

고분자 기판의 휨 스트레스에 대한 Encapsulation층의 효과

The Effect of Encapsulation Layer Incorporated into Polymer Substrates for Bending Stress

박준백¹, 서대식^{1,a}, 이상극², 이준웅², 김영훈³, 문대규³, 한정인³
(Jun-Baek Park¹, Dae-Shik Seo^{1,a}, Sang-Keuk Lee², Joon-Ung Lee², Yong-Hoon Kim³,
Dae-Gyu Moon³, and Jeong-In Han³)

Abstract

In this study, we investigated the necessity of encapsulation layer to maximize flexibility of brittle indium-tin-oxide (ITO) on polymer substrates. And, Young's modulus (E) of encapsulation layer has a significant effect on external bending stress and the coefficient of thermal expansion (CTE) of that has a significant effect on internal thermal stress. To compare the magnitude of total mechanical stress including both bending stress and thermal stress, the mechanical stress of triple-layer structure (substrate / ITO / encapsulation layer or substrate / buffer layer / ITO) can be quantified and numerically analyzed through the farthest cracked island position. As a result, it should be noted that multi-layer structures with more elastic encapsulation material have small mechanical stress compared to that of buffer and encapsulation structure of large Young's modulus material when they were externally bent.

Key Words : Encapsulation layer, Bending stress, Thermal stress, Flexible, Polymer substrates

1. 서론

최근 액정 디스플레이 (LCD)와 유기 EL (OLED)와 같은 flexible 디스플레이 소자에 대한 관심이 커지고 있다. 이러한 flexible 디스플레이를 가능하게 하기 위해서는 폴리머 기판의 사용이 필수적이다. 이러한 폴리머 기판을 사용하게 되면 기계적인 유연성 (rolling, bending 등) 등의 장점이외에도 무게도 가벼워지고 가격도 저렴해지고 휴대도 간편하다는 장점을 가지게 된다. 하지만 폴리머 기판은

기존에 사용하던 유리기판과는 달리 외부의 산소와 수분의 침투에 취약하다는 단점을 가지고 있다. 그래서 플라스틱 기판의 투습율을 향상시키기 위한 배리어 역할을 하는 산화물 코팅이 필요하다. 그리고 LCD, OLED는 대부분 전극으로 투과율이 저하가 없는 투명전극 (TCO)인 indium-tin-oxide (ITO)를 사용한다. 하지만 이런 배리어 산화물 코팅이나 ITO등 대부분의 디스플레이에 들어가는 물질은 깨지기 쉬운 (brittle) 성질을 가지게 된다. 즉, 이런 물질들로 이루어진 디스플레이 소자는 임계 strain 이상의 아주 작은 strain만 가해도 깨져버리게 된다[1-3]. 즉, 폴리머 기판을 사용하더라도 유연성이 작은 소자의 다른 부분이 깨져버리고, 그곳으로 외부의 산소와 수분이 침투하게 된다. 최근에 Z. Suo는 encapsulation층의 영향을 토대로 휨의 영향을 받지 않는 flexible 변형에 대해 언급하였다[4].

1. 연세대학교 전기전자공학과
(서울시 서대문구 신촌동 134)
2. 광운대학교 전기전자공학과
3. 전자부품연구원 디스플레이연구센터
a. Corresponding Author : dsseo@yonsei.ac.kr
접수일자 : 2003. 10. 6
1차 심사 : 2004. 1. 6
최종심사 : 2004. 2. 3

본 논문에서는 encapsulation층이 기판에 들어간 경우에 휨 스트레스 뿐만 아니라 열적 스트레스가 어떻게 변하는지에 대해 살펴보았다.

