

## Study on surface etching and projection formation to control the glare of display glass

Heesu Woo and Seung-Gu Kang<sup>†</sup>

*Department of Advanced Materials Science and Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea*

(Received November 16, 2020)

(Revised November 21, 2020)

(Accepted November 24, 2020)

**Abstract** In order to quickly and clearly recognize characters or images through display glass, glare of the glass must be suppressed. In this study, we tried to reduce glare by analyzing changes in glass surface shape and optical properties through etching process. The etching process was performed as a function of concentrations of the etching solutions, BOE and HF. During the etching process, a compound containing F ion was generated on the surface of the glass, forming an irregular pattern in the form of a projection, and thus various optical properties of the glass were changed; reflectance of 2.5~4.6 %, haze of 4.5~6.6 %, transmittance of 77~92 %, and gloss of 82~107 GU. As a result, optimum etching condition was obtained to minimize the loss of other optical properties while suppressing glare of the glass.

**Key words** Anti-glare, etching, Projection, Gloss, Haze, Transmittance, Reflectance,  $H_2SiF_6$

## 디스플레이용 유리의 눈부심 현상 억제를 위한 표면 에칭 및 돌기 형성에 관한 연구

우희수, 강승구<sup>†</sup>

경기대학교 신소재공학과, 수원, 16227

(2020년 11월 16일 접수)

(2020년 11월 21일 심사완료)

(2020년 11월 24일 게재확정)

**요약** 디스플레이용 유리를 통해 문자나 이미지를 뚜렷하고 빠르게 인식하기 위해서는 유리의 눈부심 현상(glare)을 억제해야 한다. 본 연구 연구에서는 에칭공정을 통해 유리 표면 형상 및 광학 특성 변화를 분석하여 눈부심 현상을 낮추고자 하였다. 에칭 공정은 에칭 용액인 BOE 및 HF의 농도를 변수로 수행하였다. 에칭과정에서 유리 표면에 F 이온이 포함된 화합물이 생성되어 돌기(projection) 형태로 불규칙한 패턴을 형성되었고, 이로 인해 유리의 광학적 특성이 변화되었다; 반사율은 2.5~4.6 %, 탁도는 4.5~6.6 %, 투과율은 77~92 %, 그리고 광택도는 82~107 GU 범위. 그 결과 유리의 눈부심 현상을 억제하면서도 다른 광학적 특성의 손실을 최소화하는 에칭 조건을 확보하였다.

### 1. 서론

최근 휴대용 전자 장치, 차량용 LCD, UV 차단기능을 가진 스마트 유리 등 디스플레이 시장이 확대되면서 그에 따른 스마트 유리에 대한 관심이 높아지고 있다. 디스플레이에 사용되는 유리기관은 표시된 이미지와 문자가 잘 인식될 수 있도록 가독성(readability)이 높아야 한다. 즉 디스플레이 유리에서 나오는 모든 정보는 선명해

야 할 뿐 아니라 빠르고 편하게 인식되어야 한다.

일반적으로 유리는 투과율(transmittance)이 높고, 탁도(haze)가 낮은 소재이지만 디스플레이용 유리는 높은 가독성을 위해서 눈부심(glare)현상이 낮아야 한다. 눈부심 현상은 입사된 빛의 반사(reflection)에 의해 일어나므로 유리표면을 산처리하여 미세돌기를 생성시켜 빛 반사를 확산(diffuse)시키거나, 현탁입자가 포함된 고분자 필름이나 코팅층을 덮어서 눈부심 현상을 억제시켜 사용하게 된다.

유리의 눈부심 현상을 줄이기 위하여 반사율(reflectance)을 낮추면, 이에 따라 탁도가 증가하고, 투과율이 감소하

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: sgkang@kgu.ac.kr

며, 광택도(gloss)가 낮아지는 등의 특성 저하가 동반된다. 따라서 눈부심 현상을 억제하기 위해서는 여러 가지 광학 특성 값들 간에 어느 정도 조정과 균형이 요구된다.

유리 눈부심 현상을 낮추는 가장 경제적인 방법 중 하나는 물리화학적으로 처리한 반사방지 고분자 필름을 유리 표면에 부착하는 것이다[1-3]. 그러나 고분자 필름의 경우 외부의 잦은 물리적인 압력으로 인해 표면이 손상되기 쉽고 이로 인한 광 산란으로 가독성이 떨어지는 문제점이 발생하게 된다.

