

OLED소자의 고온에서의 가속 수명에 관한 연구

- A Study on OLED's lifetime at high temperature -

최영태* · 조재립**
Young-Tae Choi* · Jai-Rip Cho**

Abstract

To application Arrhenius model for OLED's lifetime, it's needed in high temperature test. Because OLED's character is changed in high temperature, it's important to find limit temperature. We found out 40°C is proper temperature by result of tests. But that is not enough acceleration to apply in practical affairs. We find new stress to get a bigger accelerated constant.

1. 서론

OLED 소자의 가속 수명 평가 시 Arrhenius model을 적용하기 위해 고온에서 수명 실험을 실시하였다. 지나치게 높은 온도에서는 OLED 소자의 특성의 변화를 초래하므로, 가속성이 성립하는 적정 범위의 온도범위와 가속계수를 산출해 보고자 한다.

2. 가속수명시험 이론

시험기간을 단축하기 위한 목적으로 기준조건(통상 사용조건)보다 가혹한 조건에서 실시하는 시험이다. 높은 스트레스 수준에서 스트레스를 인가하는 스트레스 가속과 간헐 동작시 반복회수를 증가시키거나 연속 동작시 지속시간을 늘리는 시간 가속을 실시하여 제품의 고장 메커니즘을 촉진하여 수명을 측정하는 시험방법이다. 가속한 조건의 시험결과로부터 기준조건의 수명 또는 고장률을 추정하기 위해 두 조건 사이에 존재하는 규칙성을 활용하여 가속계수를 구하며, 일반적으로 두 조건에서의 고장 메커니즘이 동일해야 한다.

* 삼성 SDI

** 경희대학교 산업공학과

높은 신뢰도를 갖는 제품에 대한 적절한 신뢰성 평가 시 직면하게 되는 시간과 시험단위수의 제약을 극복하여 짧은 기간에 제품의 신뢰도와 성능을 파악하기 위해서는 가속수명시간이 절실히 필요하다.

신뢰성 연구에서 제품이나 소자의 수명은 일반적으로 스트레스의 종류에 따라 다양한 관계식을 가지고 있다. 이런 관계들은 가속 모형이라고 하고, 신뢰성 연구에서 스트레스 가속을 통한 실험 및 실험을 통한 수명 분포의 모수(평균, 표준편차)를 분석할 때, 사용되는 매우 중요한 요소라 할 수 있다. 아레니우스 모형(Arrhenius Model)과 아이링 모형(Eyring Model), 역누승 모델(Inverse Power Model) 등 있다.

2.1. 가속수명 시험의 종류

1) Constant Stress Accelerated Test

스트레스 부과방법의 가장 대표적인 방법으로 일정한 수준의 스트레스를 시험 종결 시간까지 유지하는 시험 방법이며, 스트레스 유지가 쉽고 실험적인 검증도 많이 이루어진 장점이 있다.

2) Cycle Stress Accelerated Test

제품에 가하는 스트레스 수준을 사인곡선 등과 같이 주기적으로 변화시키는 시험 방법으로 금속부품의 피로시험 등에 많이 적용되는 시험이다.

3) Progressive Stress Accelerated Test

시간에 따라 스트레스를 연속적으로 증가시키는 시험 방법으로 시험 대상에 따라 스트레스의 비율을 차이가 나게 부과하는 방법이다. 선형적으로 증가하는 경우를 램프(ramp-stress)시험이라 한다. 단계 스트레스 시험과 동일한 장단점을 가지고 있으며, 고가의 시험장비를 사용하더라도 스트레스 증가율을 일정비율로 유지하기가 쉽지 않다.

4) Step Stress Accelerated Test

스트레스 수준을 계단형으로 변환(주로 증가)시키는 시험 방법으로 일정시간 동안 제품이 고장 나지 않으면 더 높은 수준의 스트레스를 가하는 시험이다. 시험단위의 고장까지 각 스트레스에서 노출된 누적효과가 전이되는 모형이 필요하다. 즉 고장물리에 의해 입증된 누적효과에 대한 모형이 부족하여 신뢰도 평가 시 어려움이 발생되고 있다.

2.2. Accelerated Degradation

1) Degradation Test

수명시험과는 달리 열화시험에서는 수명에 관련된 성능 특성치의 관측을 통해 열화 자료를 획득한다. 이러한 열화자료는 다양한 열화모형을 통해 정상 사용조건에서의 고

장시간을 예측하는데 이용된다. 열화시험은 고장이 잘 발생되지 않는 신뢰도 높은 제품의 신뢰성을 확인하고 보증하는데 유용하게 사용된다.

