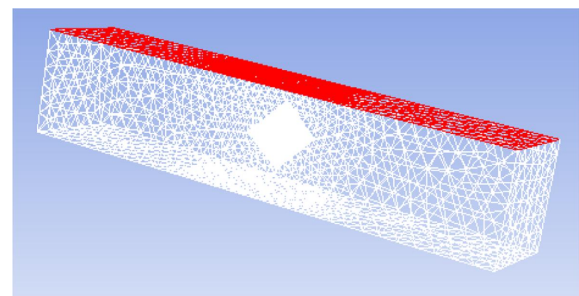
해석을 위한 모델링은 Fig. 7(a)과 같이 윗면은 공기와 접하는 open-channel 형태이면서 양쪽 끝단이 막힌 수조 내 용액(높이 60 mm인 유체영역) 형태를 이루고 내부에는 직선 왕복하는 마름모꼴 샘플의 중심부분이 수조 바닥으로부터 30 mm 높이에 위치하는 고체영역으로 제외되는 모양이 된다. 샘플의 두께는 0.7 mm이며 한 변의 길이는 27 mm이다. 그리고 기타 조건은 Table 4와 같다.

ITO-glass 표면 주위는 Fig. 7(b)와 같이 조밀한 격자를 부여했으며 전체적으로 10만 개 정도가 적용되었다. 내부 샘플 표면은 global 좌표계 기준으로 속도가 부여되었다.

해석 프로그램은 Fluent를 사용하였으며, 기본적으로 연속, 운동 방정식이 사용되고 정상류 흐름으로 수렴조건은 default mode (10<sup>-4</sup>)로 계산처리 하였다. 그리고 해석 목적 상 사용 stripper 용액의 온도(40°C)가 상온이 아니지만 중탕으로 열적 평형이 이루어진 상태이므로 Eotech 4032의 해당 온도의 점성, 밀도 등 주요 물성 값은 측정값을 대상으로 사용하였다.



(a) Modeling



(b) Meshing

**Fig. 7 Modeling and meshing for applying the dipping-agitation method**

Fig. 8은 0°와 45°로 각각 샘플을 위치시키고 global 좌표계 기준으로 x축 방향속도  $U = 18.17 \text{ mm/s}$ 로 진행시켰을 때 샘플 주변에 형성되는 속도의 벡터장이다. 0°의 경우는 움직이는 샘플의 좌우 표면 주변에 경계층 영역을 형성하면서 유동의 흐름이 이루어짐을 볼 수 있다. 이것은 stokes 문제에 대한 결과인 식 (1)로부터 경계층 두께  $\delta$ 로 정리하면 식 (2)와 같이 근사식으로 주어진다 [10].

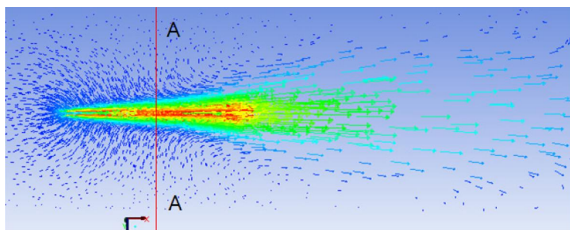
$$u = U \operatorname{erf}(\eta), \quad (\eta = \frac{y}{2\sqrt{\nu t}}) \quad (1)$$

여기서  $u$ 는 속도  $U$ 는 샘플 이동속도,  $\operatorname{erf}$ 는 error 함수,  $\nu$ 는 동점성 계수,  $t$ 는 시간이다.

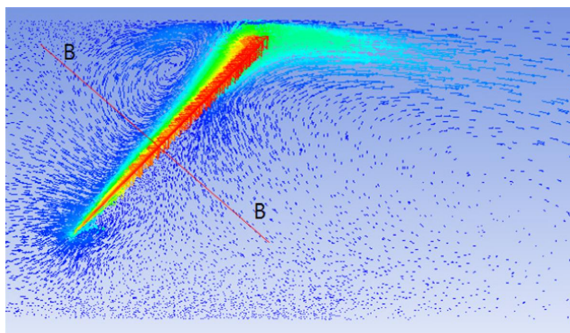
$$\delta = \sqrt{4\nu t} \quad (2)$$

식 (2)에서 한쪽 면 위로 형성되는 경계층 두께( $\delta$ )는 시간의 경과에 따라 근의 제곱으로 늘어나는 형태가 된다. 이는 샘플 각도 0° 시뮬레이션 결과인 Fig. 8(a)와 유사하게 샘플 표면 위에서 경계층 두께를 유지하고 있다. 반면에, Fig. 8(b)의 45°로 유지하면서 직진하는 샘플 표면에 의해 나타나는 유동의 움직임은 거의 한쪽 표면에서 이루어지는 것을 볼 수 있다.

