第 49 卷第 5 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 5
2021 年 5 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　May，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200641

常温下对高铝玻璃的高透过防眩表面处理

李筱凡[1]，郝　霞[2,3]，王　琦[2,3]，彭瑞欣[1]，韩　韩[1]，赵会峰[2,3]，姜　宏[1,2,3]

(1. 海南大学，南海海洋资源利用国家重点实验室，海口　570228；
2. 海南海控特玻科技有限公司，海南 澄迈　571924；3. 特种玻璃国家重点实验室，海南 澄迈　571924)

摘　要：采用 $n(NH_4HF_2)$: $n(KHF_2)$: $n(C_6H_8O_7)$: $n((NH_4)_2SO_4)$: $n(TiO_2)$: $n(C_6H_{14}O_6)$=20:3:15:4:5:20 的防眩刻蚀液，通过化学蚀刻法在室温下对高铝玻璃进行了防眩处理，并对表面形貌、光学性能等的表征，分析了蚀刻时间对结构和性能的影响。结果表明：最佳的蚀刻时间为 30 min；蚀刻液能在样品表面蚀刻出微米级小坑，构成陷光结构，能使入射光向各方向发生散射，将镜面反射转化为漫反射，其中部分散射光还能再次被陷光结构捕捉，发生多次入射，既达到了防眩的目的，也保持了高铝玻璃的高透过率。

关键词：防眩玻璃；高铝玻璃；蚀刻液；陷光结构；表面处理
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–1000–05
网络出版时间：2021–04–13



Treatment for High-transmittance and Anti-glare Surface of High Alminum Glass at Normal Temperature

LI Xiaofan[1], *HAO Xia*[2,3], *WANG Qi*[2,3], *PENG Ruixin*[1], *HAN Han*[1], *ZHAO Huifeng*[2,3], *JIANG Hong*[1,2,3]
(1. State Key Laboratory of Marine Resources Utilization in South China Sea, Hainan University, Haikou 570228, China;
2. HNHT Special Glass Technology Co., Ltd., Chengmai 571900, Hainan, China;
3. State Key Laboratory of Special Glass, Chengmai 571924, Hainan, China)

Abstract: The anti-glare treatment of high alumina glass was carried out by a chemical etching method in an anti-glare etching solution with $n(NH_4HF_2)$: $n(KHF_2)$: $n(C_6H_8O_7)$: $n((NH_4)_2SO_4)$: $n(TiO_2)$: $n(C_6H_{14}O_6)$ (in molar ratio) at normal temperature. The influence of etching time on the structure and properties was analyzed *via* the characterization of surface morphology and optical properties. The results show that optimal etching time is 30 min. The anti-glare liquid can etch micron scale pits on the surface of the sample to form a light trapping structure, which can scatter an incident light in all directions and convert the specular reflection into diffuse reflection. Some of the scattered light can be captured by the light trapping structure again and incident repeatedly, which can achieve the anti-glare purpose and maintain the high-transmittance of high aluminum glass.

Keywords: anti-glare glass; high alumina glass; etching solution; light trapping structure; surface treatment

高铝玻璃凭借高透光性、高强度及耐磨性能好等诸多优点，在光电显示领域有着极大规模的市场应用前景，但是由于玻璃表面的反射率较大，当光源直接照射玻璃表面时，会产生强烈的镜面反射[1]。玻璃作为电子显示屏幕时，若对室内照明灯光的产生镜面反射，会使人眼受到视觉刺激而感到不适，即出现“眩光”现象[2]，长时间受到眩光侵扰将对视力造成严重的损伤。

传统的化学蒙砂法局限于直接使用氢氟酸、盐酸、浓硫酸等混合蚀刻液在一定升温条件下对玻璃表面进行处理，这类方法常用于处理普通的钠钙硅玻璃[3–5]。例如 Barboux 等[6]使用氟化氢钾和盐酸制备的蚀刻液，在玻璃表面蚀刻出微米级正四面体结构，得到蒙砂玻璃能显著降低玻璃表面的反射率，但也

