

## 유리기판 박막화를 위한 습식공정에서 식각액 성분의 영향

신영식 · 이원규<sup>†</sup>

강원대학교 화학생물공학부  
24341 강원도 춘천시 강원대학길 1  
(2020년 3월 19일 접수, 2020년 4월 3일 수정본 접수, 2020년 4월 7일 채택)

### Effects of Ingredients of Wet Etchant on Glass Slimming Process

Young Sik Shin and Won Gyu Lee<sup>†</sup>

Devision of Chemical Engineering and Bioengineering, Kangwon National University,  
1, Kangwondaehak-gil, Chuncheon-si, Gangwon-do, 24341, Korea

(Received 19 March 2020; Received in revised form 3 April 2020; accepted 7 April 2020)

유리기판의 박막화를 위한 식각액을 제조하였고, 습식 식각액의 주성분으로 HF를 사용하였다. HF를 기본으로 한 식각액에 HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 같은 강산과 구연산과 같은 카르복실산 그리고 여러 종류의 아미노산을 첨가물로 각각 사용한 식각액으로 유리의 식각속도와 표면형상의 변화를 측정하였다. 강산의 종류와 상관없이 첨가량이 증가함에 따라 선형적으로 유리의 식각속도가 증가하였으며 유리표면의 슬러지 제거효과도 나타내었다. HCl이 함유된 식각액이 식각속도의 증가율과 슬러지 제거 효과에서 다른 강산보다 효율적인 결과를 보였다. 카르복실산의 첨가는 식각속도에 영향을 크게 주지 않으나 슬러지 제거효과를 보였다. 하지만 아미노산을 첨가한 경우에는 식각속도의 변화와 슬러지 제거 효과가 크지 않았다.

**Abstract** – The etching solution for slimming of glass substrates was manufactured and HF was used as the main ingredient of wet etching solutions. Various types of strong acids such as HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, amino acids and carboxylic acids such as citric acid, and etched solutions, respectively, were used to measure the etching rates and changes in surface shape of the glass. Regardless of the type of strong acids, the etching rate of the glass increased linearly as the added amount increased, and the sludge removal effect of the glass surface was also shown. The etching solution containing HCl showed more efficient results than other strong acids in the etching rate and the effect of removing sludge. The addition of carboxylic acid did not significantly affect the variation of etching rate, but had the effect of removing sludge. However, if amino acids were added, changes in etching rate and sludge removal were not significant.

Key words: Glass slimming, Wet etching, Etchant, Sludge, Etch rate

### 1. 서 론

액정디스플레이 장치는 노트북 PC를 포함한 모바일용 기기 등에 사용되는데, 기기들의 경량화 요구에 따라 LCD 장치를 구성하는 구성요소 중 중량이 가장 큰 유리기판의 중량, 즉 두께를 줄이는 것이 핵심이며, 이에 따라 유리기판의 박막화가 중요한 공정요구사항이 되었다[1-3].

유리의 두께를 줄이기 위해 채택되는 가장 대표적인 방법은 상온에서 유리를 용해하는 대표적인 물질인 HF를 포함한 용액을 이용한 습식 식각이다[2-5]. 유리기판을 HF가 함유된 식각액 내에 담그거나 유리에 식각액을 분무하는 방법으로 유리기판의 두께를 감소

시킬 수 있다. 이러한 HF 수용액은 유리를 식각하는 것과 동시에 표면에 잔류하는 유기와 무기 오염원을 제거하는 역할도 한다. 또한, 유리표면에 친수성을 부여하여 각종 코팅 시 밀착성을 높이는 효과도 얻을 수 있다. 하지만 이와 같은 장점에도 불구하고 HF가 가지는 강한 산화력으로 인하여 유리의 과 부식과 슬러지 생성에 의한 유리표면 내 재흡착, 이에 따라 유리표면의 불균일 문제로 인한 품질저하와 유해가스 발생 및 설비 부식 등의 문제점이 있다[6,7].

순수한 SiO<sub>2</sub>는 HF 용액에서 반응하여 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>를 형성하고 수용액에 용해가 된다. 그러나 실제 유리에는 SiO<sub>2</sub> 이외에 알루미늄(Al)이나 칼슘(Ca) 산화물 등이 주요 성분으로 섞여 있어 식각 용액 내 불화알루미늄이나 불화칼슘등의 슬러지를 만들게 된다. 식각 후 발생하는 슬러지는 용액 내에 부유하거나 점점 커져 기판의 균일한 식각을 방해하는 역할을 하게 되며, 결과적으로 식각 후 유리기판의 얼룩과 결함 발생의 원인이 된다. 이는 유리기판의 박막화 공정 후에 표면 불량을 유발하여 제품의 상품성과 신뢰성을 저하한다[8].

