

단일이온교환 공정에 따른 기판유리의 특성

이희관 · 이용수 · 강원호
단국대학교 신소재 공학과

Properties of Substrate Glass by Single Ion Exchange Process

Hoi Kwan Lee, Young Su Lee and Won Ho Kang

Department of New Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

초 록: 단일이온교환 공정을 도입하여 평판디스플레이에 사용되는 기판유리를 대상으로 이온교환 거동 및 기계적 특성에 대하여 조사하였다. 효과분석으로는 온도와 시간 변화에 따른 K^+ 이온의 침투깊이, 이온교환량, 밀도, 열팽창계수를 관찰하였다. 기판유리의 기계적 특성으로는 3점 곡강도와 만곡변화를 관찰하였으며, 광학현미경을 사용하여 곡강도 측정 후 파괴된 시편의 형태를 조사하였다.

Abstract: Single ion exchange process was used, and the ion exchange behavior and mechanical properties were investigated in substrate glass for flat panel display. In order to study the effects of ion exchange, ion exchange behavior with ion penetration depth, amount of ion exchange, density and thermal expansion was measured according to the time and temperature. The mechanical properties were evaluated by the three point bending test and curvature change, and then the fracture patterns were investigated by optical microscope.

Key Words: single ion exchange, substrate glass

1. 서 론

최근 평판 디스플레이 기기의 사용이 급속히 증가함에 따라, 기판유리의 사용이 증가하고 있으며, 이러한 기판유리는 내열충격성, 박막화, 휘어짐, 강도, 표면상태에 있어서 우수한 물성을 요구하게 되었다. 일반적으로 유리기판은 표면 경도가 높으며, 내열성이 우수하고, 경량화에도 유리한 장점을 가지고 있으나, 반면에 취급시 발생하는 충격과 표면에 존재하는 미세한 크랙으로 인하여 쉽게 파괴되는 단점을 나타낸다. 따라서, 유리기판 표면에 존재하는 균열을 제거하여 고강도의 유리기판을 제조하는 것이 가장 이상적이거나, 현실적으로는 불가능하다. 실제 공정에서는 현존하는 균열의 성장을 제어하여 파괴현상의 진행을 억제하는 방법이 사용되고 있으며, 특히 두께 1 mm 내외의 기판유리의 강화에는 화학강화법이 주로 이용되고 있다^{1,2)}. 그러나 현재 사용되는 화학강화 공정은 이중이온을 사용하므로 공정이 복잡하여 산

업화에 적용하기가 어려운 단점을 가지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 기존의 이온교환 공정을 간소화하기 위한 새로운 화학 강화법으로 단일이온을 이용한 단일이온교환법을 도입하고자 이온교환 시간 및 온도변화에 따른 기판유리의 이온교환 거동과 물성변화를 조사하였다.

2. 실험방법

새로운 이온교환 방법인 단일이온교환법에 따른 이온교환거동 및 물성변화는 LCD용 기판유리로 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°C미만과 이온교환 과정에서 생성된 응력이 완화현상을 나타내고, 용융점이 휘발하는 600°C이상은 제외하였다. 또한, 기존의 이중이온을 사용하는 공정을

간소화하기 위하여, KNO_3 단일염을 이용하여 일반적인 이온교환 온도보다 높은 온도에서 0.5~4시간 짧게 처리(step 1)함으로써 응력을 형성시키고, 동일 용융염에서 온도를 내려 24시간 유지(step 2)시킴으로써 표면응력 완화와 함께 최대 압축응력층을 유리 내부로 이동시키는 단일이온교환법을 도입하였다. 이온교환 설비는 자체 구성하였으며, 이온교환 중염의 온도 구배와 농도구배를 줄이고, 이온교환 반응을 촉진하기 위해 교반기를 설치하였다. 이온교환된 시편은 EDS (JSM-6400, Jeol, Japan)을 이용하여 K^+ 이온의 침투깊이를 측정하였고, 각 처리조건에서 이온교환 전·후의 중량변화를 측정하여 유리 내부로 확산되어진 단위면적당 K^+ 이온의 교환량을 Ohta의 식 3)을 이용하여 계산하였으며, pycnometer방법을 사용하여 이온교환에 따른 비중 변화를 관찰하였다. 이온교환 조건에 따른 강도변화를 관찰하기 위하여 $70 \times 8 \times 1.1$ mm의 크기로 절단 후, 절단면에 존재하는 균열에 의한 오차를 줄이기 위하여 SiC 연마지와 CeO_2 분말을 사용하여 곡면 처리 및 미세 연마를 하였으며, 시편 제조 과정에서 발생하는 기계적응력은 열처리를 통하여 제거하였다. 만능재료시험기(Model UltraTest, MECMESIN, England)를 사용하여 3점 곡강도를 측정하였으며, 파괴직전의 기관유리의 휨현상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

