

Glass 재료의 세정 및 에칭 조건에 따른 표면상태 고찰

업 체 : (주) 전 영

일 자 : **2006. 2. 10**

발표자 : 이 을 규

목 차

1. 회사소개 & 사업분야

2. Surface Tech.

3. Glass 재료의 표면처리 기술

(1) 유기물 세정

(2) 무기물 세정

• Glass 세정

- 불산 대체의 필요성

- Frost Etching

- Etching 조건에 따른 표면 상태의 변화 (Roughness & thickness)

사업분야

□ (주)전영 소개

끊임없는 도전과 기술개발로 표면 처리 분야의 선도적 역할을 목표로함.

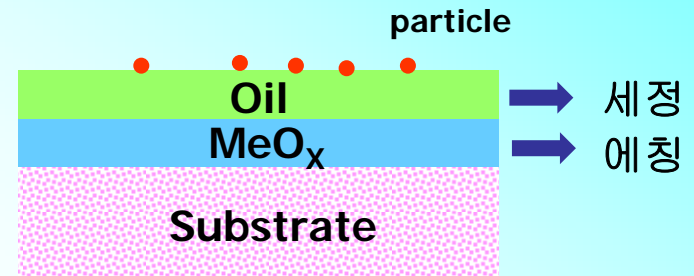
□ 사업분야

- 반도체, FPD 세정제
(Semiconductor, FPD cleaning Chemical)
- TCE 대체/정밀수계세정 System
(Water based precise cleaning system substitution for TCE)
- 불산대체 wafer/유리에칭세정제
(Wafer/Glass etching cleaning agent for Hydro fluoric acid)
- 알루미늄 정밀에칭제
(Aluminium precision etchant)
- 질산 대체 ALDC 표면처리제
(ALDC surface Treatment agent substitution for Nitric acid)
- 산세부식억제제
(Pickling inhibitor)

Surface Tech.

□ 표면처리 기술이란...

: 기초 표면처리 기술은 찌든 때(Oil & 산화막)를 벗기고, 새 옷(도료 · 도금 · 피막)을 입히기 위한 세정 - 에칭 - 도금으로 크게 3단계를 의미한다.



■ 세정

: 각종 절삭유 · 연삭유 · 가공유 등의 오일 뿐 아니라, carbon · 금속 particle 등의 무기물질까지 제거하는 것을 세정이라 함. 단순 탈지의 개념이 아님.

■ 에칭

: 표면의 산화막을 제거하기 위해, 표면적을 넓혀 도장이나 도금 시에 밀착성을 좋게 하기 위해, 소재에 패턴을 형성시키기 위해 하는 작업으로 소재의 표면을 에칭하기 위해서는 소재보다 더 강력한 산화력을 가진 물질을 사용함.

■ 도장 & 도금

: 새 옷을 입혀서 소재가 산화되거나 녹 쓰는 것을 방지하기 위함. 페인트를 칠하거나(도장), 표면을 강제로 산화 시켜 더 이상의 부식이 되는 것을 차단시켜 주기도 하고(Anodizing), 녹을 방지하기 위해 소재 표면에 강력한 산화력을 가진 크롬액에 침적해서 크롬 산화막을 표면에 형성 시키기도 함(Chromate).

유기물 세정

□ 유기물 세정의 기본 원리...

■ 알칼리(Alkali) : 비누화

: 지방유, 지방산을 검화 시켜 생성된 비누가 습윤제로 작용하여 침투, 분산, 유화 작용.

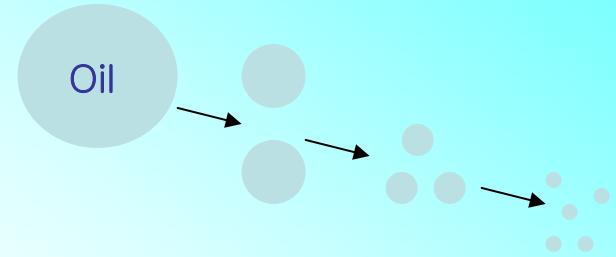


■ 유화(Emulsification) : 분해

: 수중유적형(O/W), 유중수적형(W/O)

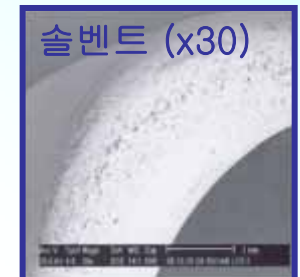
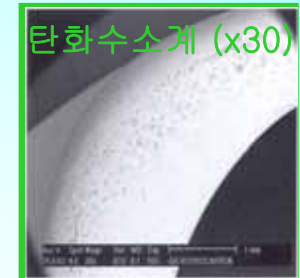
■ 용제(Solvent) : 용해

: 유기물 세정 만 가능. 무기 입자는 잔류함.