불화 슬러지를 제거하기 위해 침전법을 이용하여 이온성 물질을

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: wglee@kangwon.ac.kr

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.

난용성의 침전물로 전하시켜 제거하는 방법과 슬러지를 물게하여 유리기판에 대한 영향을 줄이는 식각방법들이 제시되었다[8,9].

그러나 HF 사용을 대체하기 위한 연구들이 진행되고 있지만, 산화력의 지속성이 떨어져 대규모 생산설비에 적용하는 데 어려움이 있으며, 세정력이 급격히 떨어져 조성물의 세정 지속성이 매우 낮은 문제점, 상대적으로 HF보다 비싼 점 등의 문제점이 있다[7].

본 연구에서는 다양한 유리 식각액 성분들을 이용하여 HF 대체제의 복잡성을 줄이면서, 표면 거칠기 및 슬러지 생성 억제 등 식각능력이 상대적으로 우수한 식각액을 제조함에 있어, HF를 유리 박막화의 식각액 주성분으로 하고 무기산인 강산, 카복실산 그리고 아미노산과 같은 유기산의 첨가에 따른 박막화 식각공정과정에서 유리에 대한 식각속도와 표면특성에 미치는 영향을 분석하였다.

## 2. 실험

연구에서 사용된 유리 재료는 Eagle XG glass (Dow Corning)이며, 유리의 두께는 500  $\mu\text{m}$ , 크기는 5 $\times$ 5  $\text{cm}^2$ 로 잘라서 실험에 사용하였다. 유리의 박막화 식각은 HF(Hydrofluoric acid, 49 wt%, J.T Baker)를 주성분으로 하는 수계 식각액을 제조하였다. 이 식각액에 강산인 HCl (Hydrochloric acid, 35%, Daejung), HNO<sub>3</sub> (Nitric acid, 70 wt%, Daejung)와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sulfuric acid, 98 wt%, Daejung)를 각각 적당량 첨가한 식각액을 제조하여 이들 용액의 유리 식각에서의 식각속도와 표면처리특성을 분석하였다. 식각액의 제조에서 HF는 10~20 wt% 범위로, 그리고 강산은 10 wt% 이내로 첨가하였다.

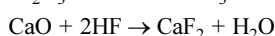
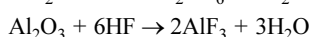
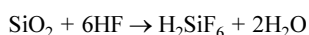
또한, 첨가제로 citric acid (순도 99.5%, Daejung), oxalic acid (순도 99.5%, Daejung), glutaric acid (순도 99%, Daejung), EDTA-4Na (순도 96%, Daejung), succinic acid (순도 99.3% Daejung), 여러 가지 amino acid로 alanine, glycine, arginine, valine, tyrosine, phenylalanine, proline, lysine, methionine, aspartic acid를 10 wt% 이내로 첨가하여 식각속도와 표면의 슬러지 제어특성을 관찰하였다.

표면 분석은 FESEM (Field Effect Scanning Electron Microscopy, S-4300, Hitachi)을 사용하였다. 표면 거칠기 분석에는 AFM (Atomic Force Microscopy, Digital instrument)과 Alpha-step (KLA Tencor, Alpha step-IQ)을 사용하여 측정하였다. 유리 시편의 성분을 분석하기 위해 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, S-4800, Hitachi) 사용하였다.

## 3. 결과

### 3-1. 유리 성분

유리 박막화 시료로 Corning 사의 Eagle XG glass를 사용하였다. 시편은 두께가 500  $\mu\text{m}$ 이고 크기는 5 $\times$ 5  $\text{cm}^2$ 로 제작하였다. EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 통하여 사용한 유리 시편의 주성분은 Si, Al과 Ca 등의 산화물로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 이들 산화물은 HF 수용액 내에서 아래와 같은 반응이 일어난다.



생성된 불화물 중에 실리콘 불화물인 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>를 제외하고는 AlF<sub>3</sub>와

CaF<sub>2</sub>은 수용액에서의 용해도가 매우 낮아 고체 금속 불화물 형태의 슬러지로 각 용액 내에 남아 글라스 표면에 재흡착되어 식각 품질이 저하될 것이 예상된다[6].

