

# HF-HCl 혼합 용액에서 EAGLE<sup>2000</sup>™ LCD 유리의 식각에 관한 연구

변지영\*

한국과학기술연구원 기능금속연구센터

## A Study on Etching of EAGLE<sup>2000</sup>™ LCD Glass by HF-HCl Mixed Solutions

Ji-Young Byun\*

Korea Institute of Science and Technology, #39-1 Haweolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

**초 록:** 본 연구는 2.5MHF-xMHCl(x:0~8) 혼합 용액에서 EAGLE<sup>2000</sup>™ LCD 유리의 식각에 관한 것이다. 유리의 용해공정에서 율속단계는 HF를 함유한 식각액과 유리와의 반응이었다. 그 증거로는 유리의 두께는 시간에 따라 직선적으로 감소하였고, 식각속도는 교반정도에 무관하게 일정하였으며, 활성화 에너지가 35~45 kJ/mol 범위였다는 점이다. 순수한 HF만 사용했을 때 보다 HCl이 첨가되면 식각속도는 증가하였고, 그 속도는 HCl 첨가량에 비례하여 증가하였다. 또한 HCl 첨가시 식각 후의 표면은 식각 전과 유사하였다. 이는 HCl 첨가에 의해 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 이온의 농도가 증가하여 각종 불화물의 용해도를 증가시키고, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 이온의 흡착은 Si-O 결합의 결합력을 감소시키기 때문에 일어난 현상으로 사료된다.

**Abstract:** Etching kinetics of EAGLE<sup>2000</sup>™ LCD glass was investigated using 2.5MHF-xMHCl(x:0~8) acid mixtures. It was concluded that the reaction of HF-containing solutions with the glass was the rate-determining step for the dissolution process when considering following observations; the value of the activation energy 35~45 kJ/mol and insensitivity of the dissolution rate to the etching time and the moving velocity of the glass into the solution. The etching rate linearly increased with increasing the HCl concentration in the etchant. It was also observed that the etched surface was as smooth as the original surface by addition of HCl and increase in etching temperature. This is due to the catalytic role of the H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ions in the dissolution process.

**Keywords :** LCD glass, etching, HF, HCl

### 1. 서 론

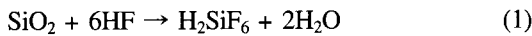
휴대용 전자기기에 대해 소비자들은 이제 휴대성 그 자체뿐만 아니라 더 작고 가벼우면서도 얇은 슬림형 제품이 출시될 것을 요청하고 있다. 이러한 휴대용 전자기기들은 기기에서 발생하는 정보를 LCD(Liquid crystal display)를 이용하여 화면

으로 표시하게 된다. 일반적으로 LCD 모듈은 2개의 유리 기판으로 구성되어 있다. 하나의 기판에는 TFT(Thin film transistor)회로가, 다른 하나에는 칼라 필터 회로가 구성되며, 이 두 기판사이에 액정을 채우고 밀봉하여 LCD 모듈을 제조한다. LCD 모듈의 무게는 14.1인치 기준으로 0.5 mm 두께의 유리 기판을 사용하였을 때 약 390 g 정도로 알려

\*Corresponding author  
E-mail: jybyun@kist.re.kr

저 있다. 이중 유리가 차지하는 무게가 약 157 g으로 전체 무게의 40%에 해당한다. 만약 기판유리를 0.5 mm에서 0.3 mm로 감소시킬 수 있다면 LCD 모듈 대비 약 16%의 무게 감소효과가 있다. 이는 LCD 유리의 두께 감소에 의해 노트북, 전화기, 등의 휴대용 전자기기의 경량화와 슬림화가 달성될 수 있다는 것을 시사한다. 한편, 유리 기판의 두께를 수십 마이크론 정도로 얇게 하면 파괴에 이르는 곡률반경이 줄어들어 그 결과로 유연성이 생기므로 이를 이용하면 굽힐 수 있는 유연 LCD 모듈의 제조도 가능해진다.<sup>1)</sup>

유리의 두께 감소를 위해 채택되는 가장 대표적인 방법은 상온에서 유리를 용해하는 대표적인 물질인 HF를 함유한 용액을 이용하는 것이다. HF에 의한 유리의 용해반응은 다음과 같이 표현된다.<sup>2)</sup>



유리 기판을 HF를 함유한 식각액내에 담그거나 아니면 유리에 그 식각액을 분무하는 방법으로 유리 기판의 두께를 감소시킬 수 있다. 이때에 식각액과 유리와의 반응에 의해 생성된 반응생성물이 유리의 표면에 존재하지 않도록 하는 것이 중요하다. 반응생성물이 존재하면 식각액과 유리가 균일하게 접촉하는 것을 방해하여 유리의 표면을 거칠게 만든다. 표면에 석출물 생성현상은 각종 합금화 원소가 첨가된 LCD 유리를 용해할 때, 보다 문제가 된다.