45° 위치의 경우는 경사진 한쪽표면에 접선방향으로 형성되는 흐름과 글로벌 좌표 기준에서 45° 방향으로 표면 수직면에서 밀려나가는 유체의 움직임을 가지게 된다. 0°의 경우는 양쪽 면에서 대칭으로 이끌림이 발생하는 것으로 볼 수 있다. Fig. 9처럼 법선 속



(a) 0° sample position (top view)

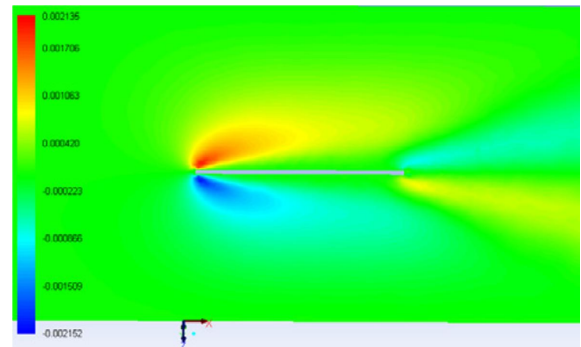


(b) 45° sample position (top view)

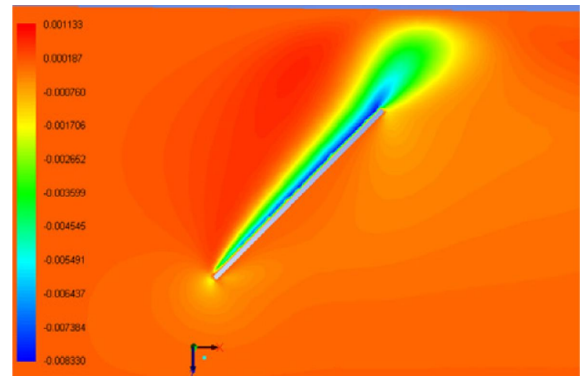
Fig. 8 Velocity vectors for 20% diluted 4032 stripper, 40°C strip temperature, 60mm width and 18.17mm/s U velocity

도의 분포를 보면 0°의 경우 leading edge 부분(방향 관계로 범례 색깔이 다름)을 제외하면 미미한 편이며 45°의 경우에는 표면 가까이(푸른색, 역방향)에서 부터 움직임이 있다.

이 부분을 45° 표면에 미치는 접선(tangent) 법선(normal)의 속도 성분으로 분석해 보면 샘플의 45° 표면에 법선 방향으로 미치는 동정압의 요소는 stripper 용액분자들의 PR층 내부로 침투 효과에 영향을 줄 뿐만 아니라 법선 방향으로 밀려 나가는 유동 움직임에 따른 확산의 효과도 있을 것으로 판단된다. 또한 샘플의 45° 경사



(a)  $q=0^\circ$



(b)  $q=45^\circ$

Fig. 9 Normal velocity profiles for different widths at the middle position of the sample

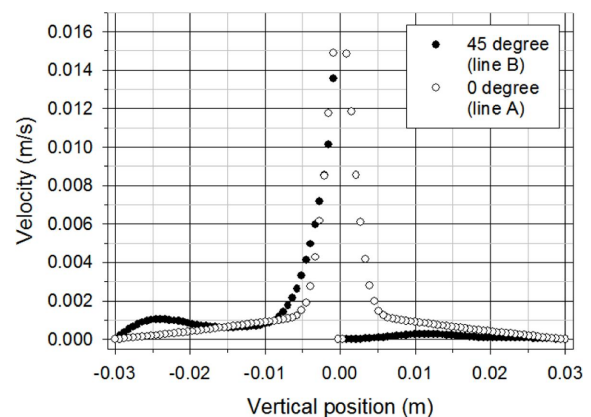
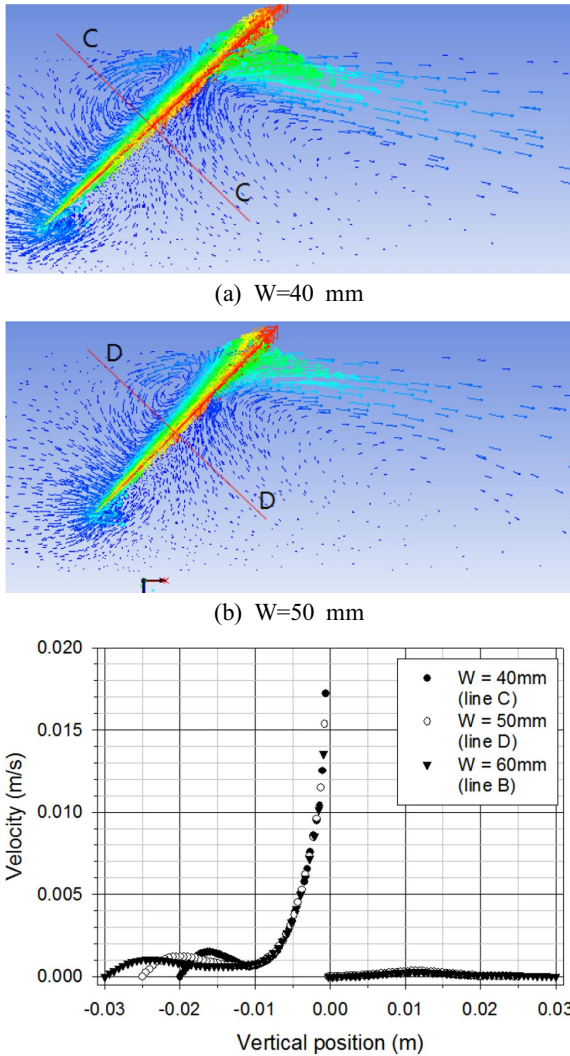


