ITO층의 두께에 따른 ITO/PET sheet의 변형거동 및 균열 형성 거동

김진열 · 홍순익[†]

충남대학교 신소재공학과

Influence of ITO Thickness on the Deformation and Cracking Behaviors of ITO/PET Sheets

Jin Yeol Kim and Sun Ig Hong[†]

Department of Advanced-materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon , Korea

(2008년 11월 11일 접수 : 2008년 12월 1일 최종수정 : 2008년 12월 4일 채택)

Abstract In this study, the stress-strain response and the cracking behaviors of ITO film on a PET substrate are investigated. The cracking behaviors of ITO thin films deposited on a thermoplastic semi-crystalline polymer developed for flexible display applications was investigated by means of tensile experiments equipped with an electrical measurement apparatus and an in-situ optical microscope. Electrical resistance increased gradually in the elastic-to-plastic transition region of the stress strain curves and cracks formed. Numerous cracks were found in this region, and the increase of the resistance was linked to the cracking of ITO thin films. Upon loading, the initial cracks perpendicular to the tensile axis were observed at about 1% of the total strain. They propagated to the entire sample width as the strain increased. The spacing between the horizontal cracks is thought to be determined by the fracture strength and the thickness of the ITO film as well as by the interfacial strength between the ITO and PET. The effect of the strain rate on the cracking behavior was also investigated. The crack density increased as the strain increased. The spacing between the horizontal cracks (perpendicular to the stress axis) increased as the strain rate decreased. The increase of the crack density as the strain rate decreased can be attributed to the higher fraction of the plastic strain to the total strain at a given total strain. The higher critical strain for the onset of the increase in the resistance and the crack initiation of the ITO/PET with a thinner ITO film (300 ohms/sq.) suggests a higher strength of the thinner ITO film.

Key words ITO/PET, tensile test, crack, resistance, crack density

1. 서 론

최근 정보화의 속도가 빨라지고 정보취득 및 판별속도가 정보경쟁력의 주요요인으로 인식됨에 따라 다양한 정보를 신속하게 시각화하여 장소, 시간에 구애됨이 없이 인간에게 정보를 전달하는 디스플레이로써, 초경량, 저전력의 얇고, 종이처럼 가볍고 유연한 플렉시블 디스플레이가 많은 주목을 받고 있다.¹⁾ 플렉시블 디스플레이는 휘거나 구부러도 디스플레이의 제 기능을 발휘 하여야 하므로, 코팅 층의 접착력이 우수하여 굽힘, 인장 및 압축에 대한 기능저하 및 수명 감손이 작아야 함은 물론 계속되는 반복변형에도 기능 및 신뢰성을 잃지 않는 내피로특성을 갖추어야 한다. 플렉시블 디스플레이를 구현하기 위해서는 유리기판 대신에 유연한 폴리머 기판에 투

명전극 TCO(Transparent Conducting Oxide) 박막이 코팅된 필름이 사용되며, 폴리머 기판은 무게가 가볍고 가공이 용이해 형태의 제약이 거의 없으며 산업적으로 저가격화가 가능한 소재라는 특징이 있다.¹⁾ 광 투과율이 우수한 대표적인 폴리머 기판에는 PET(Polyethylene Terephthalate), PC(Polycarbonate), PES(Polyethersulphone), PMMA(Poly methyl methacrylate)등이 있다.²⁾ 투명전극으로 주로 사용되는 ITO(Indium Tin Oxide) 박막은 가시광선 영역에서 85 %이상의 광 투과율을 가지고 근적외선 영역에서는 광 반사도가 높을 뿐 아니라 $10^{-4} \text{ohm} \cdot \text{cm}$ 전후의 낮은 저항률을 가지는 투명 전도막으로 화학적 안정성이 뛰어나 태양전지, 터치패널, 액정 디스플레이 등의 투명전극 글라스와 열선판재글라스와 전자파 차폐 필드 글라스를 위한 기능성 글라스 등 다양한 분야에 응용되고 있다.^{3-4,7)}

플렉시블 디스플레이를 실현하기 위해서는 기판을 구성하는 구성 층의 계면접합강도, ITO층의 허용 변형률,

[†]Corresponding author
E-Mail : sihong@cnu.ac.kr

폴리머 기지의 유연성 및 변형거동 등의 기계적 특성을 이해할 필요가 있다. 폴리머 기판에 세라믹 박막이 코팅되어 있는 구조로 이루어져 외부 변형 또는 하중에 의해 사용 중에 박막의 균열이나 층간의 박리 현상이 생길 수 있으며, ITO박막에 균열이 발생되면 전도성 박막의 저항에 영향을 미치고 전도성 손실이 발생하게 된다.⁵⁾ 이와 같은 플렉시블 기판의 문제는 폴리머 기판과 세라믹 박막간의 탄성계수 값이 100배 정도 차이가 나기 때문이며⁶⁾ 기판의 기계적 특성을 확보하면서 구부릴 수 있는 신뢰성이 확보된 디스플레이를 구현하려면 각 층의 기계적 특성을 바탕으로 적절한 기판 설계가 필요하다.

