PCB Photo-lithography 공정에 사용되는 Photo-resist인 Dry Film에 대한 물의 확산 침투 현상평가

이춘희[†] · 정기호 · 신안섭

삼성전기(주) ACI 검사G
(2013년 5월 10일 접수, 2013년 7월 17일 심사, 2013년 8월 23일 채택)

Evaluation of Water Absorption Phenomena into the Photo-resist Dry Film for PCB Photo-lithography Process

Choon Hee Lee[†], Giho Jeong, and An Seob Shin

ACI Inspection Group, Samsung Electro-Mechanics, Busan 618-819, Korea
(Received May 10, 2013; Revised July 17, 2013; Accepted August 23, 2013)

본 연구에서는 ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transfer Infrared) 기법을 이용하여 PCB 회로형성에 사용하는 아크릴레이트 계열의 포토레지스트 드라이필름(Dry film)의 흡습 특성을 평가하였다. 또한 습도 변화에 따른 드라이필름의 파단면을 관찰하여 습도에 따라 고분자의 파단특성이 달라지는 것으로 확인하였으며, 정량적인 분석방법으로써 흡습에 따른 무게 변화 및 ATR-FTIR을 이용한 흡광도 변화를 통하여 확산계수를 계산하였다. 실험 결과 주변 환경의 온도와 습도가 높아질수록 상온에서 취성과 연성의 중간 정도의 특성을 나타내던 드라이필름이 연성으로 전이되는 사실을 확인할 수 있었고, 온도와 습도가 낮을 경우엔 취성의 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 이를 통해 PCB 회로형성 공정의 온·습도 환경 조건을 항상 일정하게 유지해야 일정한 품질을 유지할 수 있다는 사실을 알 수 있었다. 본 연구에서 사용된 흡습특성 평가법인 ATR-FTIR 방법의 타당성을 확보하기 위해, 기존에 많이 사용하는 무게 변화법을 통한 고분자-물 확산계수와 ATR-FTIR을 이용한 값을 상호 비교하였다. ATR-FTIR을 이용한 방법은 무게 변화법과 동일한 수준의 정확도를 가질 뿐만 아니라 흡습 및 탈습 과정에서 고분자 구조가 어떻게 변화하는지를 평가할 수 있어 가장 적합한 방법으로 판단된다.

In this study, we have evaluated the water absorption phenomenon of photoresist dry film, which is commonly used to build circuits on PCB (Printed Circuit Board) by photolithography, by using ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared). We have firstly observed significant change in fracture mode of dry film with respect to temperature and humidity, which we assumed the material transition from ductile to brittle. Secondly, we have established the process of absorption test for determining the diffusion coefficients of water into the dry film both with gravimeter and ATR-FTIR. We have successfully calculated the diffusion coefficients for each environmental conditions from the results which we achieved by gravimeter and ATR-FTIR. Compared to the gravimeter which is a conventional method for absorption test, the ATR-FTIR method in this study has been found to be very easy to use and have the same accuracy as gravimeter. Moreover, we are expecting to use the ATR-FTIR as an appropriate method to study the absorption phenomena related to any kinds of solvent and polymer system.

Keywords: absorption, solvent diffusion, polymer, ATR-FTIR

1. 서 론

오늘날 사용되는 소형 가전제품에서부터 첨단 이동통신기기까지 모든 전자제품에는 전기적 신호를 전달하는 PCB (printed circuit board)

가 필요하다. 세계적으로 전자산업이 질적, 양적으로 성장함에 따라 PCB 수요가 증가하고 있으며 전자제품이 소형화, 고기술화될수록 PCB의 역할이 중요하다. 이러한 PCB는 원하는 회로 패턴에 따라 동박을 에칭하거나 도금으로 필요한 회로를 직접 형성한다[1]. PCB 회로는 패턴을 만들어 놓은 마스크(mask)에 빛이 통과하면서 생기는 그림자를 웨이퍼 상에 전사시켜 복사하는 기술인 포토리소그래피(Photolithography)를 이용하여 형성하게 된다. 이때 사용하는 포토레지스트(Photoresist)인 드라이필름(Dryfilm)은 빛에 의해 광경화하는 물질로써, 현상액에서의 용해도가 변하는 특성을 이용하여 빛을 받은 부분과 받지 않은 부분을 선택적으로 제거할 수 있는 고분자

[†] Corresponding Author:
ACI Inspection Group, Samsung Electro-Mechanics
Songjeong-dong, KangSeo-gu, Busan 618-819, Korea
Tel: +82-51-970-8587 e-mail: ch0407.lee@samsung.com

물질이다[2].

