

Single Ion Exchange Process에 의한 LCD용 기판유리의 강화

이희관 · 오영석 · 이용수 · 강원호[†]
단국대학교 신소재공학과
(2002년 4월 19일 접수; 2002년 7월 4일 승인)

Strengthening of Substrate Glass for LCD by Single Ion Exchange Process

Hoi Kwan Lee, Yeung Suck Oh, Young Su Lee and Won Ho Kang[†]

Department of New Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea
(Received April 19, 2002; Accepted July 4, 2002)

초 록

강화유리를 제조하기 위해서, 디스플레이 기판으로 사용되는 soda-lime-silicate 유리를 대상으로 단일이온교환 특성에 대하여 3점곡강도와 잔류응력을 조사하였다. 단일이온교환을 470°C에서 1시간 처리 후, 450°C에서 24시간 행하였을 때, $62.5 \times 10^6 \text{ kg/m}^2$ 의 최대 강도 값을 나타내었다. 또한, 곡강도 측정 후 얻어진 시편의 파단면에 존재하는 잔류응력층을 파괴분석을 통하여 관찰한 결과, 이 잔류응력층이 외부하중에 대한 탄성 변형에너지를 흡수하여 유연성을 증가시킬 수 있었다. 또한, 탄성변형에너지 흡수는 만곡변화, 균열가지수 및 취성특성 분석에서도 관찰되었다.

ABSTRACT

To produce a strengthened glass, single ion exchange properties such as three-point bend strength and residual stress were investigated in soda-lime-silicate substrate glass for display use. The present work showed that the maximum value of strength was $62.5 \times 10^6 \text{ kg/m}^2$ after the two-step single ion exchange process at 470°C for 1 h and 450°C for 24 h. As the result of the fracture analysis after bending test, the residual stress on the fractured surface of the strengthened glass increased the flexibility by means of absorbing the elastic deformation energy in the glass. Also, the effects of absorbing the elastic deformation energy were analysed by curvature change, number of multiple crack branches and brittleness.

Key words : Single ion exchange, Chemical strengthening, 3-point bending test, Fractography

1. 서 론

전자산업의 빠른 성장은 전자부품이나 평판 디스플레이 등의 용도를 위한 새로운 유리의 개발을 필요로 하게 되는 결과를 낳았으며, 이러한 용도로 쓰이는 유리는 최소의 질량과 높은 기계적 신뢰성을 필요로 하게 되었다. 이런 조건을 만족시키기 위한 방법으로 유리의 강도를 증가시키는 방법의 도입을 들 수 있으며, 현재 사용되는 유리 강화방법은 주로 열적강화(thermal tempering)에 의한 물리적 방법이 이용되고 있으나, 3 mm 미만의 얇은 유리에는 급냉에 의한 열구배의 구성이 어렵고, 표면응력을 생성시킬 수 없어 적용이 불가능한 단점이 있다. 하지만, 이온교환에 의한 화학적 강화(chemical strengthening)는 이온교환 열처리 조건을 변화시킴으로써 유리 표면에 잔류

응력층을 형성시킬 수 있는 물론, 응력 분포 기울기를 조심스럽게 제어하는 잔류응력 특성의 공학적 설계가 가능한 장점을 가지고 있다.¹⁾ 그러나, 이러한 이온교환방법은 용융염 중의 K^+ 이온을 유리내의 Na^+ 이온과 교환하는 과정과 이것은 다시 KNO_3-NaNO_3 의 혼합 용융염으로 옮겨 재처리하는 부가적인 방법을 필요하므로 다소 공정이 복잡한 단점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 기존의 이온교환 공정과는 달리 단일이온을 이용하여 기존의 이온교환 온도보다 다소 높은 온도에서 짧은 시간 처리 후, 같은 용융염에서 온도를 내려 일정시간 재처리함으로써 표면부의 응력을 완화시키고, 잔류응력층을 유리 내부로 이동시키는 단일이온교환법(single ion exchange process)을 도입하여, 이중이온교환법에서와 같은 응력층을 형성시키며, 강도를 발현할 수 있다는 것을 보이고 더 나아가 강도 변화와 균열가지수 관계 및 미세경도 측정용 압입자를 이용하여 파괴인성특성을 관찰하고자 한다.

