

불규칙 패턴 에칭에 의한 표면 형상 제어와 광학적 특성

김성수¹, 이정우², 전법주^{2,a}

¹ (주)가인공영

² 신한대학교 에너지환경공학과

Optical Property and Surface Morphology Control by Randomly Patterned Etching

Sung Soo Kim¹, Jeong Woo Lee², and Bup Ju Jeon^{2,a}

¹ Gaingongyoung Corporation, Incheon 23022, Korea

² Department of Energy & Environmental Engineering, Shinhan University, Dongducheon 11644, Korea

(Received October 12, 2017; Revised October 23, 2017; Accepted October 26, 2017)

Abstract: Randomly patterned and wet chemical etching processes were used to treat anti-glare of display cover glasses. The surface and optical properties of grain size and surface morphology controlled by randomly patterned etching and wet chemical solution etching were investigated. The surface morphology and roughness of the etched samples were examined using a spectrophotometer and a portable surface roughness (Ra) measuring instrument, respectively. The gloss caused by reflection from the glass surface was measured at 60° using a gloss meter. The surface of the sample etched by the doctor-blade process was more uniform than that obtained from a screen pattern etching process at gel state etching process of the first step. The surface roughness obtained from the randomly patterned etching process depended greatly on the mesh size, which in turn affected the grain size and pattern formation. The surface morphology and gloss obtained by the etching process in the second step depended primarily on the mesh size of the gel state etching process of the first step. In our experimental range, the gloss increased on decreasing the grain size at a lower mesh size for the first step process and for longer reaction times for the second step process.

Keywords: Anti glare, Randomly patterned etching, Etching solution, Surface morphology, Gloss

1. 서 론

무반사(anti glare) 표면처리된 유리는 전자칠판의 선명한 이미지 전달을 위해 적용되어 왔으나 최근 소형 portable 디스플레이 기기부터 옥외용 대형 광고용으로 확대 적용되고 있다. 유리 표면처리는 반도체 공정에서 Si와 SiO₂ 에칭을 위한 연구들을 기초로 하여 다양한 방식의 건식에칭과 습식에칭 방법이 제시되어 왔다 [1-7]. 대표적

인 에칭 방식으로는 건식방식의 이온 에칭(ion etching)과 화학반응을 동반한 반응성 이온 에칭(reactive ion etching, RIE) 공정이 있으나 소형면적에 국한되어 대면적 적용에는 masking 공정의 어려움과 낮은 식각속도(etching rate, ER)뿐만 아니라 경제적 문제로 인하여 적용하는 데 한계가 있다. 습식에칭은 빠른 ER과 경제성으로 인하여 대면적 처리와 대량생산에 많이 적용되고 있다. 가장 대표적인 양산공정으로는 대형 판유리를 에칭용액 상에 직접 deeping하여 반응 시간에 따라 표면 형상을 제어하는 방식과 에칭용액을 표면에 직접 스프레이 분사하여 처리하는 방식이 적용되고 있다 [7,8]. 일반적으로 유리 표면의 무반사 표면처리는 표면에 특정 형상을 갖는 표면 morphology의 형성에 의한 표면 조도와 grain 크

a. Corresponding author; bjjeon@shinhan.ac.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 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.

기를 제어하는 것이 중요하다. 기존 습식화학에칭 방식을 적용하고 불화암모늄계 겔 상태의 부식액을 사용하여 산 종류와 농도에 따라 커버글라스의 표면처리에 따른 표면 조도와 광학적 특성에 미치는 영향이 연구된 바 있다 [9].

일반적으로 표면처리된 유리의 표면 형상과 광학적 특성은 bare glass의 생산조건과 유리의 조성 및 열처리 조건에 따라 에칭된 표면 morphology가 다르게 나타난다. 특히 열 강화나 화학 강화 처리된 bare glass는 유리 표면의 밀도 변화와 유리의 조성에 따라 ER에 큰 영향을 주므로 표면처리에 사용되는 에칭용액의 화학적 조성을 달리하여야 한다. 또한 에칭공정에 의존하는 표면에 형성된 morphology가 규칙적이고 일정한 패턴을 형성할 경우 무아래(moire) 현상이 발생하므로 에칭패턴의 균일성 또한 영상 이미지 전달에 중요하다.