이에 따라 반도체 공정에서 Si와 SiO<sub>2</sub> 산화막 에칭에 사용되는 공정을 유리표면에 적용하는 방법이 최근 연구되고 있다[4-10]. 그 중 습식에칭은 높은 속도와 경제성으로 인하여 대면적 처리 및 대량생산에 유리하다는 장점을 갖는다[19]. 유리 에칭에는 주로 불화수소(HF)가 사용되는데, HF는 수소 이온(H<sup>+</sup>)과 불소(F<sup>-</sup>)로 해리되는데, 수소 이온이 유리 표면을 부식시키면 F<sup>-</sup> 이온이 침투하여, 아래와 같은 메커니즘에 의해 가교 산소 결합이 끊어져서 결국 silicate network가 붕괴된다.



반응식(1)의 유리 주성분인 SiO<sub>2</sub>와 HF 용액이 화학적 반응을 통해 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>와 2H<sub>2</sub>O가 생성되고, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 결정상 중 일부가 식(2)와 같이 SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>와 2H<sup>+</sup>로 분해 된다. 이때, 유리성분 중 해리된 금속이온 M<sup>+</sup>이 SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>와 반응하여 식(3)과 같이 M<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 형태의 결정상을 형성하게 된다. 그 중, Si 이온과 HF 용액이 반응하여 형성된 M<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 화합물이 표면을 덮는데, SiF<sub>6</sub> 계열은 일반적인 유리 성분들과 달리 HF 용액에 녹지 않아 표면에 울퉁불퉁한 돌기(projection)를 형성하게 된다. 이때 SiF<sub>6</sub>에 덮이지 않은 부분은 HF 용액에 의해 지속적으로 에칭되지만 덮인 부분은 그대로 남게 되어 결과적으로 표면은 돌기들이 불규칙한 패턴을 나타내게 된다. 이렇게 형성된 표면 패턴은 크기나 배열 등에 따라 문자나 이미지를 인식하는데 큰 영향을 미치게 된다.

따라서 본 실험에서는 습식 에칭 공정을 통해 유리 표면에 불규칙한 패턴을 형성시키고, 패턴을 구성하는 돌기 크기와 빈도 변화에 따른 표면 특성과 광학적 특성의 변화를 분석하였다. 또한 최적의 표면 패턴 생성을 위한 에칭 처리 조건을 확보하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 BOE (buffered oxide etchant) 용액을

Table 1  
Result of XRF for glass substrate

Component	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>
Percent (%)	61.8	16.9	12.8	3.7	3.8	0.2	0.8

사용하여 유리표면을 에칭하였다. BOE 용액의 조성은 NH<sub>4</sub>F : HF : H<sub>2</sub>O = 36 : 15 : 49(vol%) 인 것을 사용하였다. 실제 유리 에칭시에는 BOE 용액을 증류수로 희석하여 10%, 15%, 20%의 3 종류로 제조하여 사용하였다.

사용된 유리 기판은 30 × 30 × 1 mm인 soda-lime glass (Gorilla glass 3, Corning Co.) 이었다. 유리기판의 화학적 조성을 XRF으로 분석하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

유리 기판 에칭을 위하여 기판 끝부분을 테프론 집게로 잡은 후, 초음파 세척기에 채운 에칭 용액 속으로 기판을 완전히 담그었다. 에칭은 2 단계로 이루어지는데, 전단계 에칭(pre-etching)에서는 BOE 용액만을, 후단계 에칭(post-etching)에서는 HF 용액만을 사용하였다. 단계 별 에칭 시간은 각각 10분씩이므로, 총 에칭 시간은 20분이다. 본 연구에서 에칭을 2단계로 한 것은, 예비실험 결과를 통해 전단계 에칭만으로는 여러 광학특성을 조절하기가 힘들었기 때문이다. 본 연구에서는 단계 별 에칭 과정에서의 에칭액 농도에 따른 특성변화를 분석하고자 하였으며 이를 각각 Method I 및 Method II라 칭하였다(Table 2). 즉, 첫 번째 실험법(method I)은 전단계 에칭에서 BOE 용액의 농도를 10~20%로 변화시키되, 후단계 에칭 공정에서 HF 용액의 농도는 2%로 고정하였다. 두 번째 실험법(method II)은 전단계 에칭에서 BOE 용액의 농도를 15%로 고정되, 후단계 에칭에서 HF 용액의 농도를 1~5%로 변화시켰다. 시편 세척은 탈이온수(de-ionized water)가 담긴 초음파 세척기를 이용하였다.