[†]Corresponding author : Won Ho Kang
E-mail : wonhkang@dankook.ac.kr
Tel : +82-41-550-1816 Fax : +82-41-550-3530

2. 실험방법

새로운 이온교환 방법인 단일이온교환법에 의한 유리의 강화현상은 LCD용 기관유리로 사용되는 soda-lime-silicate(Glass code AS, AGC)를 모유리로 하여 조사하였으며, 화학조성은 SiO_2 , Al_2O_3 , RO 및 R_2O 가 각각 중량 %로 72.5, 2, 12 및 13.5였다. 온도범위는 이온교환 효과를 기대하기 어려운 400°C 미만과 이온교환 과정에서 생성된 응력이 완화현상을 나타내고, 용융염이 휘발하는 600°C 이상은 제외하였다. 또한, 기존의 이중이온을 사용하는 공정과 다르게 KNO_3 단일염을 이용하여 일반적인 이온교환 온도보다 높은 온도에서 0.5~4시간 짧게 처리(step1)함으로써 응력을 형성시키고, 동일 용융염에서 온도를 내려 24시간 유지(step2)시킴으로써 표면응력 완화와 함께 최대 압축응력층을 유리 내부로 이동시키는 단일이온교환법을 도입하였다. 이온교환 설비는 자체 구성하였으며, 이온교환 중염의 온도구배와 농도구배를 줄이고, 이온교환 반응을 촉진하기 위해 교반기를 설치하였다. 기관 유리는 이온교환 조건에 따른 강도변화를 관찰하기 위하여 $70 \times 8 \times 1.1$ mm의 크기로 절단 후, 절단면에 존재하는 균열에 의한 오차를 줄이기 위하여 SiC 연마지(#200 → #800 → #1200 → #2000)와 CeO_2 분말을 사용하여 곡면 처리 및 미세 연마를 하였다. 또한, 시편 제조 과정에서 발생하는 기계적응력을 제거하기 위하여 분당 10°C 의 승온속도로 560°C 까지 상승시켜 8시간 열처리한 후, 분당 3°C 로 실온까지 냉각하였다. 3점 곡강도는 만능재료시험기(Model UltraTest, MECMESIN, England)를 사용하여 측정하였다. 3점 곡강도 측정 후 얻어진 유리파편은 광학현미경을 이용하여 표면에 존재하는 균열 및 균열가지를 관찰하였으며, 강도 측정 결과와 비교하였다. 또한, 파단면에 존재하는 경면(mirror surface)과 깃털모양 자국(hackle mark)을 관찰함으로써 이온교환된 시편에서의 잔류응력층 존재를 확인하였으며, 잔류응력층에 의한 유리의 인성 변화를 Evans과 Chalses가 보고한 식⁹⁾에 따라 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 step1 온도가 470°C , 500°C , 560°C 에서 0.5~4시간 이온교환 후, 450°C 로 온도를 내려 24시간 처리한 각각 12개의 시편에 대하여 3점 곡강도를 측정 후, 최대 값과 최소 값을 제외한 10개에 대한 결과를 나타낸 것으로, 서냉한 모유리의 강도가 $9 \times 10^6 \text{ kg/m}^2$ 인 것에 비하여 이온교환 후에는 $62.5 \times 10^6 \text{ kg/m}^2$ 으로 최대 약 7배까지 증가하는 것을 알 수 있다. Step1의 이온교환 온도가 470°C 에서 560°C 로 증가함에 따라 강도가 감소하는 것을 보여주고 있으며, 시간이 증가하는 경우, 470°C , 500°C 에

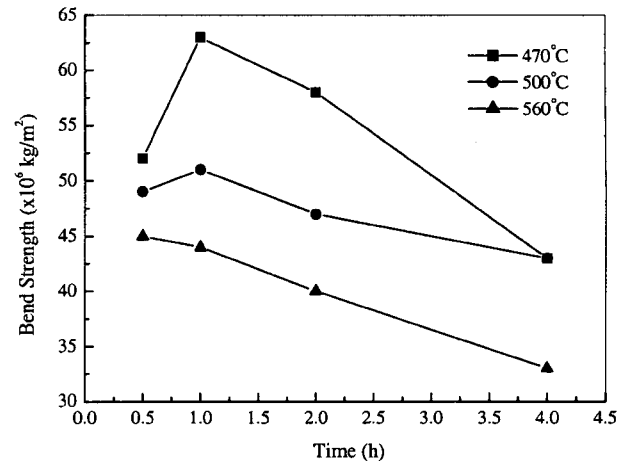


Fig. 1. 3-Point bend strength of the single ion exchanged specimens with ion-exchange time.
step1 : 470, 500, 560°C for each h
step2 : 450°C for 24 h.