2. 실험

본 실험에서는 polycarbonate (PC) 기판 위에 ITO 와 SiO₂ 또는 폴리이미드 (PI) 코팅으로 이루어진 6가지의 3층구조로 이루어진 구조 (기판-ITO-encapsulation 또는 기판-buffer-ITO)를 증착하였다. ITO와 PC 기판의 두께는 각각 200 nm, 180 μm이다. 용매 γ-Butyrolactone와 무게비 1:1로 혼합된 폴리이미드는 스핀 코팅과 120°C에서 소성되었고, ITO 증착은 상온에서의 RF magnetron 스퍼터링을 통해 Ar 14 sccm, 증착압 3 mTorr 분위기에서 증착되었다. Electron beam으로 증착된 SiO₂의 공정온도 (T_p)는 120 °C이다. 본 실험에 사용된 물질의 Young's modulus (E)와 열팽창계수 (CTE)는 다음과 같다. PC 기판, SiO₂ 와 ITO의 열팽창계수는 각각 50 ppm/K, 5 ppm/K, 5 ppm/K 이고 Young's modulus는 각각 5 GPa, 120 Gpa, 120 Gpa이다. 그림 1은 두 개의 기본적으로 다른 구조 (기판-ITO-encapsulation, 기판-버퍼-ITO)를 보여준다. 그리고 이 기본구조에 증착물질과 그것들의 두께를 달리하면서 아래와 같은 6가지 type의 구조를 만들었다.

- 1) Type 1 : ITO (200 nm) / PI (40 nm) / PC
- 2) Type 2 : ITO (200 nm) / SiO₂ (40 nm) / PC
- 3) Type 3 : SiO₂ (40 nm) / ITO (200 nm) / PC
- 4) Type 4 : PI (40 nm) / ITO (200 nm) / PC
- 5) Type 5 : SiO₂ (250 nm) / ITO (200 nm) / PC
- 6) Type 6 : ITO (200 nm) / PC

안쪽으로 구부렸을 때의 위치에 따라 가해지는 휨 스트레스의 크기를 비교하고 픽셀 배열로 이루어진 실제 flexible 디스플레이 소자를 고려하기 위해, ITO island 배열구조를 구성하였다[5]. 그리고, farthest cracked island 위치를 알아보기 위해 25 또는 35 개의 island 배열로 구성된 크기가 28 mm*10 mm인 샘플을 만들어 L=12 mm인 cylindrical 모양으로 휘었고[6,7] 광학현미경을 통해 발생한 크랙을 관찰하였다. 참고로, Farthest cracked island는 island-array의 중앙을 기준으로 크랙이 발생하기 시작하는 곳의 위치를 나타내고, L(mm)은 face-plate distance를 의미한다.

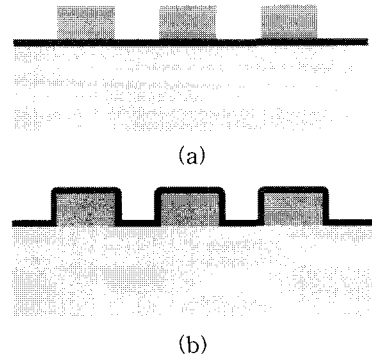


그림 1. 2가지 다른 샌드위치 구조 : (a) 버퍼 type 구조 (b) encapsulation type 구조.

Fig. 1. Two different sandwich structures : (a) buffer type structure (b) encapsulation type structure.

3. 결과 및 고찰

다층 구조에서의 내부 스트레스를 알아보기 위해서는 열적 스트레스, intrinsic 스트레스 모두를 고려해야 한다. 하지만 플라스틱 기판의 경우 그 위에 증착되는 산화물과의 열팽창계수차이로 인한 열적 스트레스가 상당히 우세하기 때문에 여기서는 열적 스트레스로 인한 잔류 스트레스에 대해서만 살펴보도록 한다. 그림 2는 다층 구조에서 각 층에서의 열적 스트레스의 합을 구하기 위한 개략도를 나타낸다[8].

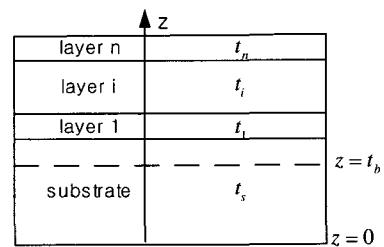


그림 2. 다층 구조와 coordinate 시스템.
Fig. 2. Multi-layer structure and coordinate system.