드라이필름은 마스크에 그려진 패턴대로 노광된 후 광경화되지 않은 부분이 현상액에 용해되는 현상공정을 거치고 도금공정에 운반되는 와중에 공정에 노출되게 된다. 일부 공정은 외기를 이용하여 공기를 순환시키기 때문에 상대적으로 온·습도가 낮은 겨울철의 경우 공정 내 온·습도가 낮아진다. 이에 따라 겨울철에는 현상된 드라이필름이 약한 충격에도 쉽게 깨지고, 깨진 부위로 도금액이 침투하여 원치 않은 부분에 도금이 되는 불량 발생한다. 이러한 현상은 고분자 접착제를 다른 다른 연구들에서도 볼 수 있는데, 고분자 접착제가 수분 또는 다른 저분자 용매를 흡습할 경우 고분자의 고유 특성이 변하여 품질에 영향을 끼친다고 보고된다[3]. 고분자와 고분자 네트워크에 침투할 수 있는 용매가 만나면 용매가 확산을 통해 고분자 네트워크 안으로 침투하게 되고 이는 다양한 화학적 변화와 물리적 변화를 일으킨다. 이는 고분자 물질의 결정화[4,5], 가소화[6,7], 접착면 사이의 경계면을 약화시키는 등의 변화[8]를 일으키므로 제품의 사용수명이 짧아진다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 재료의 용매 흡습에 따른 물성을 평가하는 것이 중요하다.

이렇듯이 일반적으로 고분자 재료는 온·습도가 올라가면 자유 체적이 커지고 고분자 운동이 활발해지며, 외력에 의해 쉽게 변형되는 연성의 특성을 지닌다고 알려져 있다. 본 연구에서는 당사 PCB 제조 공정에서 사용하는 고분자 재료의 흡습에 의한 물성변화를 확인하기 위하여, 회로 형성용 드라이필름을 대상으로 습도 변화에 따른 파단면 변화를 관찰하였다. 또한 정량적인 분석방법으로써 흡습에 의한 무게 변화 측정법 및 ATR-FTIR을 이용한 흡광도 변화를 통하여 물의 확산계수를 계산하였다.

2. 용매의 흡습과 관련된 이론적 배경

고분자 내 용매의 확산을 확산 속도가 온도만의 함수로 정의되는 Fickian diffusion으로 가정하면, Fick's 2nd 법칙은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla C) \quad (1)$$

여기서 D , C , t 는 각각 확산계수, 용매의 농도, 확산 시간이다. 공간 좌표를 x , y , z 축에 대해 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (2)$$

여기서 x , y , z 는 각각 물이 확산되는 표면의 가로, 세로, 두께 방향이다.

고분자 표면의 농도는 주변 환경의 농도에 직접적으로 영향을 받고 표면에서의 가로, 세로 방향으로 농도 변화는 일정하다고 볼 수 있다. 즉 특정 환경에 노출되었을 때 표면의 가로, 세로 방향으로 용매의 농도 분포는 거의 균일하다고 볼 수 있으므로 용매의 확산 현상은 고분자의 두께 방향의 특성에 의해 결정된다. 또한 고분자 표면에 존재하는 저항을 무시하고 표면의 농도는 특정 농도에 즉시 도달한다는 가정을 통해 고분자 내 용매의 농도는 다음과 같은 식으로 해석적으로 풀어낼 수 있다.

$$\frac{c(t, z)}{c_{\infty}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} e^{-D \left(\frac{(2n+1)\pi}{2l} \right)^2} \cos \left(\frac{(2n+1)\pi z}{2l} \right) \quad (3)$$

여기서 c_{∞} , z , l 은 각각 평형 상태일 때의 고분자 내 용매의 농도, 두께 방향으로의 용매 침투 깊이, 고분자의 두께를 나타낸다.