서는 최대 강도 값을 가진 후 감소하는 것에 반하여 상대적으로 이온교환 온도가 높은 560°C 인 경우는 계속해서 강도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 유리 중에 함유되어 있는 $[\text{NaO}_n]$ 다면체의 $\text{Na}^+(1.9 \text{ \AA})$ 이온이 용융염에 있는 이온반경이 큰 $\text{K}^+(2.99 \text{ \AA})$ 이온과 치환됨에 따라, $[\text{KO}_k]$ 다면체를 형성하게 되며, 이때 $[\text{KO}_k]$ 를 둘러싸고 있는 유리의 망목구조를 형성하는 $[\text{SiO}_m]$ 다면체는 열팽창률 차에 의해 생성된 응력을 받게되어 유리의 강도가 증가하게 된다. 그러나, 이온교환 온도가 높거나 step1의 시간이 증가하는 경우, 응력은 $[\text{KO}_k]$ 다면체를 둘러싼 가교 S-O 결합의 파괴를 통한 빠른 응력 완화가 이루어져 오히려, 강도가 감소하게 된다.^{2,4)} 따라서, step1의 온도가 470°C , 500°C 인 경우, 이온교환 1시간까지는 강화현상이 응력완화 보다 우세하기 때문에 강도의 증가를 나타내게 되며, 시간이 증가함에 따라 응력완화가 두드러져 강도가 감소고, 그 결과 위로 볼록한 형태의 곡선을 나타내게 된다. 그러나, 이온교환 온도가 높은 560°C 의 경우, 이온교환 초기 조건인 30분부터 응력완화 현상이 두드러져 강도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 강도변화는 예비실험을 통해 이온교환량과 큰 관계가 없는 것으로 나타났으며, 기존에 발표된 논문에서도 이 부분에 대한 언급은 나타나 있지 않았다. 왜냐하면, 이온교환량이 증가하기 위해서는 이온교환 온도와 시간이 충분히 주어져야 하는데, 이러한 경우에는 또한 응력완화가 발생하여 강도가 감소하기 때문이다. Table 1은 Fig. 1의 3점 곡강도 측정 결과에 대한 표준편차와 변화계수를 나타낸 것으로, 최소 표준편차와 변화계수는 500°C 에서 1시간 처리 후 450°C 에서 24시간 처리한 시편으로 표준편차 $2.0 \times 10^6 \text{ kg/m}^2$, 변화계수 3.92%로 나타났다. 표준

Table 1. Fracture Strength Data for the Single Ion Exchanged Glass according to Ion-exchange Time

Temp. (°C)	Properties	Time (h)			
		0.5	1	2	4
470	Standard Deviation ($\times 10^6$ kg/m ²)	5.9	6.4	6.2	4.3
	Coefficient Variation (%)	11.35	10.32	10.69	10.00
500	Standard Deviation ($\times 10^6$ kg/m ²)	2.5	2.0	3.5	1.6
	Coefficient Variation (%)	5.10	3.92	7.45	3.72
560	Standard Deviation ($\times 10^6$ kg/m ²)	6.2	5.7	5.0	1.8
	Coefficient Variation (%)	13.19	12.95	12.50	5.45

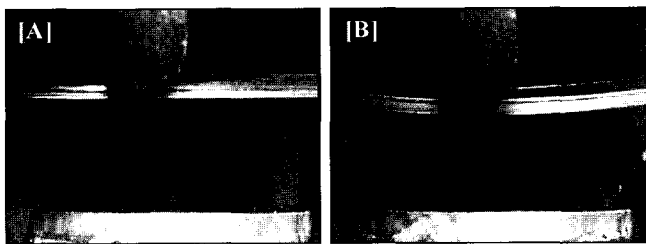


Fig. 2. Curvature comparison between ion exchanged glass and annealed glass. [A] annealed glass, 560°C for 8 h (P : 1.5 kg) and [B] single ion exchanged glass, step1: 500°C for 1 h, step2 : 450°C for 24 h (P : 10.1 kg).