따라서 본 연구에서는 디스플레이 글라스의 anti-glare 표면처리를 위해 습식화학에칭 방식을 적용한 불규칙 스크린 패턴 에칭과 2차 용액표면 에칭을 수행하고 grain size 제어와 불규칙 패턴 에칭에 따른 표면 morphology의 변화인 표면특성과 광학적 특성을 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1 표면 에칭

무반사(anti glare) 표면처리는 1차 겔 상태의 에칭액으로 표면처리 후 표면에 생성된 미세입자를 2차 에칭용액에 의해 처리되는 에칭조건에 따라 표면 형상이 다르게 나타난다. 특히 2차 에칭용액의 농도와 에칭용액의 분사속도는 grain의 생성과 처리된 유리 표면에서 표면을 손상시킬 수 있어 결함을 줄이는 데 중요하다.

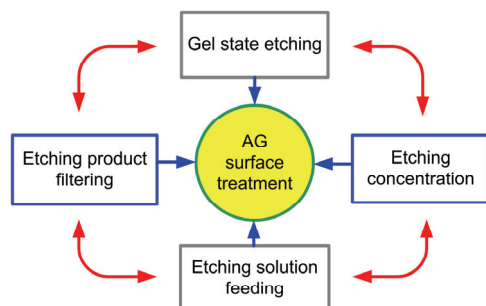


Fig. 1. Schematics diagram for surface etching of the anti-glare glass by screen printing and solution etching.

다. 그림 1은 표면결함이 없는 무반사 표면처리를 위한 1, 2차 겔 상태의 표면 에칭과 액상 에칭 공정의 상관 관계를 나타내었다. 본 실험에서는 1, 2차 겔 상태의 표면 에칭과 액상 에칭을 적용하여 스크린 mesh의 변화에 따라 불규칙 스크린 패턴 에칭을 수행하였다. 기판으로 사용된 유리는 크기가 100×150 mm이고 두께가 4 mm인 소다 유리(sodium silicate glass)와 저철분 유리(low iron glass)가 사용되었다. 1차 겔 상태의 표면 에칭은 불화암모늄과 응집제인 염화제이철($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)이 사용되고 첨가제로 황산과 질산을 사용하였다. 또한 일정 수준의 점성을 유지하기 위해 증점제의 첨가로 합성되었다. 유리 표면의 에칭을 위해 불화암모늄에 의한 표면 반응과 첨가제의 종류와 산 농도의 영향은 발표된 바 있다 [9]. 본 연구에서는 1차 패턴 에칭을 위해 겔 상태의 부식액으로 스크린 인쇄하는 방식과 닥터블레이드(doctor blade)를 사용하여 100, 150, 200 mesh의 크기로 표면에 코팅하였다. 두께를 300 μm 로 코팅 후 3분 동안 표면 반응시키고 물로 세척하여 1차 에칭을 수행하였다. 1차 표면 에칭을 통해 패턴 크기별로 부식시키고 표면에 붙어 있는 입자성 물질을 제거하기 위해 1.0~2.0 v/v%의 조성을 갖는 HF 용액으로 1~5분 동안 1분 간격으로 에칭한 후 세척하여 무반사 시료를 제조하였다.

2.2 분석 방법

겔 상태의 부식액을 사용하여 1차 불규칙 패턴 에칭 후 산용액으로 표면에 남아 있는 입자성 물질을 2차 에칭하여 제조된 시료의 표면과 광학특성 분석이 수행되었다. 1, 2차 처리된 시료의 표면 형상을 확인하기 위해 광학현미경을 이용하였다. 100 mm × 150 mm 크기의 시편에서 20 mm 간격으로 처리된 표면에서 광반사에 의한 광택도(Gloss) 분석을 위해 portable한 광택계측기(LG-320)로 반사각도 60°에서 측정하였다. 표면 에칭에 의해 광택도에 직접적으로 영향을 주는 표면 조도의 측정을 위해 미츠토요사(Mitutoyo)의 조도측정기(SJ 210)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