단일이온교환 공정인 step 1(S1) 온도 $470^\circ C \sim 560^\circ C$ 에서 0.5~4시간 이온교환 후, step 2(S2)인 $450^\circ C$ 로 온도를 떨구어 동일 용융염에서 24시간 재처리한 기

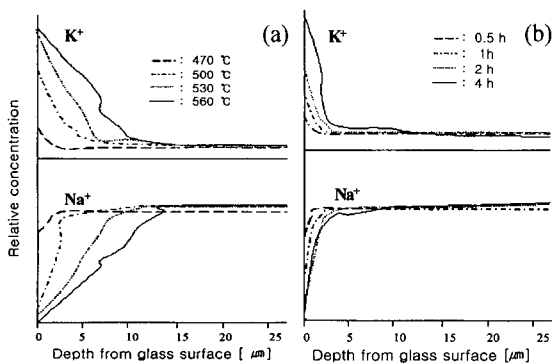


Fig. 1. Alkali concentration profile of ion exchanged samples. [a] single ion exchange time; S1 0.5h, S2 24 hrs for $450^\circ C$, [b] single ion exchange temp.; S1 $500^\circ C$, S2 24 hrs for $450^\circ C$

판유리의 절단면을 EDS를 사용하여 관찰한 K^+ 이온의 침투 깊이와 Na^+ 의 상대농도 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 이온교환 온도와 시간이 증가함에 따라 침투깊이가 증가하는 것을 알 수 있으며, 이온교환 시간보다는 온도에 의한 영향이 더욱 크게 작용함을 알 수 있다. 이 같은 결과는 Fig. 2의 이온교환량 측정 결과와도 일치하는 것이며, 유리표면으로부터 감소하는 Na^+ 양만큼의 K^+ 이온이 대체되는 것을 알 수 있다.

Fig. 2~4는 단일이온교환 공정인 step1(S1)온도 $470, 500, 560^\circ C$ 에서 1~6시간 이온교환 후, step2(S2)인 $450^\circ C$ 로 온도를 떨구어 동일 용융염에서 24시간 재처리한 시편의 물성 변화를 관찰한 것이다. Fig. 2는 이온교환량의 변화를 관찰한 것으로, 시간 및 온

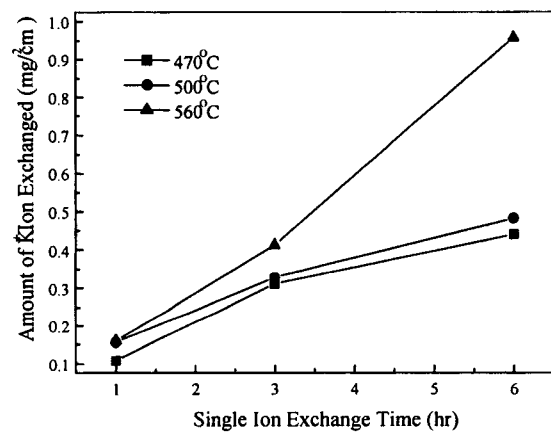


Fig. 2. Amount of K^+ ion exchanged according to single ion exchange condition. Step 1: $470^\circ C, 500^\circ C, 560^\circ C$ for 1, 3, 6 hrs, step 2: $450^\circ C$ for 24 hrs

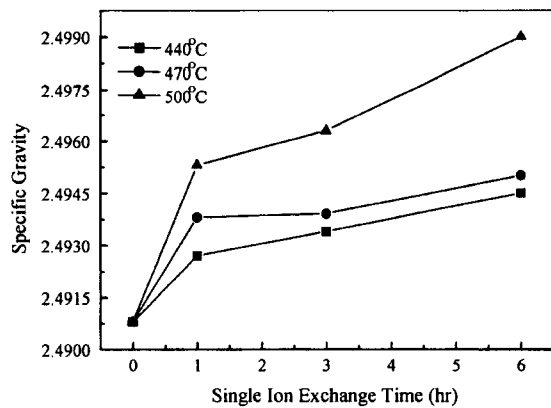


Fig. 3. Specific gravity according to ion exchange condition. Step 1: $470, 500, 560^\circ C$ for 1, 3, 6 hrs, step 2: $450^\circ C$ for 24 hrs