편차 및 변화계수의 감소는, 열처리 온도의 변화를 통해 생성된 유리표면 부분의 잔류응력층에 의한 것으로, 유리내부에 강도 증진 및 표준편차와 변화계수의 감소시키는 잔류응력 층의 형성을 통하여 취성 재료인 유리에서도 균일한 파괴 강도 값을 얻을 수 있으리라 사료된다.⁵⁾

이온교환 반응이 진행함에 따라 이온반경이 작은 Na⁺ 자리에 이온반경이 큰 K⁺ 이온이 치환되어 들어가고, 압축응력을 형성하게 되며, 외부하중에 의한 변형과 파괴에 소비되는 에너지를 흡수하게되어 유리의 유연성은 증가하게 된다. Fig. 2는 이온교환된 시편과 서냉 처리된 시편에서 파괴 직전에 관찰된 만곡 깊이 변화를 나타낸 사진이며, Fig. 2의 [B]는 이온교환 과정에서 형성된 잔류응력 층에서 외부로부터 주어지는 하중에 의한 변형에너지를 흡수함으로써 서냉 처리된 [A]에 비해서 만곡 깊이가 증가하는 것을 알 수 있다.⁶⁾

이러한 압축응력에 의한 탄성변형에너지 흡수는 그 양

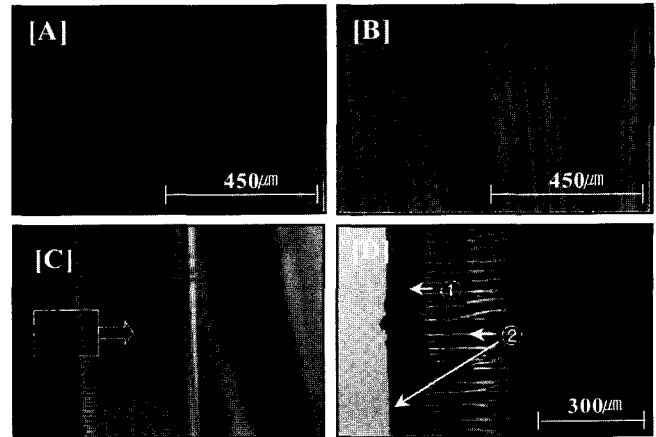


Fig. 3. Optical micrographs of ion exchanged glasses; 500°C for 1 h, 450°C for 24 h.

[A] surface crack, [B] multiple crack branching, [C],[D] fractured surface(x100),(x200).

① is mirror surface, which is produced by compression stress.

② is hackle region, which is produced by tensile stress.

에 따라 많은 수의 균열 및 균열가지를 형성하게 되며, 파괴시 많은 수의 파편을 형성하게 된다. Fig. 3에 [A],[B]는 단일이온교환법을 통하여 제조된 샘플의 3점 꺾임강도 측정시 관찰된 균열 및 균열 가지를 관찰한 사진으로 [A]는 파괴된 유리 파편의 표면 사진이며, 조대한 크기의 균열이 존재함을 알 수 있다. [B]는 현미경 초점 변화를 통하여 얻어진 유리내부에 존재하는 균열 가지를 관찰한 사진으로, 균열가지 형성은 외부에서 주어지는 탄성변형 에너지를 흡수함으로써 Fig. 2의 만곡변화를 가능하게 한다. [C],[D]는 파괴된 시편에서의 파단면을 관찰한 사진으로, 유리 표면부분의 얇은 ②번 층을 기준으로 양쪽으로 미세한 깃털모양 자국이 존재 것을 알 수 있다. Kerper과 Scuderi는⁷⁾ 강화 유리를 이용하여 유리내부에 압축응력 층이 존재하는 경우, 파괴 시 안개영역(mist region)과 깃털모양 자국 등의 형성이 억제되며, 인장응력이 작용하는 경우, 이러한 것들의 생성이 가속화된다는 것을 입증하였으며, 본 실험에서도 이러한 특성이 관찰되었다. Fig. 3에 [D]는 [C]의 일부분을 확대한 사진으로 ①번 영역은 이온교환 과정에서 생성된 잔류압축응력에 의해 파괴시 안개영역과, 깃털모양 자국의 생성이 억제된 층이며, ②는 step2 처리에 의해 최대 압축응력층이 유리 표면 내부로 이동되고, 이때 상대적으로 유리 표면과 안쪽부분에는 인장응력이 작용하여 깃털모양 자국이 존재하는 것을 확인 할 수 있다. 따라서, 파괴분석을 통하여 이온교환된 유리에 잔류응력층이 존재하는 것을 알 수 있으며, 이러한 특성은 유리의 만곡깊이 변화, 균열가지수 및 인성에 영향을 주게 된다.

