

# 薄化液对显示屏基板玻璃性能影响的探究

晁悦 李运涛\* 杜滕 牛俊丽 贺雪洋

(陕西科技大学陕西省轻化工助剂重点实验室, 西安 710021)

**摘要** 依据玻璃深加工对高铝玻璃表面粗糙度和透光率的要求,提出一种不同于传统玻璃薄化的新工艺。通过研究不同薄化温度、超声时间、工艺条件和减薄液配方,比较了减薄前后玻璃表面的粗糙度和透光率,并对其性能进行了探究。实验表明,在配制的减薄溶液中浸泡12h,40℃下,于53kHz超声处理35min,得到的玻璃基板表面固体沉积物显著降低,而且基板表面均匀,并具有一定的韧性。因此,该工艺对于玻璃基板功能化具有一定的意义。

**关键词** 玻璃减薄,减薄液,表面处理,粗糙度

**中图分类号** TQ171.7

**文献标识码** A

**文章编号** 1006-3536(2021)05-0262-04

**DOI**:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.059

## Research on the influence of liquor of glass slimming for the surface property of display screen

Chao Yue Li Yuntao Du Teng Niu Junli He Xueyang

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry,  
Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021)

**Abstract** A new process different from the traditional glass corrosion was proposed according to the glass deep processing request to the surface roughness and light transmittance. The different temperature, different time, different process conditions, different glass slimming formula were studied, and compared before and after slimming of the glass surface roughness and light transmittance, get conclusion. Glass was immersed in the corrosion solution for 12h, then ultrasonic process in the following parameters: ultrasonic frequency 53kHz, ultrasonic time 35min, ultrasonic temperature 40℃. After the treatment of the process, the surface roughness was effectively reduced, and the precipitation of the precipitates was reduced. Moreover, the substrate surface was well-distributed, and had certain toughness. This process had certain significance for glass functionalization.

**Key words** glass thinning, thinning fluid, surface treatment, roughness

随着科技的不断进步和发展,人们对玻璃仪器、液晶屏、电子显示设备提出了更轻更薄的要求<sup>[1]</sup>。显示面板作为显示屏的主要组成部分,成为电子设备轻薄化的关键<sup>[2]</sup>。玻璃减薄技术不仅能够减少其在器件中所占的空间,而且能够均衡玻璃内部应力,使柔性增强,比如耐压、耐磨擦、可弯曲<sup>[3]</sup>。在显示玻璃屏的制作环节中,玻璃基板减薄效果的好坏将直接影响产品的质量。

传统的玻璃减薄技术通常使用氢氟酸(HF)作为减薄液,危害很大<sup>[4]</sup>。因此,经过不断优化,出现了一系列玻璃蚀刻技术,如 $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaF}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 法等<sup>[5]</sup>。这些方法虽然降低

了对人体的伤害,但是减薄效果有所降低,并且这种玻璃减薄液在反应过程中会有大量的固体物析出,导致整个体系黏度增大,影响减薄速率。此时,就必须更换新的减薄蚀刻液,造成资源浪费和环境污染。因此,本研究提出一种不同于传统玻璃减薄方法的新工艺,用以处理玻璃,从而降低玻璃表面的粗糙度,并减少其表面白色附着物的沉积<sup>[6-7]</sup>,实现微氟减薄目的<sup>[8-9]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

HF(40%,分析纯),江阴市大有商贸有限公司;

收稿日期:2019-12-06;修回日期:2021-02-21

作者简介:晁悦(1992-),女,本科,主要研究方向为化工材料的合成。

通讯作者:李运涛(1965-),男,硕士,教授,主要从事无机材料表面改性研究,E-mail:liyit@sust.edu.cn。

浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、氟化铵( $\text{NH}_4\text{F}$ )、乙二醇四乙酸二钠( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ )、无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ )、丙酮( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )、四硼酸钠( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ),均为分析纯,上海实意化学试剂有限公司;高纯水,陕西瑞泉水处理设备有限责任公司;玻璃( $\text{SiO}_2$  71%~73%,  $\text{Na}_2\text{O}$  12%~15%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0~2%,  $\text{MgO}$  3%~5%,  $\text{K}_2\text{O}$  0~1%,  $\text{CaO} + \text{BaO}$  0~2%),广州奇酷公司。