收稿日期：2020–08–27。　修订日期：2020–09–20。
基金项目：海南省重点研发计划项目(ZDYF2020015)；国家自然科学基金项目(51761010)；海南大学科研平台建设(ZY2019HN09)。
第一作者：李筱凡(1997—)，女，硕士研究生。
通信作者：姜　宏(1961—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–08–27.　**Approved date:** 2020–09–20.
First author: LI Xiaofan (1997–), female, Master candidate.
E-mail: lixiaofan9717@126.com
Correspondent author: JIANG Hong (1961–), male, Ph. D., Professor.
E-mail: jhong63908889@sina.com

造成透过率急剧下降。这类化学蒙砂法不仅处理步骤繁多，透过率也难以达到电子显示用玻璃的要求，并且在升温条件下氢氟酸、盐酸等试剂挥发，使蚀刻液浓度不稳定，并对环境造成了危害。

实际上，一些氟化物的水溶液具有一定的酸度，通过化学反应能产生一定量的氢氟酸[7]，因此可以直接使用固体药品配置出眩蚀刻液，不需要使用大量的酸试剂。例如：王海风等[8]使用氟化铵、硫酸铵、硫酸钾、硫酸、氟化钙以及促进剂等配置出蚀刻液；李林林等[1]使用草酸替代了硫酸制备防眩蚀刻液，但还需要再次用硫酸等配制抛光液在玻璃蒙砂处理前后进行前抛光和后抛光处理，以期在一定程度上提高蒙砂玻璃的透过率。

采用化学蚀刻法，使用固体试剂氟化氢铵、氟化氢钾、硫酸铵和无毒害的柠檬酸作为生成氢氟酸的主要反应物，并加入二氧化钛和 D-山梨醇作为分散剂，增加防眩表面的均匀性，通过简单的单步蚀刻处理制备出防眩表面，将反光表面转变为漫反射表面，同时保持高铝玻璃可见光范围内的较高透过率。并通过正交实验的方法选择出适合在常温下处理高铝玻璃的防眩蚀刻液配方，通过多种测试手段对蚀刻样品的表面形貌和光学性能进行表征，得到常温防眩蚀刻的最佳工艺。

1　实验

1.1　样品制备

所用材料包括：氟氢化铵(NH_4HF_2)、氟氢化钾(KHF_2)、柠檬酸($C_6H_8O_7$)、硫酸铵[$(NH_4)_2SO_4$]、二氧化钛(TiO_2)、和 D-山梨醇($C_6H_{14}O_6$)等分析纯试剂，均购于上海麦克林生化科技有限公司。水为超纯水(18.2 MΩ·cm^{-1})，玻璃为高铝硅平板玻璃(铝含量大于 15%)，厚度为 1.8 mm，尺寸大小为 50 mm×50 mm。

按 NH_4HF_2、KHF_2、$C_6H_8O_7$、$NH_4)_2SO_4$、TiO_2、$C_6H_{14}O_6$ 的摩尔比配制刻蚀液，在 25 ℃对玻璃表面进行防眩处理。首先将玻璃基片用表面活性剂清洗后放入超纯水/乙醇体积比为 1:1 的混合溶液中超声洗涤 20 min，除去玻璃表面的灰尘和油污，放入干燥箱干燥至质量恒重，然后将玻璃锡面贴上聚四氟乙烯薄膜，保留玻璃空气面为待蚀刻面。再将氟氢化铵、氟氢化钾、柠檬酸、硫酸铵、二氧化钛、D-山梨醇按照一定的比例称量后加入 500 mL 超纯水在聚四氟乙烯烧杯中配置成溶液，放入超声清洗器中超声处理 30 min，而后取出溶液放置在磁力搅拌器上搅拌(300 r/min)，并在 25 ℃环境下陈化 24 h 后待用。最后将预处理后的玻璃基片放入以上溶液中进行蚀刻制得防眩玻璃样品。