2.1. 흡습에 의한 무게 변화

고분자 내에 용매가 침투하면 고분자 내 용매의 농도가 증가하게 되고 침투한 용매의 무게만큼 고분자의 무게가 증가하게 된다. 따라서 고분자의 무게 변화와 용매의 농도 변화는 식 (4)와 같은 밀접한 관계를 가진다.

$$M(t) = \int_{-l}^l M_w c(t, z) dz \quad (4)$$

여기서 M_w 는 고분자의 분자량을 나타낸다.

식 (3)을 식 (4)에 대입하여 풀면 시간에 따른 용매(물)의 흡습량을 식 (5)를 통하여 구할 수 있다[9,10].

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-D \left(\frac{(2n+1)\pi}{2l} \right)^2} \quad (5)$$

여기서 $M(t)$, M_{∞} , D , l 은 각각 특정시간에서의 고분자의 무게, 평형 상태일 때 고분자의 무게, 확산계수, 고분자의 두께를 나타낸다.

Fickian 확산계수를 결정하기 위하여, 용매 흡수의 초기상태를 식 (6)으로 간략화할 수 있다($M(t)/M_{\infty} < 0.5$)[9,10].

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = 4 \left(\frac{Dt}{\pi l^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

식 (6)은 용매 확산의 초기 상태를 보여주는 식으로, 시간의 제곱근과 무게 변화가 선형이란 것을 알 수 있다. 시간에 따른 무게 변화비 ($M(t)/M_{\infty}$)만 측정이 가능하다면, 간략화된 식 (6)에 대입하여 확산계수를 쉽게 계산할 수 있다.

2.2. 흡습에 의한 흡광도 변화(ATR-FTIR 법)

빛 혹은 전자기파는 굴절률이 높은 매질에서 낮은 매질로 전파될 때 그 경계면에서 일부분 반사되는데 입사각이 임계 각도가 될 때, 두 물질 간을 건너 이동하려는 빛 혹은 전자기파는 경계면에서 전반사된다. 전반사가 발생하는 경우라도 경계면에서 정상파의 형태로 진동하는 전자기파가 존재하며 이는 물질의 깊이 방향에 따라 지수함수적으로 감소한다. 이러한 전자기파에 대한 흡수 스펙트럼은 물 흡수도를 전체 고분자의 두께에 대해 적분하여 구할 수 있다.

$$A(\lambda) = N \int_0^l c(z) E^2(z) dz \quad (7)$$

여기서 $A(\lambda)$, N , ϵ , l , $c(z)$, $E(z)$ 는 각각 특정 파장의 물 흡수도, ATR 결정 내에서 반사 횟수, 물 흡수율, 상대적으로 낮은 굴절률을 가진 물질의 두께(여기서는 고분자), 흡수 물질의 농도, 정상파의 형태로 진동하는 전자기파를 나타낸다.

Figure 1. FT-IR spectrum of dry film.

농도 변화와 확산 계수와의 관계식인 식 (3)을 식 (7)에 대입하면, 시간에 따른 흡광도 변화를 식 (8)로 구할 수 있다[11,12].

$$\frac{A(t)}{A_{\infty}} = 1 - \frac{8\gamma}{\pi(1-e^{-2\gamma})} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4l^2}t} \cdot \left[\frac{(2n+1)\pi}{2l} e^{-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4l^2}t} + (-1)^n(2\gamma) \right]}{(2n+1) \left[4\gamma^2 + \left(\frac{(2n+1)\pi}{2l} \right)^2 \right]} \quad (8)$$

여기서, $A(t)$, A_{∞} , γ , l 는 각각 특정시간에서의 흡광도, 평형상태에서의 흡광도, IR의 침투 깊이, 고분자 두께를 나타낸다.

IR의 침투 깊이는 고분자의 두께에 비해 매우 얇으므로, 식 (8)은 식 (9)로 간략화 할 수 있다.

$$\ln\left(1 - \frac{A_t}{A_{\infty}}\right) = \ln\left(\frac{4}{\pi}\right) - \frac{D\pi^2}{4l^2}t \quad (9)$$

식 (9)를 통하여 흡광도 변화와 확산계수 간의 상호관계를 확인할 수 있고 시간에 따른 흡광도 변화를 ATR-FTIR로 측정하면 확산계수를 쉽게 계산할 수 있다.

