

가열처리 공정에 의한 유리재료의 열수축 현상에 대한 수치해석

공진학*, 이명규**, 정관수(책임저자:Kchung@snu.ac.kr)*,***

*서울대학교 공과대학 재료공학부,

**Department of Materials Science & Engineering

The Ohio State University,

***Research Institute of Advanced Materials, Seoul National University

초록

광학적으로 우수한 특성을 지닌 유리는 온도에 민감한 대표적 점탄성 재료로서 역학적 열적 거동에 대한 충분한 이해와 해석이 평판 영상장치 제조공정에서 불량률의 원인을 제거하고 공정 최적화를 하는데 중요하다. 본 연구에서는 평판 영상장치 제조공정에서 발생하는 문제들 중 하나인 열수축 현상(열처리 공정 전후 유리의 치수가 변하는 현상)을 소다라임 유리에 대해서 전산모사 하였으며, 유리의 구성방정식으로 구조이완 모델을 이용하였다.

1. 서론

유리는 우수한 광학 특성 때문에 다양한 방면의 광학재료로 이용되어 왔으며, 현재에는 평판 영상 장치 (Flat Display Device) 의 필수 재료로 이용되고 있다. 하지만 유리는 온도에 따라 물성이 급격히 변화는 점탄성적 물성을 가진 재료이기 때문에 유리의 열적, 역학적 거동에 대한 이해와 해석은 아직 미흡한 것이 현실이며, 이러한 점은 평판영상장치 제조공정에 많은 문제점을 야기시키고 공정의 최적화에 큰 걸림돌이 되고 있다. 특히, 열처리공정 전후 유리의 치수 (Dimension)가 변하는 열수축 (Compaction) 현상은 TFT LCD 제조공정에서 패턴의 벗어남의 원인이 되기도 하고 소자의 특성에 영향을 미치기 때문에 최소화 하여야 한다. 이를 위해 본 연구에서는 임의의 열처리 공정에 대해 소다라임 유리의 열수축 현상을 전산 모사하여 열수축량을 예측해 보았다.

유리의 구성방정식으로는 유리 전이온도 (이하 T_g : Glass transition temperature) 에서 유리의 점성이 무한대로 변한다는 가정을 이용한 순간응결 모델 (Instant Freezing Model) [1]이 처음으로 개발되었으며, 그 다음으로 유리의 점탄성적 특성을 응력과 기계적 변형률 사이의 관계에 도입하여 응력이완 현상을 구현한 응력이완 모델(Stress Relaxation Model)[2], 마지막으로 응력이완 모델에 유리의 온도에 따른 체적변화에 점성이 미치는 영향을 고려한 구조이완 모델 (Structural Relaxation Model) [3]이 있으며, 본 연구에서는 구조이완 모델을

이용하였고, 이를 상용 프로그램인 ABAQUS/Standard 의 사용자 입력 코드인 UMat 에 도입하여 수치해석을 실행하였다.

2. 이론 및 수치해석

유리의 구성방정식으로서, 구조이완 모델은 크게 전이영역에서의 열변형률 변화를 고려하기 위한 부분과 점탄성에 의한 기계적 변형률 변화를 설명하기 위한 부분으로 구성되어 있다. 일반적인 결정질 재료의 경우 열변형률이 어는 점을 기준으로 다른 기울기를 가지게 되나, 유리와 같은 비결정질 재료는 점성에 의해 미세구조의 재배열 과정이 방해받게 되므로 온도에 대한 열변형률의 기울기 변화가 복잡한 거동을 보이게 된다. 이를 정량적으로 계산하기 위하여 구조이완 모델은 가상온도 (T_f) 를 도입한다. 이는 전이 영역의 열변형률을 액체상에서의 변형률과 고체상 (Glassy state) 의 변형률로 나누어 고려할 수 있도록 하는 것으로 이를 이용하면 아래의 식으로 열변형률과 온도 사이의 관계를 정의할 수 있게 된다.

$$\varepsilon^{th}(t) = \alpha_l(T_f(t) - T_0) + \alpha_g(T(t) - T_f(t)) \quad (1)$$

$$T_f(t) = T(t) - \int_0^t M(\xi(t) - \xi(t')) \frac{dT(t')}{dt'} dt' \quad (2)$$

$$\xi = \int_0^t \exp\left[\frac{H}{R} \left\{ \chi \left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T(t')} \right) + (1-\chi) \left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_f(t')} \right) \right\}\right] dt' \quad (3)$$