본 연구에서는 LCD 기판 유리 중 TFT-LCD제품의 대형화, 슬림화 그리고 경량화 추세에 대응해 개발된 EAGLE<sup>2000TM</sup>(Enhanced Attribute Glass for Large-area Electronics)을 원재료로 사용하고자 하였다. 여기에는 합금화원소로, 알칼리토금속, 알루미늄, 붕소 등이 다량 함유되어 있기 때문에 EAGLE<sup>2000TM</sup>은 alkaline earth aluminoboro silicate 유리라 불리우기도 한다. EAGLE<sup>2000TM</sup>을 식각하기 위한 식각액은 순수한 SiO<sub>2</sub>를 위한 식각액과는 달라져야 하리라 예상된다. 그 이유는 전술한 바와 같이 다양한 종류의 합금화 원소가 함유되어 있어, 합금화 원소와 식각액과의 반응에 의해 다양한 반응물이 생성되고, 이들 반응생성물의 식각액에 대한 용해도의 대소에 따라 표면품질이 달라질 것이기 때문이다. 한편, 표 1에는 이들 합금화

**Table 1.** Solubility (g per 100g solvent) of bi-fluorides and hexa-fluorosilicates in 30 wt.% HF solution at 25°C<sup>5)</sup>

|                                | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Ba <sup>2+</sup> | Al <sup>2+</sup> |
|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| HF <sub>2</sub> <sup>-</sup>   | 0.0072           | 0.0056           | 0.084            | 18.02            |
| SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> | Not formed       | Not formed       | Not formed       | 6.07             |

원소 관련 불화물의 불산에의 용해도를 나타내었다.<sup>5)</sup> 표에서 알칼리 토금속 불화물의 불산에의 용해도는 극히 낮은 것을 알 수 있어 HF 만을 식각액으로 사용하면 표면에 이들 불화물의 석출이 쉽게 예상된다. 이들 불화물의 용해도는 pH의 감소에 의해 급격히 용해도가 증가하므로, HF에 HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>등의 강산을 첨가하는 것이 추천된다.<sup>2,4-6)</sup> 이러한 HF-강산 혼합 용액을 이용한 각종 다성분계 유리에 대한 식각에 대한 연구는 상당히 미진한 상태이다. 이는 현재까지의 연구가 반도체 공정에서 규소산화막과 관련된 식각연구에 주로 경도되었기 때문이라 하겠다.

본 연구에서는 HF-HCl 혼합 용액을 식각액으로 선정하여, 대표적인 LCD 기판유리인 EAGLE<sup>2000TM</sup>의 식각속도에 대해 조사하였다. 식각액의 농도, 식각온도 등의 공정변수가 식각속도 및 표면거칠기에 미치는 영향을 조사하였다. 이러한 자료는 전술한 LCD유리의 두께 감소 뿐 아니라, 유리를 이용한 MEMS 제조<sup>3,6)</sup> 및 나노 또는 마이크로 인텐터를 이용한 유리의 패터닝<sup>7)</sup> 등에 이용되리라 기대된다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 TFT-LCD 기판 유리 중 TFT-LCD 제품의 대형화, 슬림화 그리고 경량화 추세에 대응해 개발된 EAGLE<sup>2000TM</sup>을 원재료로 사용하였다. 삼성코닝정밀유리에서 제조된 두께 650 μm의 EAGLE<sup>2000TM</sup> 기판 유리를 15 mm×50 mm로 크기로 절단하여 사용하였다. LCD유리 시험편의 한 면은 고분자 필름을 붙이고, 다른 한 면은 그림 1에서 보인 바와 같이 일부만 고분자 필름을 붙인다. 고분자 필름은 유리가 식각액에 의해 식각되지 않도록 해 주는 보호 역할을 담당한다. 식각액에 노출되는 LCD 유리의 면적은 15 mm×20 mm가 되도록 하였다. 그림 1에 보인 바와 같이 폴리에틸렌으로 만든 비커에 식각액을 담그고 그 안에 LCD