금속 불화물은 chloride와 sulphate와 비교하면 물에서의 용해도가 매우 낮아, 유리 식각 후에 생성되는 불화물의 경우는 슬러지 형태로 석출될 가능성이 매우 크다. 따라서 금속 불화물 대신에 chloride 또는 sulphate로 변환시켜 용해도를 증가시키는 것이 슬러지 제거에 효율적임을 추정할 수 있다. 또한, 금속 불화물의 용해도는 pH의 감소로 급격히 증가하므로, HF 수용액에 HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등의 강산을 첨가하는 것도 슬러지 재부착 억제에 효율적인 방법으로 생각할 수 있다[10-12].

### 3-2. 강산의 첨가효과

유리기판의 식각속도는 식각이 진행되는 동안 재료가 표면으로부터 제거되는 속도를 의미한다. 식각속도는 일반적으로 식각성분의 농도와 온도 등에 따라 달라진다. Fig. 1은 30 °C에서 식각액 내에 HF의 농도 퍼센트에 따른 식각속도 변화를 측정한 결과이다. HF의 농도가 증가할수록 유리 시편의 식각속도가 비례적으로 증가하였고, 20 wt%에서 약 6  $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 식각속도를 보였다. 그러나 Fig. 2에서와같이 HF만 사용한 식각은 유리표면에 슬러지 부착과 상대적으로 빠른 식각속도에 의해 표면 불균일을 가져와 박막화 공정 불량을 일으킨다.

Fig. 3은 HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등 강산을 첨가하였을 때 같은 농도의 HF 식각액에서의 식각속도를 나타내었다. 30 °C에서 12.5 wt% HF 농도를 기준으로 한 식각액에 3, 5, 7, 10 wt%의 강산을 첨가하여 식각을 진행하면 강산의 첨가량이 증가함에 따라 강산의 종류에 상관없이 선형적으로 식각속도가 증가함을 나타냈다. 강산의 종류에 따른 차이에서 HNO<sub>3</sub>과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가한 경우에도 식각속도가 비교적 크게 증가함을 보였지만, 상대적으로 같은 농도에서 HCl의 첨가는 다른 강산보다 식각속도에서 더 큰 증가를 보였다. 이는 유리 식각에 영향을 주는 불화물이 HCl 첨가에 따른 chloride 염이 용액 내에서 비교적 많이 용해되고, 상대적으로 용해도가 작은 nitrate 염과 sulphate 염 순으로 식각속도를 나타낸 것으로 보인다. Fig. 4에서는 3 wt% 이상의 HCl 첨가에서는 표면에 슬러지가 부착이 억제되는 현상을 관찰할 수 있다.

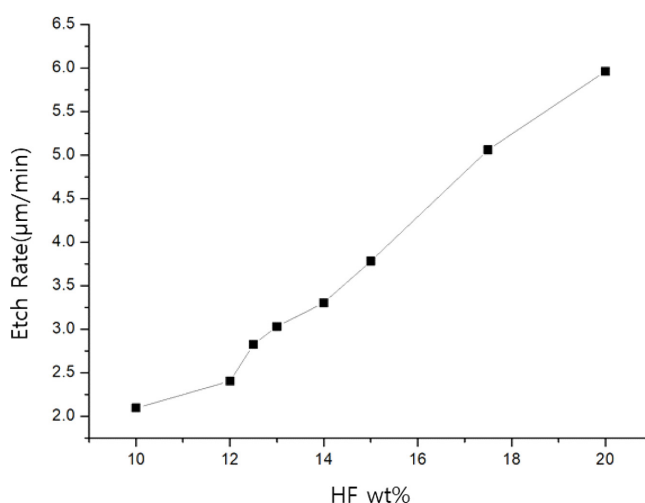


Fig. 1. Etching rate of Eagle XG glass according to variation of HF concentration in aqueous solution at 30 °C.