여기서 α 는 열팽창 계수로서 아래 첨자 l 과 g 는 액체상과 고체상을 의미한다. 그리고 M 은 평형반응함수 (Equilibrium Response Function) 으로 온도변화에 따라 유리의 미세구조가 변하는 정도를 대표하며, ξ 는 환산시간으로서 온도에 따라 변하는 유리의 물성을 시간의 개념으로 환산하여 처리하는 것으로 열유변학적 단순화 원리 (Thermo-rheological simplicity principle) 에 기초를 두고 있다. H 와 R 은 엔탈피와 이상기체상수이며, χ 는 실험치이고 T_R 은 유리의 물성을 재는 기준 온도이다. 그리고 각 물성들은 표 1에 정리하였다.

유리의 기계적 변형률과 응력 사이의 관계는 선형 점탄성 이론에 기초를 두고 볼츠만의 중첩원리를 고려하며, 앞에서처럼 열유변학적 단순화 원리를 도입하고, 체적 성분은 탄성변형을 하고, 데비아토릭 (deviatoric) 성분만 점탄성 거동을 보이기 때문에 기계적 변형률과 응력의 관계는 아래의 식으로 정의된다.

$$s_{ij} = \int_0^{\xi} 2G(\xi - \xi') \frac{de_{ij}}{d\xi'} d\xi' \quad (4)$$

$$\sigma_{11} + \sigma_{22} = 3k(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} - 3\varepsilon^{th}) \quad (5)$$

ε 와 σ 는 변형률과 응력, e 와 s 는 데비아토릭 변형률과 응력이며, 아래 첨자 1 과 2 와 3 은 각각 길이와 폭 두께방향을 의미하고, k 는 체적 탄성계수 (Bulk Modulus) 이고 G 는 전단 이완 계수 (Shear Relaxation Modulus) 이다.

이 구성방정식을 ABAQUS/Standard 의 User subroutine 인 UMat 에 도입하였다. 주어진 시간 증분 (Δt) 에 대해서 평형반응함수 M 이 식(6)과 같이 정의된다는 점을 이용하면, 가상온도와 환산시간을 아래의 식(7), 식(8) 형태로 얻을 수 있고,

$$M(\xi) = \sum_i m_i \exp(-\xi/\tau_i) \quad (6)$$

$$\Delta T_f = \Delta T - \sum_i (M_i^{n+1} - M_i^n) \quad (7)$$

$$\Delta \xi = \Delta t \exp\left(\frac{H}{R} \left(\chi \left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T + \Delta T/2} \right) - (1-\chi) \left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_f + \Delta T_f/2} \right) \right)\right) \quad (8)$$

식(7)과 식(8)을 오일러 백워드 (Euler Backward) 방법을 통해 반복(Iteration)과정을 거치면 해를 얻을 수 있다. 그리고 평형반응함수 M 이 회합 방정식임으로 시간에 대해 순차적인 적분을 하기 위해서는, 식(6)을 이용하여 식(9)와 같이 전개하여야 한다.

$$M_i^{n+1} = \exp(-\Delta \xi / \tau_i) M_i^n + m_i \frac{(1 - \exp(-\Delta \xi / \tau_i))}{\Delta \xi / \tau_i} \Delta T \quad (9)$$

얻어진 가상온도와 환산시간을 사용해 일단 식(10)의 열변형률을 구하고 기계적 변형률을 구한다.

$$\Delta \varepsilon^{th} = \alpha_l \Delta T_f + \alpha_g (\Delta T - \Delta T_f), \quad \Delta \varepsilon_{ij}^{me} = \Delta \varepsilon_{ij} - \Delta \varepsilon^{th} \quad (10)$$

여기서 윗첨자 me 는 기계적 변형률을 의미한다.