分析天平(TD50001a 型),郑州多创电子科技有限公司;紫外-分光光度计(UV-5800H 型),上海元析仪器有限公司;干燥箱(101-1 型),北京中科路建仪器设备有限公司;数控恒温磁力搅拌器(85-2 型),海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;功率可调加热型超声波清洗器(SK8210HP 型),上海科导超声仪器有限公司;表面粗糙度测量仪(SJ-210 型),日本三丰公司;生物显微镜(M3702 Digital-10A X400 型),厦门市麦克奥迪实业集团有限公司;手机面板三点抗弯强度试验机(PT-307),东莞市普赛特检测设备有限公司。

## 1.2 实验方法

(1)用玻璃刀将玻璃基板裁成  $40\text{mm} \times 40\text{mm}$  尺寸备用,用游标卡尺测量其厚度均为  $0.34\text{mm}$ ;将玻璃基片置于乙醇-丙酮混合液(1:1,体积比)浸泡 20min,然后将玻璃放入超声机中超声处理(超声频率:53kHz,超声时间:35min,温度:室温),去除其表面吸附的灰尘和油膜,使其充分活化。

(2)用去离子水冲洗玻璃基片 A 面,用烘箱加热至  $100^\circ\text{C}$ ,然后在玻璃基片 B 面粘上蚀刻用的保护膜。

(3)在不同温度、不同时间、不同工艺条件、不同减薄液配方下,超声处理(超声频率:53kHz,超声时间:3min,温度: $25^\circ\text{C}$ )减薄后玻璃的表面粗糙度和透光率。

(4)分别用扫描电镜、紫外分光光度计观察玻璃的表面形貌,用粗糙度仪检测玻璃表面的粗糙度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对减薄效果的影响分析

玻璃基片按照 1.2 中的(1)、(2)步骤进行前处理后,分别在不同温度下,用 5% HF 溶液处理,漂洗后用粗糙度测量仪测试玻璃基片的表面粗糙度,并计算得其 $\Delta$ 粗糙度(减薄前后粗糙度的差值),结果见表 1。

表 1 不同温度下玻璃基片的 $\Delta$ 粗糙度

| 温度/ $^\circ\text{C}$        | 20   | 25   | 35  | 40   | 45   | 50   |
|-----------------------------|------|------|-----|------|------|------|
| $\Delta$ 粗糙度/ $\mu\text{m}$ | 0.05 | 0.18 | 0.4 | 0.65 | 1.17 | 1.24 |

从表 1 中可以得出,随着温度的升高, $\Delta$ 粗糙度增加,说明腐蚀更容易进行。这是因为温度上升,溶液中的 HF 和  $\text{HF}_2^-$  运动较快,加速它们与表面硅氧网络结构发生减薄反应。低温时,玻璃处理前后粗糙度变化不大,这是因为在低温下,分子运动减缓,玻璃基板所沉积的  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  溶于水的速度减慢,使得玻璃表面发生晶粒堆积,无法脱离玻璃表面。但是,温度升至  $50^\circ\text{C}$  时,由于酸液和玻璃的反应比较快,分子无序运动增强,使得处理后玻璃表面各处的减薄程度难以控制,会形成水波状环纹,影响视线,达不到玻璃表面的均一性。同时,由于 HF 在高温时易挥发,对人体有害。因此,从环保和经济上考虑,玻璃减薄温度选择为  $40^\circ\text{C}$ 。

### 2.2 超声时间对减薄效果的影响分析

在最佳温度  $40^\circ\text{C}$  下,对玻璃基片分别超声 10、20、30、40、50 和 60min,用 5% HF 溶液处理玻璃基片,漂洗好后用粗糙度仪测试玻璃基片的表面粗糙度,结果见表 2。

表 2 不同超声时间玻璃基片的 $\Delta$ 粗糙度

| 超声时间/min                    | 10   | 20   | 30  | 40   | 50   | 60   |
|-----------------------------|------|------|-----|------|------|------|
| $\Delta$ 粗糙度/ $\mu\text{m}$ | 0.06 | 0.08 | 0.2 | 0.75 | 0.90 | 0.95 |