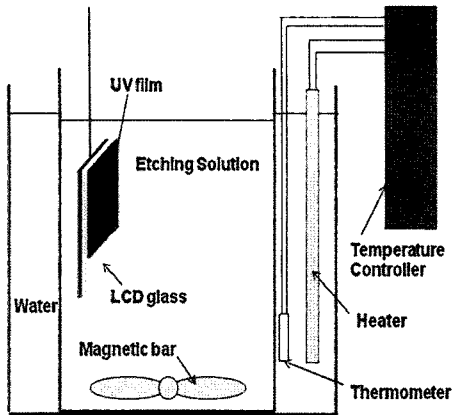


Fig. 1. Schematic drawing of the etching apparatus for the present work.

유리 시험편을 담근다. 식각액은 테플론으로 피복된 막대자석을 이용하여 교반한다. 일정 시간이 경과하면 LCD 유리 시험편을 꺼내어 증류수를 이용하여 세척한 후 두께 변화와 표면조도 변화를 측정한다. 두께 변화는 마이크로미터를 이용하여 측정하였다. 식각액은 2.5M HF 용액, 2.5M HF에 1M, 2M, 4M, 8M의 HCl이 함유된 HF-HCl 혼산 용액을 사용하였다. 식각속도에 미치는 온도의 영향을 조사하기 위해 그림 1에 보인 바와 같은 장치를 구성하여 물중탕을 이용하여 식각액의 온도를 제어하였다. 식각액의 온도는 25°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C로 변화시켰다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 염산 첨가 효과

그림 2에는 HF-HCl 식각액내 HCl의 농도가 변화함에 따라 25°C에서 LCD 유리 시험편의 두께가 식각 시간에 따라 어떻게 변화하는가를 나타낸 것이다. 그림 2에서는 순수한 2.5M HF 용액, 순수한 HF 용액에 HCl을 8M까지 첨가한 용액, 어떠한 식각액이던 LCD 유리 시험편의 두께는 시간이 경과하면 직선적으로 감소함을 관찰할 수 있다. 이로부터 EAGLE<sup>2000TM</sup> 유리기판의 HF-HCl 혼산에의 식각속도는 유리와 혼산과의 반응에 의한 유리의 용해반응에 의해 결정됨을 알 수 있다. 이를 검증하기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다. 아크릴로 만든 길이 100 mm의 교반날개의 한 쪽에 길이 50

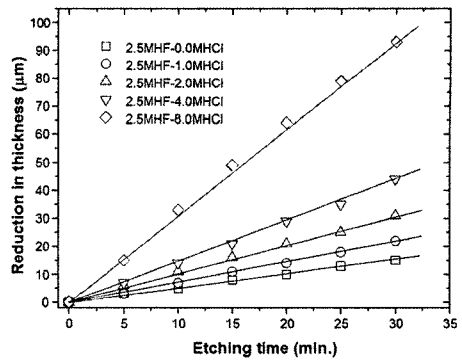
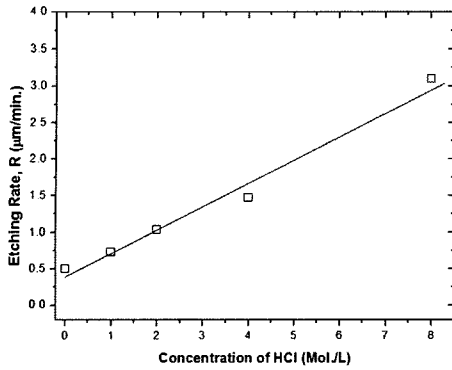


Fig. 2. Etching kinetics of EAGLE<sup>2000TM</sup> LCD glass in HF-HCl mixtures at 25°C.