무반사 처리를 위한 유리 표면의 에칭은 유리의 조성뿐만 아니라 1, 2차 부식액의 조성 and 표면 반응 시간에 따라 영향을 받는다. 표면에 적당한 크기의 에칭

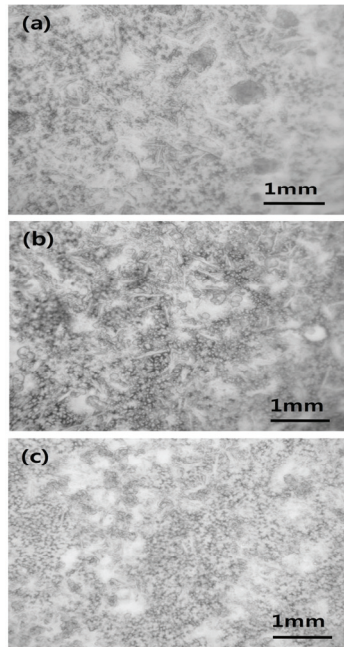


Fig. 2. Optical microscope surface images of the anti-glare etching by (a) doctor blade coating, (b) screen printing with sodium silicate glass, and (c) screen printing with low iron glass.

패턴을 불규칙적으로 형성한 후 표면에서 탈리되지 않고 남아 있는 입자들을 2차 표면 에칭을 통해 일정 형태의 굴곡을 갖는 형상은 입사되는 광의 경로를 변화시켜 반사되는 광량을 변화시킬 수 있다. 먼저 유리 기판의 종류와 겔 상태의 에칭액을 코팅하는 방식이 표면 조도의 변화에 미치는 영향을 확인하였다.

그림 2는 소다 유리와 저철분 유리를 사용하여 겔 상태의 부식액으로 닥터블레이드와 스크린 프린팅 방식에 의해 1차 에칭한 시료의 표면 상태를 나타내었다. 반응 시간에 따른 영향과 부식액의 코팅 두께의 영향을 배제하기 위해 표면 반응 시간을 3분으로 코팅 두께는 300 μm 로 일정하게 하였다. 그림 2(a)와 (b)는 소다 유리를 이용하여 닥터블레이드 방식과 스크린 프린팅 방식으로 에칭된 표면 형상을 나타내었다. 서로 다른 에칭 방식을 적용하여 1차 에칭된 표면 형상은 다른 이미지를 나타내고 있다. 그림 2(c)에 나타난 저철분 유리를 사용하여 그림 2(b)와 같은 스크린 프린팅 방식으로 에칭하였을 때 표면 형상은 유리 기판의 조성에 따라 에칭 속도와 반응 메커니즘이 달라 서로 다른 이미지를 나타내었다.

그림 2(a)와 (b)에 나타난 다른 코팅 방식으로 1차 에칭된 시료 표면의 조도를 비교하여 그림 3에 나타내었다.

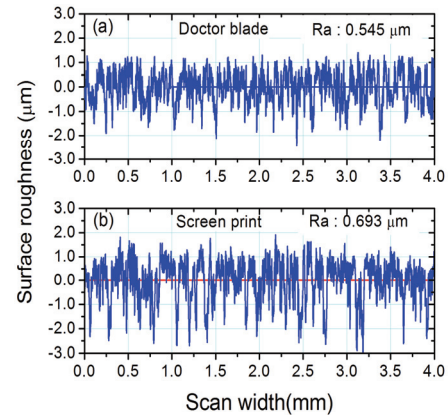


Fig. 3. Surface roughness analysis of the anti glare glass obtained by (a) doctor blade coating and (b) screen printing with sodium silicate glass.

