

논문 22-1-12

면저항 45 ohms/sq.의 ITO/PET Sheets의 변형률 속도에 따른 균열 형성 거동

Effect of Strain Rate on the Deformation and Cracking Behaviors of ITO/PET Sheets with 45 ohms/sq. Sheet Resistance

김진열¹, 홍순익^{1,a}

(Jin Yeol Kim¹ and Sun Ig Hong^{1,a})

Abstract

The stress-strain behavior and its effects on the crack initiation and growth of ITO film on PET substrate with a sheet resistance of 45 ohms/sq were investigated. Electrical resistance increased gradually at the strain of 0.7 % in the elastic to plastic transition region of the stress strain curves. Numerous cracks were observed after 1 % strain and the increase of the resistance can be linked to the cracking of ITO thin films. The onset strain for the increase of resistance increased with increasing strain rate, suggesting the crack initiation is dependent on the strain rate. Upon loading, the initial cracks perpendicular to the tensile axis were observed and propagated the whole sample width with increasing strain. The spacing between horizontal cracks is thought to be determined by the fracture strength and the interfacial strength between ITO and PET. The crack density increased with increasing strain. The spacing between horizontal cracks (perpendicular to the stress axis) increased with decreasing strain rate. The increase of crack density with decreasing strain rate can be attributed to the higher fraction of the plastic strain to the total strain at a given total strain. As the strain increased over 5 % strain, cracks parallel to the stress axis were developed and increased in number with strain, accompanied by drastic increases of resistance.

Key Words : 45 ohms/sq. ITO/PET, Tensile test, Crack, Resistance, Crack density

1. 서론

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 감소가 작아야 함은 물론 계속되는 반복변형에도 기능 및 신뢰성을 잃지 않는 내 피로특성을 갖추어야 한다. 플렉시블 디스플레이를 구현하기 위해서는 유리기판 대신에 유연한 폴리머 기판에 투명전극 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(Plymethyly methacrylate) 등이 있다[2]. 투명전극으로 주로 사용되는 ITO (Indium Tin Oxide) 박막은 가시광선 영역에서 85

1. 충남대학교 신소재공학과
(대전시 유성구 궁동 220)

a. Corresponding Author : sihong@cnu.ac.kr

접수일자 : 2008. 11. 14

1차 심사 : 2008. 12. 5

심사완료 : 2008. 12. 18

%이상의 광 투과율을 가지고 근적외선 영역에서는 광 반사도가 높을 뿐 아니라 10^{-4} ohm*cm 전후의 낮은 저항률을 가지는 투명 전도막으로 화학적 안정성이 뛰어나 태양전지, 터치패널, 액정 디스플레이 등의 투명전극 글라스와 열선판재글라스와 전자파 차폐 쉴드 글라스를 위한 기능성 글라스 등 다양한 분야에 응용 되고 있다[3-5].

플렉시블 디스플레이를 실현하기 위해서는 기판을 구성하는 구성 층의 계면접합강도, ITO층의 허용 변형률, 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[6]. 이와 같은 플렉시블 기판의 문제는 폴리머 기판과 세라믹 박막간의 탄성계수 값이 100배 정도 차이가 나기 때문이며[7] 기판의 기계적 특성을 확보하면서 구부릴 수 있는 신뢰성이 확보된 디스플레이를 구현하려면 각 층의 기계적 특성을 바탕으로 적절한 기판 설계가 필요하다.

본 연구에서는 45 ohms/sq.의 면저항을 갖는 ITO/PET 필름에 인장 하중을 가할 때 변형률 속도 및 변형률에 따른 ITO/PET 필름의 변형거동 및 ITO층의 균열 거동과 그에 따른 전기적 변화를 연구하였다.