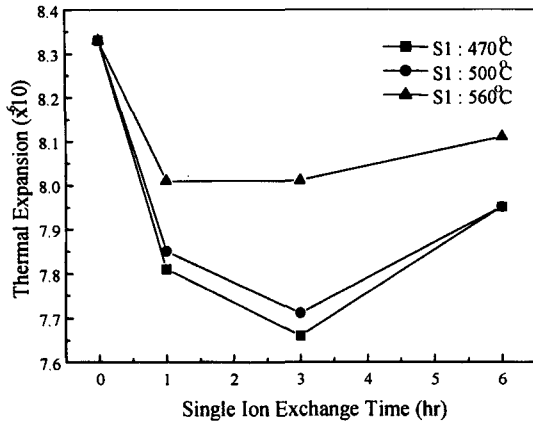


Fig. 4. Thermal expansion according to ion exchange condition. Step 1: 470, 500, 560°C for 1, 3, 6 hrs, Step 2: 450°C for 24 hrs

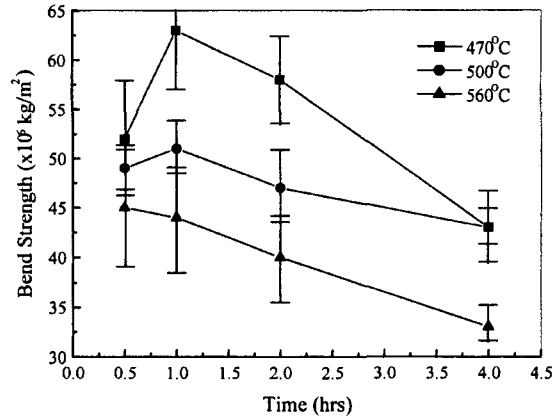


Fig. 5. 3-Point bend strength of the single ion exchanged specimens. Step 1: 470, 500, 560°C for each hours, Step 2: 450°C for 24 hrs

도의 변화에 따라 이온교환량이 증가하는 것을 알 수 있으며, 그 증가 비율이 온도가 낮을수록 감소하여 불록형의 변화 경향을 나타내고 있다. 또한, 이온교환온도가 상대적으로 높은 560°C의 경우, 가장 큰 증가현상을 보이고 있어 온도에 의한 영향이 크게 작용함을 알 수 있다. Fig. 3은 조건변화에 따른 비중 변화를 나타낸 것으로, 시간 및 온도가 증가할수록 비중이 미소하게 증가하는 것을 알 수 있으며, 이것은 이온교환량 및 침투 깊이가 증가함에 따라 Na⁺(1.9 Å)보다 무게 및 이온반경이 큰 K⁺(2.66 Å)이온이 유리내부로 확산 침투하게 되어 유리 내의 free space가 감소에 기인한 것으로, 이러한 이온교환된 층의 구조는 같은 모유리의 구조와 다르게 되고, 처리시간과 온도가 증가함에 따라 이온교환된 층이 증가하게 된다⁴⁾. 따라서, 이온교환량과 비슷한 증가형태를 나타냄을 알 수 있다. 이온교환량 증가와 잔류응력 형성에 따른 유리의 열적 특성을 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 알칼리·규산염 유리에서 열팽창계수는 알칼리 함량이 증가에 따라 커지고, 동일한 알칼리 함량에서는 결합력이 작을수록 즉, 알칼리이온의 이온장세기가 작을수록 그 영향력은 더욱 크게 되며, α값은 Li-Na-K 순으로 증가된다고 알려져 있다. 본 실험에서도 이온교환 시간 및 온도가 증가하는 경우 K⁺이온의 함량이 증가하여, 기존의 보고와 같은 변화형태를 나타냈으나, 이온교환 시간 및 온도가 낮은 경우에는 반대되는 현상을 보였다. 즉, 이온교환 1시간까지 급격한 감소를 보이다 3시간 이후부터 증가하는 현상을 나타냈으며, 변곡점을 기준으로 하여 감소하는 부분 즉, 기울기가 음인 부분은 이온교

환 프로세스에 의해 유리 표면부분의 구조가 충밀해지고, 압축응력이 형성에 따른 이력현상에 의해 열팽창계수가 감소하는 것이며⁶⁾, 기울기가 양인 부분은 장시간 이온교환 처리에 따른 응력완화로 인하여 이력에 의한 영향보다는 조성에 의한 영향을 따르는 것으로 사료된다. 따라서, 이러한 잔류응력층은 열팽창계수를 낮추어 기판유리의 내열충격성을 향상시킬 수 있으리라 여겨진다.