기판과 필름의 열팽창계수는 각각 α_s, α_f 이다. 이 시스템은 상온으로 냉각되고 그 결과 휘어지게 된다. 이 시스템에서 strain (ϵ) 분포는 uniform strain 성분과 휨 strain 성분으로 분해할 수 있다[8].

$$\epsilon = c + \frac{z - t_b}{r} \quad (1)$$

여기서 c 는 uniform strain 성분이고, t_b 는 휨 축의 위치를 나타내고 r 은 이 시스템의 열적 스트레스에 의해 유도된 반경을 나타낸다.

$\alpha_s \Delta T$, $\alpha_i \Delta T$ 는 각각 기판과 필름의 stress-free strain이기 때문에, 기판과 필름에서의 정상 stress는 다음과 같다.

$$\sigma_s = E_s (\epsilon - \alpha_s \Delta T) \quad (2)$$

$$\sigma_i = E_i (\epsilon - \alpha_i \Delta T) \quad (3)$$

그리고 필름의 두께가 기판의 두께에 비해 아주 얇을 때, c , t_b , r 에 대한 해는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$c = \alpha_s \Delta T + \sum_{i=1}^n \frac{E_i t_i (\alpha_i - \alpha_s) \Delta T}{E_s t_s} \quad (4)$$

$$t_b = \frac{t_s}{2} \left(1 + \sum_{i=1}^n \frac{E_i t_i}{E_s t_s} \right) \quad (5)$$

$$\frac{1}{r} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} = 6 \sum_{i=1}^n \frac{E_i t_i (\alpha_i - \alpha_s) \Delta T}{E_s t_s^2} \quad (6)$$

식 (4)의 uniform strain 성분은 증착되는 층에 비해 상대적으로 두꺼운 두께 때문에 기판의 열팽창계수에 크게 영향을 받는다. 식 (5)를 보면 휨 축 (t_b)는 열적 스트레스에 영향을 미치는 α 와 ΔT 의 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 그리고 외부 휨 스트레스에 이 t_b 값은 변하지 않게 된다. 여기서 중요한 사실은 박막이 증착됨에 따라 t_b 값이 증가한다는 것이다. 식 (6)은 증착되는 모든 층들에 의한 전체 유도 반경은 각 층의 유도 반경의 합이라는 것을 보여준다.

식 (1)과 식 (4), (5), (6)을 고려하여 잔류 스트레스에 대한 식을 얻을 수 있다. 그리고 외부에서 휨을 가하여도 잔류 스트레스로 인해 발생한 휨 축의 이동이 일어나지 않기 때문에 잔류 스트레스와 외부 휨 스트레스 모두를 고려한 다층 구조의 기계적인 스트레스에 관한 관계식을 구할 수 있다.

$$\epsilon_{total} = c - \left(\frac{1}{r} \pm \frac{1}{R} \right) |z - t_b| \quad (7)$$

여기서, c 는 uniform strain 성분이고, t_b 는 휨 축의 위치를 나타내고, r 은 유도 반경, R 은 외부에서 휨 때의 반경을 나타낸다. 그리고 식 안의 +기호는 안쪽으로 휨 경우를 -기호는 바깥쪽으로 휨 경우에 해당한다. 이 식을 통해 전체 기계적인 스트레스는 Young's modulus와 열팽창계수, 두께에 따라 변하는 세 파라미터 c , r , t_b 와 밀접한 관련이 있다는 사실을 알 수 있다.

외부 휨 스트레스와 열적 스트레스에 대해 알아 보기 전에, 상온(T_R)에서의 스피코팅과 T_P ($>T_R$)에서의 증착, 버퍼와 encapsulation 구조로 인한 기계적인 스트레스에서의 차이, island 패턴이 잔류 스트레스에 미치는 효과에 대한 이해가 필요하다. 상온에서의 스피코팅에 의해 증착되거나 기판의 열팽창계수와 거의 같은 CTE를 가진 물질이 증착이 되면 잔류 스트레스, 유도 곡률은 무시할 수 있다. 반면에 높은 증착온도를 필요로 하는 물질은 폴리머 기판과의 열팽창계수 차이로 인한 잔류 스트레스를 가지게 된다.