3. 실험구성 및 방법

3.1. 드라이필름 재료

본 연구에서 사용된 고분자 재료는 회로형성에 사용되는 포토레지스터인 드라이필름(Hitachi 社, RY-3625)을 이용하였다. 드라이필름은 빛(UV)에 의해 반응하여 빛을 받은 부분과 받지 않은 부분의 현상액에서의 용해도가 달라지게 되는 아크릴레이트(acrylate)계열의 고분자 물질이다. 빛을 받은 부분은 라디칼 중합 반응에 의해 분자량이 증가하여 현상액에서의 용해도가 떨어지는 반면에, 빛을 받지 않은 부분은 상대적으로 낮은 분자량 때문에 현상액에 용해된다. 이러한 드라이필름은 Figure 1에 나타난 바와 같이 방향족, C-H결합, C-O결합 및 C=O결합을 가진 물질로 스티렌과 아크릴레이트 계열이 혼합된 성분으로 추정된다. 또한 드라이필름은 광중합성 단량체, 광개시제를 비롯한 기타 첨가제로 구성되어 있는 복합소재이지만 정확한 구성 성분은

Figure 2. Conceptual diagram of making fracture.

공급업체의 영업비밀로써 공개되지 않는다.

3.2. 파단면 관찰 방법

드라이필름을 화학용 표면 위에 도포하고(라미네이션 공정), 노광 공정과 현상 공정을 거치면 드라이필름이 패턴 형상처럼 구현된다. 이러한 제품 판넬을 정해진 습도 환경(34%, 90%)에서 약 12 h 정도 보관하여 습도 환경에 충분히 노출시킨다. 이후 Figure 2와 같이 끝이 뾰족한 마이크로 프로브(Micro-probe)를 이용하여 판넬 표면에 있는 드라이필름 패턴에 한 방향으로 스크래치를 만들어 파단면을 SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi 社, S 4700)으로 관찰하였다.

3.3. 무게 변화 측정법

물분자 흡수에 의한 드라이필름의 무게 변화는 온/습도 챔버가 갖춰진 무게 측정기(TA 社 Q5000SA)를 이용하였다. 본 장비의 원리는 재료의 초기 무게를 측정하고 일정한 온도, 습도 조건에 노출시키면서 시간에 따른 재료의 무게 변화를 측정하는 것이다. 온·습도 조절이 가능한 챔버를 함께 구비하고 있으며 무게 변화에 매우 민감하여(무게 정확도 $\pm 0.1\%$, 무게 정밀도 $\pm 0.01\%$) 흡/탈습 실험 시 자주 이용된다.

Figure 3. Conceptual diagram of absorbance measurement with ATR-FTIR.

Figure 4. Fracture images of dry film at different conditions, (a) 22 °C, 34%RH and (b) 22 °C, 90%RH.

실제 흡수에 따른 고분자의 무게 변화를 측정하기 위해서, 먼저 드라이필름을 챔버에 넣어 80 °C, 30 min간 탈습 후 지정된 온·습도로 유지하여 이에 따른 변화를 확인한다. 이는 실험 전의 드라이필름이 가지고 있는 초기수분을 증발시켜 드라이필름 고유의 흡·탈습 특성을 파악하고자 하는 것이다.

3.4. 흡광도 변화 측정법(Hydroxyl Group)

용매 분자가 고분자에 침투 확산되기 위해서는 먼저 용매가 고분자 표면에 흡착해야 하고, 이러한 환경이 계속 유지되면 용매분자가 고분자 물질 내로 점점 침투하면서 고분자 내부에 침투한 용매의 농도가 증가한다. 더욱 시간이 흐르면 고분자의 반대 방향으로 용매분자가 빠져 나오기 때문에, ATR-FTIR법을 이용하여 침투 확산을 확인할 수 있다. 따라서 Figure 3과 같이 ATR 결정 위에 드라이필름을 놓고 그 위에 함수물질(일정 시간 동안 물을 머금을 수 있는 물질)을 올려서 시간 변화에 따른 흡광도 변화량을 측정한다. 본 연구에서는 다이아몬드 ATR이 장착된 FT-IR (Varian FTS-3000)을 이용하여 흡광도 측정 모드로 측정하였다.