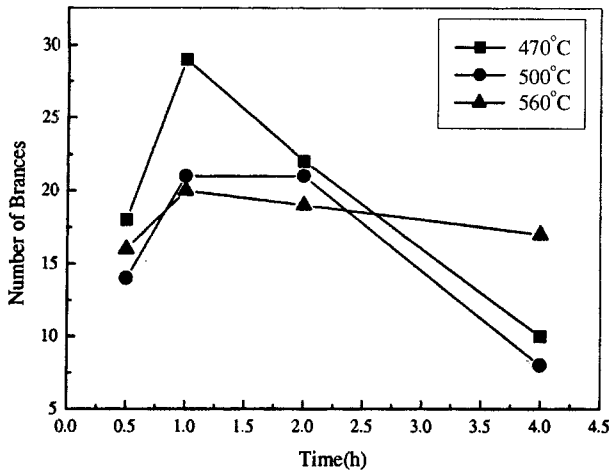


Fig. 4. Ion exchange time versus the number of branching events observed for the fractured glass.

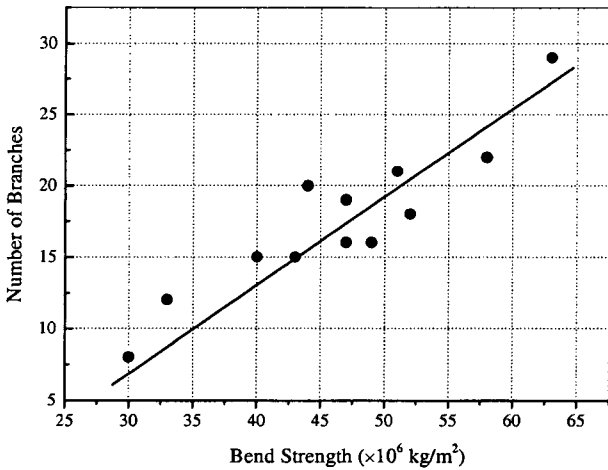


Fig. 5. Bending strength versus the number of branching events observed for fractured glass.

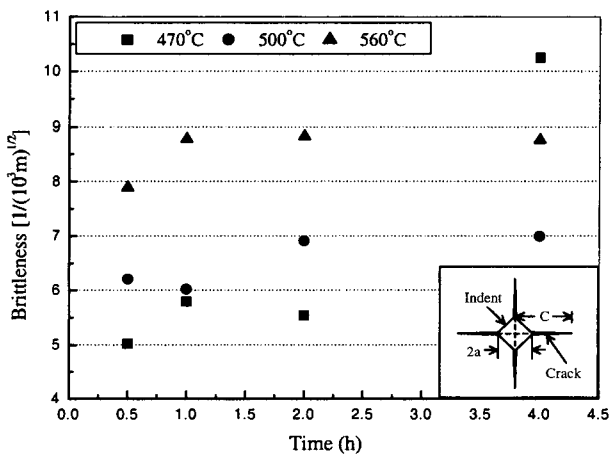


Fig. 6. Brittleness variation according to ion-exchange time and temperature.

Fig. 4는 이온교환 시간 및 온도 변화에 따라 제조된 샘플에 있어 곡강도 측정 시 유리파편 내부에 존재하는 균열가지수 변화를 현미경 초점 변화에 의해 관찰한 것으로, Fig. 1에서 측정된 곡강도 측정 결과와 유사하게 나타났다. 즉, 이온교환 시간 및 온도가 증가할 경우, 응력 완화로 인하여 탄성변형 흡수 에너지가 감소하여 균열가지 생성이 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 Fig. 4와 Fig. 1의 데이터를 이용하여 곡강도와 균열가지수 관계를 도시한 것으로, 최대 강도를 갖는 조건에서 많은 수의 균열가지가 존재하는 것을 알 수 있으며, 이것은 유리내부에 그 가지수 만큼 외부로부터 부가되는 탄성 변형에너지를 흡수할 수 있다는 것을 나타낸다. 또한 강도가 낮은 경우에는 이온교환 온도 및 시간 증가로 인하여 응력 완화가 일어나 균열가지수가 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Frechette과 Michalske가⁸⁾ 실험한 내용과 일치하는 결과이다.