에칭 처리된 유리 시편의 탁도(haze) 및 광택도(gloss)는 Glossmeter (Rhopoint)로 측정하였다. 반사율(reflectance)과 광투과율(transmittance)은 UV-VIS Spectrophotometer (Cary 5000, Varian)을 사용하여 분석하였으며 가시광선 파장인 380~780 nm 영역대에서 측정하였다. 에칭된 유리 표면의 미세구조는 광학현미경 및 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, NanoSEM 450, Nova Co.)를 통해 관찰하였다. 또한 에칭된 유리

Table 2  
Etching process parameters for 2 methods

	Pre-etching (in BOE for 10 min)	Post-etching (in HF for 10 min)
Method I	BOE Conc. 10~20 %	HF Conc. 2 % fixed
Method II	BOE Conc. 15 % fixed	HF Conc. 1~5 %

표면에 생성된 화합물은 XRD(X-Ray Diffraction analysis, Pan'alytical, X'pertpro, Netherlands)를 사용하여 분석하였다.

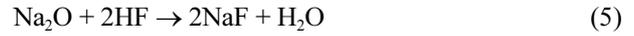
### 3. 결과 및 고찰

첫 번째 실험법(method I)으로 에칭된 시편에 대한 반사율, 탁도, 투과율, 광택도 측정 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 실험법 I에서는 BOE 용액의 농도변화 만의 영향을 알아보기 위하여, 전단계 에칭에서 BOE 용액 농도를 10~20 %로 변화시키되, 후단계 에칭에서 HF 용액의 농도는 고정(2%)하였다.

반사율(reflectanc)은 BOE 용액 농도가 증가하면 낮아지는 경향을 보였다. BOE 용액 농도가 10~15 %인 경우, 반사율이 4~5 % 범위였으나, 농도가 20 % 일 때 반사율이 2.5 %로 크게 낮아졌다. 반사율이 낮아지면 눈부심 현상이 감소되기 때문에 눈부심을 억제하는 데 가장 큰 연관성을 갖는 광학특성이 바로 반사율이다.

에칭시킨 유리 시편의 반사율이 낮아지는 것은 BOE 용액 속에 존재하는 F<sup>-</sup> 이온이 유리 성분과 반응하여 다음과 같은 결정상들을 생성시키는데, 이들이 표면에 쌓여서 울퉁불퉁한 돌기(projection)를 만들기 때문으로 알

려져 있다. 표면에 형성된 돌기들은 입사광을 확산 및 산란시키므로, 반사율이 낮아지는 것이다. 더불어 표면에 형성된 미세 균열들도 입사광을 산란시키는 것으로 알려져 있다[12].



탁도(haze) 값의 경우, BOE 용액 농도가 함께 증가하는 경향을 보였다. 앞에서 언급한 바와 같이 에칭을 하면 표면에 울퉁불퉁한 돌기가 생성되면서 반사되는 빛을 산란시키므로, 탁도 역시 증가하는 것이다.

투과율(transmittance)은 BOE 용액 농도가 높을수록 낮아지는 경향을 보였다. 이는 형성된 F<sup>-</sup> 이온이 유리 표면에 새로운 미세 균열을 생성시키거나 이미 존재하는 미세 균열을 더 크게 하여 이로 인해 빛의 확산 반사를 심해졌기 때문이다. 물론 표면에 생성된 결정상 돌기들도 투과율 감소에 한 원인이 되었다고 볼 수 있다. 다만 20 % BOE 용액으로 에칭한 경우에도 투과율이 83 %여서 상용 디스플레이가 70 % 이상인 것을 감안하면 충분