mm의 LCD 유리 기판을 접합시켰다. 교반날개를 분당 65회 회전시키면서 2.5MHF-1MHCl 용액에서 30분간 식각하여 두께 변화를 위치별로 측정하였다. 중심에서 5 mm, 15 mm, 25 mm, 35 mm, 45 mm 위치에서의 두께 변화를 측정한 결과 각기 24 µm, 24 µm, 22 µm, 24 µm, 20 µm 만큼 두께가 감소하였다. 각 위치에서의 선속도는 0.034 m/s, 0.102 m/s, 0.170 m/s, 0.238 m/s, 0.306 m/s로 계산된다. 식각속도가 어떤 화학반응종의 확산에 의해 결정된다면, 고상-액상 경계층의 두께에 따라 그 속도가 달라진다. LCD 유리 표면에서의 유속의 제곱근에 비례하여 식각속도가 빨라지게 된다. 따라서, 상기와 같이 선속도가 9배 차이가 나는 시험에서 식각속도는 약 3배정도의 차이가 발생해야 하나 위치별 식각속도의 변화는 미미하였다. 이로부터 불산-염산 혼산에 의한 EAGLE<sup>2000TM</sup> 유리 기판의 식각에서 유리의 용해반응이 율속단계임을 알 수 있었다. 한편, 그림 2로부터 HF-HCl 혼산 용액에서 HCl의 농도가 증가하면 식각속도가 증가함을 관찰할 수 있다. HF를 함유한 식각액에 실리케이트 유리중 SiO<sub>2</sub>의 용해는 실리케이트 결합구조와 불소를 함유한 화학종과의 반응에 의해 규불화수소산(H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)을 형성하면서 진행되게 된다.

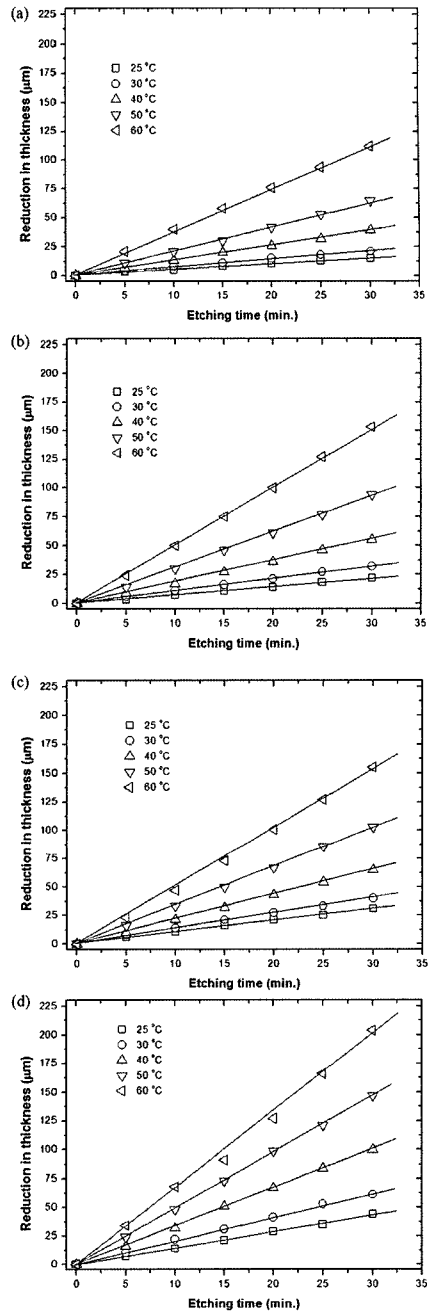
본 연구에 사용된 EAGLE<sup>2000TM</sup> 유리에는 EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석결과 규소 외에 Al 및 Ca이 검출되었다. B는 포함되어 있으나 EDX에는 검출되지 않았다. 이 중 Al 및 B 산화물은 실리케이트 network-forming 산화물이고, Ca 산화물은 network-modifying 산화물로 알려져 있다.<sup>6)</sup> Al 및 B 산화물이 첨가되면 실리케이트 결



**Fig. 3.** Effect of HCl concentration on the etching rate at 25°C of LCD glass in HF-HCl mixtures.

합구조는 ≡Si-O-Si≡에서 ≡Si-O-Al(B)= 또는 =Al(B)-O-Al(B)=구조로 바뀌게 된다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 유리에서 HF에 강산을 첨가하여 pH를 낮추면 식각속도가 빨라진다고 보고하고 있다.<sup>6)</sup> 이는 ≡Si-O-B=, =B-O-B= 결합은, 실리케이트 결합에 비해, 수소이온에 의한 반응이 보다 빠르게 진행되기 때문이라 설명하고 있다. 반면, Ca 산화물이 첨가되면, Ca 이온상태로 실리케이트와 결합하고 있다. 따라서 Ca 이온은 상대적으로 이동이 용이하게 되어, 용액 내에서는 침출되어 용액으로 빠져나가고, 그 자리는 수소 이온으로 치환되어 ≡SiOH 결합을 형성한다.<sup>5)</sup> 이러한 수화된 산화규소 막이 불산에 용해되게 된다. 그 구조는 순수한 실리케이트 구조에 비해 보다 성기게 되어 있어 용해속도는 빠르게 된다. Ca산화물이 포함된 실리케이트 유리가 순수한 HF 용액에 의해 용해될 때는 생성되는 CaF<sub>2</sub>의 용해도가 표 1에 보인 바와 같이 극히 적어 그 용해속도가 HCl을 첨가했을 때와 비교하면 느릴 것으로 예측된다. 그 이유는 HCl을 첨가하면 수소이온 농도가 급격히 증가하고, CaF<sub>2</sub>의 용해도 또한 급격히 증가하기 때문이다.