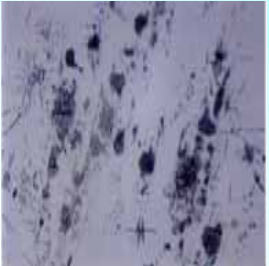
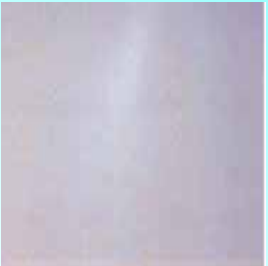
□ 탄화수소계 vs 솔벤트 vs 수계 세정의 세정력 비교 (sus304전자총부품)

시료명	I.C ($\mu\text{g}/25\text{개}$)	부착유분 ($\mu\text{g}/25\text{개}$)	SEM/EDS (잔탄 함량 : $\mu\text{m}^2/\text{mm}^2$)
	Cl ⁻		
탄화수소계 세정	35	1,300~1,450	4,000
TCE 세정	28	800~900	2820
수계 세정	1.3	130	90



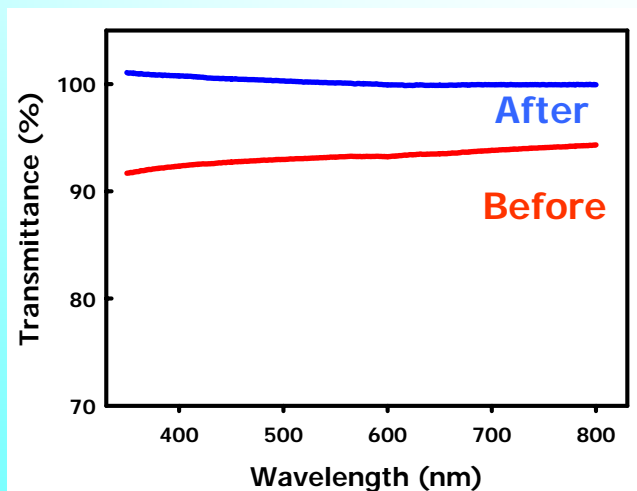
□ Wafer/Glass 표면의 유기물 세정

▪ 세정 조건 및 결과

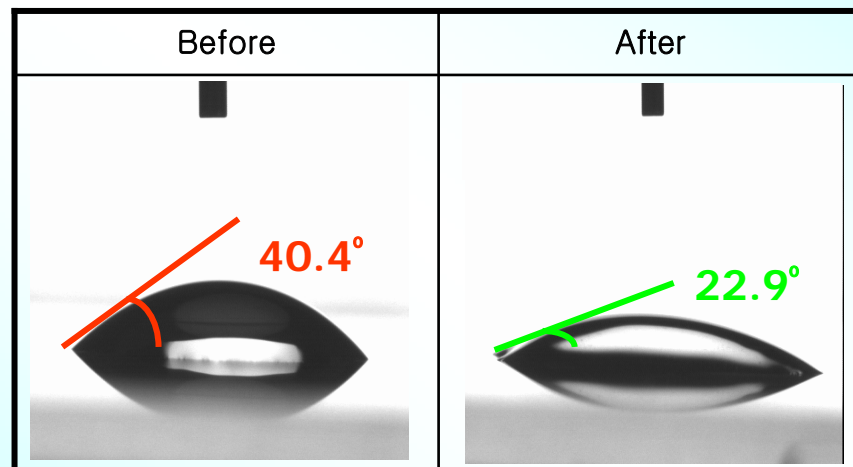
세정대상	조건	세 정	세정 전 (x200)	세정 후 (x200)
	약 품	KOH based solution		
	농 도	10 ~ 20 %		
	온 도	50 ~ 60 °C		
	시 간	3 ~ 5 min		
	방 법	침적 or 초음파		

□ 광학적 분석을 통한 세정력 비교

- 세정 전·후 glass 표면의 투광도 (UV-Vis spectrum)



- 세정 전·후 glass 표면의 접촉각

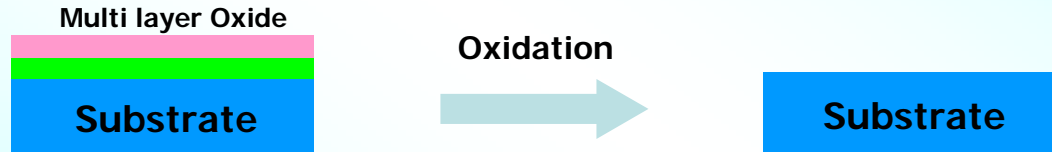


무기물 세정

□ 무기물 세정의 기본 원리...