Fig. 5은 step1 온도가 470, 500, 560°C에서 0.5~4시간 이온교환 후, 450°C로 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 9×10⁶ kg/m² 인 것에 비하여 이온교환 후에는 62.5×10⁶ kg/m²으로 최대 약 7배까지 증가하는 것을 알 수 있다. Step1의 이온교환 온도가 470°C에서 560°C로 증가함에 따라 강도가 감소하는 것을 보여주고 있으며, 시간이 증가하는 경우, 470°C, 500°C에서는 최대 강도를 가진 후 감소하는 것에 반하여 상대적으로 이온교환 온도가 높은 560°C인 경우는 계속해서 강도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 유리 중에 함유되어 있는 [NaO_n]다면체의 Na⁺(1.9 Å)이온이 용융염에 있는 이온반경이 큰 K⁺(2.99 Å) 이온과 치환됨에 따라, [KO_n]다면체를 형성하게 되며, 이때 [KO_n]를 둘러싸고 있는 유리의 망목구조를 형성하는 [SiO_m]다면체는 열팽창률 차에 의해 생성된 응력을 받게되어 유리의 강도가 증가하게 된다. 그러나, 이온교환 온도가 높거나 step1의 시간이 증가하는 경우, 응력은 [KO_n] 다면체를 둘러싼 가교 S-O결합의 파괴

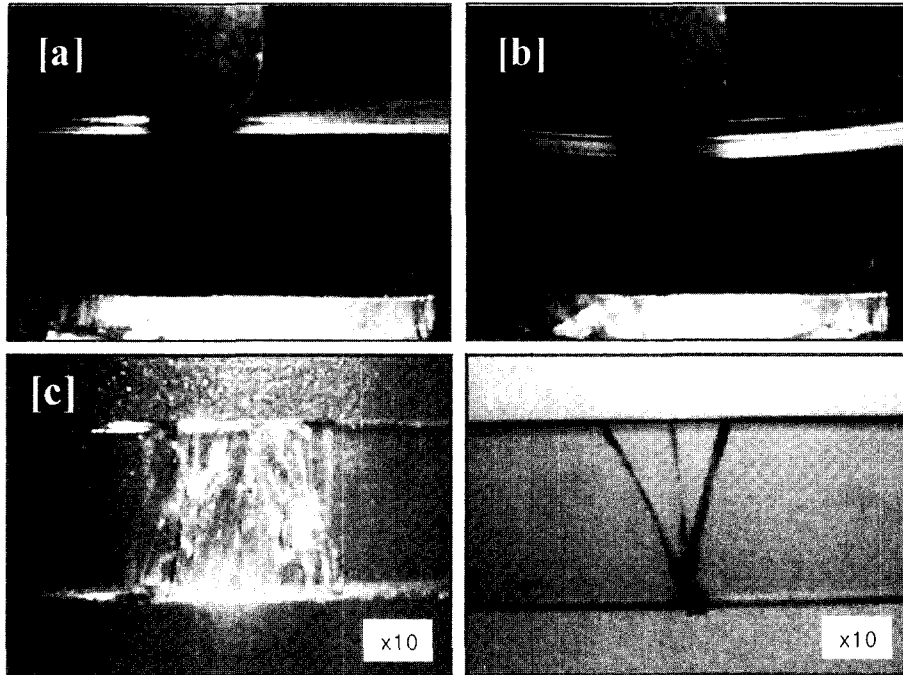


Fig. 6. Curvature change comparison between ion exchanged [a] and annealed [b]; fracture patterns of glass sheet by the influence of residual stress between ion exchanged [c] and annealed [d].