2) Accelerated Degradation Test(ADT)

수명자료 대신 열화자료를 획득하는 열화시험과 동일한 시험형태이지만 가속시험과 같이 정상 사용조건보다 높은 스트레스 조건에서 성능특성이 시간에 따라 열화되는 정도, 즉 열화량을 측정하여 시간에 따른 열화량 변화에 대한 모형(열화량 분포, 열화량의 시간과 스트레스에 대한 의존성)의 모수를 추정하고, 추정된 모형으로부터 정상 사용조건에서의 수명을 추정하는 시험방법이다.

2.3. 가속수명-스트레스 모형

가속수명-스트레스 모형은 가속 스트레스 가속 후 적용할 수 있으며, 시험제품의 수명과 스트레스 관계를 나타낸다. 가속수명시험을 통해 얻은 고장 데이터를 분석하여 정상 사용조건에서의 수명을 추정하기 위해서는 가속수명-스트레스 모형이 필요하며 대표적인 수명가속-스트레스 모형은 다음과 같다.

1) 아레니우스 모형(Arrhenius Model)

화학적 반응물에 대한 아레니우스 법칙에 기초하여 온도와 반응 속도가 밀접한 관계를 갖는 경우에 적용할 수 있는 가속수명-스트레스 모형의 하나이다. 전기 절연체와 유전체, 윤활유와 그리스, 반도체 기기, 플라스틱, 축전지, 백열전구 필라멘트 등에 적용 가능하다. 아레니우스 모형은 온도 스트레스에 의한 물리·화학적 반응속도의 의존성을 나타낸다. 따라서 반응률 r 과 온도(절대온도) T 의 관계식은 다음과 같다.

$$r = \alpha \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{kT}\right) \quad (2.1)$$

여기서, r : Reaction Rate

α : 대상제품의 고장 메커니즘과
시험조건의 특성에 따른 상수

Ea : Activation Energy

k : Boltzmann's constant)

$$= 8.617 \times 10^{-5} = \frac{1}{11,604.83} eV/^{\circ}K$$

T : Absolute Temperature

관계식에서 볼 수 있듯이, 이 법칙은 물질에 대한 간단한 화학반응률과 온도와의 관

계를 나타낸 것으로, 소자의 고장 정도를 바로 이 관계식으로 표현할 수가 있다. 반도체 소자의 경우, 소자의 고장을 유발하는 많은 원인들 중의 대부분이 소자를 구성하는 물질들간의 원하지 않는 화학반응 또는 확산에 의한 것들이기 때문에, 아레니우스 법칙은 반도체 소자의 온도에 의한 고장 정도를 표현하는 데에 많이 이용되고 있다.

제품의 화학반응량 혹은 열화량(성능저하) 정도가 어떤 한계에 도달하였을 때를 제품의 고장으로 가정한다면, 화학반응의 한계량(critical amount)은 반응률(r)에 시간(time to failure)을 곱한 값으로 나타내지고, 이를 이용하여 고장에 걸리는 시간, 즉 제품의 수명을 다음과 같은 관계식으로 표현할 수 있게 된다.

$$x_0 = \alpha_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \cdot L \quad (2.2)$$

$$L = \left(\frac{x_0}{\alpha_0}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) = \alpha \cdot \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.3)$$

$$\text{단, } \alpha = \frac{x_0}{\alpha_0}$$

제품의 수명(L)은 반응률의 역수에 비례하는 관계를 가지고 있고, 이를 아레니우스 모형(Arrhenius Model) 또는 아레니우스 수명 관계(Arrhenius life relationship)라고 한다.

$$\ln(L) = \ln \alpha + \left(\frac{E_a}{k}\right) \frac{1}{T} = y_0 + y_1 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.4)$$

$$\text{여기서, } y_0 = \ln \alpha, \quad y_1 = \frac{E_a}{k}$$

아레니우스 수명 관계는 로그 연산을 통해 수명과 온도 스트레스에 대한 활성화 에너지를 기울기로 갖는 간단한 선형 관계식으로 표현된다. 여기서, 활성화 에너지는 제품의 수명 예측을 위한 중대한 판단 기준으로 적용할 수가 있다.

대부분의 반도체 소자에 대해, 활성화 에너지는 0.3~1.5 eV 범위내의 값을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 활성화 에너지는 같은 소자 내에서도 고장 모드(failure mode)에 따라 각각 다른 값을 가지고 있다.

<표 2.1> 고장 메커니즘과 활성화 에너지

Failure	Activation Energy [eV]
Gate oxide defects	0.3~0.5
Inter-metallic defects	0.3
Poly to metal defects	0.3
Silicon junction defects	0.8
Corrosion defects	0.6~0.7
Contamination defects	1.0
Assembly defects	0.5~0.7
Drift of ionized sodium in SiO ₂	~1.4
Short-circuit by electron immigration	0.6
Accumulation of surface charge(Si)	1.0~1.2

2.4. 가속성과 가속계수

1) 가속성의 성립

두 가속조건에서의 수명자료를 확률지에 타점했을 경우 각 조건에서 적합한 직선이 서로 평행하면 두 조건 사이에 가속성이 성립한다고 판단할 수 있다. 예를 들어, 와이블분포일 경우에는 두 직선의 형상모수 m 이 같을 경우, 대수정규분포일 경우에는 척도모수 η 가 같을 경우이다.