1.2　结构和性能表征

采用捷克 TESCAN 公司生产的 MIRA 3 LMH 型场发射扫描电子显微镜观察蚀刻后的样品的表面形貌；采用日本 Olympus 公司的 LEXT OLS4500 原子力显微镜观察样品表面的二维形貌和三维立体形貌；采用美国 PerkinElmer 公司的 Lambda 950 紫外可见近红外分光光度计测量样品的透过率、反射率及雾度等光学性能；用美国赛默飞世尔科技有限公司的NS7 型 X 射线能谱仪对样品进行半定量成分分析；采用德国 BYK 公司的 4586 型光泽度计测试样品表面的光泽度值；采用日本三丰公司的 SJ-210 型表面粗糙度测试仪测试样品表面粗糙度。以现行的行业标准 JC/T 2464–2018《防眩玻璃》中的具体光学性能指标作为评价标准[9]。

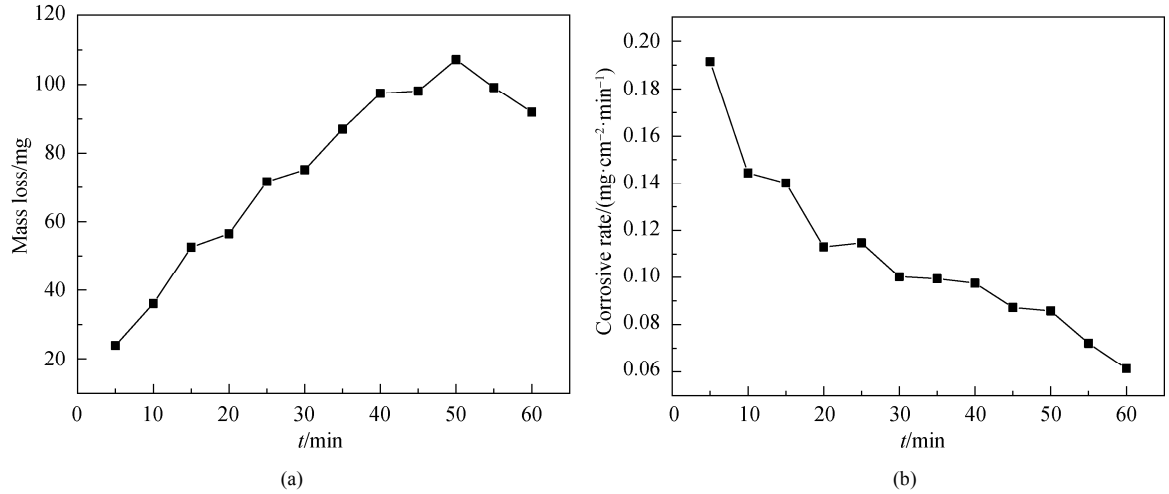
2　结果与讨论

2.1　不同防眩蚀刻时间对玻璃失重的影响

在固定蚀刻温度为室温 25 ℃条件下，设置不同蚀刻时间对高铝玻璃基片进行处理，得到蚀刻时间与玻璃质量损失的关系。

从图 1a 可以看出：随着蚀刻时间的延长，质量损失先增加后降低；在蚀刻时间为 50 min 时，质量损失达到最大值；蚀刻时间超过 50 min 后，反应生成大量难溶氟硅酸盐黏附在玻璃表面[10]。蚀刻时间过长使得上述黏附物难以从表面清除，从而增加了蚀刻样品的质量，因此蚀刻时间应当控制在 50 min 内。

从图 1b 可以看出：随蚀刻时间的延长，腐蚀速率呈不断下降的趋势，这是由于在蚀刻的初始阶段，蚀刻液的浓度最大，随着蚀刻反应的不断进行，溶液中的 HF 不断被消耗，腐蚀速率也因此而不断降低。并且防眩蚀刻过程是一个不均匀腐蚀过程，部分表面被蚀刻后脱落的玻璃微粒以及反应生成的难溶氟硅酸盐晶体覆盖，阻止了蚀刻的进一步进行[10]，也是造成腐蚀速率下降的重要原因。适中的腐蚀速率可以得到效果较好的防眩玻璃，容易结合其他参数对防眩工艺进行调整，蚀刻时间应控制在 30~40 min。