또한, 버퍼와 encapsulation 구조와의 차이에 대해 살펴보면 다음과 같다. ITO island 배열의 가장 바깥쪽 부분은 각각 버퍼구조의 경우에는 버퍼층의 바깥쪽에, encapsulation구조의 경우에는 층 안쪽에 위치하게 된다. 즉, 크랙이 ITO island 배열의 가장 바깥쪽 부분에서 발생한다고 하면 버퍼 구조에서는 t_b 에서의 ITO까지의 거리에 buffer만큼의 증가 성분이 있는 반면에 encapsulation구조에서는 encapsulation의 증가 성분이 없다. 즉 t_b 의 관점에서 볼 때, 같은 Young's modulus와 두께를 가진 물질이 샌드위치 구조로 증착이 된다면, 버퍼 구조의 경우가 encapsulation 구조의 경우보다 t_b 에서 ITO까지의 거리 ($|z - t_b|$)가 더 커지기 때문에 더 큰 기계적인 스트레스를 받게 된다.

그리고 PC 기판 위의 ITO island 배열이 잔류 스트레스에 미치는 영향은 다음과 같다. 기본적으로 island 구조의 잔류 스트레스는 island가 아닌 구조의 잔류 스트레스보다 더 작은 것으로 생각되어진다. 즉, 잔류 스트레스는 기판에 남아있는 island 배열의 총 면적에 비례하는 것으로 생각된다. 이는 에칭이 된 ITO가 없는 부분과 에칭이 안되고 남아 있는 island의 경계에서 스트레스의 분포는 연속적이어야 하기 때문에, 잔류 스트레스의 평형화로 인해 island에서의 스트레스가 감소하기 때문이라고 생각할 수 있다. 또 plastic 흐름은 island 사이의 기판 물질부분으로 상대적으로 집중하기 때문에, island 구조의 유도 곡률은 작아지게 된다. 이는

실험 과정에서 ITO 패터닝 후의 유도 곡률이 작아지는 현상과 일치한다. 또, island 배열 위의 encapsulation층으로 이루어진 부분은 ITO island 배열에 의한 유도 곡률 성분을 무시할 수 있더라도 3층 구조로 생각할 수 있다. 즉, ITO의 두께는 버퍼와 encapsulation의 두 경우에 $|z-t_b|$ 의 증가를 가져오지만, 버퍼의 경우에는 t_b 가 ITO island쪽으로 이동하지 않는다고 생각된다.

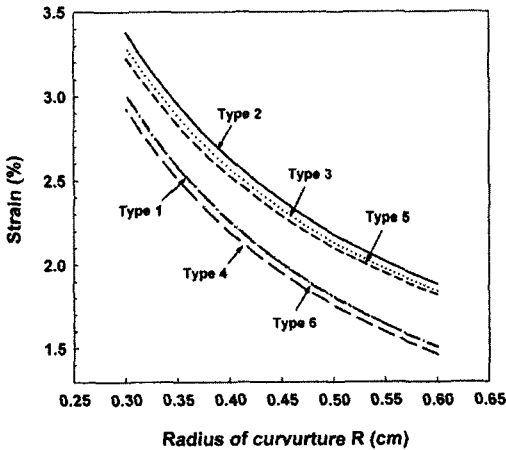


그림 3. 휨 반경에 대한 type 1~6에서의 잔류 스트레스를 고려한 외부 휨 스트레스.

Fig. 3. External bending strain included with residual stress of Type 1 to 6 regarding the radius of curvature.