从表 2 可以得出,超声处理时间不同,玻璃表面最终的粗糙度不同。在 30min 后,表面粗糙度随超声时间的延长,有明显上升的趋势。这是因为超声时间小于 30min 时,超声波的化学作用力能量不足以使 HF 和  $\text{HF}_2^-$  与表面硅氧网络结构发生减薄反应;但是时间的进一步延长对粗糙度的增加没有明显贡献,此阶段玻璃表面受到超声波空化作用比较充分,玻璃的减薄主要决定于  $\text{HF}_2^-$  浓度。因此,玻璃减薄的超声时间控制在 30min 为宜。

### 2.3 处理工艺对减薄效果的影响分析

上述实验中,处理后玻璃的表面粗糙度值仍比较小,为了使玻璃表面粗糙度进一步提高,并保证减薄的均匀性较好,将比较温和条件的处理时间延长至 12h,结果如表 3 所示。

工艺 1:纯水室温浸泡 12h,然后在超声机中超声处理。

工艺 2:3% 的 HF 室温浸泡 12h,然后在超声机中超声处理。

工艺 3:减薄液室温浸泡 12h,然后在超声机中超声处理。

表 3 不同超声时间玻璃基片的表面粗糙度

| 工艺                          | 1    | 2    | 3    |
|-----------------------------|------|------|------|
| $\Delta$ 粗糙度/ $\mu\text{m}$ | 0.85 | 0.96 | 0.54 |

从表 3 可以得出,通过工艺 3 制备的玻璃表面粗糙度相较于工艺 1 和 2 更低,具有更好的减薄效果。

微观上, HF 溶液由  $\text{H}^+$ 、 $\text{F}^-$  和 HF 分子等活性离子或分子<sup>[10]</sup> 组成, HF 与  $\text{F}^-$  通过氢键结合成  $\text{HF}_2^-$ , 它和 HF 在减薄过程中起主要的作用。它们与玻璃表面的  $\text{SiO}_2$  发生反应生成气态四氟化硅, 进一步作用生成氟硅酸, 当其溶解于水溶液, 会产生蚀刻作用<sup>[11-13]</sup>。此外, 硅氧网络骨架中的碱金属和碱土金属离子与 HF 溶液中的  $\text{H}^+$  通过离子交换, 促进蚀刻反应的发生。随着溶液中微晶颗粒的增多, 会抑制其正反应过程, 导致减薄速率降低<sup>[14]</sup>。因此, 利用超声波的强化作用, 尽量使  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{K}_2\text{SiF}_6$  和  $\text{BaSiF}_6$  等无法完全溶解而部分沉积于玻璃表面的物质脱落下来, 减少在玻璃表面形成纳米级别的缺陷, 以达到所需玻璃表面均匀性、一致性的目的。玻璃基片形成的颗粒沉积与脱落后形貌如图 1 所示, 从图 1(a) 可以看出, 玻璃基片表面沉积了许多微晶颗粒, 经过进一步减薄之后, 这些微晶颗粒从玻璃基片表面发生剥离, 形成微小凹坑[图 1(b)]。

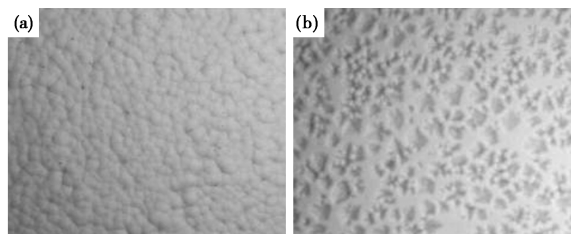


图 1 玻璃基片蚀刻前(a)后(b)的形貌图

宏观上, 超声波的空化作用<sup>[15]</sup> 能够作用于减薄液, 从而产生相互挤压的气泡, 与内部形成压力差。当压力达到一定程度时, 体相被破坏, 在液体内部会产生均一的纳米级微小气泡。纳米气泡转瞬即逝, 由于体积大小的改变, 随之会产生高能冲击波带动减薄液与玻璃表面发生化学反应, 形成高效蚀刻, 最