식(4)는 전단이완응력계수가 식(11)와 같이 정의 될 때, 평형반응함수 M 와 같은 방식으로 적분 가능한 형태인 식(12)로 전개되며

$$G = G_0 \sum g_i \exp(-t/\tau_i) \quad (11)$$

$$s_{ij}^{n+1} = \sum_k \exp(-\Delta \xi / \lambda_k) s_{ij,k}^n + 2 \sum_k G_0 g_k \frac{1 - \exp(-\Delta \xi / \lambda_k)}{\Delta \xi / \lambda_k} \Delta e_{ij} \quad (12)$$

$t = t_{n+1}$ 에서의 새로운 응력은 식(13)을 통해 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^{n+1} &= \sigma_h^{n+1} \delta_{ij} + s_{ij}^{n+1} \\ &= \sigma_{ij}^n + k(\Delta \varepsilon_{11} + \Delta \varepsilon_{22} + \Delta \varepsilon_{33}) \delta_{ij} + \bar{s}_{ij} + 2G^T \left(\Delta \varepsilon_{ij} - \frac{\Delta \varepsilon_{11} + \Delta \varepsilon_{22} + \Delta \varepsilon_{33}}{3} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

$$\bar{s}_{ij} = \sum_k \exp(-\Delta \xi / \lambda_k) s_{ij,k}^n, \quad G^T = \sum_k G_0 g_k \frac{1 - \exp(-\Delta \xi / \lambda_k)}{\Delta \xi / \lambda_k} \quad (14)$$

3. 실험방법, 결과 및 토의

본 연구의 전산 모사에서는 공기에 의한 강제 대류 조건을 이용하였으며, 유리의 제조 공정은 616⁰C 에서 25⁰C 로 냉각되는 과정으로 가정하였으며 제조된 유리의 열처리 공정은 상온의 유리를 공정온도 (T_a) 의 노 (Furnace)에 넣은후 공정시간 (t_a) 동안 열처리를 한 후 다시 25⁰C 로 냉각시키는 과정으로 고려하였으며 열수축량은 열처리 전 20⁰C 에서의 변형률과 열처리 후의 20⁰C 에서의 변형률 차이의 절대값으로 정의하였다. 또한 열의 출입은 유리판의 양면에서 공기에 의한 강제 대류 방식으로 발생하는 조건을 사용하였고 이때 표면에서의 열전달 계수는 0.0045 cal/cm²sK 값을 이용하였다. 전산모사에서 10 x 10 의 메쉬와 8 점 쉘 요소 (8-node Shell Element) 를 이용하였으며 1.0 x 1.0 x 0.0061 m 크기의 유리판을 가정하였다.

그림 1 은 T_a 와 t_a 에 따른 열수축량을 보이고 있다. 300⁰C 에서는 거의 열수축이 발생하지 않았으며, 350⁰C 부터 의미있는 결과를 보이고 있으며, 450⁰C 까지는 t_a 가 증가할수록 증가하는 경향을 보이거나 450⁰C 부터 510⁰C 에서는 수렴하는 경향을 보이고 있다. 이는 유리의 냉각과정에서도 발생하는 것으로, 미세구조의 변화를 방해하고 있는 점성이 빠른 속도로 변하게 되면 미세구조의 변화도 빠른 속도를 가지게 되나 총 변화량은 작게 되고, 점성이 늦은 속도로 변하게 되면 변화의 속도는 느리나 총 변화량은 큰 값을 가지게 되는 현상으로 해석할 수 있다. 이는 다양한 온도의 열처리 과정이 들어가는 영상 제품의 공정에서 각 과정의 온도와 시간의 최적 값이 존재하며 보다 깊은 연구가 필요하다는 것을 의미하고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 유리에 열처리를 가할 시 발생하는 열수축 현상을 구조이완 구성방정식을 기반으로 하여 소다라임 유리에 대하여 전산모사 하였다. 본 연구의 결과에 따르면, 열수축 량은 열처리 공정 온도에 따라 증가하다가 적정 온도를 넘어서면 감소하고, 공정 시간에 따라 증가하다가 수렴하는 결과를 보인다. 이러한 결과는 평판 영상장치 제조공정에서 다양한 온도와 시간의 열처리 공정에서 최적 공정 조건을 찾는 데에 도움을 줄 수 있을 것으로 기대하며, 영상장치 제조공정의 설계 단계에서도 기여를 할 수 있을 것이다.