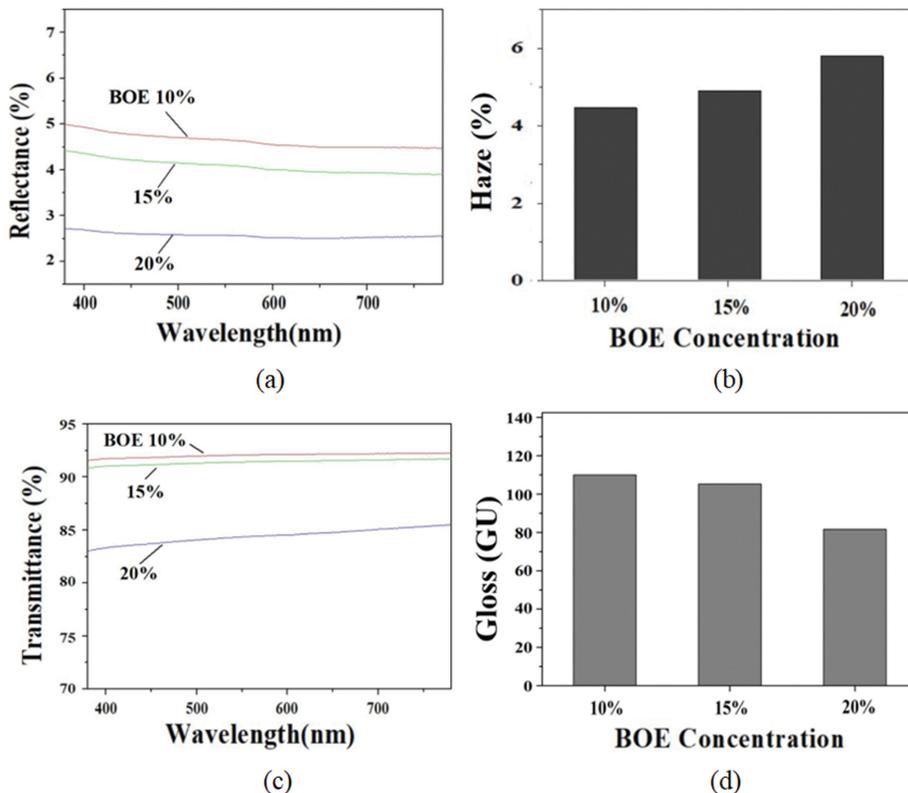


Fig. 1. Optical properties of glass etched by "Method I" as a function of BOE solution concentrations in pre-etching process: (a) reflectance (b) haze (c) transmittance, and (d) gloss.

히 사용 가능한 것으로 판단된다.

광택도(gloss)는 BOE 용액 농도가 높을수록 낮아지는 경향을 보였다. 즉, BOE 농도가 10 %일 때 107 GU였으나 20 % 농도액으로 에칭할 경우 82 GU로 감소하였다. 광택도 역시 표면에서 빛 산란 또는 확산에 의해 감소되기 때문에, 에칭액 농도가 높을수록 표면에 크기가 큰 돌기가 형성됨에 의해서 광택도가 낮아지는 것이다. 다만 상업용 디스플레이 유리가 90 GU 정도임을 감안하면 에칭액 농도를 적절히 조절하면 광택도는 사용상 문제는 없을 것으로 생각된다.

두 번째 실험법(method II)으로 에칭된 시편에 대한 반사율, 탁도, 투과율, 광택도 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 실험법 II에서는 HF 용액의 농도변화 만의 영향을 알아보기 위하여, 전단계 에칭에서 BOE 용액 농도는 15 %로 고정시키되, 후단계 에칭에서 HF 용액의 농도를 1~5 %로 변화시켰다.

반사율의 경우, HF 용액 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. HF 농도가 1 %일 때 반사율이 4.5 %이었는데 농도가 5 %일 때 2.8 % 반사율을 보였다. HF 농도가 높을수록 반사율이 감소하는 것은 전술한 바와 같이 에칭에 의해 발생한 표면 결정상 형성과 표면에 형성된 미세 균열로 인하여 표면에서 광원을 산란, 흡수하는 량이 많았기 때문이다.

탁도 값의 경우 HF 에칭 농도가 높아짐에 따라 함께 증가하는 경향을 보였다. HF 1 %일 때 5.3 %였는데 HF 5 %로 에칭한 경우에 탁도는 6.6 %를 나타냈다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 F<sup>-</sup> 이온이 유리 성분과 반응하여 생성된 화합물들이 유리 표면에 돌기를 만들기 때문이다. 투과율의 경우 HF 농도가 증가할수록 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 1 % HF에서는 광투과율이 92 %였으나, 5HF에서는 77 %로 낮아졌다. 이는 전술한 바와 같이 에칭과정으로 인하여 유리 표면에 새로운 미세 균열을 생성되었거나 기존의 미세 균열을 더 커져서 빛의 확산 반사를 가중시켰기 때문이다.

광택도를 보면 HF 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 이 역시 유리가 에칭됨에 따라 표면에 F<sup>-</sup> 이온을 포함한 돌기들이 불규칙 패턴이 형성되게 되고 그에 따라 정반사가 제대로 이루어지지 않기 때문이다.