▪ 산화반응

: 무기물의 세정은 유기물과 달리, 흔히 산화제(HF, HNO₃, HCl, H₂SO₄, 유기산)를 선택적으로 이용하여 소재 표면의 불순물, 산화막 제거가 이루어진다. 이때 사용되는 산화제는 금속의 상태와 얼고자 하는 표면 조건에 따라 달라지며, 단독 또는 혼산(例 : STS의 경우 HF+HNO₃)의 형태로 사용될 수 있으며, 소지(Substrate)의 보호를 위해 각종 inhibitor(부식억제제), 또는 accelator(촉진제)가 선택적으로 사용된다. 각종 금속은 그 자체의 고유한 산화전위를 가지고 있으며, 금속이 산화되어 (Me → MeOx) 있을 경우 산화막 제거는 표준 전위 이상의 더 높은 산화 에너지를 가진 산화제의 선택을 필요로 한다.



• 금속의 표준 산화 전위 [E_o(v)]

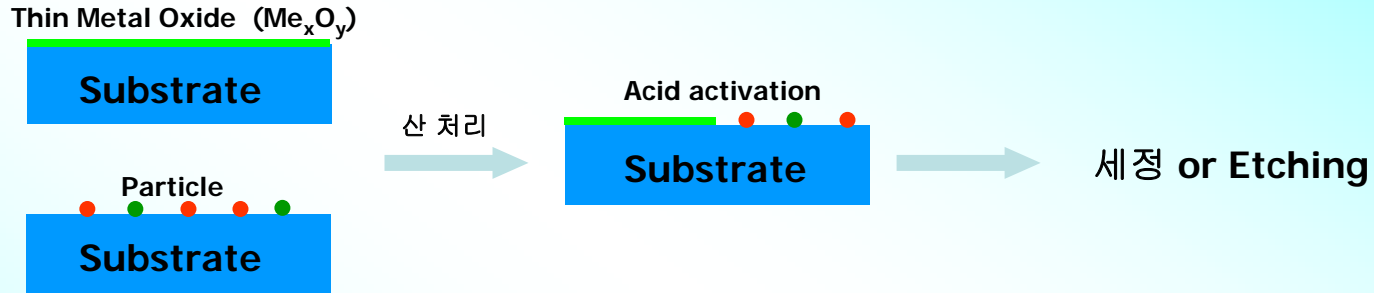
반응	E _o	반응	E _o
Sn ²⁺ → Sn ⁴⁺ + 2e ⁻	+ 0.15 v	Al → Cu ³⁺ + 3e ⁻	- 1.66 v
Cu → Cu ²⁺ + 2e ⁻	+ 0.337 v	Cr → Cr ²⁺ + 2e ⁻	-0.60 v
Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + 3e ⁻	+ 0.771 v	Ni → Cu ²⁺ + 2e ⁻	- 0.23 v
Co ²⁺ → Co ³⁺ + e ⁻	+ 1.82 v	Zn → Zn ²⁺ + 2e ⁻	- 0.763 v
Au → Au ³⁺ + 3e ⁻	+ 1.50 v	Pb → Pb ²⁺ + 2e ⁻	- 0.126 v

• 산화제의 Ka값

산화제	산 해리상수(Ka)
H ₂ SO ₄	2.4X10 ⁶
HF	10 ¹⁰
HBr	10 ⁹
HCl	10 ⁷
HNO ₃	200
HClO ₄	10 ¹⁰