그림 3은 식 (1)에서 계산된 type 1~6의 기계적인 스트레스를 나타낸다. 그림 3의 결과로부터, encapsulation 구조의 기계적인 스트레스가 버퍼구조의 스트레스보다 더 작다는 것을 알 수 있다. 기판과 그 위의 코팅사이의 접착성은 코팅의 파괴 메커니즘에 영향을 미치는 중요한 파라미터이지만 여기서는 고려되지 않는다. 실제로, 폴리머 기판과 산화물 코팅사이의 폴리머로 이루어진 버퍼층은 표면 평탄화 작용으로 인해 산화물 코팅의 접착성을 향상시킬지 모른다. 이러한 개념은 폴리머로 이루어진 버퍼층을 가진 구조가 이론적으로 계산된 기계적인 스트레스값보다 더 작은 스트레스를 가지게 할 수 있다[5]. 그리고 두께가 같은 경우에, Young's modulus가 작은 PI encapsulation구조가 Young's modulus가 큰 SiO₂ encapsulation구조보다 더 작은 스트레스를 받는다는 것을 알 수 있다.

이는 PI encapsulation구조는 SiO₂ encapsulation보다 t_b 의 증가성분이 상대적으로 작지만 열적 스트레스 성분이 없기 때문이다. 그리고, SiO₂ encapsulation구조에서 박막의 두께가 두꺼워질수록 기계적인 스트레스는 작아진다는 것을 알 수 있다. 이는, SiO₂의 두께가 두꺼워질수록 열팽창계수차이로 인한 열적 스트레스는 증가하지만 $|z-t_b|$ 의 값은 감소하기 때문이다. 즉, 외부 휨 스트레스의 감소성분이 열적 스트레스의 증가성분보다 더 작기 때문에 전체 기계적인 스트레스의 크기는 작아지게 되고 이러한 결과는 참고문헌 9의 결과와 일치한다. Young's modulus (77Gpa)가 SiO_x 코팅과 거의 같은 Au가 encapsulation층으로 사용된 SiO_x/PET구조는 금 encapsulation층이 없는 구조보다 더 작은 3.5% strain에서 처음 크랙이 나타나기 시작한다. 그리고 높은 strain영역 (>10%)에서 Au의 두께가 두꺼워짐에 따라, 포화 크랙밀도는 작아진다. 즉, 기계적인 스트레스는 큰 Young's modulus를 가진 encapsulation층의 두께가 증가함에 따라 작아지게 된다. 6가지 샌드위치 구조의 기계적인 스트레스의 크기는 위 그림의 결과를 통해 Type2 > Type 3 > Type 5 > Type 1 > Type 6 > Type 4이고, PI encapsulation구조 (Type 4)가 가장 작은 기계적인 스트레스를 받는다는 것을 알 수 있다.

이론식으로부터 계산된 기계적인 스트레스를 확인하기 위해, 외부 휨 스트레스 테스트 (L=12 mm)를 실행하였다. 임계 스트레스이상의 스트레스가 가해짐에 따라 똑같은 위치의 island위치라도 더 많은 수의 크랙이 발생하고 farthest cracked island의 위치는 중앙부분에서 점점 멀어지게 된다 (그림 4와 5). 그림 4는 35개의 island 배열을 가진 샘플의 10번째 island에서의 크랙수와 farthest cracked island 위치를 나타낸다. 그래프에 나타낸 바와 같이 type 4의 farthest cracked island 위치는 12번째이고 type 2의 그 위치는 6번째이다. 즉, 중앙부분이 18번째 island위치이기 때문에 type 4에서 유도된 stress가 type2에서보다 더 작다는 것을 의미한다. cracked island위치와 크랙밀도 밀도를 고려하여 기계적인 스트레스의 상대적인 크기 비교를 하면 type2 > type 3 > type 1 type 6 > type 4과 같이 된다. 그림 5로부터 type 3 > type 5 > type 1과 같은 스트레스의 크기 비교를 할 수 있다. 이런 결과들을 종합하면 이론적인 분석으로부터 얻은 그림 3의 결과와 아주 일치하게 된다.