첫 번째 실험법 I으로 에칭된 시편의 표면을 광학현미경으로 관찰하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 에칭된 유리 표면에 불규칙한 패턴의 돌기들이 관찰되었으며, BOE 용액의 농도가 증가할수록 돌기들의 크기가 증가함을 확인하였다. 이러한 미세구조는 앞서 분석한 광학적 특성 값들을 잘 설명해주고 있다. 표면의 불규칙한 패턴 형태를 가진 돌기들의 형성으로 인하여 확산반사 또는 산란이 발생하여 정반사(specular reflection)율이

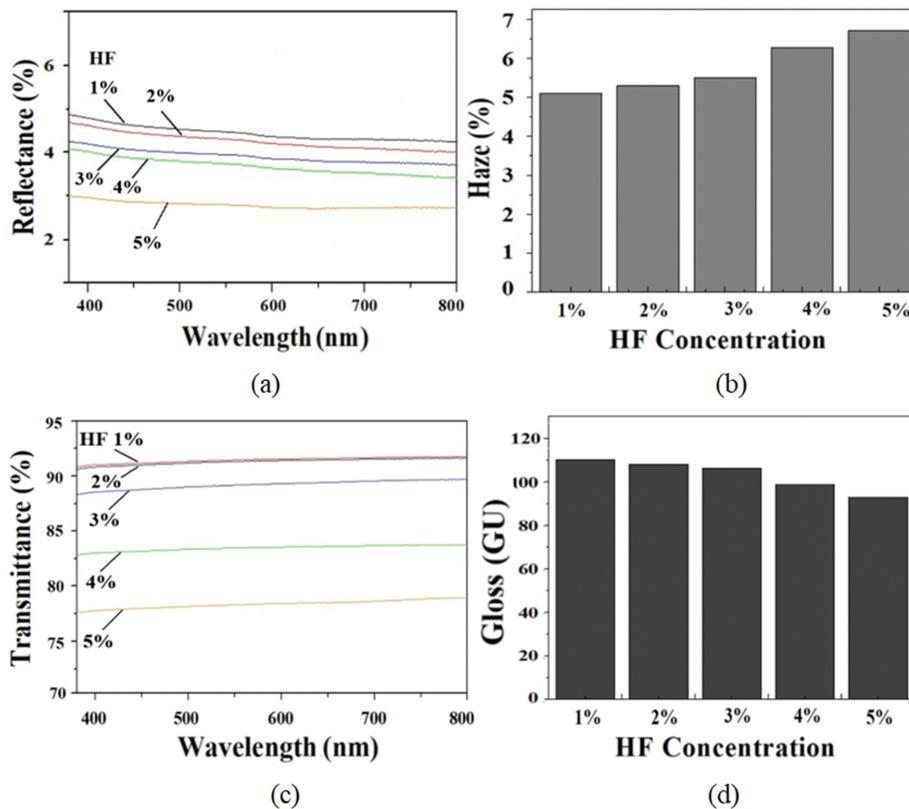


Fig. 2. Optical properties of glass etched by “Method II” as a function of HF solution concentrations in post-etching process: (a) reflectance (b) haze (c) transmittance, and (d) gloss.