(a) (b)

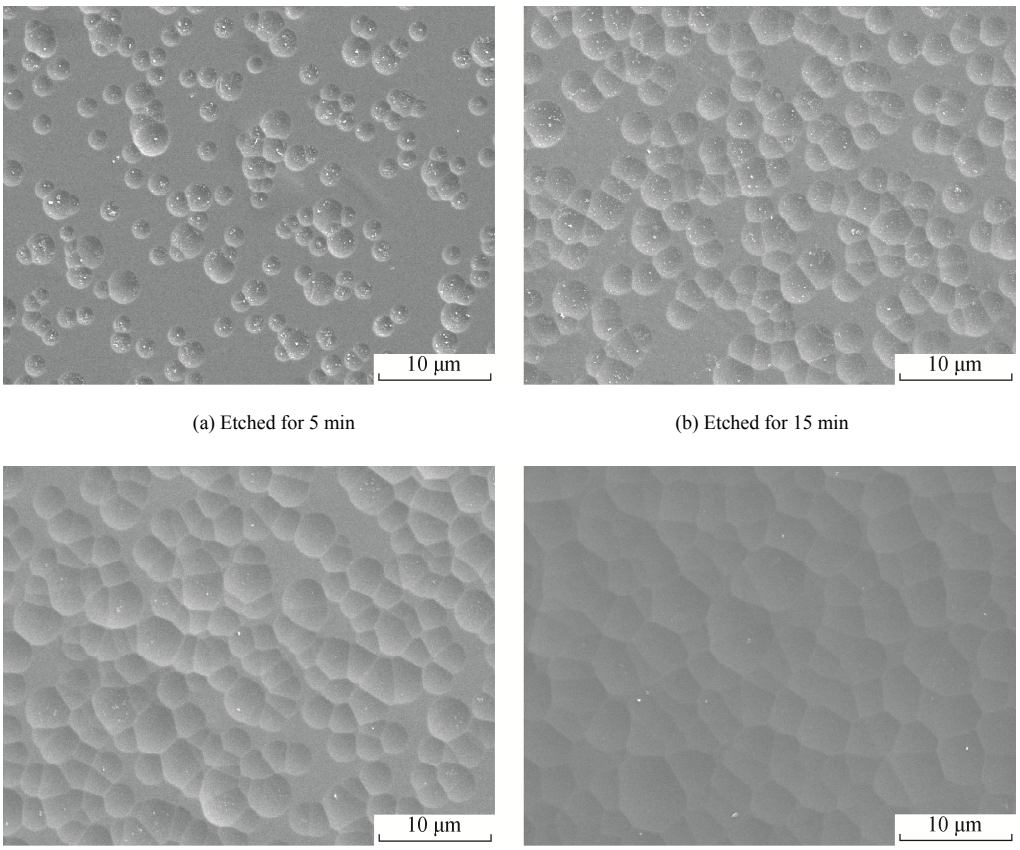
图 1 蚀刻时间与玻璃失重和腐蚀速率的关系

Fig. 1 Mass loss and corrosive rate of glass with different corrosion time

2.2 不同防眩蚀刻时间对玻璃表面形貌的影响

图 2 为不同蚀刻时间处理后的玻璃表面 SEM 照片。可以看出，经过防眩蚀刻后，玻璃表面形成了微米级蚀坑。当蚀刻时间为 5 min 时，玻璃表面先出现大小为 1~2 μm 的稀疏小圆坑；延长蚀刻时间到 15 min 时，小坑逐渐长大至 2~3 μm，坑状结构变得致密；延长时间至 30 min，坑大小增加至 3~4 μm，坑与坑相互接触，形成边缘不规则的坑状形貌；继续延长时间至 50 min，已接触的小坑之间相互融合，大小增加至 4~6 μm，但融合之后坑深变浅，玻璃表面再次趋于平整。