일정 시간이 지난 후 OH 결합($3700 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$)의 평형상태에서의 흡광도 값을 측정하고, 각 시간에 따른 흡광도의 비($A(t)/A_{\infty}$)를 식 (9)에 대입하여 확산계수를 구할 수 있다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 파단면 관찰

Figure 4는 3장에서 언급한 것처럼, 패널에 패턴 형태로 형성된 드라이필름을 22 °C, 34%RH와 22 °C, 90%RH 조건에 두고 12 h 방치한

Table 1. Diffusion Coefficient of Each Temperature and Humidity

Test conditions		Diffusion coefficients ($10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$)
Temperature (°C)	Humidity (%RH)	
10	50	1.42072
25	50	3.61029
45	50	9.58984

후 스크래치를 내어 SEM 관찰한 그림이다.

Figure 4에서 알 수 있듯이 습도가 낮은 환경에서의 드라이필름인 (a)는 상대적으로 매끄러운 파단면을 보인 반면에 습도가 높은 환경의 드라이필름인 (b)는 뜯겨져 나가는 형태의 거친 파단면을 보였다. 고분자 파단면 관찰에 있어서 일반적으로 매끄러운 파단면은 세라믹 재료처럼 취성 파괴를 의미하고, 거친 파단면은 고무가 파단되는 것처럼 연성 파괴를 의미한다고 알려져 있다[7]. Figure 4(b)에서 보듯이 높은 습도에 노출된 드라이필름의 경우 뜯겨져 나가는 형태의 연성 파괴를 보여주는데, 그 이유는 다음과 같다. 상대 습도가 높아 공기 중의 수분 함량이 높을 경우 드라이필름이 충분히 수분을 흡수하게 되고, 흡수된 수분이 재료의 유리전이온도를 낮추게 된다. 상대적으로 낮은 분자량인 물분자가 드라이필름에 확산되면서 가소제 역할을 하여 내부 운동성을 증가시킨다고 알려져 있다[7]. 고분자의 내부 운동성이 커지면 외부 응력에 쉽게 변형되어 파괴에너지가 높아지게 되고, 결과적으로 외력에 의해 뜯겨지는 형태로 파단되는 것을 확인하였다. 이에 반해 겨울철 온·습도가 낮은 환경에 드라이필름 패턴이 노출될 경우, 외부의 스트레스나 충격에 의해 깨지는 형태의 취성 파괴가 일어날 수도 있다. 이는 PCB 제품의 주요 불량인 leak 불량과 직접적으로 연관될 수 있는 사항이다.

4.2. 물분자의 확산침투 현상

4.2.1. 무게 변화 측정법에 의한 물분자 확산침투 현상 평가

Figure 5(a)는 흡수에 따른 무게 변화를 초기 무게에 대한 비율로 나타낸 것으로서, 이는 드라이필름에 흡수된 순수한 물의 무게를 나타낸 것이다. Figure 5(a)를 보면 상대습도가 증가함에 따라 전체 흡수량 역시 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 상대습도가 정해지면 최대 흡수량은 정해지지만, 노출시간에 따라 흡수량이 달라진다는 것을 의미한다.

Figure 5(b)는 흡수에 따른 무게 변화를 흡수평형 상태의 무게에 대한 비율로 나타낸 것이다. 이를 통하여 온도가 증가함에 따라 드라이필름의 무게 증가가 가속되는 것을 확인하였다. 온도가 증가함에 따라 활성화 에너지를 넘는 물분자들이 많아져 흡수 현상이 빨리 진행되고, 낮은 온도에 비해 고분자들의 자유 체적이 커지고 운동성이 좋아져서 물분자가 쉽게 확산되는 것으로 추정된다. 따라서 온도는 확산 속도를 좌우하며(아레니우스 법칙), 습도는 최대 흡수량을 좌우한다는 사실을 확인할 수 있었다.

Table 1은 식 (6)을 이용하여 각 온도와 습도에 따른 물의 드라이필름에 대한 확산계수를 계산한 값이다. 온도가 증가할수록 확산계수가 커지고 이는 Figure 5에서 관찰한 바와 같이 침투확산이 온도에 의존적인 것을 알 수 있다.

4.2.2. ATR-FTIR을 이용한 흡광도 변화측정법

흡습시험을 진행하는 동안 함수물질이 머금고 있던 물분자는 드라이필름 쪽으로 침투확산 되며, 그에 따른 드라이필름의 스펙트럼 변

Figure 5. Changes in mass at humidity (a) Change in mass different humidity at 45 °C and (b) Change in mass at each temperature and humidity.

Figure 6. Change of hydroxyl absorbance during water absorption (a) total spectrum 4000~650 cm^{-1} and (b) selection spectrum 4000~2900 cm^{-1} .