그림 3(a)는 닥터블레이드 방식으로, (b)는 스크린 프린팅 방식으로 에칭한 시료의 표면을 4 mm line scan하여 표면 조도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 닥터블레이드 방식으로 코팅된 시료의 표면 조도는 0.545 μm 이고 스크린 프린팅 방식으로 에칭된 시료의 표면 조도는 0.693 μm 로 닥터블레이드 방식으로 에칭된 시료보다 더 거칠게 나타났다. 이러한 원인은 스크린 방식의 표면 코팅의 경우 mesh를 구성하는 패턴에 의해 부분적으로 점성의 부식액이 접촉되는 부분이 달라 표면 조도가 크게 나타났다.

이를 이용하여 서로 다른 mesh를 갖는 스크린 방식의 1차 에칭을 통해 유리 표면에 특정 패턴을 형성한 후 2차 액상 에칭을 수행할 경우 다른 형태의 패턴 생성으로 광택도와 표면 조도에 영향을 줄 수 있다.

그림 4는 소다 유리를 사용하여 mesh 크기가 100, 150, 200인 스크린 프린팅 방식으로 1차 에칭 후 용액으로 2차 에칭한 시료의 표면 이미지를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 100 mesh로 에칭한 그림 4(a)와 150 mesh로 에칭한 그림 4(b)의 grain을 비교하면 100 mesh로 에칭한 시료의 grain이 크게 형성되었음을 확인할 수 있다. 즉 100 mesh와 150 mesh의 경우 스크린의 mesh 크기가 grain size에 영향을 주는 것으로 나타났다. 그러나 150 mesh와 200 mesh로 표면 처리된 경우 유사한 크기의 grain들로 형성됨을 확인할 수 있다. 이는 mesh의 크기가 150 mesh의 크기보다 작은 크기를 가질 경우 겔 상태의 부식액에 존재하는 부식입자들이 mesh를 통과하는 데 한계가 있어 표면 에칭에 영향을 준 것으로 판단된다.

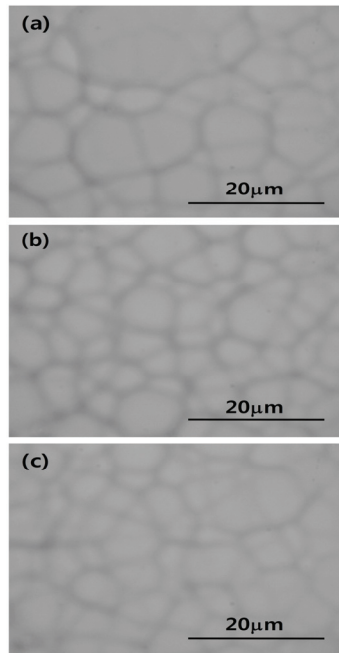


Fig. 4. Optical microscope images of 2nd solution etched surface after screen printing by (a) 100 mesh, (b) 150 mesh, and (c) 200 mesh with sodium silicate glass.

그림 5는 1차 스크린 프린팅 방식으로 패턴 에칭하고 HF 1.5 v%와 2.0 v%로 2차 용액 에칭하였을 때 표면 조도인 ra 값의 변화를 나타내었다. 그림 5(a)는 젤 상태의 부식액을 사용하여 100 mesh 크기로 1차 스크린 프린팅한 표면 조도와 여기에 추가로 각각 HF 1.5 v%와 2.0 v%로 용액 에칭한 표면 조도 분포를 비교하여 나타내었다.

1차 스크린 프린팅 방법으로 에칭하였을 때 표면의 골과 마루의 폭은 3.5 µm로 넓은 분포를 나타내고 표면 조도 ra 값이 0.610 µm로 크게 나타났다. 여기에 HF 1.5 v%와 2.0 v%로 2차 에칭하였을 때 골과 마루의 폭이 감소하고 표면 조도는 각각 0.491 µm과 0.447 µm로 1차 처리된 시료의 표면 조도보다 감소하였으며 HF의 함량이 증가할수록 감소하였다. 그림 5(b)는 150 mesh로 1차 스크린 프린팅으로 패턴 에칭하고 HF 1.5 v%와 2.0 v%로 2차 에칭한 표면 조도 분포로 그림 5(a)의 100 mesh 시료와 비교하였을 때 골과 마루의 폭이 줄어들어 2 µm 범위로 나타났다. HF 1.5 v%와 2.0 v%로 2차 에칭하였을 때 표면 조도는 각각 0.342 µm와 0.343 µm로 그림 5(a)의 조건보다 크게 감소하였으나 HF 농도가 증가에 따라 표면 조도는 거의 유사한 값을 나타내었다. 이는 1차 패턴 에칭에서 mesh의 크