이상과 같은 내용을 Fogler등은<sup>8)</sup> H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>이온의 흡착이 Si-O결합의 결합력을 약화시키고, 불소원소를 함유한 화학종, 즉, HF 분자와의 반응에서 촉매로 작용한다고 요약하고 있다. 이런 이유로 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>이온의 함량이 증가할수록 식각속도가 증가하는 현상을 보이게 된다. 그림 3에는 그림 2로부터 구한 식각속도를 HCl농도의 함수로 나타내다. 그림에서 보는 바와 같이 식각속도는 HCl의 농도증가에 따라 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있다.



**Fig. 4.** Effect of temperature on etching kinetics of EAGLE<sup>2000TM</sup> LCD glass in (a) 2.5MHF, (b) 2.5MHF-1.0MHCl, (c) 2.5MHF-2.0MHCl, and (d) 2.5MHF-4.0MHCl acids.

**3.2. 식각온도의 효과**

그림 4는 2.5M HF 용액, 여기에 HCl이 1M, 2M, 4M 첨가된 HF-HCl 혼산 용액에서 LCD 유리의 식

각속도를 온도의 함수로 측정하였다. 그림에서 식각온도나 혼산의 농도에 무관하게 LCD 유리 시험편의 두께는 시간이 경과하면 직선적으로 감소함을 관찰할 수 있다. 이로부터 전술한 바와 같이 식각속도는 유리의 용해반응에 의해 결정됨을 재차 확인할 수 있었다.

그림 5는 그림 4에서 측정된 식각속도의 대수치를 절대온도의 역수와 함수로 나타낸 것이다. Arrhenius 관계를 잘 따르고 있음을 알 수 있다. 이로부터 활성화 에너지는 순수한 2.5M HF 용액에서는 45.54 kJ/mol, 여기에 HCl이 1M 첨가되면 42.50 kJ/mol, 2M 첨가되면 38.01 kJ/mol, 4M 첨가되면 35.00 kJ/mol로 계산되었다. 활성화 에너지는 35~45 kJ/mol 범위로 관측되었다. 또한 활성화 에너지는 HCl의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다. HF를 함유한 식각액에서의 순수한 SiO<sub>2</sub>의 활성화 에너지는 30~45 kJ/mol 범위로 보고되고 있다.<sup>5)</sup> 이러한 범위의 활성화 에너지는 그 식각속도가 화학반응 율속임을 시사한다.

이상에서 EAGLE<sup>2000TM</sup> 유리의 용해반응이 율속임을 재차 확인할 수 있었다. 한편, Spierings는<sup>4)</sup> 불산-질산 혼합 용액을 사용했을 때 동일한 현상을 관찰하였다. 즉, Na<sub>2</sub>O-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 유리에서 HF-HNO<sub>3</sub> 용액에서의 활성화 에너지는 30~35 kJ/mol 범위였고, HNO<sub>3</sub>의 함량이 증가할수록 활성화 에너지는 감소하는 경향을 보였다. 또한 HNO<sub>3</sub> 대신 HCl을 첨가하여도 유사한 결과가 얻어지므로 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>이온의 역할이 중요하다고 결론지었다. 그림 3에서 보인 바와 같이 HCl의 농도 증가에 따라 선

형적으로 식각속도가 증가한다는 점은 본 연구에서도 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>이온이 중요한 역할을 하는 것을 시사한다. 전술한 바와 같이 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>이온의 흡착이 Si-O 결합의 결합력을 약화시키고 용해반응의 촉매로 작용하므로,<sup>8)</sup> 이러한 반응기구의 변화에 의해 HCl 첨가에 따라 활성화 에너지가 감소한 것으로 사료된다.