화를 ATR-FTIR을 이용하여 측정한 결과를 Figure 6에 나타내었다. 드라이필름이 물을 흡수함에 따라 물의 특성 결합인 OH 결합(3700~3100 cm^{-1})이 증가하는 것을 볼 수 있으며 OH 결합 이외의 다른 드라이필름의 특성 결합에는 변화를 주지 않았다. 문헌에 따르면 이 영역에서 나타나는 OH 결합은 고분자의 free water 영역으로 고분자와 물이 결합하지는 않고 단지 고분자의 자유체적에 물이 존재하는 것이다.

이를 통해 공정내의 습도가 높은 여름철의 경우, 공정에 방치된 드라이필름은 공기 중에 포함된 수분을 빠르게 흡수하며 흡수된 물분자들은 고분자와 화학적·물리적 결합을 하고 있는 것이 아니라 자유체적에 존재한다는 것을 알 수 있다. 이러한 자유체적 내의 물분자들은 가열에 의해 쉽게 빠져나올 수 있어, 가열탈습 공정 등에서 제거된다. 그러나 가열탈습 공정을 추가하는 것이 현실적으로 어려운 경우, 공정 내 습도를 항상 일정하게 유지하는 것으로도 재료의 물성을 일정하게 유지하고 불량을 줄일 수 있을 것으로 보인다.

Figure 7은 시간에 따른 OH 결합의 흡광도 면적을 평형 상태에서의 OH 결합 면적 대비하여 나타낸 것이다. 물분자는 1 h 이내에 드라이필름 내부로 침투하여 완전 평형상태에 도달하였고, 실험 재현성 또한 우수하였다. 이 결과를 볼 때 ATR-FTIR방법에 의한 흡수 특성 평가 방법이 충분한 정밀도를 보유하고 있다는 사실을 확인할 수 있다. 또한 시간에 따른 스펙트럼을 구하는 데 있어서, 매우 많은 수의 스펙트럼

을 얻기 보다는 적절한 수의 스펙트럼만으로도 충분히 현상을 재현해 낸다는 사실은 ATR-FTIR방법의 우수성을 잘 말해주고 있다.

4.2.3. 무게 변화법과 흡광도 변화법의 비교

고분자에 대한 용매의 확산 침투현상은 무게 변화 또는 흡광도 변화를 통해 관찰 가능하다. 본 연구에 사용된 ATR-FTIR방법의 타당성을 확보하기 위하여 기존에 많이 사용되는 무게 변화법과 상호 비교해 보았다. Figure 8에 나타난 두 측정값의 상관관계를 보면, 무게변화 측정값과 흡광도의 측정값은 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 초기 측정값의 차이는 무게 측정법과 흡광도 측정법 간의 측정메커니즘상의 차이에 의해 발생하며, 시간 스케일을 조정하면 일치하는 것을 확인할 수 있다. 또한 무게 측정법을 기준으로 흡광도 측정방법의 정확도를 정량적으로 평가하기 위해 측정시간별 제곱오차계산 방법(root-mean-square error)을 이용하여 비교한 결과 $R^2 = 93\%$ 의 무게법 대비 정확도를 얻을 수 있었다. 따라서 ATR-FTIR을 이용한 측정법은 기존의 무게 변화법 수준의 정확도를 구현하므로 흡수 현상을 관찰할 수 있는 적당한 방법으로 생각된다.

ATR-FTIR을 이용한 측정법은 습도조절이 어렵다는 단점이 있으나 다른 면에서는 무게 변화법에 비해 뛰어나다. 특히 무게 측정법은 물 이외에 다른 용매를 사용하기 어렵고 흡·탈습에 따른 분자구조 변화

Figure 7. Absorbance change of hydroxyl group (3400 cm^{-1}) along elapsed time (Numbers of measurement steps for each repetitive test are indicated in the legend).

Figure 8. Comparison of relative absorbance and mass with respect to their initial value.

를 확인하기 어렵지만, ATR-FTIR의 경우 가능하다는 것이 큰 장점이다. ATR-FTIR은 기본적으로 물질의 화학구조를 분석하는 장비이므로 고분자 물질이 용매를 흡·탈습하면서 발생할 수 있는 화학구조 변화를 동시에 확인할 수 있다. 따라서 ATR-FTIR방법의 경우 물 또는 다른 유기용매와 고분자 간의 상호작용을 평가할 수 있는 유일한 기술로 생각된다. 이러한 관점에서의 무게 변화법과 ATR-FTIR을 이용한 흡광도 변화법의 자세한 비교는 Table 2를 참고하기 바란다.