2) 가속계수(Acceleration Factor: AF)

임의의 두 스트레스 조건 1과 2 사이에 가속성이 성립한다고 하면(단, 조건 2가 1보다 열악) 두 조건에서 수명 t_1, t_2 는 가속계수 AF 와 다음 식(2.5)의 관계가 성립한다.

$$t_1 = (AF) \cdot t_2 \tag{2.5}$$

위 관계식은 두 수명분포의 임의의 분위수에도 동일하게 성립하므로 $t_{1,0.5} = (AF) \cdot t_{2,0.5}$ 또는 $t_{1,0.01} = (AF) \cdot t_{2,0.01}$ 가 되므로 다음의 관계로부터 가속계수를 구할 수 있다.

$$AF = \frac{t_{1,0.632}}{t_{2,0.632}} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \text{ :Weibull Distribution} \tag{2.6}$$

온도 스트레스 경우의 가속계수(아레니우스 모형) 가속계수를 다음과 같이 설정할 수 있다.

$$AF = \frac{L_1}{L_2} = \exp\left[\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \tag{2.7}$$

3. OLED 소자의 열화 스트레스

3.1. Lifetime

OLED 소자의 수명은 휘도를 얼마나 유지시킬 수 있는가에 이야기가 주를 이루고 있다. 유기물의 열화 특성 때문에 무기물을 주로 다루는 물리학자들 및 전기전자공학자들에 의해서 유기물이라는 이유 때문에 OLED 소자가 연구되어 소개되는 시점부터 초기부터 논란이 되어 오고 있다. 최근에는 OLED을 이용한 제품이 나오면서 OLED 소자의 수명에 대한 지속적으로 문제가 제기되고 있다. 하지만, 상품화가 이루어지고 있고, OLED가 다른 Display에 비해서 색감, 반응속도, 소비전력, 두께 등 상품으로서의 가치가 높기 때문에 수명을 향상시키기 위한 연구가 계속되고 있다.

3.2. degradation

Anode의 surface roughness, work function, surface cleanness로 인하여 degradation이 발생한다. Anode-Organic layer의 ITO contamination, Oxygen diffusion, interface contact 등이 degradation의 원인이 된다.

OLED 소자의 degradation에 대한 원인은 내부적인 원인과 외부적인 원인이 있다고 할 수 있다. 내부 열화에 의한 원인 중 가장 주요한 원인은 유기물질의 전기화학적 불안정성에 의한 여기상태(勵起狀態, excited state)에서 reaction 및 degradation이다.

OLED 소자는 cathode 전극 및 anode 전극에서 전자와 정공이 끊임없이 주입되어 박막(薄膜, thin film)상태의 유기물질을 1초에 약 10억 번 이상 들뜨게 만든 후 빛을 생성시키는 원리로 동작한다. 유기 박막과 투명 양극전극 또는 금속 음극전극 사이에 접착력이 근본적으로 좋지 않기 때문에 구동 전압 및 온도가 높을 경우 계면(interface) 전압 차이 및 서로 다른 열팽창 계수 때문에 층간 분리가 일어나 OLED 소자가 degradation 된다.

3.3. 가속스트레스 발굴

OLED 소자의 휘도가 떨어지는 요인으로서는 여러 가지가 있다. OLED 소자의 휘도에 영향을 주는 요소로는 LTPS 기판 제작 시 patterning process의 폴리이미드(polyimide)와 아크릴(Acryl) 재료자체의 수분 또는 outgassing에 의해 휘도 drop이 발생 할 수 있고, doping의 농도에 의해 V_{th} , mobility, s-factor가 변화 및 doping 시 온도변화에 따른 특성 변화로 휘도 수명 변화가 야기될 수 있다. ITO(Indium Thin Oxide)는 유기 EL층에 전달해주는 anode로, ITO 재료/두께에 따라 휘도 특성 및 화면 품위가 변화한다. 또한 ITO target의 종류에 따라서 전극 특성이 변화하여 휘도특성 및 화면 품위가 나빠진다.

휘도 수명에 가장 영향을 많이 미치는 것은 OLED 재료이고, 재료를 성막하는 방법은 유기 재료가 열에 약하기 때문에 열을 이용한 증착(蒸着)방법이 일반적으로 사용되고 있다. 이때 성막 두께, 열의 온도에 따른 재료의 변성 등이 중요한 factor가 된다.