를 통한 빠른 응력 완화가 이루어져 오히려, 강도가 감소하게 된다⁷⁻⁸⁾. 따라서, step1의 온도가 470°C, 500°C인 경우, 이온교환 1시간까지는 강화현상이 응력완화 보다 우세하기 때문에 강도의 증가를 나타내게 되며, 시간이 증가함에 따라 응력완화가 두드러져 강도가 감소하고, 그 결과 위로 볼록한 형태의 곡선을 나타내게 된다. 그러나, 이온교환 온도가 높은 560°C의 경우, 이온교환 초기 조건인 30분부터 응력완화 현상이 두드러져 강도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 단일이온교환법은 공정을 간소화하고, 기판유리의 강도를 증가시킬 뿐만 아니라, 이중 이온교환법에 비하여 이온교환 반응이 표면 부근에 집중되기 때문에 변형이 적고 표면상태가 양호한 강화 유리의 제조가 가능하다.

이온교환 반응이 진행함에 따라 이온반경이 작은 Na⁺자리에 이온반경이 큰 K⁺이온이 치환되어 들어가고, 압축응력을 형성하게 되며, 외부하중에 의한 변형과 파괴에 소비되는 에너지를 흡수하게 되어 유리의 휨 현상이 증가하게 된다⁹⁾. Fig. 6는 이온교환된 시편과 서냉 처리된 시편에서 파괴 직전에 관찰된 휨 현상과 파괴시 크랙을 관찰한 사진이다. Fig. 6의 [B]는 이온교환 과정에서 형성된 잔류응력 층에서 외

부로부터 주어지는 하중에 의한 변형에너지를 흡수함으로써 서냉 처리된 [A]에 비해서 휨 현상이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 이러한 유리의 휨 현상의 증가는 파괴시 탄성변형에너지 흡수량에 상당하는 유리파편을 형성하게 하며¹⁰⁾, [C],[D]에서 알 수 있듯이 단일 이온교환 공정으로 제조된 유리의 경우 강화유리와 같은 파괴특성을 나타냄을 알 수 있다.

4. 결 론

디스플레이 기판유리에 새로운 이온교환법인 단일 이온교환공정을 적용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 단일 이온교환 공정은 시간보다는 온도에 의한 영향이 더 크게 작용하였으며, 교환 시간과 온도가 증가할수록 유리표면은 K⁺이온으로 치환 및 이온 침투 깊이가 증가와 함께 비중도 같은 변화 형태를 보였다.
2. 기판유리의 열팽창계수는 이온교환과정에 따른 표면층의 치밀화와 압축응력 형성으로 인하여 서냉 처리된 모유리에 비하여 감소하였으며, 기판유리의 내열충격성을 향상시켰다.
3. 단일염을 이용한 이온교환 실험에서 최대 곡강

도는 470°C에서 1시간 처리 후 450°C에서 24시간 이온교환한 시편으로 값은 $62.5 \times 10^6 \text{ kg/m}^2$ 이었다.

4. 이온교환 과정에서 생성된 응력층은 외부하중에 대한 탄성 변형에너지를 흡수하여 기판유리의 휨현상을 증가시켰으며, 파괴시 강화유리와 같은 파괴특성을 나타냈다.

감사의 글

The authors are grateful to professor David J. Green at PennState University in U.S.A. for many useful discussions.

참고문헌

1. 허중, 김원효, “자기 디스크 기판용 유리”, 유리심포지움, 8회, 21-7 (1993).
2. 현부성, “액정디스플레이 기판용 유리”, 유리심포지움, 10회, 61-6 (1995).
3. 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).
4. 장필순, 강원호, “LAS계 결정화 유리의 화학적 강화에 관한 연구”, 9회, 63-71 (1994).
5. B. K. Ju, D. J. Lee and Y. H. Lee, “Vacuum-Electrostatic Bonding Properties of Glass-to-Glass Substrates”, J. Microelectronics & Packaging Soc., 7(1), 7-12 (2000).
6. 이정동, “유리 공학”, 제1판, 청문각 (1996).
7. 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).
8. Vladimir Belostotsky, “Ion-exchange processes in silicate glasses : the role of oxygen”, J. Non-Cryst. Solids, 238, 171-4 (1998).
9. 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).
10. T. A. Michalske and V. D. Frechette, “Fragmentation in Bursting Glass Containers”, Bull. Am. Ceram. Soc., 57(4), 427-9 (1978).