5. 결 론

본 연구에서는 ATR-FTIR을 이용한 고분자 물질의 확산침투 평가 방법에 대해 제안하였다. 본 연구에서 제안한 방법을 이용하여, 당사 포토리소그래피 공정에서 사용되는 드라이필름의 흡습 특성을 평가하였으며, 이를 통해 드라이필름이 물을 흡습하고 난 뒤에는 연성의 성질을 나타낸다는 사실을 확인할 수 있었다. 이를 통해 공정 대기환경 조건이 연중 일정하게 유지되어야만 일정한 품질특성이 유지된다고 판단할 수 있었다.

또한, ATR-FTIR을 이용한 흡습 침투 현상 평가 방법은 기존에 많

Table 2. Comparison between Gravimeter and ATR-FTIR from the View Point of Applicability

Comparison items	Gravimeter	ATR-FTIR
Temperature control	O	O
Humidity control	O	X
Absorption profile	O	O
Polymer interaction with moisture	X	O
Chemical structure change by solvent	X	O
Feasibility of various solvent as a penetrant	X	O

이 사용되는 평가 측정법인 무게 변화 측정법에 상응하는 정확도를 가지므로, 흡습 현상을 관찰하는데 충분한 방법으로 생각된다. ATR-FTIR을 이용한 확산침투 관련 방법은 본 연구에서 소개된 것뿐만 아니라 바이오산업 등 다양한 분야의 연구에 많이 활용되고 있다. 특히 이 방법은 물이 아닌 다른 유기 용매에서도 사용 가능하고, 유기용매에 의한 고분자 물질의 구조 변화를 확인할 수 있다는 FT-IR 분석방법 고유의 장점까지 보유하고 있기 때문에 활용도가 매우 높다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. Ontario Ministry of the Environment, Information brief on the disposal of PCB and PCB contaminated materials, 5-10 (1976).
2. J. H. Ahn and S. S. Lee, The basic of Photolithography, Physics and High Technology, January/February, 2-8 (2011).
3. T. Nguyen, E. Byrd, and C. Lin, A spectroscopic technique for in situ measurement of water at the coating/metal interface, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **5**, 697-709 (1991).
4. A. B. Desai and G. L. Wilkes, Solvent-induced crystallization of polyethylene terephthalate, *J. Polymer Sci. Sym.*, **46**, 291-319 (1974).
5. K. S. Kwan, The Role of Penetrant Structure in the Transport and Mechanical Properties of a Thermoset Adhesive, Ph.D. Dissertation at Virginia Polytechnic Institute and State University (1998).
6. A. R. Berens, Gravimetric and volumetric study of the sorption of gases and vapors in poly(vinyl chloride) powders, *Poly. Eng. Sci.*, **20**, 95-101 (1980).
7. P. J. Makarewicz, G. L. Wilkes, and Y. Budnitsky, Mechanical property studies of poly(ethylene terephthalate) crystallized by nonreactive liquids, *J. Polymer Sci. : Polymer Physics Edition*, **16**, 1545-1557 (1978).
8. T. Nguyen, D. Bentz, and E. Byrd, A Study of Water at the Organic Coating/Substrate Interface, *J. Coatings Technol.*, **66**, 39-50 (1994).
9. M. H. Shirangi, X. J. Fan, and B. Michel, Mechanism of moisture diffusion, hygroscopic swelling and adhesion degradation in epoxy molding compounds, Proceedings of the 41st International Symposium on Microelectronics (IMAPS), Providence, USA, 1082-1089 (2008).
10. C. H. Shen and G. S. Springer, Moisture absorption and desorption of composite materials, *J. Compos. Mater.*, **10**, 2-20 (1976).
11. Makoto Ide et al., Structure of Water Sorbed into Poly(MEA-co-HEMA) Films as Examined by ATR-IR Spectroscopy, *Langmuir*, **19**, 429-435 (2003).
12. K. S. Kwan, The Role of Penetrant Structure in the Transport and Mechanical Properties of a Thermoset Adhesive (1998).