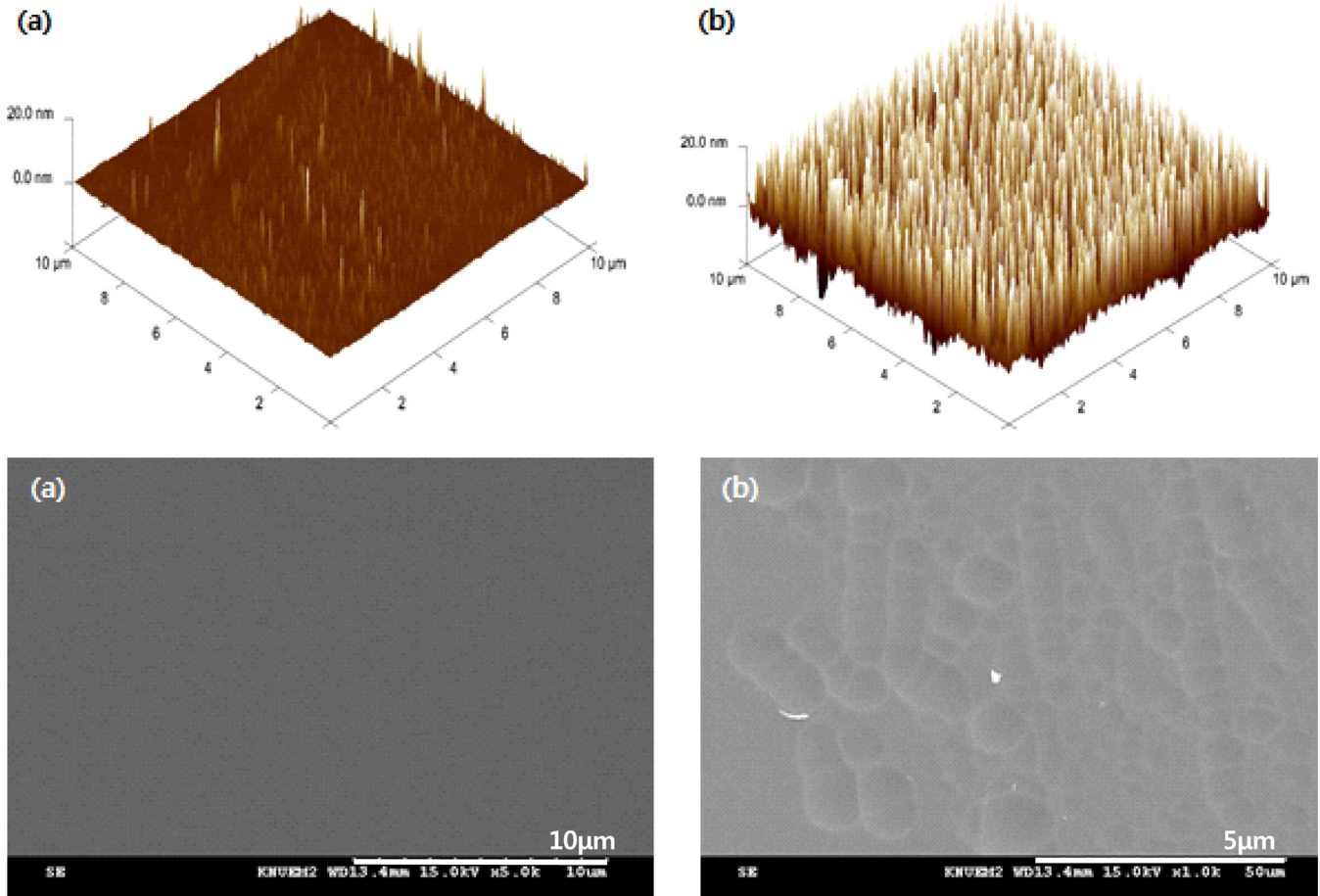


Fig. 2. (a) AFM and SEM image of intact surface of Eagle XG glass, (b) AFM and SEM image after etching in 12.5 wt% HF aqueous solution at 30 °C.

강산의 첨가에 따른 슬러지 억제제 식각속도에 영향을 주었음을 확인하였고, Alpha-step을 통해 HF만 함유된 식각액을 사용하는 것보다 강산 중에 HCl을 첨가함으로써 표면 거칠기 정도가 훨씬 좋아짐을 확인할 수 있었다.

### 3-3. 카르복실산과 아미노산의 첨가효과

HF 식각액에 사용할 수 있는 첨가제의 종류는 설펜산 이온 ( $\text{SO}_3\text{H}$ )을 가져서 용액의 산화력을 높이는 MSA (Methanesulfonic acid), PSA (Propanesulfonic acid) 등을 사용할 수 있고, 카르복실기를 가져 HF 용액 내에서 제거하기 어려운 유기공중합체 화합물에 대하여 용해력과 세정성을 강화하는 oxalic acid, citric acid, EDTA 등 다양한 카르복실기를 갖는 것을 선택할 수 있다. 또한, 에테르를 포함한 시료들을 이용하여 용해도 증가를 보조하고 및 급격한 산도의 변화를 억제하여 유리의 식각속도를 제어할 수 있다[8].