终达到提高表面均匀性的目的。

综上所述, 可以确定玻璃减薄的最佳工艺条件为: 将玻璃在减薄液溶液中室温浸泡 12h 后再进行超声处理, 超声频率 53kHz, 超声时间 30min, 温度 40℃。经过上述工艺处理后, 玻璃的表面粗糙度有了明显的降低, 且与原玻璃基片粗糙度相近。

## 2.4 不同酸对玻璃减薄效果的影响分析

具有极性键的  $\text{Si}-\text{O}$  基可以  $\text{Si}^{\delta+}\cdots\text{O}^{\delta-}$  的形式表示, 它们分别受到  $\text{F}^-$  亲核或  $\text{H}^+$  亲电进攻。此外, 螯合剂对 Ca、Mg、Al、Fe 等的离子具有螯合作用, 在上述确定的最优减薄工艺基础上, 利用单因子实验和正交分析法<sup>[16]</sup>, 把原料按一定比例混合(如表 4), 制成新型减薄液。然后分别考察一定浓度的盐酸、硫酸及新型减薄液在 HF 协同作用下对玻璃表面的减薄作用, 结果如图 2 所示。

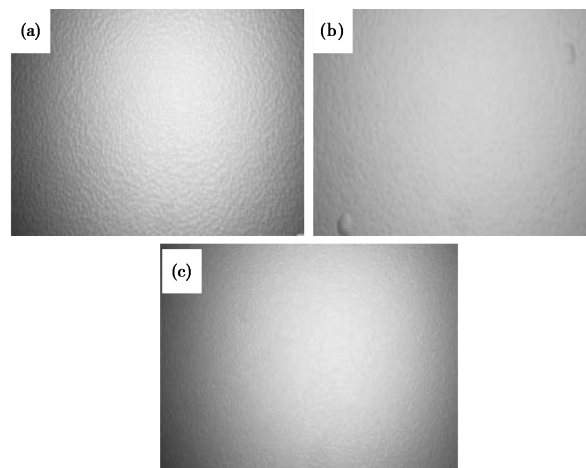


图 2 不同酸液加入后玻璃表面形貌图

[(a) 硫酸; (b) 盐酸; (c) 新型减薄液]

从图 2 中可知, 在相同超声条件下, 不同酸液的加入对玻璃表面微晶的剥离有不同程度的影响, 进而影响减薄效果: 其中硫酸对玻璃表面形貌影响较大, 表面形成大量剥离痕迹, 减薄效果较强; 盐酸影响较弱, 经处理后, 玻璃表面形成少量白色附着物; 而新型减薄液效果较好, 减薄后玻璃基板上的晶粒尺寸大小相近。

将减薄液进行优化, 经复配得出最优配比如表 4 所示。

表 4 新型减薄液最优配比

| 成分   | $\text{NH}_4\text{F}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ | $\text{H}_2\text{SO}_4$ | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ |
|------|-----------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 质量分数 | 6.5                   | 86.9                 | 0.3                                                         | 6.0                     | 0.3                                                          |

## 2.5 新型减薄液对玻璃的透光率影响分析

采用上述最优配比的新型减薄液减薄的玻璃与

原玻璃基片表面的透光率比较如图3所示。由图可见,当波长在200~275nm时,减薄前后的透光率相差不大。但是当波长增长至275~545nm时,减薄后的透光率低于减薄前;之后,随着波长的增大,减薄后的玻璃透光率高于原基板。由此可见,减薄后的玻璃能够削弱紫外光透过率,提高可见光透过率,这为可视化玻璃器件<sup>[17]</sup>的研究提供了思路。

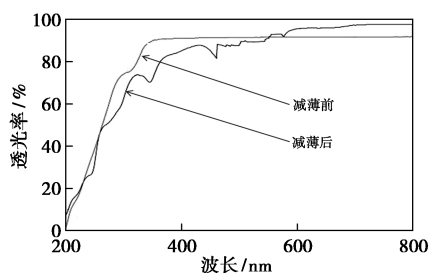


图3 采用新型减薄液前后的玻璃的透光率

玻璃基片的抗弯曲强度通过三点抗弯强度试验机测量,测试结果如图4所示。由图可见,经不同工艺处理后,玻璃基片的抗弯强度都有不同程度的增加,其中用新型减薄液处理后的玻璃基处的抗弯强度最大,达到421MPa,分别比原基片、硫酸和盐酸法处理后提高34.7%、23.1%和32.8%。抗弯强度增大的原因在于,玻璃经减薄处理后,在其表面会形成微晶,玻璃断裂的微裂纹在原子链结合键的传递过程得到了抑制,使得玻璃表面应力减少,更具韧性。