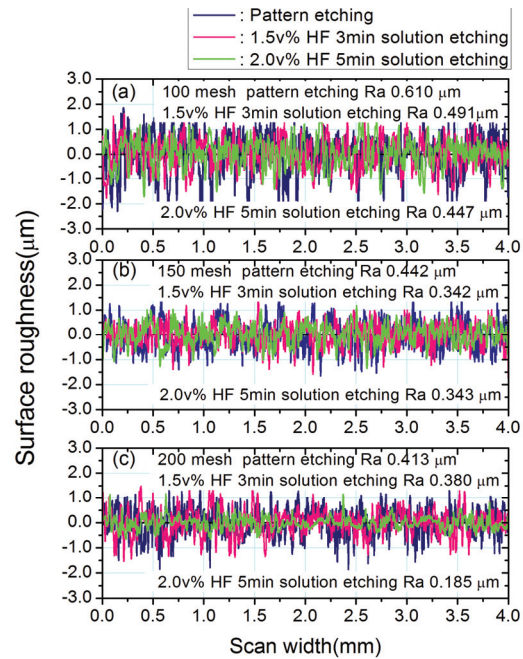


Fig. 5. Surface roughness analysis of the anti glare glass obtained by 2nd solution etched surface after screen printing by (a) 100 mesh, (b) 150 mesh, and (c) 200 mesh with sodium silicate glass.

기가 줄어든 패턴에 영향을 받아 부식반응이 진행되기 때문이다. 패턴 크기가 더 작은 200 mesh로 1차 스크린 프린팅 후 2차 HF로 용액 에칭한 시료의 표면 조도를 그림 5(c)에 나타내었다. 골과 마루의 폭은 그림 5(b)와 유사하게 나타났으나 표면 조도는 감소하여 0.418 µm로 나타났으며, 산 농도가 증가할수록 표면 조도가 0.38에서 0.18로 감소함을 확인할 수 있다. 따라서 mesh 크기가 작고 산 농도가 높을수록 표면처리된 시료의 골과 마루의 폭이 줄어들고 표면 조도 값이 감소함을 알 수 있다.

그림 6은 mesh size에 따라 스크린 프린팅 방식으로 1차 에칭하고 2차 용액 에칭한 시료의 표면 조도와 60°에서 광택도를 나타내었다. 그림 6(a)는 1차 스크린 프린팅 에칭한 시료와 1차 스크린 프린팅 에칭한 후 HF 농도 1.5 v%에서 3분 동안 액상 에칭한 표면 조도의 비교로 100 mesh의 경우 2차 에칭했을 때 ra 값이 0.15 µm 감소하였으며 150 mesh와 200 mesh에서 각각 1.0과 0.5 µm로 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 그림 6(b)는 (a) 동일한 조건에서 제조된 시료의 광택도를 나타내었다. 광택도는 표면 조도가 큰 100 mesh에서 가장 낮게 나타났으며 200 mesh로 증가할수록 광택도가 증가하였다. 이는 표면 조도가 낮을수록 표면

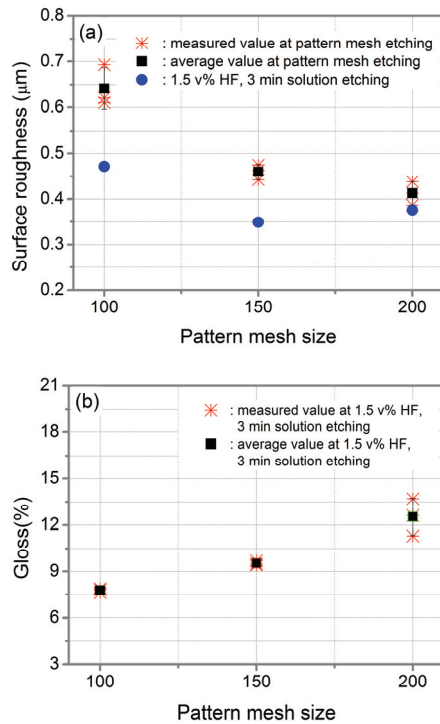


Fig. 6. (a) Surface roughness and (b) gloss analysis of the anti glare glass obtained by solution etched surface after screen printing with sodium silicate glass.