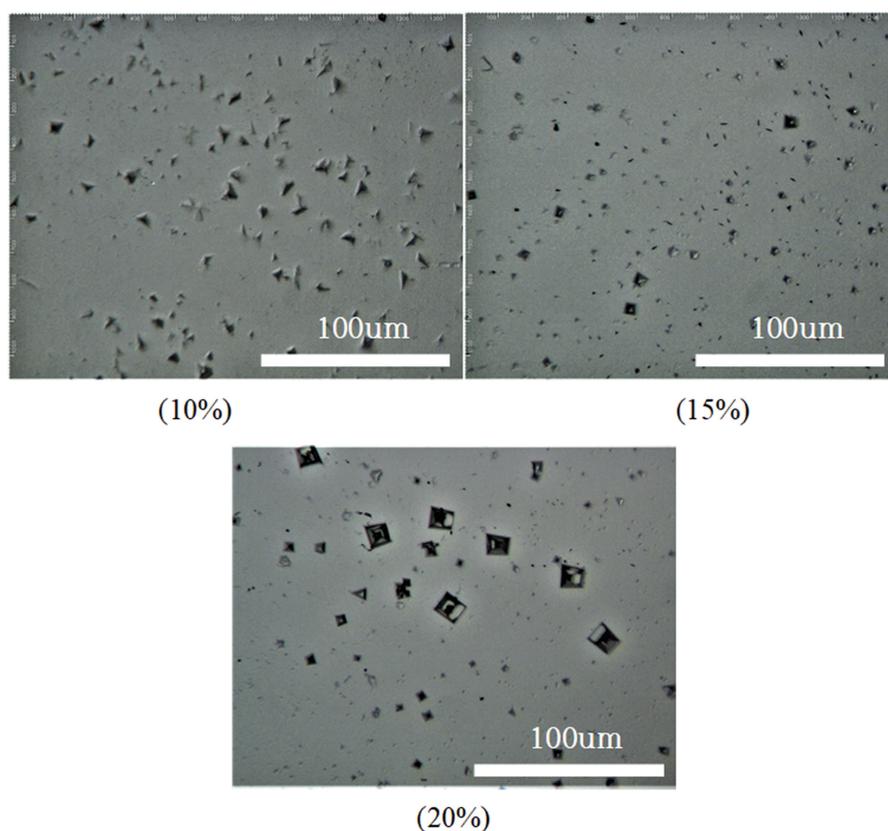


Fig. 3. Optical microscope analysis of glass surface etched by "Method I" as a function of BOE solution concentrations in pre-etching process (x200).

낮아져서 눈부심 현상을 감소시키게 된다. 물론 이로 인해 투과율 및 광택도가 감소하고 탁도가 높아지는 단점도 발생하지만, 눈부심 현상을 억제하기 위해서는 여러 가지 광학적 특성들 간의 절충과 조정이 필요할 것으로 판단된다.

두 번째 실험법 II로 에칭된 시편의 표면을 광학현미경으로 관찰하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. HF 용액의 농도가 증가함에 따라 돌기의 크기 및 빈도가 증가함을 알 수 있었다. 광학현미경 관찰보다 더 자세한 분석을 위하여 5% HF로 에칭된 시편 (c)에 대하여 SEM 분석을 행하였더니 (d), 표면으로부터 돌출된 돌기들의 형태가 입체적으로 확연하게 관찰되었다, 돌기 대부분은 삼각뿔 형태를 보였으며, 일부 광학현미경에서 관찰된 결정은 사각형 형태도 나타났다. 이러한 돌기의 형성으로 인하여 반사율이 감소한 것으로 판단된다. 그러나 실험법 I의 결과와 마찬가지로 에칭 액의 농도가 증가하면, 반사율이 낮아져 눈부심이 억제되긴 하지만, 투과율 및 광택도가 감소되고, 탁도는 증가되는 등의 단점도 나타났다.

실험법 I로 에칭된 유리 시편에 대하여 XRD 분석을 진행하고, 그 결과 값을 Fig. 5에 나타내었다. 에칭된 유리 시편에 대하여 대부분의 유리 시편은 비정질 피크 형

태를 보였으며 결정상 피크는 관찰되지 않았다. 그러나 BOE 20%로 에칭한 시편의 경우, 결정상 피크들이 약하게나마 발현되었다. 에칭된 시편 결과와 JCPDS에서 찾은 표준  $H_2SiF_6$  결정의 피크들과 비교했을 때, 최소한 표준시편의 제1, 제2, 그리고 제3 강도 피크 위치에서 미약하지만 피크가 나타났음을 알 수 있다. 그리고 기존의 연구 발표들을 참고하였을 때, 본 연구 구성과 유사한 실험에서 대부분  $H_2SiF_6$  결정이 생성된 것으로 보아 [13,14], 에칭시편의 피크들은  $H_2SiF_6$  결정으로 판단된다. 그러나 정확한 결정상 확인은 조성 분석 등 추가 연구가 필요하다고 사료된다. 이는 광학현미경으로 관찰된 돌기들이 F<sup>-</sup>이온과 유리의 주성분이 실리카 성분과 결합하여 생성된 결정상으로 판단할 수 있다. 또한 BOE 용액의 농도가 낮을 때는 XRD 분석으로 나타나지 않으나 에칭액 농도가 높아질수록 결정상 피크 강도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

실험법 II로 에칭된 유리 시편에 대하여 XRD 분석을 진행하고, 그 결과 값을 Fig. 6에 나타내었다. HF 에칭액의 농도가 1%로 낮을 때는 XRD 결정피크가 나타나지 않았으나, 에칭액 농도가 증가할수록 결정피크 강도가 조금씩 증가하였고, 3% 이상의 HF 용액 농도에서 약하나마  $H_2SiF_6$  결정 피크가 나타났다.