3.3. 식각된 유리의 표면조도

그림 6은 염산의 농도 및 식각온도의 변화에 따라 식각 전후의 LCD 유리 시험편 표면조도 변화를 측정하여 나타낸 것이다. 그림의 종축에서 양의 값은 식각후의 표면이 식각 전에 비해 거칠다는 것을 의미한다. 반대로 음의 값은 식각 후 표면이 보다 매끄러워 졌다는 것을 의미한다. 식각 전 LCD 유리 시험편의 표면조도(R<sub>a</sub>)는 0.04~0.06 μm 범위로 측정되었다. 그림에서 보인 바와 같이 HCl의 농도와 식각온도가 증가하면 식각 전후의 표면조도는 거의 변화가 없는 것으로 관찰되었다. 이는 전술한 바와 같이 생성되는 각종 불화물의 용해도가 HCl농도 및 식각온도 증가에 따라 증가했기 때문에 나타난 현상이라 사료된다.

4. 결 론

LCD 기판유리인 EAGLE<sup>2000TM</sup>의 HF-HCl 혼합 용액에의 식각속도에 미치는 온도 및 HCl 농도의 영향에 대해 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다. 본 연구에서 사용된 식각액에 대해 유리의 두께는 시간에 따라 직선적으로 감소하였고, 식각속도는

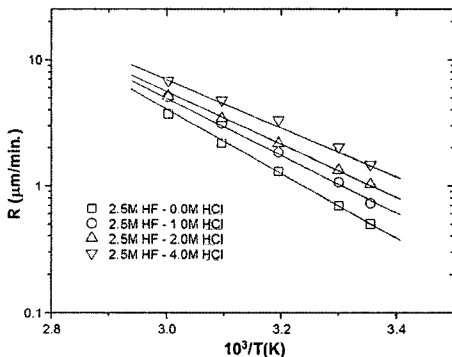


Fig. 5. Relationships between the etching rate and reciprocal of absolute temperature to obtain the activation energies.

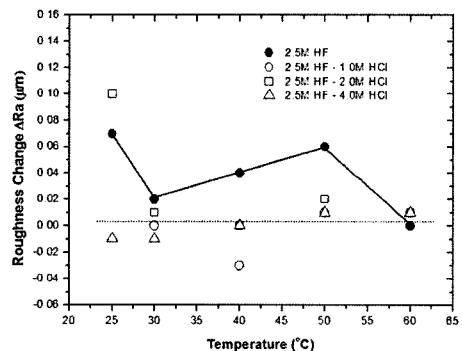


Fig. 6. Effect of the addition of HCl and etching temperature on the surface roughness of LCD glass.

유리와 식각액 계면의 경계층 두께 변화와 무관하게 일정함을 관찰하였다. 이로부터 식각속도는 유리의 용해반응에 의해 지배된다는 것을 알 수 있었다. 식각속도에 미치는 온도의 영향을 조사하여 활성화 에너지는 35~45 kJ/mol 범위에 있음을 측정하였고, 이로부터 식각속도가 유리의 용해반응에 의해 지배된다는 것을 재차 확인하였다.

한편, 순수한 HF 만 사용했을 때 보다 HCl이 첨가되면 식각속도는 증가하였고, 그 속도는 HCl 첨가량에 비례하여 증가하였으며, 또한 식각 후의 표면 거칠기는 HCl 첨가에 의해 감소함을 관찰하였다. 이는 HCl 첨가에 의해  $H_3O^+$  이온의 농도가 증가하여 합금원소로 첨가된 Ca 및 Al 불화물의 용해도를 증가시키고,  $H_3O^+$  이온의 흡착에 의해 Si-O 결합의 결합력을 감소시켰기 때문으로 해석된다.

## 참고문헌

1. K. Takechi, T. Eguchi, H. Kanoh, T. Ito, and S. Otsuki, IEEE Trans. Semicon. Manufacturing, 18(3), 384(2005).
2. J. S. Judge, J. Electrochem. Soc., 118(11), 1772(1971).
3. M. Stjernstrm and J. Roeraade, J. Micromech, Microeng., 8, 33(1998).
4. G. A. C. M. Spierings and J. Van Dijk, J. Mat. Sci., 22, 1869(1987).
5. G. A. C. M. Spierings, J. Mat. Sci., 28, 6261(1993).
6. J. Lee, Y. Seo, T. Lim, P. L. Bishop, and I. Papautsky, Environ. Sci. Technol., 41, 7857(2007).
7. S. W. Youn and C. G. Kang, J. Non-Cryst. Solids, 351, 3065(2005).
8. H. S. Folger and K. Lund, Chem. Eng. Sci., 30, 1325(1975).