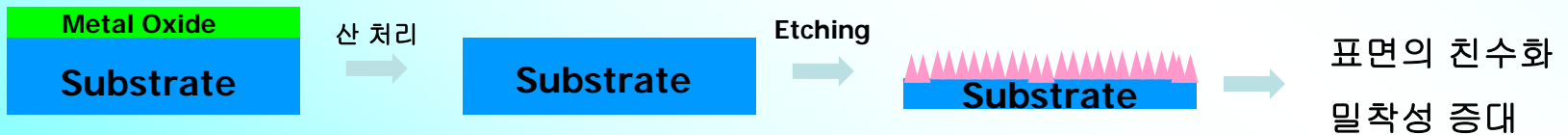
▪ Substrate 표면의 활성화

: 무기물로 구성된 소재 위에 유기물 또는 탄소나 각종 무기 particle이 존재 할 경우 효율적 세정을 위하여 소재 표면의 에너지를 높여주는 활성화가 요구 될 경우가 많고, 활성화된 표면은 세정 및 Etching에 현저한 영향을 미친다.



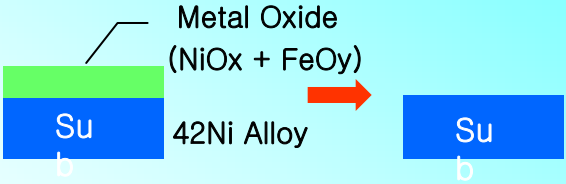


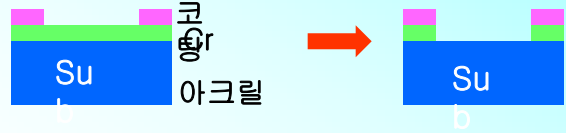
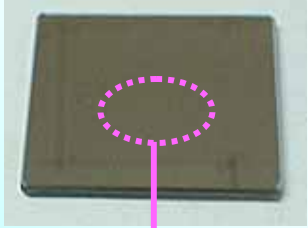
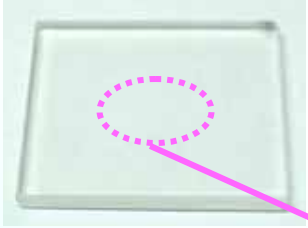
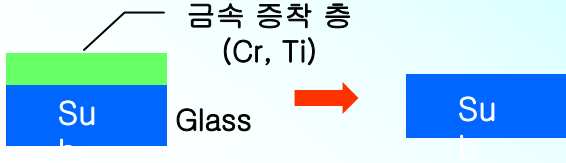
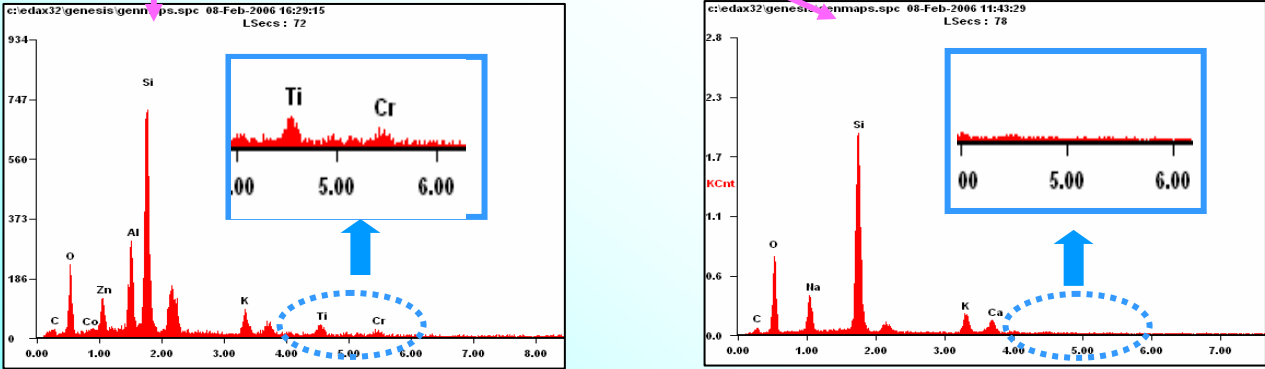


▪ Substrate Etching

: 금속 표면의 일부를 화학적으로 용해 제거하는 공정으로 얇은 식각이 이에 해당한다. 금속 표면은 Etching 공정을 통하여 표면적이 극대화 되고 이는 도장 이나 도금 시 코팅 물질과의 밀착성을 증대 시킨다.