참고 문헌

[1] D. R. Cairns, R. P. Witte II, D. K. Sparacin, S. M. Sachsman, D. C. Paine, G. P. Crawford, and R. R. Newton, "Strain-dependent electrical resistance of tin-doped indium oxide on polymer substrate", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, No. 11, p. 1425, 2000.

[2] M. Yanaka, Y. Tsukahara, T. Okabe, and N. Takeda, "Statistical analysis of multiple cracking phenomenon of a SiO_x thin film on a polymer substrate", *J. Appl. Phys.*, Vol. 90, No. 2, p. 713, 2001.

[3] H. H. Kim, M. J. Cho, W. J. Choi, J. G. Lee, and K. J. Lim, "Figure of merit for deposition conditions in ITO Films", *Trans. on EEM.*, Vol. 3. No. 2, p. 6, 2002.

[4] Z. Suo, E.Y. Ma, H. Gleskova, and S. Wagner, "Mechanics of rollable and foldable film-on-foil electronics:", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, No. 8, p. 1177, 1999.

[5] S. K. Park, J. I. Han, D. G. Moon, and W. K. Kim, "Improvement of mechanical property of indium-tin-oxide films on polymer substrates by using organic buffer layer", *Trans. on EEM*, Vol. 3. No. 2, p. 32, 2002.

[6] J. B. Park, J. Y. Hwang, D. S. Seo, S. K. Park, D. G. Moon, and J. I. Han, "Position dependent stress distribution of indium-tin-oxide on polymer substrate by external bending force", *Jpn. J. Appl. Phys.*, (in press).

[7] J. B. Park, Y. G. Lee, J. Y. Hwang, D. S. Seo, S. K. Park, D. G. Moon, and J. I. Han, "Study on electrical characteristics of plastic ITO film with bending on multi-barrier films", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 1호, 2004.

[8] C. H. Hsueh, "Modeling of elastic deformation of multilayers due to residual stresses and external bending", *J. Appl. Phys.*, Vol. 91, No. 12, p. 9652, 2002.

[9] G. Rochat, Y. Leterrier, P. Fayet, and J. A. E. Manson, "Mechanical analysis of ultrathin oxide coatings on polymer substrates in situ in a scanning electron microscope", *Thin Solid Films*, Vol. 437, p. 204, 2003.

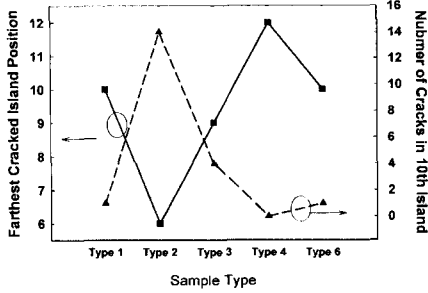


그림 4. Farthest cracked island의 위치와 10번째 ITO island에서의 크랙수.
 Fig. 4. Farthest cracked island position and number of cracks in 10th ITO island.

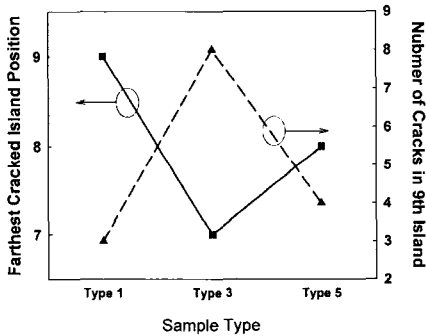


그림 5. Farthest cracked island 위치와 9번째 ITO island에서의 크랙수.
 Fig. 5. Farthest cracked island position and number of cracks on 9th ITO island.

4. 결론

본 연구에서는 여러가지 다층 구조에서의 폴리머 기판위의 ITO island에서의 기계적인 휨 스트레스에 대하여 분석하였다. 이론적인 분석과 외부 휨 스트레스 테스트를 통해 flexible 소자에서의 기계적인 스트레스는 각 구조의 type과 버퍼 또는 encapsulation층으로 사용된 물질의 기계적인 성질에 의해 영향 받는다는 사실을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업(M1-0203-00-0008)의 일환으로 수행되었습니다.