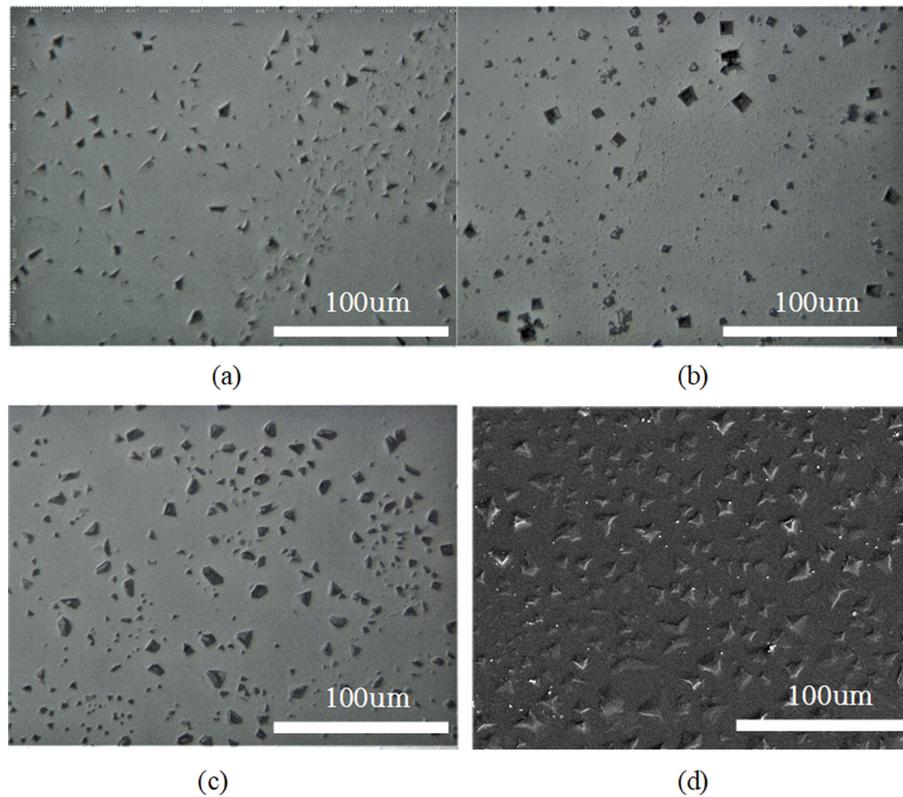


Fig. 4. Optical microscope analysis of glass surface etched by “Method II” as a function of HF solution concentrations: (a) 1 %, (b) 3 %, and (c) 5 %. SEM image of 5 % specimen is shown in (d). Magnification rate is 200 times for (a)~(c), and is 1,000 times for (d).

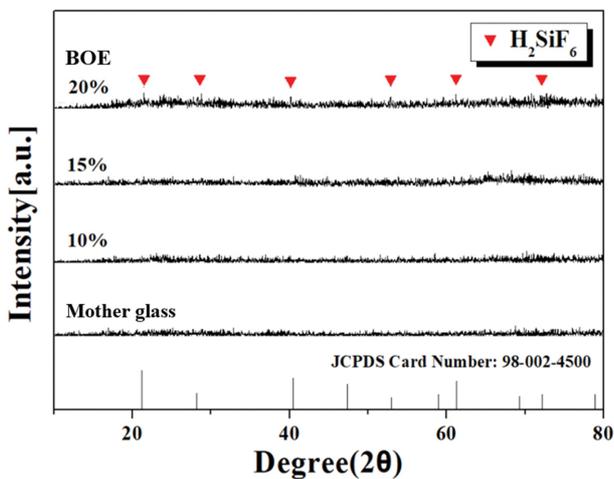


Fig. 5. XRD analysis of glass etched by “Method I” as a function of BOE solution concentrations.

#### 4. 결 론

본 연구 연구에서는 에칭공정을 통해 ‘Gorilla glass 3’ 표면 형상 및 광학 특성 변화를 분석하여 눈부심 현상을 낮추고자 하였다. 유리의 에칭과정에서 F 이온이 유리성분들과 반응하여 생성되는 화합물, 특히  $H_2SiF_6$  결정상이 표면에 울퉁불퉁한 돌기(projection) 형태로 불