본 연구에서는 내구성, 도전성, 투명성이 우수한 ITO가 코팅된 PET필름을 기재로 사용하여 ITO/PET 필름에 인장 하중을 가할 때 변형률 속도 및 변형률에 따른 ITO/PET필름의 변형거동 및 ITO층의 균열 거동과 그에 따른 전기적 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

본 논문에서는 광학적으로 투명하고 열적으로 안정화된 PET(Polyethylen Terephthalate)필름에 투명전극인 ITO(Indium Tin Oxide)가 코팅된 ITO/PET필름(Sheldahl, USA)을 사용하여 인장시험을 통한 균열 거동을 연구하였다. ITO/PET 필름은 45 ohms/sq., 300 ohms/sq.의 면저항을 갖는 두 종류의 필름을 사용하였으며 PET기판의 두께는 두 종류 모두 125 μm 이고, ITO층의 두께는 각각 약 135 nm (45 ohms/sq.), 약 20 nm (300 ohms/sq.)이다. 본 논문에서는 45 ohms/sq.의 면저항을 갖는 ITO/PET 필름을 IP45, 300 ohms/sq.의 면저항을 갖는 ITO/PET 필름을 IP300 이라 표현하고자 한다.

변형률 속도에 따른 ITO/PET필름의 변형 거동과 균열 거동을 파악하기 위해 $10^{-2}/\text{sec}$, $10^{-3}/\text{sec}$, $10^{-4}/\text{sec}$, $10^{-5}/\text{sec}$ 의 속도로 인장시험을 한 후 균열 형성, 전파 및 성

장거동을 관찰 하였다. 인장 시편은 ITO/PET필름을 폭 8 mm× 길이80 mm크기로 절단한 후 시험 중 저항 측정을 위해 시편의 양 끝단에 길이 20 mm의 알루미늄 호일을 감아 주었다. Fig. 1과 같이 그림에 시편을 장착한 다음 시편에 저항 측정 probe를 접촉시켜 인장 시험 중에 실시간으로 저항 변화 값을 얻을 수 있게 하였다. 인장시험은 United Testing Machine을 사용하였고 저항 측정은 SANWA Digital multimeter PC-500을 사용하였다. 시험 후 시편에 발생한 균열은 광학현미경(Olympus PME3)을 사용하여 관찰하였다. 일부 시편은 인장시험 중에 in situ 현미경을 사용하여 균열전파 거동을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 ITO/PET필름의 stress-strain curve이다. 면저항 45 ohms/sq.와 300 ohms/sq.의 필름 모두 변형률 속도가 빨라 질수록 인장강도가 커지는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 PET의 열적활성화 변형의 변형률 속도의

Fig. 1. Schematic configuration of (a) tensile specimen and (b) grips.

Fig. 2. Stress-strain curve of (a) 45 ohms/sq. and (b) 300 ohms/sq.

존성에 의한 것이다. 또한 그림에서와 같이 ITO 두께가 두꺼운 IP45 필름이 IP300 필름보다 강도가 더 높음을 관찰할 수 있다. 이러한 강도의 차이는 ITO 층의 두께에 따른 강화효과의 차이에 기인한 것으로 판단된다. IP300 필름은 stress-strain curve에서 변형률이 4.5 % 이상 증가하면 PET 필름의 변형강화에 의하여 강도가 점차적으로 증가하였다. 이는 ITO층의 두께(20 nm)가 PET기판에 비해 극도로 얇은 경우 균열빈도가 매우 균일하고 광범위하게 분포하여 초반에 균열형성에 의한 연화현상 및 후반에 PET 재료의 변형강화에 의한 것으로 설명될 수 있다.