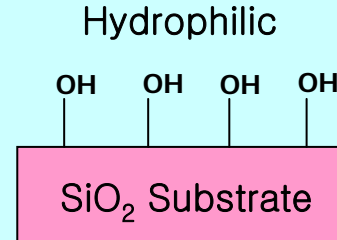
□ 무기물 세정의 실 예

내 용	세정 전	세정 후	Simulation
산화 막 제거 (백 라이트 전극)			 <p>Metal Oxide (NiOx + FeOy) 42Ni Alloy</p>
증착 막 제거 (핸드폰 아크릴 필름)			 <p>코팅 아크릴</p>
증착 막 제거 (Beam projector 반사판)			 <p>금속 증착 층 (Cr, Ti) Glass</p>
EDX	 <p>c:\edax32\genesis\genmaps.spc 08-Feb-2006 16:29:15 LSecs : 72</p> <p>c:\edax32\genesis\genmaps.spc 08-Feb-2006 11:43:29 LSecs : 78</p>		

GLASS 세정

□ GLASS 세정의 목적

- GLASS 표면의 유기물 및 무기물의 세정
- 소재 표면의 친수화를 통한 코팅 밀착성 확보
- 코팅 불량품의 재 세정



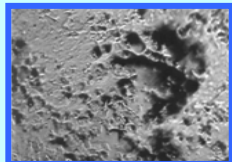
□ 현황 및 방법

- 주로 불산(HF)를 이용
- **Mechanism** : $4\text{HF(l)} + \text{SiO}_2\text{(s)} \rightarrow \text{SiF}_4\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$
 $3\text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SiF}_6\text{(s)} + \text{H}_2\text{SiO}_3\text{(s)}$

□ 불산(HF) 사용 시 나타나는 문제점 및 HF 대체 Glass Etchant 개발 배경



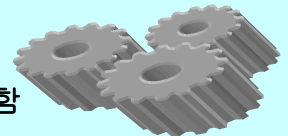
- **작업의 위험성**
- 악취로 작업 기피
- 이직률이 높음



- 유기물 세정력이 없음
- **불균일 에칭**으로 부식 불량



- **설비 부식**이 심함
- 노후가 빠름

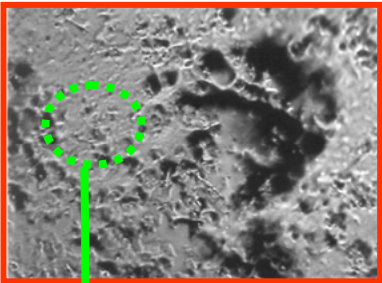
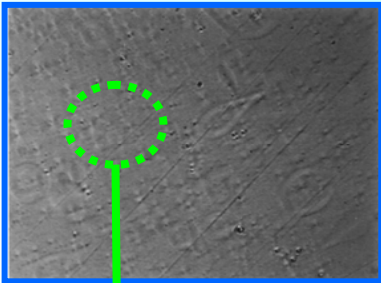
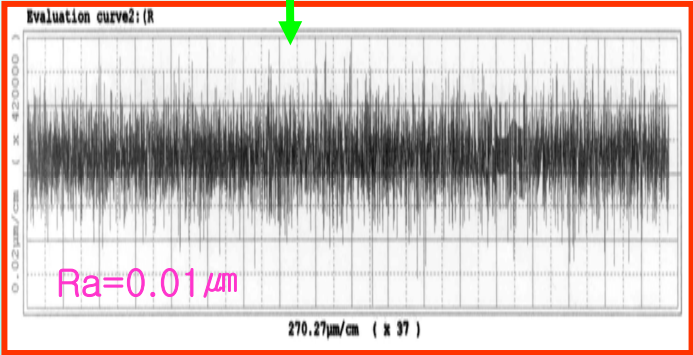
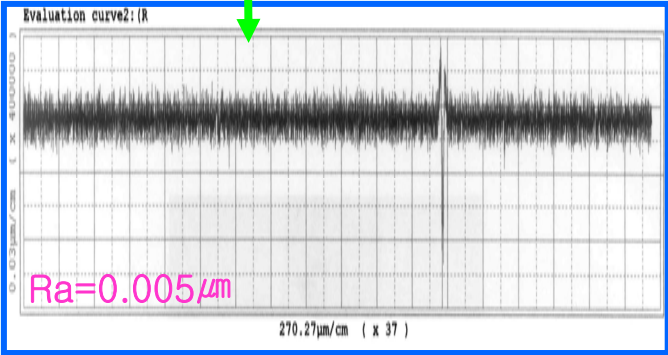