2. 실험

본 논문에서는 광학적으로 투명하고 열적으로 안정화된 PET(Polyethylen Terephthalate) 필름에 투명전극인 ITO(Indium Tin Oxide)가 코팅된 ITO/PET 필름(Sheldahl, USA)에 인장 하중을 가하여 ITO코팅 층에 발생한 균열 거동을 연구하였다. ITO/PET 필름은 면저항이 45 ohms/sq.이며, ITO 코팅 층의 두께는 약 135 nm이고, PET기판의 두께는 125 μ m이다. ITO 코팅층의 두께는 Auger electron spectroscopy를 사용하여 표면두께에 따른 성분변화를 조사하여 결정하였다. 변형률 속도에 따른 ITO/PET 필름의 변형거동 및 ITO코팅 층의 균열거동을 파악하기 위하여 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} /sec의 변형률 속도로 인장시험을 한 후 균열 형성 및 전과과정을 관찰하였다. 인장시편은 폭 8 mm, 길이 80 mm의 크기로 절단 한 후 시험 중 저항 측정을 위해 시편의 양 끝단에 20 mm씩 알루미늄 호일을 감아주었다. 그림 1과 같이 그림에 시편을 장착

한 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 관찰하였고 일부 시편은 인장시험 중에 in situ 현미경을 사용하여 균열전파 거동을 관찰하였다.

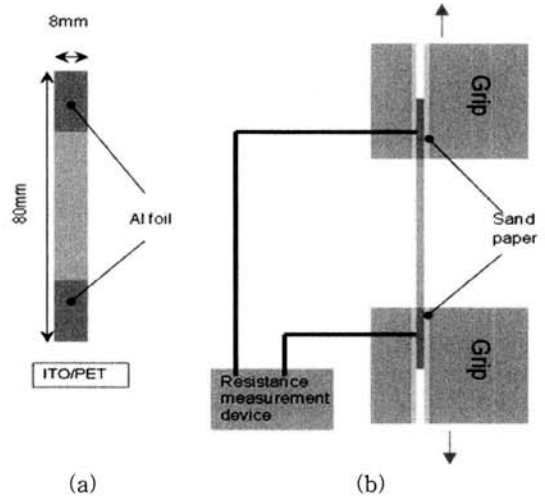


그림 1. (a)인장 시편과 (b)인장 시험 그림 및 장치 모식도.

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

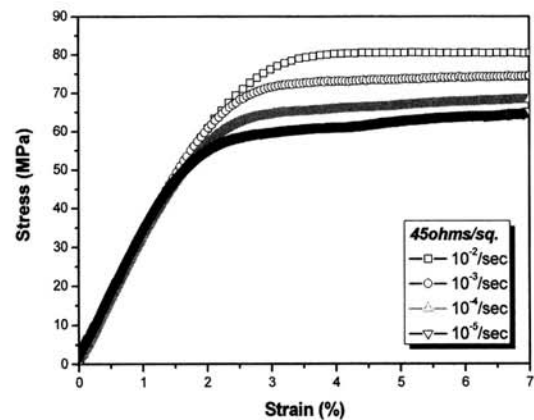


그림 2. 면저항 45 ohm/sq. ITO/PET 필름의 응력-변형률 그래프.

Fig. 2. Stress-strain curve of 45 ohms/sq.