这些致密的小蚀坑构成了表面陷光结构[11–13]，入



(a) Etched for 5 min (b) Etched for 15 min

(c) Etched for 30 min (d) Etched for 50 min

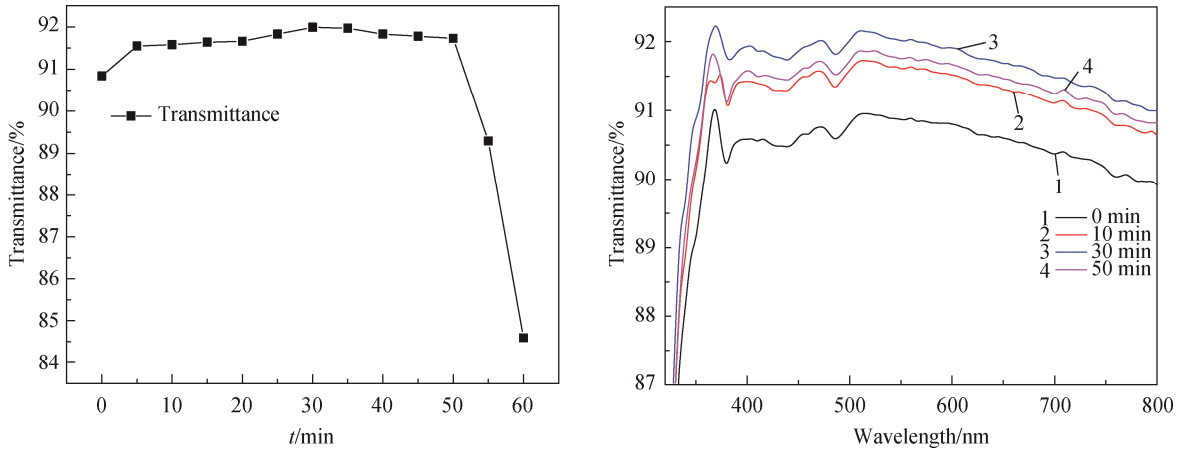
图 2 不同蚀刻时间处理后的玻璃表面 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of sample surface with different etching time

射光接触凹凸不平的蚀坑表面后向各个方向散射，部分散射光能再次接触到蚀坑表面继续发生入射，即蚀坑能够改变部分散射光进入介质的方向，使光能够发生二次入射甚至多次入射。表面陷光结构能对入射光进行捕捉，在一定程度上增加了玻璃的透过率，也将表面的镜面反射有效的转化成了漫反射，达到了防眩的效果。

2.3　不同防眩蚀刻时间对玻璃光学性能的影响

从图 3 中透过率与时间变化曲线可以看出，随蚀刻时间延长，防眩样品透过率呈先上升后下降的趋势，且当蚀刻时间超过 50 min 后，由于难溶氟硅酸盐的附着，造成透过率快速降低。对比高铝玻璃原片与蚀刻 10、30 min 和 50 min 的样品在可见光范围内的透过率曲线，发现防眩处理后的样品透过率较原片都有一定程度的升高，其中蚀刻 30 min 得到的防眩样品透过率最高。蚀刻时间为 50 min 时，由于表面蚀坑的深度变浅，对入射光的捕捉能力下降[14–16]，透过率随之下降。蚀刻时间超过 50 min 后，由于难溶氟硅酸盐粘附在样品表面，造成透过率急剧降低。通过对比不同蚀刻时间对样品透过率的影响，选取 30 min 为最佳的蚀刻时间，其透过率为 91.99%，高于行标规定最低值 88%。