반사광이 증가하여 광택도가 증가한 것으로 사료된다. 그러나 mesh 크기가 큰 경우 1차 스크린 프린팅 방식으로 에칭한 시료와 2차 용액 에칭한 시료의 광택도는 mesh size에 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 이러한 이유는 2차 용액 에칭을 수행해도 표면 조도가 크기 때문인 것으로 판단된다.

그림 7은 mesh size에 따라 스크린 프린팅 방식으로 1차 에칭하고 HF의 농도를 1.0~2.0 v% 범위에서 2차 용액 에칭한 시료의 표면 조도와 60°에서 광택도를 나타내었다. 그림 7(a)에 나타난 산 농도의 변화는 동일한 mesh에서 의존성이 낮게 나타났고 150, 200 mesh로 증가할수록 표면 조도가 감소하는 것으로 나타났다. 그림 7(b)는 동일한 조건에서 얻어진 시료의 광택도로 mesh 크기가 큰 100, 150 mesh 조건에서는 산 농도의 변화에 대하여 표면광택도가 큰 변화 없음을 알 수 있다. 그러나 표면 grain의 크기에 영향을 주는 200 mesh의 경우 그림 6(a)에서 비교된 바와 같이 표면 조도가 낮은 200 mesh에서 광택도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 이유는 표면 조도가 낮을수록 표면반사광이 증가하여 광택도가 증가한 것으로 사료

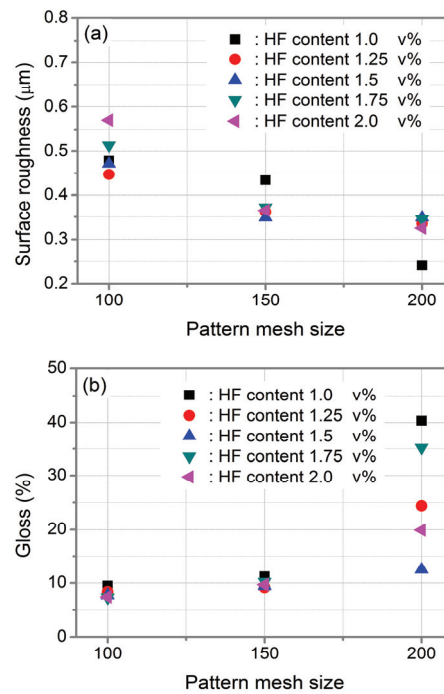


Fig. 7. (a) Surface roughness and (b) gloss analysis of the anti glare glass with different HF content as a function of pattern mesh size.

된다. 즉 100 mesh에서 에칭된 grain size가 큰 시료의 경우 HF 표면처리에 의한 광택도에 미치는 영향이 거의 없었으나 200 mesh에서 2차 산용액 처리의 경우 크게 나타났다.

그림 8은 mesh 크기에 따라 스크린 프린팅 방식으로 1차 에칭하고 2차 용액 에칭 시간을 변화시켜 표면 조도와 60°에서 광택도를 나타내었다. 표면 조도는 1차 에칭한 mesh size에 크게 의존하여 나타났으며 용액 에칭 시간이 증가할수록 표면 조도가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 1차 패턴 에칭으로 생성된 grain이 2차 용액 에칭 단계에서 반응 시간이 길어지면서 표면이 용해되어 골과 마루의 깊이가 낮아지기 때문이다. 광택도를 나타낸 그림 8(b)도 용액 에칭 시간이 길어지면서 표면의 평탄화가 진행되어 입사광에 대하여 광반사도가 증가했기 때문이다. 1차 패턴 에칭에 의해 grain size가 작고 반응 시간이 길수록 표면평탄화가 증가하여 광택도가 증가하였다. 따라서 디스플레이의 영상을 명확히 전달하기 위해서는 디스플레이의 크기와 화소에 따라 grain size의 제어와 표면 조도를 조절함으로써 화면의 크기에 따라 명확한 영상정보를 전달하는 데 필요한 표면특성을 조절할 수 있다.