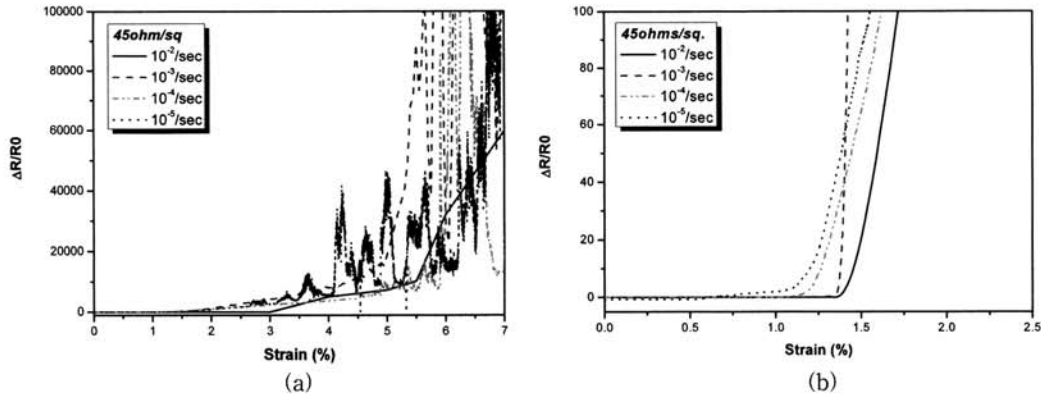


그림 3. (a) 변형률 속도에 따른 저항변화와 (b) 낮은 변형률에서의 저항변화.
 Fig. 3. $\Delta R/R_o$ vs. strain curves at different strain rates (a) and the same at low strains (b).

3. 결과 및 고찰

그림 2는 면저항 45 ohms/sq.를 갖는 ITO/PET 필름의 stress-strain curve이다. 변형률 속도가 빨라 질수록 인장강도가 커지는 것을 관찰할 수 있었고 이러한 현상은 PET의 열적활성화 변형의 변형률 속도 의존성에 의한 것이다.

그림 3(a)는 45 ohms/sq. ITO/PET 필름을 $10^{-2}/\text{sec}$ 에서 $10^{-5}/\text{sec}$ 까지의 속도로 인장시험을 했을 때 변형률에 따른 저항변화율($\Delta R/R_o$)을 나타낸다. 변형률이 증가하면서 저항변화율($\Delta R/R_o$)도 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, 이는 ITO/PET 필름에 인장하중이 가해짐에 따라 PET 필름은 소성 변형이 쉽게 일어나는데 비해 ITO코팅 층은 탄성 영역에서 깨지기 때문에 변형률의 증가에 따라 저항이 증가하게 되며, 따라서 저항변화율($\Delta R/R_o$)도 증가하게 된다. 그림 3(b)는 낮은 변형률에서 저항변화를 나타내며 약 0.7%의 낮은 변형률에서 저항이 증가하기 시작하는 것을 관찰할 수 있었다. 이것으로 45 ohms/sq. 필름은 0.7%의 낮은 변형률에서 균열이 발생한다는 것을 알 수 있으며 실제로 1% 변형률에서 표면을 관찰한 결과 균열을 발견하였다. 45 ohms/sq. 필름은 ITO의 두께가 약 135 nm로 ITO코팅 층의 두께는 ITO/PET 필름의 면저항을 낮출 수는 있지만 낮은 변형률에서 균열이 발생하므로 응용성에서 문제점을 야기할 수 있음을 보여준다. 그림 3(a)에서 약 5.0% 변형률까지의 저항변화율($\Delta R/R_o$) 증가속도보다 그 이상에서 저항변화율($\Delta R/R_o$)이 급격하게 증가하였다. 이는 초기균열은 낮은 변형률에서 형성되어 변형률이 증가함에 따라 균열이 점차 축적되어 5.0% 이상에서는 더욱 많은 균열이 발생함을 보여준다. 달리 표현하면, 초기균열형성 후 균열이 점차적으로 증

가하다가 급격하게 저항을 증가시킬 만큼 추가적인 균열형성 또는 균열의 성장이 빠르게 일어남을 암시한다.

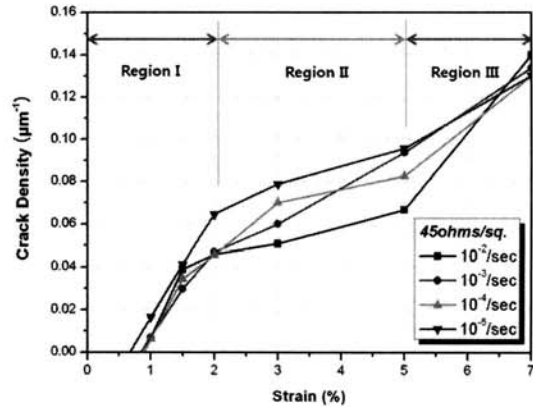


그림 4. 면저항 45 ohms/sq. ITO/PET 필름의 변형률 속도에 따른 균열 밀도.
 Fig. 4. Crack density of ITO/PET with the resistance of 45 ohms/sq. at various strain rates.