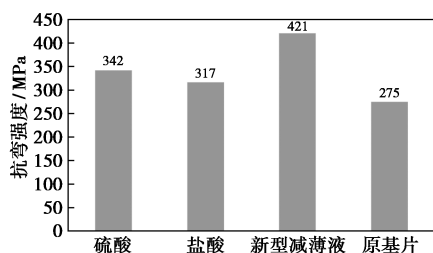


图4 不同工艺处理后玻璃基片的抗弯强度

### 3 结论

(1)玻璃减薄的最优工艺条件为:将玻璃浸泡在减薄液中12h,再超声处理30min,超声频率为53kHz,超声温度为40℃。

(2)不同酸的加入对玻璃的减薄程度不同,适量的硫酸体系能够促进减薄;加入盐酸后,玻璃表面容易形成晶粒堆积;新型减薄液减薄后的玻璃表面粗糙度较为均匀,表面形成的微晶对抗弯曲强度具有

积极的影响。

(3)通过新型减薄液处理到得的玻璃基板,具有较高的透光率和韧性,并对光的波长具有一定选择性。该工艺对于合成功能化玻璃具有指导意义。

### 参考文献

- [1] 陈锋.一种使玻璃减薄药液循环使用的方法,CN105439454A[P].2016.
- [2] 马超,唐会明,徐功涛.一种碱性玻璃腐蚀工艺的研究[J].清洗世界,2011,27(7):17-21.
- [3] 陈福,武丽华,王迎春.柔性玻璃国内外发展现状及趋势[J].玻璃,2017,44(11):15-17.
- [4] 刘俊利.氢氟酸的用途、危害及预防[J].安全,2003(5):27.
- [5] 张庆喜.微蚀刻废液资源化研究[D].南宁:广西大学,2012.
- [6] 钱华军,向勇.玻璃平板显示器的一种单面薄化方法[C]//中国硅酸盐学会电子玻璃分会2013年光电子玻璃技术研讨会,2013.
- [7] 李凯华.液晶显示屏蚀刻工艺废水处理及回收技术研究[D].上海:上海交通大学,2013.
- [8] 张佳.微氟玻璃蚀刻技术的开发及应用[D].西安:陕西科技大学,2014.
- [9] 成惠峰,李要辉,吴云龙,等.硅酸盐玻璃的化学处理研究进展[J].硅酸盐通报,2011,30(4):827-833.
- [10] Warren L J. The measurement of pH in acid fluoride solutions and evidence for the existence of  $(\text{HF})_2$  [J]. Anal Chim Acta, 1971, 53:199-202.
- [11] Verhaverbeke S, Teerlinck I, Vinckier C, et al. The etching mechanism of  $\text{SiO}_2$  in hydrofluoric acid [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141(10):2852-2857.
- [12] Liang D T, Readey D W. Dissolutions kinetics of crystalline and amorphous silica in hydrofluoric-hydrochloric acid mixtures[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1987, 70(8):570-577.
- [13] Spierings G A. Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions[J]. Journal of Materials Science, 1993, 28(23):6261-6273.
- [14] Geisler T, Janssen A, Scheiter D, et al. Aqueous corrosion of borosilicate glass under acidic conditions: a new corrosion mechanism[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356(28-30):1458-1465.
- [15] 张婵,郑爽英.超声空化效应及其应用[J].水资源与水工程学报,2009,20(1):136-138.
- [16] 李运涛,牛俊丽,许淑婧,等.高铝玻璃减薄优化工艺研究[J].陕西科技大学学报,2017,35(3):86-89,100.
- [17] 李运涛,阮方毅,杜滕,等.智能玻璃黑板书写性能与光电显示效应的研究[J].化工新型材料,2019,47(10):264-267.