본 연구에서는 슬러지 제거와 식각속도에 미치는 첨가제의 효과를 분석하였다. 사용한 첨가제는 NaF, NaCl, citric acid, EDTA, DAHC,  $\text{NH}_4\text{F}$ , oxalic acid, succinic acid이다. NaF와  $\text{NH}_4\text{F}$ 는 HF와  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO와 같은 유리 내의 성분과 반응하여 줄어든 HF의 F<sup>-</sup> 이온을 보충하는 기능으로 식각속도를 증가시킬 것으로 예측하였다[5]. 그러나  $\text{NH}_4\text{F}$ 는 예측과 같은 거동을 보였지만, NaF는 유리표면에 슬러지 흡착으로 인해 식각속도의 감소를 가져왔다. 원인으로 첫째,

NaF가 해리되어  $\text{Na}^+$ 와 F<sup>-</sup>로 해리되는 반응과  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$  반응이 HF를 생성할 때, 남아있는  $\text{OH}^-$  이온에 의해 산 농도에 영향을 주게 되어 불화물의 석출이 빠르게 진행될 수 있다는 점을 들 수 있다. 둘째로  $\text{Na}^+$  이온과  $\text{SiF}_6^{2-}$ 와의 반응을 통한 슬러지 생성의 원인이 될 수 있다는 점을 들 수 있다. 이번 연구에서 EDTA는 금속이온 봉쇄제로서 식각액 내에서 발생하는 불화물들과의 결합을 통해 슬러지 억제 목적으로 첨가하였지만, Fig. 5와 같이 EDTA는 급격한 산도 변화에 민감하게 반응하여 첨가량이 증가할수록 유리 표면에 슬러지가 침착되어 금속이온 봉쇄제로서 작용을 하지 못하였음을 확인하였다. Citric acid, oxalic acid, succinic acid는 EDTA와 마찬가지로 -COOH 기를 이용하여 식각속도에 미치는 영향성을 분석하고자 하였다. Citric acid는 3개의 카르보닐 그룹, oxalic acid와 succinic acid는 각각 2개의 카르보닐 그룹을 가지는 카르복실산이다[13]. Fig. 6과 같이 식각속도는 이들 카르복실산은 첨가량에 따른 식각속도의 차이가 크지 않았으며, 식각된 유리표면의 형상변화는 citric acid과 oxalic acid에 비해 succinic acid를 첨가한 경우에 상대적으로 유리표면에 더 많은 결합들과 뭉쳐있는 입자들이 있음을 확인할 수 있었다. 이는 citric acid의 경우 3개의 카르보닐 그룹을 가져 상대적으로 높은 슬러지 제거 효과를 보인 것으로 보이고, oxalic acid와 succinic acid는 두 개의 카르보닐 그룹을 가지지만 분자 내 사슬길이, 이에 따른 분자간 인력에 의한 구조적인 영향으로