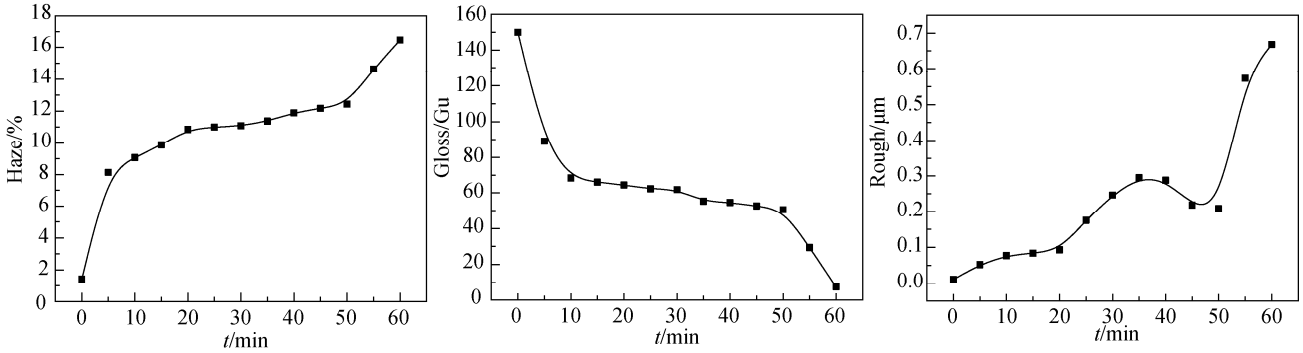


(a)　(b)

图 3　不同蚀刻时间对可见光透过率的影响

Fig. 3　Influence of corrosion time on transmittance

从图 4 雾度曲线可以看出，随蚀刻时间的增加，雾度总体上呈上升趋势，但蚀刻时间超过 50 min 后，由于难溶氟硅酸盐粘附在样品表面，雾度急剧增加，样品清晰度下降很快。蚀刻时间为 30 min 的防眩样品雾度为 11.08%，处于行标规定的 6.5%~11.3%指标范围内。



(a) Haze curve　(b) Gloss curve　(c) Rough curve

图 4　蚀刻时间对雾度、光泽度、粗糙度的影响

Fig. 4　Influence of corrosion time on haze, gloss and rough

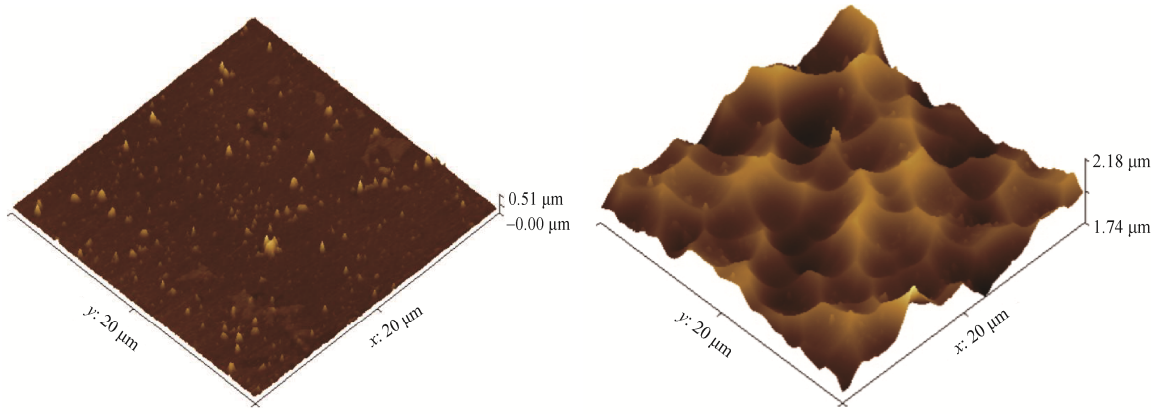
从图 4 光泽度曲线可以看出，随蚀刻时间的增加，光泽度总体上呈下降趋势，即玻璃表面的镜面反射转变为漫反射的程度在逐渐增加，但蚀刻时间超过 50 min 后，由于难溶氟硅酸盐粘附在样品表面，光泽度出现急剧下降的情况。蚀刻时间为 30 min 的防眩样品，表面光泽度为 61.8 Gu，处于行标规定的 50~69 Gu 的指标范围内。