- 규제 대상 물질
- 오염이 심함
- **폐수처리**의 어려움






□ HF 대체 Glass Etchant를 이용한 표면 처리의 실 예

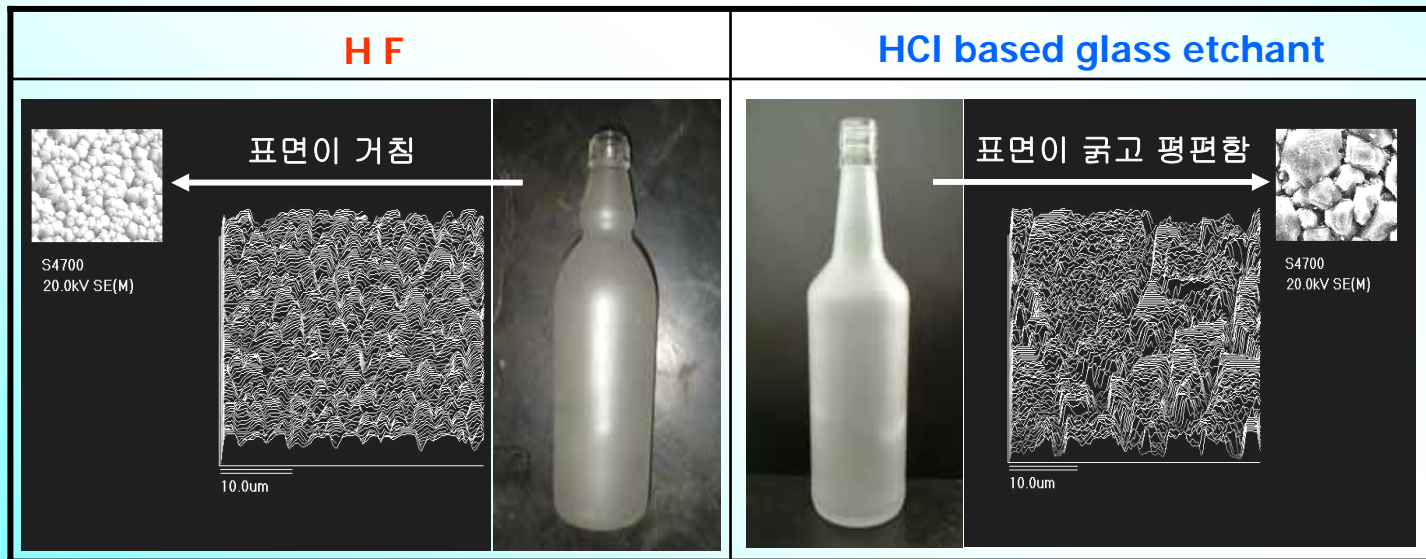
- Glass 세정 후 표면 Image 와 표면조도

	HF	H ₂ SO ₄ based glass etchant
SEM (x200)		
표면 조도		

▪ Glass Frost Etching process

현 상	조 건	Etching	Before	After
	약 품	HCl based solution		
	농 도	원액		
	온 도	20 ~ 30 °C		
	시 간	10 ~ 20 s		
	방 법	침 적		

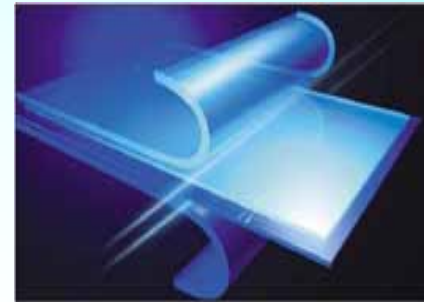
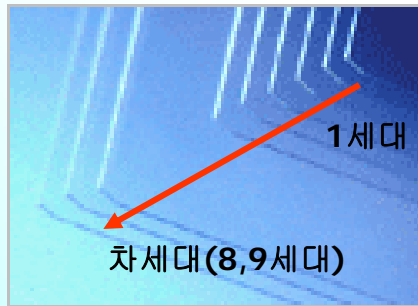
▪ HF vs HCl based frost etching 표면 비교



□ Etching 조건에 따른 glass 표면 상태의 변화

▪ FPD(Flat Panel Display)의 초 슬림화

1966. 8월 LG 에서 최초의 흑백 TV를 생산하면서 40년 동안 디스플레이 산업이 급성장 하였다. CRT, LCD, 유기 EL OLED, PDP, LED 디스플레이 산업이 wide screen(7세대:1870 X 2200mm)화 됨과 더불어 초경량화, 초슬림화가 요구되어지고 있다.