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

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

100배율에서 찍은 광학현미경 사진에서 임의로

세 개의 구역을 나누어 각 구역에서의 균열 길이 총 합을 해당 구역의 면적으로 나눈 값으로 균열 밀도를 나타냈다. 위 식에서 ϵ_p 는 plastic strain이고, l은 사진 내에 있는 균열 길이의 합, A는 사진의 면적, k는 사진의 개수이다. 샘플을 소성변형 이상까지 인장했을 때 늘어난 길이를 반영시키기 위해 $(1+\epsilon_p)$ 항을 곱해주었다. 그림 3에서 언급한 변형률에 따른 저항 변화 결과와 같이 1.0 % 미만의 초기 변형률에서 45 ohms/sq. ITO/PET필름의 ITO층에 균열이 발생한 것을 볼 수 있다. 변형률이 증가할수록 균열의 수가 증가하였고, 균열 거동은 균열밀도 증가속도에 따라 크게 3가지 영역으로 나눌 수 있다. 이러한 결과는 그림 3의 변형률에 따른 저항 변화와 유사한 거동을 나타낸다. 그림 4의 세 영역의 균열거동은 표면관찰 결과에 바탕 하여 설명할 수 있다.

하는 단계로 인장 시험 중 응력이 집중되는 부분 즉, ITO코팅 층의 코팅 시 발생한 내부 결함이나 균일하지 않은 코팅 부분에서 균열이 시작 되는 것을 볼 수 있었다. 1.0~1.5 % 변형률에서는 시편의 일부분에서 균열이 발생하여 인장 축의 수직 방향으로 점차 길어지는 단계이며, 2 % 변형률에서는 초기의 짧은 길이의 균열이 시편의 전체 폭 길이까지 발전하게 된다. 그림 5(b)에서는 균열이 끝나는 말단 부분이 사진에서 관찰되나(화살표 표시), 2 %이상에서는 균열이 연결되어 전체의 시편 폭까지 성장하게 된다. 2 %이상의 변형률에서는 균열 간의 간격이 좁아지면서 균열의 수가 점점 많아지는 것을 볼 수 있으며, 7 % 변형률까지 인장한 시편에서는 인장 축에 수평 한 균열이 발생한 것을 볼 수 있다. 이것은 5 %와 7 % 변형률 사이에서 수평 균열이 발생하기 시작한다는 것을