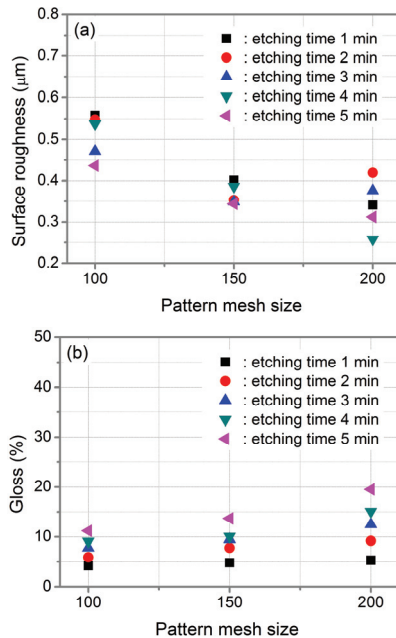


Fig. 8. (a) Surface roughness and (b) gloss analysis of the anti glare glass with different etching time as a function of pattern mesh size.

4. 결론

디스플레이 커버글라스의 광학특성 확보를 위해 겔 상태의 부식액을 이용하여 1차 불규칙 패턴 에칭과 2차 용액 에칭으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 겔 상태의 1차 에칭에 의한 표면 조도는 닥터블레이드방식이 스크린 프린팅 방식보다 표면 조도가 낮게 나타났으며 유리 기판의 종류를 달리할 경우 에칭정도는 에칭 반응 메커니즘과 유리의 결정화 정도가 달라 에칭방법에 의존성이 큼을 알 수 있었다.
- 2) 1차 불규칙 패턴 에칭에 의한 표면 조도의 변화는 부식액에 의한 패턴 형성과 크기에 영향을 주는 mesh size에 크게 의존하였다.
- 3) 2차 용액 에칭은 에칭 반응 시간과 농도 변화에

영향을 받았으나 1차 불규칙 패턴 에칭된 조직의 크기에 영향을 주는 mesh size에 의존성이 크게 나타났다.

- 4) 영상의 선명도에 영향을 주는 표면 광택도는 1차 에칭에서 mesh size가 작을수록, 2차 에칭에서 반응 시간이 증가할수록 표면에 형성된 grain size가 감소하여 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 중소벤처기업부에서 지원하는 2017년도 수출기업 기술개발사업(No.S2469219)의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] S. Verhaverbeke, I. Teerlinck, C. Vinckier, G. Stevens, R. Cartuyvels, and M. M. Heyns, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2852 (1994). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2059243>]
- [2] M. Sekine, *Appl. Surf. Sci.*, **192**, 270 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00031-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00031-4)]
- [3] J. K. Kang and C. B. Musgrave, *J. Chem. Phys.*, **116**, 275 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1420729>]
- [4] T. E. Myers, S. Shanmugam, T. S. Alan, M. J. Towner, K. W. Uhlig, and L. Zhang, *U.S.* **20130299452 A1**, 14 November, 2013.
- [5] E. Wang and Y. Zhao, *Opt. Lett.*, **39**, 3748 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1364/OL.39.003748>]
- [6] V. Bliznetsov, H. M. Lin, Y. J. Zhang, and D. Johnson, *J. Micromech. Microeng.*, **25**, 087002 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0960-1317/25/8/087002>]
- [7] C. T. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 101 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.14478/ace.2016.1005>]
- [8] G.A.C.M. Spierings, *J. Mater. Sci.*, **28**, 6261 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01352182>]
- [9] S. S. Kim, J. S. Hwang, and B. J. Jeon, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **28**, 607 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2015.28.9.607>]