유리의 경도를 측정하는 방법에는 브리넬, 비커스, 루프, 로크웰 경도 시험이 있으며, 본 실험에서는 A. G. Evans, E. A. Charles⁹⁾와 B. R. Lawn, D. B. Marshall¹⁰⁾이 저술한 논문을 참고로하여 변형에 대한 저항 값인 경도와 파괴에 대한 저항 값인 인성의 비를 취성의 척도로 계산하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 이온교환 반응은 유리 내부에 압축응력층을 형성함으로써 취성 특성을 감소시키고, 온도 및 시간이 증가함에 따라 이온교환 과정에서 생성된 응력층의 완화현상으로 인하여 취성 값이 다시 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 특히, 470°C에서 4시간 이온교환된 시편은 더욱 급격한 증가현상을 보이고 있으며, 현재 이 부분에 대한 해석이 완료되지 않은 상태이나, 현재까지는 470°C의 경우 상대적으로 낮은 온도에서 이온교환이 이루어졌기 때문에 얇은 표면부근에서만 응력층이 형성되고, 이러한 응력층이 시간이 증가함에 따라 완화되어 이온교환 변형층이 깊은 500°C, 560°C에 비해 더큰 취성 증가현상을 보이는 것으로 사료된다. 또한, Figs. 1과 4의 실험에서 높은 강도 값과 파괴 시 많은 균열 가지수를 보이는 조건에서는 인성 값도 높게 나타나는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

LCD용 기관유리의 강도증진을 위하여, 새로운 이온교환 방법인 단일이온교환법을 적용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 단일염을 이용한 이온교환 실험에서 최대 곡강도는 470°C에서 1시간 처리 후 450°C에서 24시간 이온교환한 시편으로 값은 $62.5 \times 10^6 \text{ kg/m}^2$ 이었다.
2. 이온교환 시간 및 온도가 증가함에 따라 응력 완화

로 인하여 강도는 감소하였으며, 곡강도 측정 후 얻어진 파편의 파단면 관찰을 통하여 이온교환된 시편에 잔류압축 응력층이 존재함을 알 수 있었다.

3. 잔류응력층은 외부하중에 대한 탄성 변형에너지를 흡수하여 유리의 유연성을 증가시켰으며, 또한 탄성변형 에너지에 상당하는 균열가지수를 증가시키고, 인성특성치를 높이는 결과를 나타냈다.

REFERENCES

1. D. J. Green, R. Tandon and V. M. Sglavo, "Crack Arrest and Multiple Cracking in Glass Through the Use of Designed Residual Stress Profiles," *The American Association for the Advancement of Science*, **283** 1295-97 (1999).
2. D. I. Lee, Y. K. Lee and H. S. Lee, "Characterization of Glasses by Ion-exchange(II) : Behavior of Mechanical Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25** [6] 665-70 (1988).
3. V. Belostotsky, "Ion-exchange Processes in Silicate Glasses : the Role of Oxygen," *J. Non-Cryst. Solids*, **238** 171-74 (1998).
4. D. I. Lee, Y. K. Lee and H. S. Lee, "Characterization of Glasses by Ion-exchange(I) : Ion Exchange Behavior," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25** [3] 237-42 (1988).
5. D. J. Green, "Compressive Surface Stresses in Glass : An Old Curiosity?," *Z. Metallkd.*, **92** 1059-63 (1999).
6. C. K. Lee and I. S. Kim, "A Study on the Glass Strengthened in Salt Solution by Chemical Ion Exchange," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **24** [4] 335-42 (1987).
7. M. J. Kerper and T. G. Scuderi, "Modulus of Rupture of Glass in Relation to Fracture Pattern," *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **44** [12] 953-55 (1965).
8. T. A. Michalske and V. D. Frechette, "Fragmentation in Bursting Glass Containers," *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **57** [4] 427-29 (1978).
9. A. G. Evans and E. A. Charles, "Fracture Toughness Determinations by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** 371-72 (1976).
10. B. R. Lawn, A. G. Evans and D. B. Marshall, "Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics : The Median/Radial System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** 571-74 (1980).