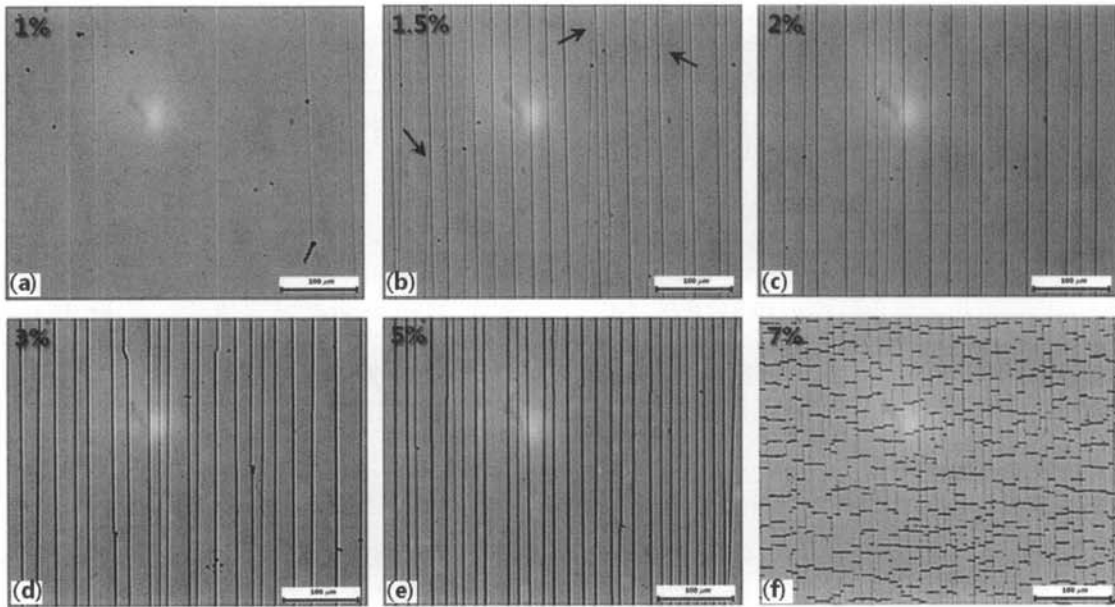


그림 5. $10^{-2}/\text{sec}$ 의 변형률 속도에서 전체 변형률의 증가에 따른 균열형성 거동. (a) 1 %, (b) 1.5 %, (c) 2 %, (d) 3 %, (e) 5 %, (f) 7 %

Fig. 5. The progressive development of cracks as a function of total strain at the strain rate of $10^{-2}/\text{sec}$ (x100): (a) 1 %, (b) 1.5 %, (c) 2 %, (d) 3 %, (e) 5 % and (f) 7 %.

그림 5는 $10^{-2}/\text{sec}$ 의 변형률 속도로 45 ohms/sq. ITO/PET필름을 7 % 변형률까지 인장했을 때 ITO코팅 층의 균열 형성 과정을 보여준다. 1 % 변형률에서는 초기 균열이 발생하여 서서히 성장

보여준다. 이러한 인장 축에 수평 한 균열은 시편이 인장 축에 따라 인장됨에 따른 횡 방향의 압축 변형에 따른 것이다. 이러한 횡 방향의 균열은 시편의 necking현상에 따라 더욱 증가하게 된다.

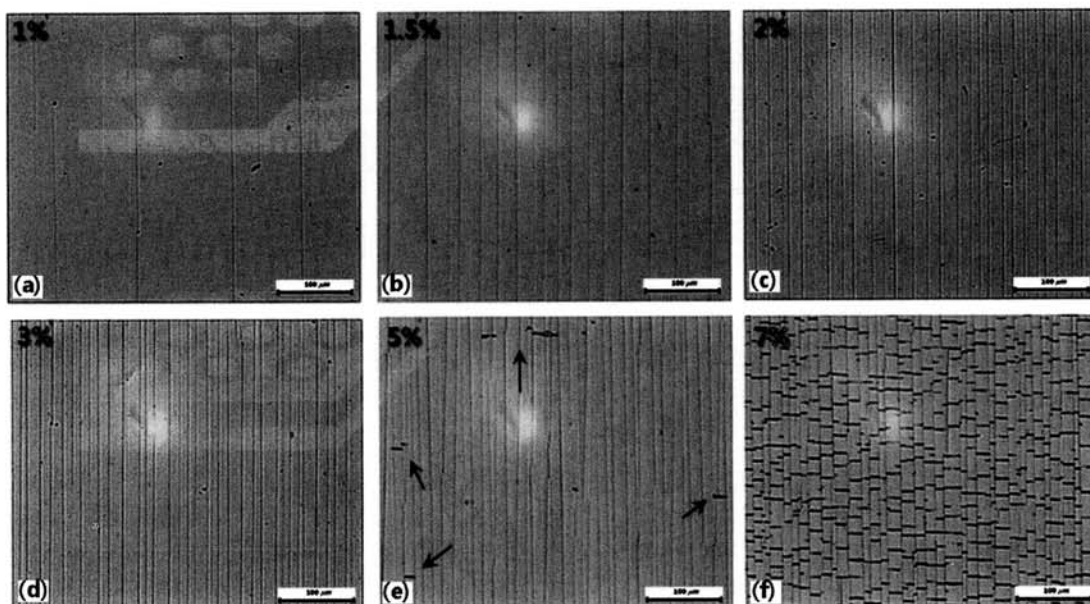


그림 6. $10^{-5}/\text{sec}$ 의 변형률 속도에서 전체 변형률의 증가에 따른 균열 형성 거동: (a) 1 %, (b) 1.5 %, (c) 2 %, (d) 3 %, (e) 5 %, (f) 7 %.