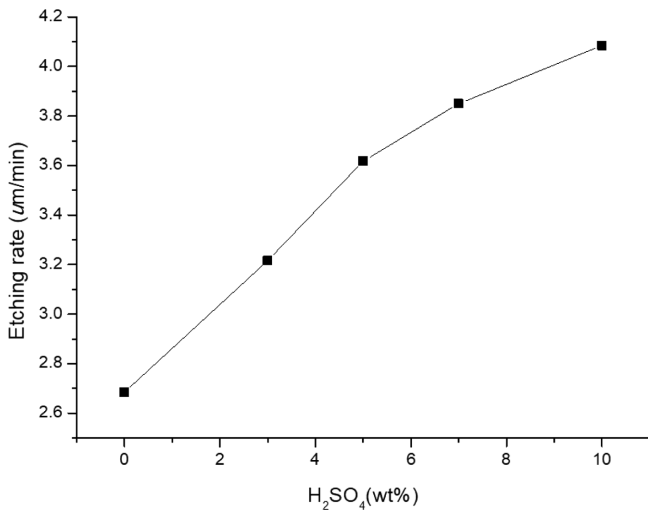
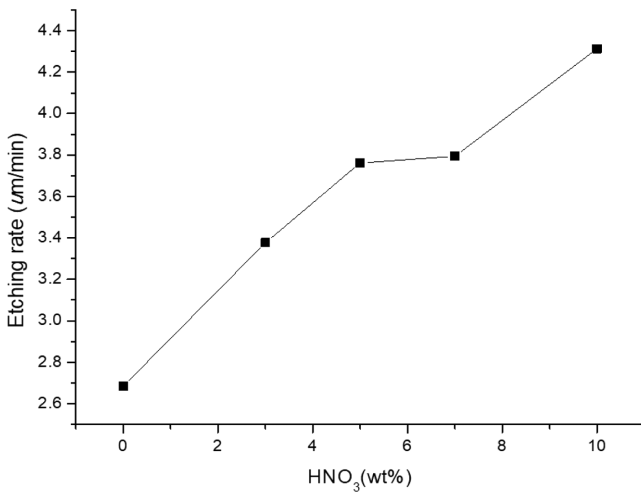
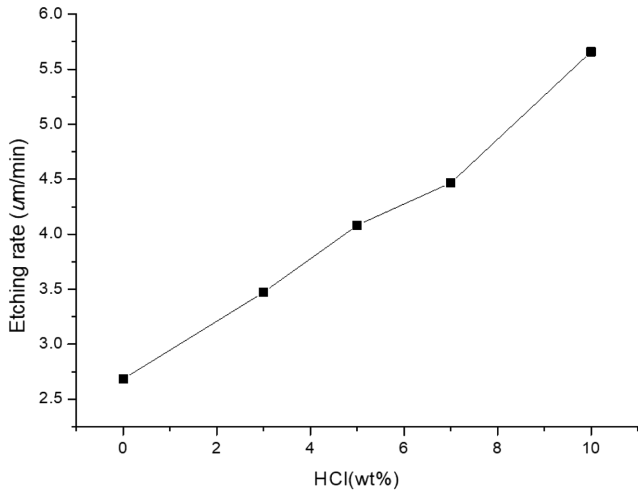
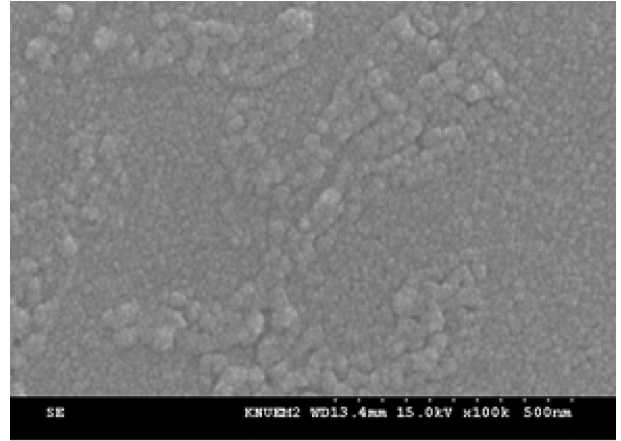
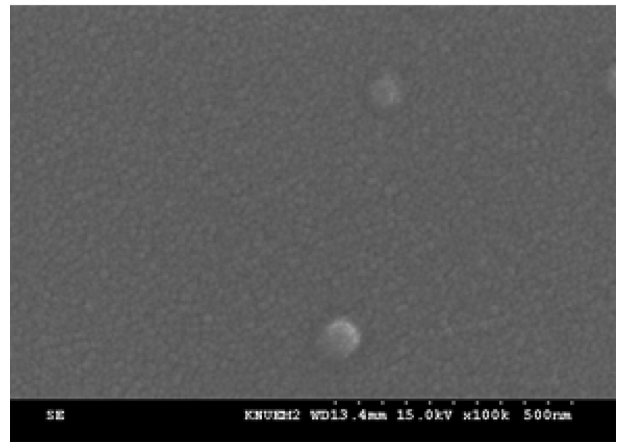


Fig. 3. Etching rate according to the various concentration of inorganic acids such as (a) HCl, (b) HNO<sub>3</sub>, (c) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> added to 12.5 wt% HF aqueous solution at 30 °C.

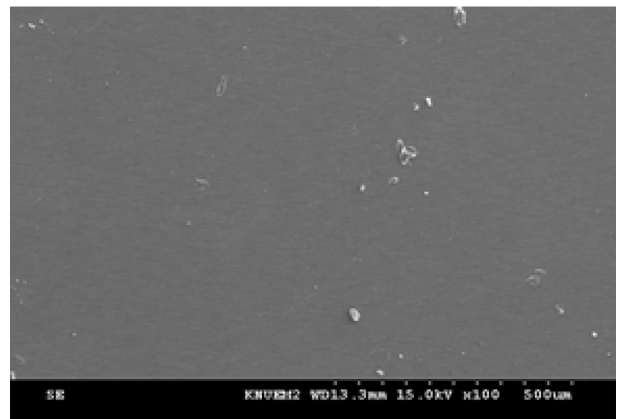
oxalic acid가 succinic acid 보다 상대적으로 높은 슬러지 제어 효과를 보이는 것으로 설명할 수 있다. Fig. 7은 여러 종류의 아미노산 첨가에 따른 식각속도 변화를 나타낸 것으로 아미노산 종류와 첨가에 따른 식각속도의 변화는 없었다.