从图 4 可以看出，当蚀刻时间处于 50 min 内，

粗糙度随时间的增加呈现出先增大后减小的趋势，粗糙度的增加是由于蚀坑逐渐长大、变深所造成的，而粗糙度的降低是由于蚀刻时间过长导致蚀坑之间相互融合，坑深变浅，表面再次趋于平整。蚀刻时间超过 50 min，由于难溶氟硅酸盐粘附在样品表面，极大的增加了表面粗糙度。蚀刻时间为 30 min 的防眩样品，表面粗糙度为 0.246 μm，小于行业标准规定的最大值 0.490 μm。

2.4 防眩蚀刻前后的 AFM 分析

图 5 为样品蚀刻前后的 3D 形貌。由图 5 可知：防眩蚀刻处理前玻璃表面平整、基本光滑；蚀刻后的高铝玻璃表面形成深度为 1~2 μm 的蚀坑，这些致密的小蚀坑构成了表面陷光结构，这与 SEM 测试结果相互印证。



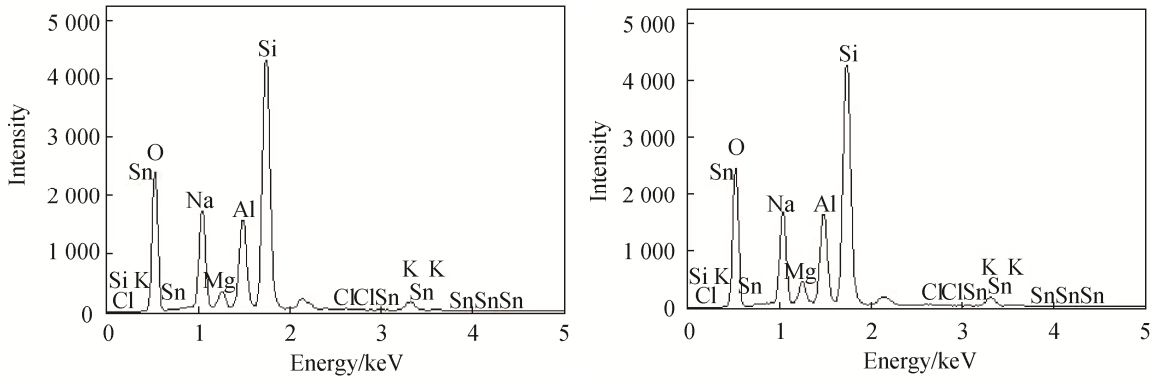
(a) 3D-image before ethching (b) 3D-image after ethching

图 5 蚀刻前、后高铝防眩玻璃的 3D 形貌

Fig. 5 3D morphology of sample surface before and after etching

2.5 防眩蚀刻前后的 EDS 分析

图 6 为蚀刻前、后高铝防眩玻璃的 EDS 能谱。可以看出，对高铝玻璃进行防眩处理后，其表面元素含量与原片相比基本没有发生变化，蚀刻前后样品的 EDS 谱基本相同，没有引入其他元素。



(a) EDS spectra before etching (b) EDS spectra after etching

图 6 蚀刻前、后高铝防眩玻璃的 EDS 能谱

Fig. 6 EDS spectra of sample surface before and after etching

3 结论

1) 高铝玻璃通过组分配比为 $n(KHF_2)$: $n(C_6H_8O_7)$: $n((NH_4)_2SO_4)$: $n(TiO_2)$: $n(C_6H_{14}O_6)$=20:3:15:4:5:20 的防眩蚀刻液，在室温条件下对高铝玻璃进行蚀刻 30 min，可以制备出透过率、雾度、光泽度、粗糙度均满足行标要求的防眩玻璃样品。

2) 所制备的防眩玻璃表面呈现微米级的蚀坑，构成陷光结构，能使入射光向各方向发生散射，将镜面反射转化为漫反射，其中部分散射光还能再次被陷光结构捕捉，发生多次入射，既达到了防眩的目的，也保持了高铝玻璃的高透过率，可见光范围内透过率为 91.99%。

参考文献:

[1] 李林林. 高铝玻璃高透蒙砂的制备工艺研究[D]. 西安: 陕西科技

大学, 2018.
LI Linlin. Study on the preparation process of science and technology (in Chinese, dissertation). Xian: Shaanxi University of Sience and Technology, 2018.