Fig. 6. The progressive development of cracks as a function of total strain at the strain rate of $10^{-5}/\text{sec}(x100)$: (a) 1 %, (b) 1.5 %, (c) 2 %, (d) 3 %, (e) 5 % and (f) 7 %.

그림 6은 $10^{-5}/\text{sec}$ 의 변형률 속도로 45 ohms/sq. ITO/PET 필름을 7 % 변형률까지 인장했을 때 ITO코팅 층의 균열 형성 과정을 보여준다. 여기에서도 그림 5의 $10^{-2}/\text{sec}$ 의 변형률 속도에서와 유사한 균열거동을 볼 수 있었다. 변형률 속도가 $10^{-2}/\text{sec}$ 에서 $10^{-5}/\text{sec}$ 로 느려짐에 따라 균열의 수가 증가한 것을 보여주며 이것은 그림 4의 변형률에 따른 균열 밀도에서 변형률 속도가 느려질수록 균열밀도가 증가한 결과와 일치한다. $10^{-5}/\text{sec}$ 의 변형률 속도로 인장 했을 때에는 5 % 변형률에서도 인장 축에 수평 한 균열이 몇 개 발생한 것을 볼 수 있다(화살표 표시). 7 % 변형률에서는 인장 축에 수평 한 균열이 잘 발달되었음을 보여준다.

그림 4의 세 영역은 위의 결과를 바탕으로 다음과 같이 설명될 수 있다. Region I은 0 %~2.0 % 변형률까지 초기에 균열이 생성된 후 균열밀도가 비교적 빠르게 증가하는 구간으로, 균열이 일부 구역에서 형성되어 시편의 폭 넓이까지 발전하는 단계인 것으로 판단된다. Region II는 2.0 %~5.0 % 변형률까지로 비교적 완만하게 균열밀도가 증가하는 단계이다. 이 단계에서는 변형률이 증가하여 대부분이 시편의 폭 넓이까지 발전한 균열이 형성되며

균열간의 간격이 좁아지면서 균열의 개수가 증가한다. Region III에서는 5.0 %~7.0 % 변형률까지로 완만하게 증가하던 균열 밀도가 급격히 증가하는 영역으로, 여기에서는 인장 축에 수직인 균열 외에 수평 한 균열이 발생하여 균열밀도가 증가하게 된다.

그림 7은 45 ohms/sq. ITO/PET 필름을 1 % 변형률까지 인장 했을 때 변형률 속도에 따른 ITO층의 균열 거동을 나타내고 있다. 인장 축에 수직인 균열이 시편 일부에 발생한 것을 볼 수 있으며, 위에서 언급한 대로 이 균열은 ITO코팅 층의 내부 결함 부분에서 발생하였다. 그림 3(b)의 결과에서 저항변화율의 증가가 낮은 변형률 속도에서 빨리 일어나는 것으로 미루어볼 때 균열의 생성은 낮은 변형률 속도에서 더욱 빨리 일어나는 것으로 판단된다. 이러한 관찰결과는 그림 4에서 변형률이 $10^{-5}/\text{sec}$ 일때의 임계균열밀도 시작 변형률이 가장 작게 관찰된 결과와 일치한다. 또한 그림 7에서 균열의 수가 변형률 속도가 $10^{-5}/\text{sec}$ 일때가 $10^{-2}/\text{sec}$ 일 때보다 많다는 관찰결과로 뒷받침된다.