(a) 1 wt% HCl



(b) 3 wt% HCl

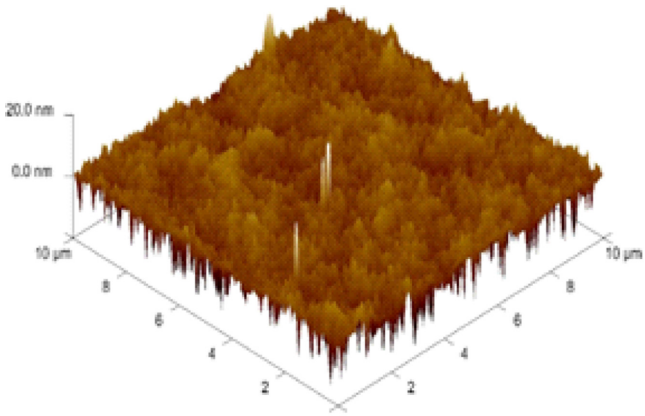


(c) 5 wt% HCl

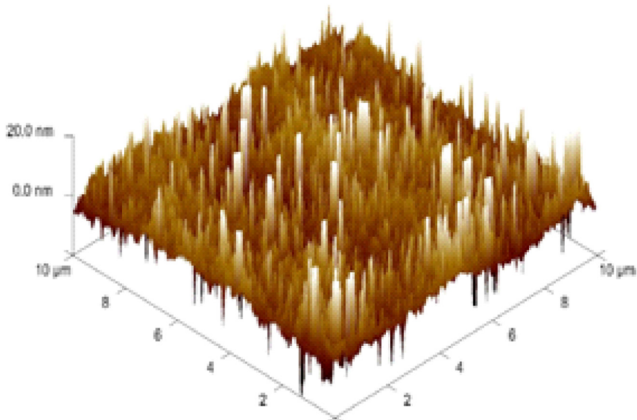
Fig. 4. Surface morphology of etched Eagle XG glass with various concentration of HCl added to 12.5 wt% HF aqueous solution.

#### 4. 결 론

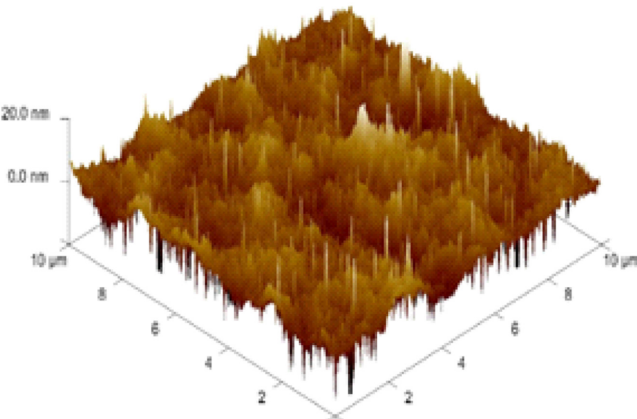
유리 박막화를 위한 식각액의 조성에 따른 식각속도와 슬러지 용해도에 미치는 영향을 분석하였다. HF를 기본으로 한 식각액에 HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 같은 강산과 구연산과 같은 카르복실산 그리고 여러 종류의 아미노산을 첨가물로 각각 사용하였다. 종류와 상



(a) 1 wt% EDTA



(b) 2 wt% EDTA



(c) 3 wt% EDTA

Fig. 5. Surface roughness of Eagle XG glass after etching in the mixture of 15wt% HF/ 5wt% HCl solution with the addition of EDTA at 30 °C.

관없이 강산의 첨가량이 증가함에 따라 선형적으로 유리의 식각속도가 증가함을 보였다. 같은 농도의 강산이 첨가된 식각액 중에 HCl이 함유된 식각액이 식각속도의 증가율과 슬러지 제거 효과에서 더욱 효율적인 결과를 보였다. 카르복실산 첨가제로 citric acid, oxalic acid, succinic acid과 EDTA를 사용하면 식각속도는 첨가 유

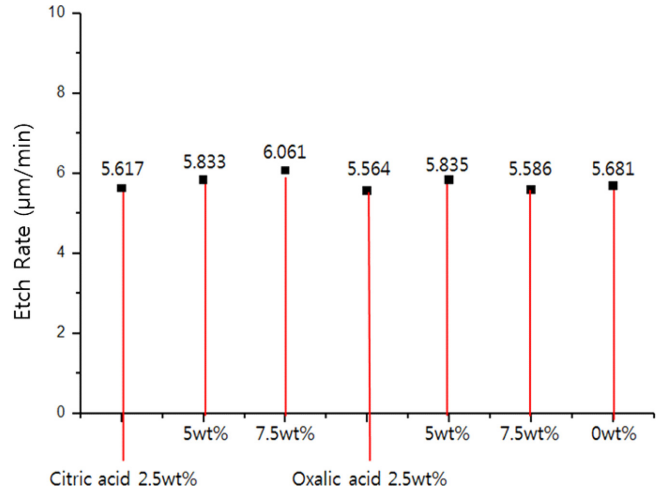


Fig. 6. Comparison of etching rate of Eagle XG glass according to the amount of citric acid or oxalic acid in HF aqueous solution with the composition of 15 wt% HF/5 wt% HCl at 30 °C.