Fig. 3의 (a)와 (b)는 ITO/PET 필름을 $10^{-2}/\text{sec}$ 에서 $10^{-5}/\text{sec}$ 까지의 속도로 인장 시험을 했을 때 변형률에 따른 저항의 증가를 나타내며, (c)와 (d)는 낮은 변형률에서의 저항을 나타낸다. 변형률이 증가하면서 저항도 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, 이는 ITO/PET 필름에 인장하중이 가해짐에 따라 PET 필름은 소성변형이 쉽게 일어나는데 비해 ITO코팅 층은 탄성영역에서 깨지기 때문에 변형률의 증가에 따라 저항이 증가하게 된다. Fig. 3에서 (a, c)와 (b, d)를 비교해 보면 먼저 저항이 45 ohms/sq. 필름이 300 ohms/sq. 필름보다 더 낮은 변형률에서 저항이 증가하기 시작하는 것을 볼 수 있다. (c, d)는 낮은 변형률에서 저항 변화를 보기 위해 확대한 것으로 IP45 필름은 1 % 미만의 변형률에서 저항이 증가하였고, IP300 필름

은 1.5 % 이상의 변형률에서 저항이 증가하기 시작했다. 이것으로 IP45 필름에서 균열이 먼저 발생한다는 것을 알 수 있으며 이것은 ITO코팅 층의 두께와 관계가 있었다. IP45 필름은 ITO의 두께가 약 135 nm이고, IP300 필름은 ITO층의 두께가 20 nm 정도이므로 ITO/PET 필름에서 ITO층의 두께를 증가시키는 것은 먼저 저항을 낮출 수 있는 방법이지만 상대적으로 응용성에서 문제점을 야기시킬 수 있음을 보여준다. 반면에 변형률이 2.5~3.0 % 이상인 영역에서는 ITO의 두께가 얇은 IP300 필름의 경우가 변형률에 따른 저항이 더욱 급격하게 증가하였다. 이는 초기 균열은 두꺼운 ITO의 경우가 더 일찍 형성되나 얇은 ITO의 경우보다 서서히 균열에 의한 손상이 축적됨을 보여준다. 달리 표현하면, 얇은 ITO의 경우에는 균열이 두꺼운 ITO에 비해 늦게 형성되나, 초기 균열 형성 후 급격하게 저항을 증가시킬 만큼 추가적인 균열 형성 또는 성장이 빠르게 일어남을 암시한다.

Fig. 4는 변형률에 따른 균열 밀도 (crack density)를 나타낸 것이다. 균열 밀도(CD)는 다음 식으로 정의 하였다.

$$CD = \frac{(1 + \varepsilon_p)}{k} \sum_{i=1}^k \frac{l_i}{A} \quad (1)$$

100배율에서 찍은 광학현미경 사진에서 임의로 세 개의 구역을 나누어 각 구역에서의 균열 길이 총 합을 해

Fig. 3. Resistance-strain curve at different strain rate (a, b) and at low strain (c, d); (a) 45 ohms/sq., (b) 300 ohms/sq., (c) 45 ohms/sq., (d) 300 ohms/sq.

Fig. 4. Crack density at various strain rate of (a) 45ohms/sq. and (b) 300ohms/sq.

Fig. 5. Cracks of ITO film with sheet resistance 45 ohms/sq. at different strain rate. (3% strain); (a) 10^2 /sec, (b) 10^3 /sec, (c) 10^4 /sec, (d) 10^5 /sec.

당 구역의 면적으로 나눈 값으로 균열 밀도를 나타냈다. 위 식에서 ϵ_p 는 plastic strain이고, l 은 사진 내에 있는 균열 길이의 합, A 는 사진의 면적, k 는 사진의 개수이다. 샘플을 소성변형 이상까지 인장했을 때 늘어난 길이를 반영시키기 위해 $(1+\epsilon_p)$ 항을 곱해주었다. Fig.3에서 언급한 변형률에 따른 저항 변화 결과와 같이 초기 변형률에서 ITO층이 두꺼운 IP45 필름의 ITO층에 균열이 먼저 발생한 것을 볼 수 있다. 하지만 변형률이 증가할수록 IP300 필름의 균열의 수가 훨씬 증가하였고, 7% 변형률에서는 5배 이상 균열이 많이 발생했다. 이러한 결과는 Fig. 3의 변형률에 따른 저항 증가 거동과 일치한다.

Fig. 5는 45 ohms/sq.의 면저항을 갖는 ITO/PET필름을 3% 변형률까지 인장 했을 때 각 변형률 속도에 따른 균열 발생 모습을 나타내고 있다. 그림에서 화살표는 인장응력의 방향을 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 균열은 대부분 인장응력에 수직인 방향으로 성장하였음을 알 수 있다. 이와 같이 인장응력에 수직인 방향으로 균열이 성장하는 이유는 인장응력에 의해 soft한 PET의 길이방향으로의 소성변형이 일어나는 반면 ITO 층은 이러한 변형을 수용하기가 불가능하므로 인장응력에 수직인 방향으로 균열이 형성된다. 변형률 속도가 느려 질수록 균열 간의 간격이 좁아지면서 균열의 수가 많아지

Fig. 6. Cracks of ITO film with sheet resistance 300 ohms/sq. at different strain rate. (3% strain); (a) $10^{-2}/\text{sec}$, (b) $10^{-3}/\text{sec}$, (c) $10^{-4}/\text{sec}$, (d) $10^{-5}/\text{sec}$.