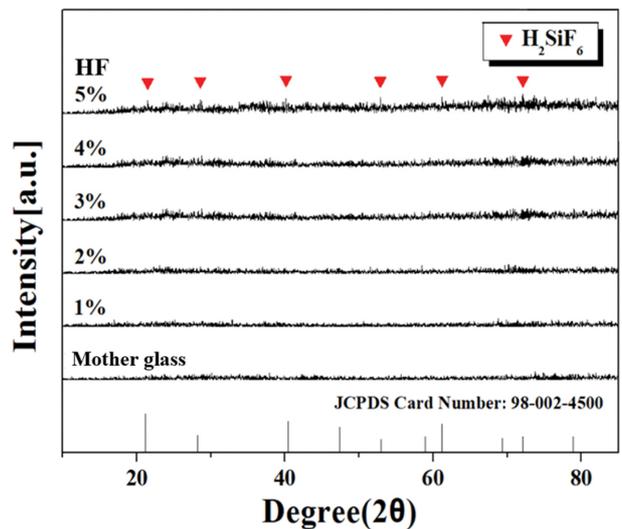


Fig. 6. XRD analysis of glass etched by “Method II” as a function of HF solution concentrations.

규칙한 패턴을 형성하였고 그 결과 표면에서 확산반사 및 산란이 많이 일어나서 유리의 광학적 특성들을 변화시켰다.

전에칭 공정에서 BOE 용액의 농도가 높을수록, 또한 후에칭 공정에서 HF 용액의 농도가 높을수록 표면에 생성된 돌기들은 크기 및 빈도가 증가하였고 그 결과 유리

의 정반사(specular reflection)율이 낮아져서, 눈부심 현상을 감소시켰다. 물론 이로 인해 투과율 및 광택도가 감소하고 탁도가 높아지는 단점도 발생하므로 여러 가지 광학적 특성들 간의 절충이 필요할 것으로 판단된다. 본 실험의 결과로부터, 여러 가지 광학적 특성 간에 절충과 조정을 함에 있어, BOE 용액이나 HF 용액의 농도를 변화시키거나 또는 두 에칭용액의 융합에 의한 방법이 해결책이 될 수 있음을 확인할 수 있었다. 향후, 다양한 에칭용액의 농도변화가 돌기형태 및 표면 균열을 어떻게 변화시키는지 구체적인 연구가 추가로 필요하다고 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 2020학년도 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

## References

- [ 1 ] S.S. Kim, "Optical property and surface morphology control by randomly patterned etching", *J. Kor. Inst. Elec. Electron. Mater.* 30 (2017) 800.
- [ 2 ] H. Park, "A review of wet chemical etching of glasses in hydrofluoric acid based solution for thin film silicon solar cell application", *Current Photovoltaic Res.* 5 (2017) 75.
- [ 3 ] T. Takahashi, "Method for manufacturing image display device, image display device and liquid crystal display device", Korea Patent, KR101214334B1 (2012).
- [ 4 ] J.-H. Lin, "Anti-Reflective glass surface with improved cleanability", US Patent, US6929861B2 (2005).
- [ 5 ] H. Totsuka, "Effect of buffered hydrofluoric acid etching on LCD glass substrates", *J. Soc. Inf. Disp.* 10 (2002) 381.
- [ 6 ] F.M. Ezz-Eldin, "Effect of dilute HF solutions on chemical, optical, and mechanical properties of soda-lime-silica glass", *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 5937.
- [ 7 ] L. Wong, "The effect of HF/NH4F etching on the morphology of surface fractures on fused silica", *J. Non-Cryst. Solids* 13 (2008) 797.
- [ 8 ] G. Spierings, "Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions", *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 6261.
- [ 9 ] Y.L. Tiec, "The chemistry of co-injected BOE", *Cleaning Tech. in Semiconductor Device Manuf.*, VI, 99-36 (1999) 377.
- [ 10 ] W.A. Landford, "Hydration of soda-lime glass", *J. Non-Cryst. Solids* 33 (1979) 249.
- [ 11 ] R.L. Derosa, "Treatment of glass surfaces for improved adhesion", US, PCT, WO2015153706 (2015).
- [ 12 ] N. Piret, "Influence of glass composition on the kinetics of glass etching and frosting in concentrated HF solutions", *J. Non-Cryst. Solids* 499 (2018) 208.
- [ 13 ] W.W. Chen, "Etching behavior of silicon nanowires with HF and NH4F and surface characterization by attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy: Similarities and differences between one-dimensional and two-dimensional silicon surfaces", *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10871.
- [ 14 ] S.L. Triana, "Effect of wet etching process on the morphology and transmittance of fluorine doped tin oxide", *J. Phys. Conf. Ser.* 776 (2016) 1.