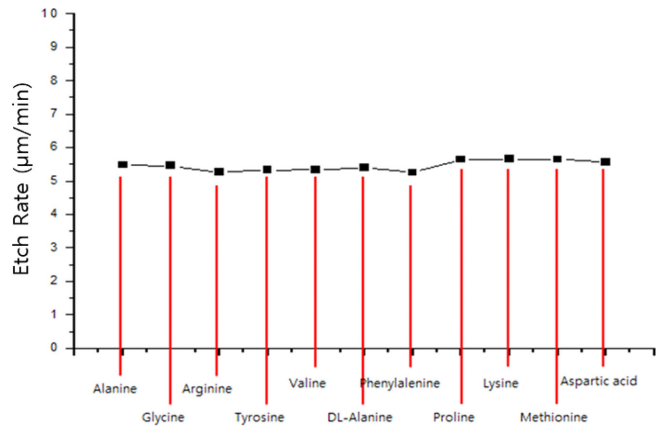


Fig. 7. Comparison of etching rate of Eagle XG glass according to the type of amino acids in HF aqueous solution with the composition of 15 wt% HF/ 5wt% HCl at 30 °C.

무와 크게 상관이 없으나 슬러지 제거효과는 첨가하는 경우에 더 좋은 결과를 나타내었다. 아미노산의 첨가는 식각속도의 변화와 슬러지 제거 효과에는 큰 영향이 없었다.

### 감 사

2017년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비로 연구하였음(관 리번호-520170174).

### References

1. Takechi, K., Eguchi, T., Kanoh, H., Ito, T. and Otsuki, S., "High-Rate Glass Etching Process for Transferring Polycrystalline Silicon Thin-Film Transistors to Flexible Substrates," *IEEE Trans. Semicon. Manufacturing*, **18**, 384-389(2005).
2. Judge, J. S., "A Study of the Dissolution of SiO<sub>2</sub> in Acidic Fluoride Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, **118**,1772-1775(1971).
3. Iliescu, C., Chen, B. and Miao, J., "On the Wet Etching of Pyrex

- Glass," *Sens. Actuators A*, **143**, 154-161(2008).
- Spierings, G. A. C. M., "Wet Chemical Etching of Silicate Glasses in Hydrofluoric Acid Based Solutions," *J. Mat. Sci.*, **28**, 6261-6273(1993).
  - Spierings, G. and Dijk, J., "The Dissolution of Na<sub>2</sub>O-MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> Glass in Aqueous HF Solutions," *J. Mat. Sci.*, **22**, 1869-1874 (1987).
  - Byun, J. Y., "A Study on Etching of EAGLE<sup>2000</sup>™ LCD Glass by HF-HCl Mixed Solutions," *J. Microelectronics & Packing Society*, **15**, 41-46(2008).
  - Lee, C. T., "Non-HF Etching Solution for Slimming of Flat Panel Display Glass," *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 101-109(2016).
  - Sujana, M., Thakur, R. and Rao, S., "Removal of Fluoride from Aqueous Solution by using Alum sludge," *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 94-101(1998).
  - Iliescu, C., Jing, J., Tay, F. E., Miao, J. and Sun, T., "Characterization of Masking Layers for Deep Wet Etching of Glass in an Improved HF/HCl Solution," *Surf. Coat. Tech.*, **198**, 314-318 (2005).
  - Steinert, M., Acker, J., Oswald, S. and Wetzig, K., "Study on the Mechanism of Silicon Etching in HNO<sub>3</sub>-rich HF/HNO<sub>3</sub> Mixtures," *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2133-2140(2007).
  - Steinert, M., Acker, J. and Wetzig, K., "New Aspects on the Reduction of Nitric Acid during Wet Chemical Etching of Silicon in Concentrated HF/HNO<sub>3</sub> Mixtures," *J. Phys. Chem. C*, **112**, 14139-14144(2008).
  - Yamamura, K. and Mitani, T., "Etching Characteristics of Local Wet Etching of Silicon in HF/HNO<sub>3</sub> Mixtures," *Surf. Interface Anal.*, **40**, 1011-1013(2008).
  - Tsai, T. and Wu, Y., "Wet Etching Mechanisms of ITO Films in Oxalic Acid," *Microelectron. Eng.*, **83**, 536-541(2006).