는 것을 볼 수 있다. Fig. 5(a)와 5(d)를 비교해보면 변형률 속도가 낮은 경우 균열의 간격이 넓어질 뿐 아니라 균열이 더욱 명확하게 발달함을 알 수 있다. 변형률 속도가 낮은 경우 유동응력 (flow stress)이 낮아지는 Fig. 2의 결과로 볼 때 변형률 속도의 감소에 따른 균열밀도의 증가를 유동응력과 연관시켜 설명하는 것은 합리적이지 못하다. 이러한 변형률 속도에 따른 균열형태의 차이점은 변형률 속도에 따른 탄성, 소성 변형률의 차이로 설명될 수 있다. Fig. 2에서 변형률 속도가 감소할수록 낮은 전체 변형률에서 먼저 PET의 소성변형이 일어나며 따라서 ITO층의 균열 형성을 증가시킬 수 있다. 즉, 변형률 속도가 감소하면 PET 필름의 항복응력 및 유동응력이 감소하므로 Fig. 2에서 전체 변형률이 3%일 때 소성 변형률의 비율은 증가하게 된다. Fig. 2에 보이는 바와 같이 소성변형구역에서는 유동응력의 포화현상에 의해 국부적으로 변형률이 증가해도 강도의 증가가 없으므로 변형량 증진에 의한 불 균일 변형이 일어나기 쉬운 반면, 탄성 변형량 비율이 큰 경우 국부적인 변형률 증가 시에 응력증가분이 크므로 변형집중이 억제된다. 따라서 변형률 속도가 낮은 경우 증가한 소성 변형률의 대부분이 국부적인 변형증가 현상으로 나타날 가능성이 크며, 국부적으로 변형량이 집중된 곳에서 균열이 성장하게 된다. 따라서 변형률 속도가 낮은 경우 균열빈도가 증가하게 된다. 이러한 결과는 ITO의 균열형성 및 성장이 전체응력보다는 소성 변형률 증감에 의한 국부 변형률 및

국부집중응력에 의해 결정됨을 보여준다.

Fig. 6은 300 ohms/sq.의 면저항을 갖는 ITO/PET필름을 3% 변형률까지 인장했을 때 변형률속도에 따른 ITO층의 균열 거동을 나타내고 있다. 여기서도 IP45 필름과 같이 변형률 속도가 늦어질수록 균열이 증가하는 양상을 나타내고 있으며, IP45 필름에 비해 균열 간의 간격이 좁고 균열의 수가 훨씬 많은 것을 알 수 있다. 이와 같은 ITO두께에 따른 균열빈도 변화는 ITO 필름의 균열이 PET 폴리머 층에 가해지는 변형에 의해 생성되는 ITO/PET 계면에서의 전단응력에 의한 하중이 ITO필름이 지탱할 수 있는 파괴하중을 초과할 때 발생한다고 가정하면, 균열간의 간격은 다음 식에 의해 결정될 수 있다.

$$S = t \sigma_f / \tau \quad (2)$$

위의 식에서 S는 ITO의 길이방향에 수직으로 성장한 균열간의 간격, σ_f 는 ITO의 파괴강도, τ 는 ITO/PET 계면에서의 전단응력이다. 같은 공정으로 코팅된 ITO층의 전단응력이 두께에 상관없이 일정하다면, 균열빈도는 ITO의 두께 및 파괴강도에 의존하게 된다. 식 (2)에서 균열간 간격은 ITO의 두께에 비례하므로 식(1)에서의 균열밀도는 ITO의 두께에 반비례하게 된다. 이러한 관계식을 적용하는 경우 ITO의 파괴강도가 두께에 관련이 없다면 ITO 두께가 20 nm인 IP300은 ITO 두께가 135 nm인 IP45보다 균열밀도가 6.5배 가량 증가하여야 한다.