[2] 王青, 李建民, 代娇, 等. 化学蚀刻法制备高透射比防眩玻璃[J]. 化工新型材料, 2013,4 1(10): 53–55.
WANG Qing, LI Jianmin, DAI Jiao, et al. J New Chem Mater(in Chinese), 2013, 41(10): 53–55.

[3] JUMRUS Nidchamon, CHAISEN Thanakorn, SRIBOONRUANG Atchara, et al. A facile methodology to make the glass surface superhydrophobic[J]. Mater Lett, 2020, 264: 127347.

[4] 殷海荣, 汪枫帆, 刘存海. 玻璃超精细蒙砂制备工艺的研究[J]. 陕西科技大学学报, 2019, 37(6): 131–136.
YIN Hairong, WANG Fengfan, LIU Cunhai. J Shaanxi Univ Sci Technol(in Chinese), 2019, 37(6): 131–136.

[5] 马兰, 高硼. 高铝玻璃蚀刻机理及性能[J]. 化工设计通讯, 2020, 46(3): 85–86.
MA Lan, GAO Peng. J Chem Eng Design Commun(in Chinese), 2020, 46(3): 85–86.

[6] BARBOUX P, LAGHZIZIL A, BESSOLES Y, et al. Paradoxical crystalline morphology of frosted glass[J]. J Non-Cryst Solids, 2004: 345–346.

[7] 吴光辉, 邓安民, 崔瑞元. 水剂玻璃蒙砂粉的研究[J]. 玻璃与搪瓷, 2001(2): 22–25.
WU Guanghui, DENG Anming, CUI Ruiyuan. J Glass Enamle Ophthalmic Opt (in Chinese), 2001(2): 22–25.

[8] 王海风, 王丹, 王青, 等. 防眩玻璃制备工艺的研究[J]. 玻璃与搪瓷, 2012, 40(4): 6–9, 14.
WANG Haifeng, WANG Dan, WANG Qing, et al. J Glass Enamle Ophthalmic Opt(in Chinese), 2012, 40(4): 6–9,14.

[9] 刘志海. 我国减反射玻璃发展现状及趋势[J]. 玻璃, 2019, 46(8): 1–8.
LIU Zhigai. J Glass(in Chinese), 2019, 46(8): 1–8.

[10] 许淑嫱. 蒙砂玻璃的研制及应用[D]. 陕西科技大学, 2017.
XU Shuqiang. Development and application of frosted glass(in Chinese, dissertation). Xian: Shaanxi University of Sience and Technology, 2017.

[11] 李真一. 梯度折射率减反射光伏玻璃的研究[D]. 中国海洋大学, 2014.
LI Zhenyi. Research on antireflection photovoltaic glass with gradient refractive indexes(in Chinese, dissertation). Qingdao: Ocean University of China, 2014.

[12] WANG Qi, HAO Xia, WU Yongmei, et al. Fluoroalkylsilane grafted porous glass surface for superhydrophobicity and high visible transmittance[J]. Mater Lett, 2019, 257: 126734.

[13] KIM Geon Ho, JEON Bup Ju. Efficiency of photovoltaic cell with random textured anti glare (RTAG) glass[J]. Appl Sci Convergence Technol, 2016, 25(6): 133–137.

[14] KOCH H, CHUNG A. Display protection glass—optimum advantage by anti-glare and anti-reflection treatment[C]. Proceedings of Asia Display 2007.

[15] FERWERDA J A, STILLWELL A, HOVAGIMIAN H, et al. Perception of sparkle in anti-glare display screens[J]. J Soc Inform Display, 2014, 22(2): 129–136.

[16] ISSHIKI M, INOUYE A, TAMADA M, et al. The optimized condition for display sparkle contrast measurement of anti-glare cover glass based on the solid understandings[C]//SID Symposium Digest of Technical Papers, 2019, 50(1): 1126–1129.