그림 8은 45 ohms/sq. ITO/PET 필름을 3 % strain 까지 인장 했을 때 각 변형률 속도에 따른 균열

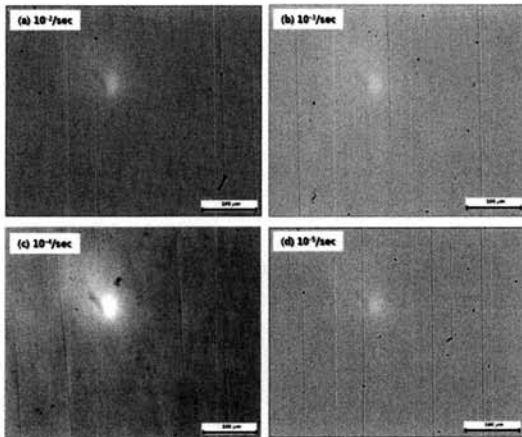


그림 7. 면저항 45 ohms/sq. ITO/PET필름의 변형률 속도에 따른 ITO층의 균열(1 % 변형률).
 Fig. 7. Cracks of ITO film with sheet resistance 45 ohms/sq. at different strain rate(1 % strain).

발생 모습을 나타내고 있다. 변형률 속도가 느려질수록 균열 간의 간격이 좁아지면서 균열의 수가 많아지는 것을 볼 수 있다. 그림 8(a)와 (d)를 비교해보면 변형률 속도가 낮은 경우 균열의 간격이 좁아진다는 것을 알 수 있다. 변형률 속도가 낮은 경우 유동응력 (flow stress)이 낮아지는 그림 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. 그림 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 그림 2에서 전체 변형률이 3 %일 때 소성 변형률의 비율은 증가하게 된다. 그림 2에 보이는 바와 같이 소성 변형 구역에서는 유동응력의 포화 현상에 의해 국부적으로 변형률이 증가해도 강도의 증가가 없으므로 변형 량 증진에 의한 불균일 변형이 일어나기 쉬운 반면, 탄성 변형 량 비율이 큰 경우 국부적인 변형률 증가 시에 응력증가분이 크므로 변형 집중이 억제된다. 따라서 변형률 속도가 낮은 경우 증가한 소성 변형률의 대부분이 국부적인 변형증가 현상으로 나타날 가능성이 크며, 국부적으로 변형 량이 집중된 곳에서 균

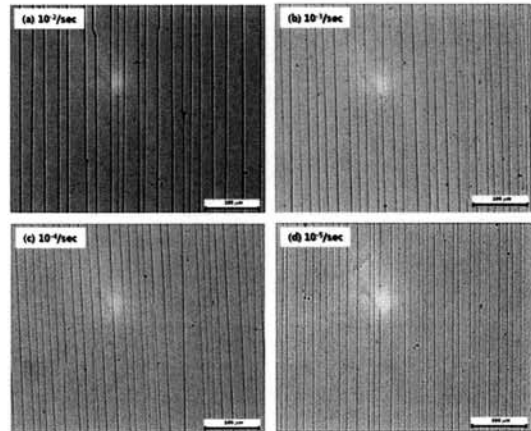


그림 8. 면저항 45 ohms/sq. ITO/PET필름의 변형률 속도에 따른 ITO층의 균열(3 % 변형률).
 Fig. 8. Cracks of ITO film with sheet resistance 45 ohms/sq. at different strain rate(3 % strain).

열이 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.

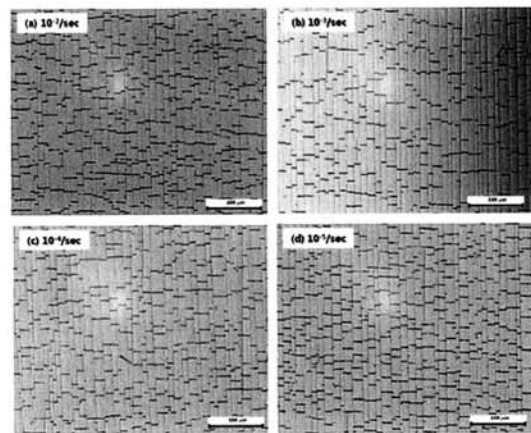


그림 9. 면저항 45 ohms/sq. ITO/PET필름의 변형률 속도에 따른 ITO층의 균열(7 % 변형률).
 Fig. 9. Cracks of ITO film with sheet resistance 45 ohms/sq. at different strain rate(7 % strain).