후기

본 연구는 과학기술부/한국과학재단 우수연구센터육성사업의 지원으로 수행되었음 (R11-2005-065)

참고문헌

- [1] G. M. Bartenev, "Zh. Teck. Fiz.", 제19권, pp.1423-1433, 1949
- [2] E. H. Lee, T. G. Rogers and T. C. Woo, "J. Am. Ceram. Soc.", 제48권, pp.480-487, 1965
- [3] O. S. Narayanaswamy, "J. Am. Ceram. Soc", 제61권, pp146-152, 1978
- [4] R. S. Chambers "J. Am. Ceram. Soc", 제75권, pp2213-2218, 1992

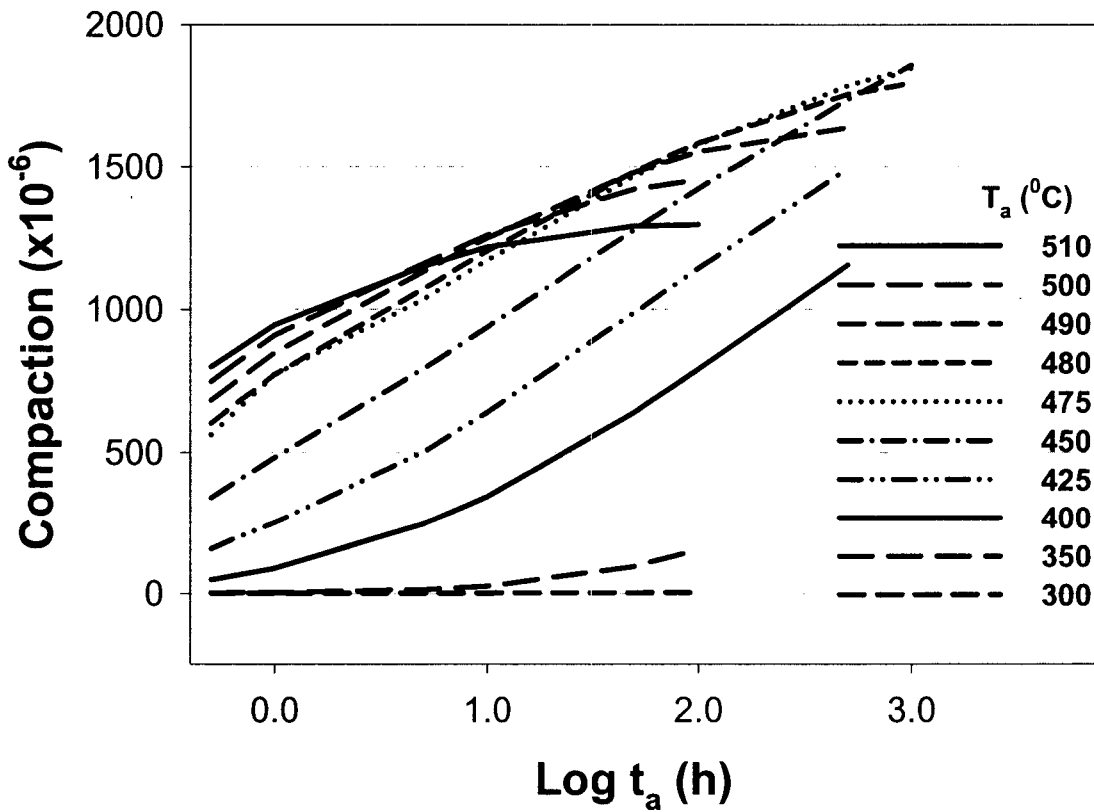


그림 1. T_a 와 t_a 에 따른 열수축량 예측

표 1. 소다라임유리의 기계적 열적 물성들[2,3,4]

H/R		72500K
χ		0.48
h	Convective Heat Transfer Coefficient	$0.0045 \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$
K	Thermal Conductivity	$0.003 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$
$c\rho$	Volumetric Specific Heat	$0.6 \text{ cal/cm}^3 \cdot \text{K}$
T_R	Reference Temperature	530°C
T_{air}	Air Temperature	20°C
Thermal Expansion Coefficient of Liquid State		
α_l		2.855×10^{-5}
Thermal Expansion Coefficient of Glassy State		
α_g		9.896×10^{-6}
Equilibrium Response Function		
$M(t) = \sum m_i \exp(-t/z_i)$	m_i	z_i
	0.0565	29.81
	0.1748	269.7
	0.4480	1259
	0.3207	3729
Shear Relaxation Modulus Function		
$G(t) = G_0 \sum g_i \exp(-t/\tau_i)$ $G_0 : 29 \text{ GPa}$	a_i	τ_i
	0.18561	4.4683
	0.34507	76.923
	0.13402	2269.1
	0.11179	432.17
	0.11172	428.82
	0.11178	432.25