Fig. 10 Vertically sectional velocity profiles for different angle positions corresponding to lines A and B of Fig. 8



(c) Vertically sectional velocity profiles (middle position)  
**Fig. 11 Vector fields and velocity profiles for different widths at the middle position of the sample corresponding to lines B, C and D of Figs. 8 and 11**

표면과 PR 사이의 2차 결합 거리가 멀어지면서 끊어지게 되는 swelling 단계에서도 영향을 줄 수 있을 것으로 보인다.

Fig. 10은 샘플 위치가 주는 유동 흐름의 변화가 표면의 중앙 지점 수직 기준선에 해당되는 속도 구배로 확인되었듯이 경계층 내에 흐름의 형성에 차이가 주며 이는 tail쪽으로 갈수록 심화되고 있다. 이는 박리 과정에서 박리 성능을 증가시키는 요인이 될 것이다.

Fig. 11(a), (b)에서 벡터장을 볼 때 Fig. 8(b)와 비교해 보면 수조 폭(W)이 좁을수록 역 흐름의 일부가 발생되거나 소용돌기(eddy)와 같은 부분이 tail쪽에 발생되어 표면 위의 속도 구배에 영향을 보였다. Fig. 11(c)의 중앙 부위에서도 비슷한 구배를 확인할 수 있으며 샘플의 끝단 가까이 갈수록 같은 맥락으로 현상이 크게 두드러질 것이다.

## 5. 결론

유리 위에 증착된 ITO 투명전극 위에 형성된 PR층을 박리하는 최적 공정변수를 검토하고자 전통적인 딥핑 방법을 사용하였다. 증류수가 각각 76% 포함된 수계와 25% 포함된 유기계 박리액을 대상으로 희석비율 20% 이상, 박리온도 20-40°C, 딥핑 시간 60초 이내의 조건에서 최소 박리 가능성을 확인하였다.

조성물별로 딥핑 방법에 의한 주요 공정변수 외에 효과적인 교반의 움직임으로 박리력의 가속을 위해 제한된 크기의 수조 내의 stripper 양을 사용하여 샘플의 직선 운동성(18.17 mm/s)과 경사 위치(45°)에 따른 변화를 주어 검토하였다. 그 결과 샘플 표면 가까이 접선과 법선 방향으로 이루어지는 유속의 변화량으로 stripper의 침투를 촉진시키고 전단을 돕기 때문에 PR박리의 가능성이 희석비율(20% 수준)과 박리온도(30°C) 사용 조건으로도 증대되었다. ITO 투명전극의 PR 박리공정 시 샘플의 속도, 위치각 변화에 따른 위치 그리고 수조의 크기에 따른 표면 가까이 유속의 변화량에 기인한 생산성 향상을 위한 공정 조건은 수치해석을 통해 경계층 영역 내에서 표면 가까이 존재하는 물리적 특성에 기인함을 확인하였다.

## 후기

이 연구는 2016년 청정생산기반전문기술개발사업 과제번호 10052250의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

## References

- [1] 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, Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 22:4 81-90.
- [2] Moon, S. H., Chai, S. H., 2010, Technical Trend on the Recycling Technologies for Stripping Process Waste Solution by the Patent and Paper Analysis, Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 22:4 81-90.
- [3] Nakahara, H., Takeuchi, Y., Hashimoto, R., Maruyama, T., Abe, H., 2004, Photoresist Stripping Composition and Process for Stripping Resist, US Patent: 6815150.
- [4] Ikemoto, K., 2004, Photoresist Stripping Agent, US Patent: 0137379.
- [5] Ikemoto, K., Yamamoto, Y., Yoshida, H., Maruyama, T., 2006, Photoresist Stripping Composition and Cleaning Composition, US



- Patent: 7049275.
- [6] Choi, H. S., 2013, Photoresist Striping Compositions for Manufacturing Lcd, US Patent: 0345106.
- [7] Eotech, n.d., viewed 18 Feb. 2016, <<http://www.eotechkorea.com>>.
- [8] Choi, H. H., 2010, Co-teaching Textbook on Display Process: Understanding for the TFT-LCD Manufacturing Process, Korea Display Industry Association.
- [9] 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.
- [10] Stokes, G. G., 1901, On the Effect of the Integral Friction of Fluids on the Motion Penduluns, *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, IX, 8 (1851): *Math. and Phys, Paper, Cambridge*, III, 1-141.