그림 9는 45 ohms/sq. ITO/PET 필름을 7 % strain까지 인장 했을 때 각 변형률 속도에 따른 균열 거동을 나타내고 있다. 여기에서 나타나는 응력 축에 평행한 균열은 변형률 속도에 크게 의존하지 않으며 응력 축에 수직인 압축응력에 의해 발달하게 된다.

4. 결론

면저항 45 ohms/sq.를 갖는 ITO/PET 필름에 인장 하중을 가할 때 변형률 속도에 따른 ITO/PET 필름의 변형거동 및 ITO층의 균열생성 및 성장 거동과 그에 따른 저항 변화를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 저항은 0.7 %정도의 낮은 변형률에서 서서히 증가하였고 저항 변화의 임계변형은 ITO/PET 필름의 비례한계에 근접하였다. 이러한 저항의 증가는 ITO의 균열형성 및 성장과 연관시킬 수 있다. 저항이 증가하는 임계 변형률은 변형률 속도가 빨라질수록 증가하였다.

2) 균열밀도는 모든 변형률 속도에서 변형률이 증가함에 따라 증가했고, 변형률 속도가 빨라질수록 균열수가 감소하였다. 변형률 속도가 느려질수록 균열 간의 간격이 좁아지면서 균열의 수가 많아지는 것을 볼 수 있었다. 이러한 변형률 속도에 따른 균열형태의 차이점은 변형률 속도에 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 변형량이 집중된 곳에서 균열이 성장하게 된다.

3) 균열성장 거동은 균열밀도 증가속도에 따라 세 영역으로 구분된다. Region I은 초기에 균열이 생성된 후 균열밀도가 비교적 빠르게 증가하는 구간으로, 균열이 일부 구역에서 형성되어 시편의 폭 넓이까지 발전하는 단계인 것으로 판단된다. Region II는 2.0 %~5.0 % 변형률까지로 비교적 완만하게

균열밀도가 증가하는 단계이다. Region III는 5.0 %~7 % 변형률까지로 완만하게 증가하던 균열 밀도가 급격히 증가하는 영역으로, 여기에서는 인장 축에 수직인 균열 외에 수평 한 균열이 발생하여 균열밀도가 증가하게 된다.

참고 문헌

- [1] G. H. Kim and K. S. Suh, "Plastic substrates for flexible display(in Korean)", *Electronics and Telecommunications Trends*, Vol. 21, No. 5, p. 129, 2006.
- [2] T.-L. Li and S. L.-C. Hsu, "Preparation and properties of a high temperature, flexible and colorless ITO coated polyimide substrate", *European Polymer Journal*, Vol. 43, p. 3368, 2007.
- [3] B. J. Cho and K. H. Kim, "Characteristics of ITO thin films prepared on PC substrate", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 20, No. 2, p. 162, 2007.
- [4] Minami, T., Sonohara, H., Kakumu, T., and Takata, S., "Physics of very thin ITO conducting films with high transparency prepared by DC magnetron sputtering", *Thin Solid films*, Vol. 270, p. 37, 1995.
- [5] S. Grego, J. Lewis, E. Vick, and D. Temple, "A method to evaluate mechanical performance of thin transparent films for flexible displays", *Thin Solid Films*, Vol. 515, p. 4745, 2007.
- [6] S. M. Kim, Y. S. Rim, H. W. Choi, M. G. Choi, and K. H. Kim, "Bending effects of thin film deposited on the polymer substrate", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 21, No. 7, p. 669, 2008.
- [7] Y. Leterrier, L. Medico, F. Demarco, J. A. E. Manson, U. Betz, M. F. Escola, M. Kharrazi Olsson, and F. Atamny, "Mechanical integrity of transparent conductive oxide films for flexible polymer-based displays", *Thin Solid Films*, Vol. 460, p. 156, 2004.