Fig. 4에서 전체 변형률이 3 %일 때 IP300의 균열밀도는 $0.17/\mu\text{m}$ 로 IP45의 $0.05\sim 0.08/\mu\text{m}$ 보다 2~3배 가량 높다. 이러한 차이는 ITO두께가 20 nm로 감소할 경우 파괴강도가 2~3배 높아진다면 자연스럽게 설명될 수 있다. ITO두께가 얇은 경우 초기에 비정질이 형성될 가능성이 크며 결정질이 형성되더라도 지형적으로 필요한 전위 (geometrically necessary dislocations)의 전위들은 표면으로 소멸될 가능성이 크므로 ITO의 두께가 얇아질수록 강도가 높아질 가능성이 크다. 실제로 ITO두께가 20 nm인 IP300의 경우가 IP45보다 더 높은 변형률에서 균열이 형성되는 현상은 ITO두께가 20 nm인 경우의 파괴강도 증가를 뒷받침한다.

4. 결 론

면저항 45 ohms/sq.와 300 ohms/sq.를 갖는 ITO/PET 필름에 인장 하중을 가할 때 변형률속도에 따른 ITO/PET 필름의 변형거동 및 ITO층의 균열생성 및 성장 거동과 그에 따른 저항 변화를 연구하였고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 저항은 0.8 % (45 ohms/sq.), 1.6 % (300 ohms/sq.) 정도의 변형률에서 급격히 증가하였다. 저항이 증가하기 시작하는 변형률은 면저항이 클수록 증가하는 것을 발견하였다. 저항 변화의 임계변형은 IP45의 경우 ITO/PET 필름의 비례한계 ($\sim 1.5\%$)보다 작았으며, IP300의 경우에는 비례한계에 근접하였다. 이러한 저항의 급격한 증가는 ITO의 균열형성 및 성장과 연관시킬 수 있다. 이는 nano두께의 ITO가 폴리머에 코팅되는 경우 ITO의 균열을 형성을 위한 허용 변형률이 증가함을 나타낸다.

2. 균열밀도는 모든 변형률 속도에서 변형률이 증가함에 따라 증가하였고, 변형률 속도가 빨라 질수록 균열수가 감소했다. 변형률 속도가 느려 질수록 균열 간의 간격이 좁아지면서 균열의 수가 많아 지는 것을 볼 수 있다. 이러한 변형률속도에 따른 균열형태의 차이점은 변

형률속도에 따른 탄성, 소성 변형률의 차이로 설명될 수 있다. 변형률 속도가 감소하면 PET 필름의 항복응력 및 유동응력이 감소하므로 전체 변형률이 일정할 때 소성 변형률의 비율은 증가하게 된다. 변형률 속도가 낮은 경우 증가한 소성 변형률의 대부분이 국부적인 변형증가 현상으로 나타날 가능성이 크며, 국부적으로 변형 량이 집중된 곳에서 균열이 성장하게 된다.

3. 전체 변형률이 3 %일 때 IP300의 균열밀도는 $0.17/\mu\text{m}$ 로 IP45의 $0.05\sim 0.08/\mu\text{m}$ 보다 2~3배 가량 높다. 이러한 차이는 ITO두께가 20 nm로 감소할 경우 파괴강도가 2~3배 높아진다면 자연스럽게 설명될 수 있다. ITO 두께가 얇은 경우 초기에 비정질이 형성될 가능성이 크며 결정질이 형성되더라도 지형적으로 필요한 전위 (geometrically necessary dislocations)의 전위들은 표면으로 소멸될 가능성이 크므로 ITO의 두께가 얇아질수록 강도가 높아질 가능성이 크다. ITO두께가 20 nm인 IP300의 경우가 IP45보다 더 높은 변형률에서 균열이 형성되는 현상은 ITO두께가 20 nm인 경우의 파괴강도 증가를 뒷받침한다.

참 고 문 헌

1. J. T. Hwang, J. M. Son, I. N. Kang and Y. S. Bu, Polym. Sci. Technol., **14**(5), 554 (2003).
2. T. L. Li and S. L. C. Hsu, Eur. Polym. J., **43**, 3368 (2007).
3. B. J. Cho and K. H. Kim, J. of KIEEME, **20**(2), 162 (2007).
4. T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu and S. Takata, Thin Solid films, **270**, 32 (1995).
5. S. M. Kim, Y. S. Rim, H. W. Choi, M. G. Choi, K. H. Kim, J. of KIEEME, **21**(7), 669 (2008).
6. Y. Leterrier, L. Medico, F. Demarco, J.A.E. Manson, U. Betz, M. F. Escola, M. K. Olsson and F. Atamny, Thin Solid Films, **460**, 156 (2004).
7. S. Grego, J. Lewis, E. Vick and D. Temple, Thin Solid Films, **515**, 4745 (2007).