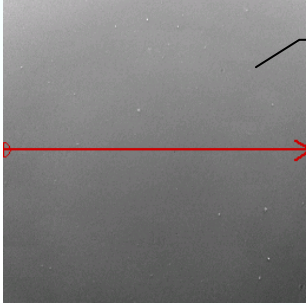
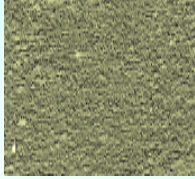
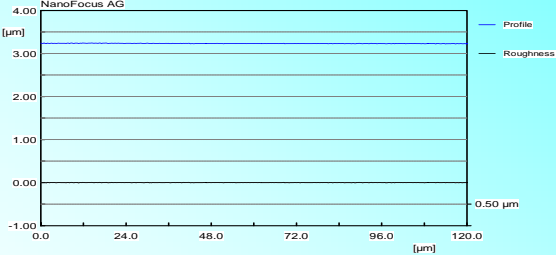

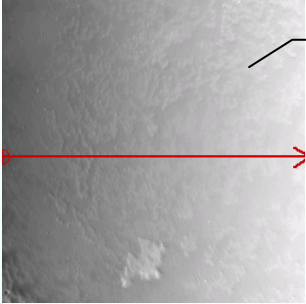

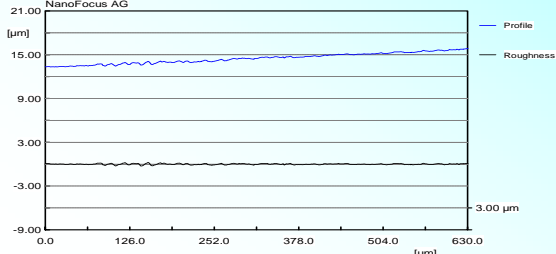

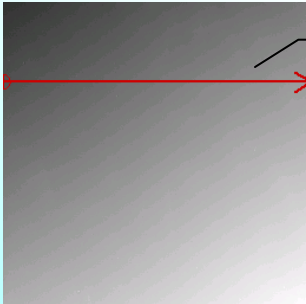

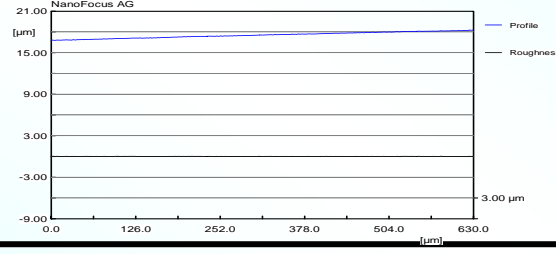
초경량화 초슬림화

▪ HF & Organic Acid based Glass Etchant를 이용한 Glass 슬림화 실험 조건

	불 산	Etchant	Glass (0.6 T)
농 도	10 % (55% HF)	Organic Acid based Glass etchant	
온 도	30 ℃	30 ℃	
시 간	100, 200, 300 min	100, 200, 300 min	
방 법	침 적	침 적	



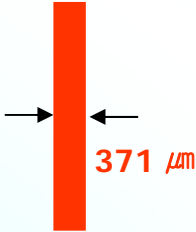
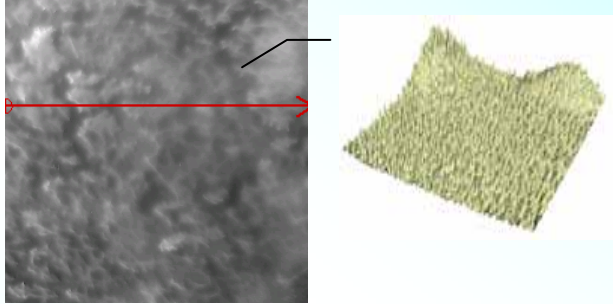
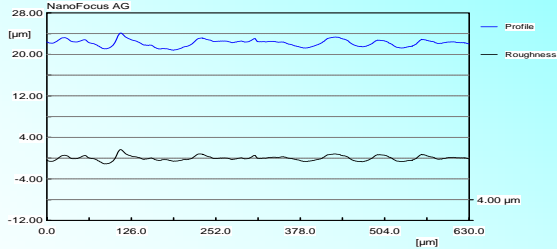
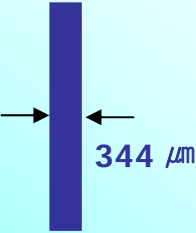
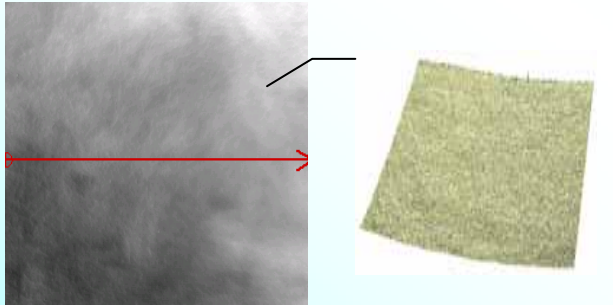
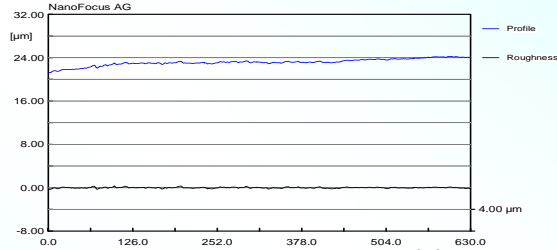
▪ HF vs Organic Acid based Etchant(Formula 1)로 에칭된 Glass 표면의 상태 변화

Etchant	Dipping Time	Thickness	Image	Roughness
0.6T Glass	0 min	0.6 T  677 μm	 	Ra=0.002 μm 
HF	100 min	0.5 T  514 μm	 	Ra=0.060 μm 
Formula 1	100 min	0.5 T  538 μm	 	Ra=0.010 μm 

▪ HF vs Organic Acid based Etchant(Formula 1)로 에칭된 Glass 표면의 상태 변화

Etchant	Dipping Time	Thickness	Image	Roughness
HF	200 min	0.4 T 418 μm		Ra=0.135 μm
Formula 1	200 min	0.4 T 444 μm		Ra=0.480 μm

▪ HF vs Organic Acid based Etchant(Formula 1)로 에칭된 Glass 표면의 상태 변화

Etchant	Dipping Time	Thickness	Image	Roughness
HF	300 min	0.3 T  371 μm		Ra=0.349 μm 
Formula 1	300 min	0.3 T  344 μm		Ra=0.076 μm 

응용 분야

- Glass/Wafer 세정



- Frost etching : 고급스러운 분위기를 연출할 수 있으므로 인테리어 분야에 다양한 적용 가능



- 유리 에칭 : 초 슬림화 추세에 맞추어진 PDP, LCD, 핸드폰 등 각종 생활 가전에 응용 가능



결론

1. 유기물의 세정

- 1) 분자량에 따른 화학적 조건 변화
 - a. 분자량이 작은 light oil(절삭유, 가공유) -> 중성탈지제 or 계면활성제 type의 탈지제
 - b. 분자량이 조금 큰 medium oil(인발유, 압연유) -> 산성 탈지제 or 약알카리 탈지제
 - c. 분자량이 높은 heavy oil(버퍼유, 권칭유) -> 강알카리성 탈지제 or 강산성 탈지제
- 2) 그 밖에 온도, 시간, 물리적 force 등의 control로 세정 능력 변화 가능

2. 무기물의 세정

- 1) 모재와 소재에 손상 여부에 따른 화학적 조건 변화
 - a. 모재 부식이 없어야 하는 경우 : 재질의 이온화 에너지 < 세정제의 산화에너지 < 모재의 이온화 에너지
 - b. 모재 부식이 허용되며, 적당한 표면조도가 필요한 경우 : 재질과 모재의 이온화에너지 < 세정제의 산화 에너지
 - c. 모재 부식이 허용되며, 대폭적인 산화막 제거가 필요한 경우
: 직접 모재에 침투하여 분리할 수 있는 강 산화력을 가진 세정제

3. 유리 세정 및 부식에 따른 표면 개질

- 최소한의 산화제를 선택적으로 사용하여 유리 표면에 친수기(Si-OH)를 부여함으로써, 이후 유전체 및 코팅 재료 도포 시 코팅성을 높여야 함.
- Etching rate는 높이면서 넓은 면적에도 균일한 표면조도를 부여할 수 있는 화학적·물리적 조건의 창출이 요구됨.

4. 친환경적 SYSTEM

- 대기 및 인체에 악영향을 미치는 유해가스의 발생을 없애고, 모재의 손상을 최소화하며 선택적 효과를 극대화 할 수 있는 친 환경적 시스템 구축 필요.