성막 전에 막의 특성을 좋게 하기 위해 plasma 처리를 하는데 처리 능력에 따라 수명에 영향을 미친다.

4. 실험 및 결과

(1) 휘도별 가속계수

위에서는 기존 시험에 근거하여 수명분포는 Weibull 분포 가정하여 최대 우도법으로 데이터를 분석하였다. 가속성의 성립 여부를 판단하기 위해 동일 형상모수에 대한 검증을 한 결과 자유도 3에서 카이-제곱 통계량은 6.63836, p-value 0.084로 가속성이 성립함을 확인하였다.

White 휘도수명가속계수는 기준휘도 150cd/m² 대비 휘도 1.5배(225cd/m²) 상승 時 2.02, 2.0배(300cd/m²) 상승 時 3.79이다. 내용을 정리해 보면 <표4.1>와 같다.

<표 4.1> 상온(25℃), 휘도별 수명 및 가속계수

휘도 (cd/m ²)	형상 모수	척도 모수	MTTF	B10	가속 계수
60	6.91	66,792	62,439	48,235	0.36
150	4.73	24,614	22,526	15,288	1.00
225	15.33	11,545	11,156	9,969	2.02
300	6.73	6,128	5,721	4,387	3.79

(2) 휘도/온도별 가속계수

위에서는 기존 시험에 근거하여 수명분포는 Weibull 분포 가정하여 최대 우도법으로 데이터를 분석하였다. 가속성의 성립 여부를 판단하기 위해 동일 형상모수에 대한 검증을 한 결과 자유도 3에서 카이-제곱 통계량은 0.350415, p-value 0.950로 가속성이 성립함을 확인하였다.

White 휘도수명 가속계수는 동일휘도(150cd/m²)에서 3.06, 휘도 1.5배(225cd/m²) 상승 時 4.22배, 2.0배(300cd/m²) 상승 時 7.31이다. 내용을 정리해 보면 <표4.2>와 같다.

<표 4.2> 고온(70°C), 휘도별 수명 및 가속계수

휘도 (cd/m ²)	형상 모수	척도 모수	MTTF	B10	가속 계수
150	5.33	7,981	7,355	5,233	3.06
225	4.18	5,878	5,341	3,432	4.22
300	5.40	3,341	3,082	2,203	7.31

5. 수명 예측 및 가속모형 추정

(1) 휘도에 따른 가속모형추정

제품 산포로 인해 실제 휘도값은 setting 값과 차이가 발생하였다. 이 점을 고려하여 lum를 실제휘도, L을 휘도수명으로 하면 $L = a \cdot lum^{-n}$ 으로 볼 수 있는데 이 모델을 이용하여 회귀분석을 실시한 결과 휘도에 따른 가속모형은 아래의 식과 같다.

$$\ln L = 11.5 - 0.00887 \cdot lum$$

(단, $50 \leq lum \leq 350, R^2 = 96.5\%$)

(2) 온도에 따른 가속모형추정

온도에 따른 수명모형을추정하기위해서 Arrhenius Model에 적용하였다. 모델식은 아래 와 같다.

$$L = \alpha \cdot \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$$

앞에서 분석한 기준휘도(150cd/m²)에서 25°C와 70°C의 가속계수를 이용하여 E_a 를 구할 수 있다.

$$AF = \exp\left(\frac{E_a}{kT_{25}} - \frac{E_a}{kT_{70}}\right)$$

위의 식에 주어진 값과 <표4.2>에 명시되어 있는 150cd/m²의 AF= 3.06을 대입하면 $E_a = 0.22$ 가 된다.

제품의 실제 데이터로 회귀분석을 해보면 온도에 따른 가속모형은 아래의 식과 같다.

$$\ln L = 1.45145 + 0.222623 \cdot arrTemp$$

(단, $arrTemp = \left(\frac{11604.83}{Temp + 273.16}\right)$)

(3) 휘도/온도에 따른 가속모형추정

온도 외에 휘도(電流) 스트레스까지 포함시킨 모델을 설계하기 위해 Eyring Model을 검토하였으나, 온도를 stress로 한 Arrhenius Model을 기반으로 한 모형과 휘도를 stress로 한 식의 곱으로 적용되지 않아서 두 식으로 산출된 결과값과 실제 측정값으로 회귀분석을 실시하였다. 모델식은 아래의 식과 같다.

$$L = -5747 + 0.453 \cdot arrFomula + 0.520 \cdot lumFomula$$

$$\text{단, } arrFomula = \exp(1.45145 + 0.222623 \cdot arrTemp)$$

$$lumFomula = \exp(11.5 - 0.00887 \cdot lum)$$

6. 결론 및 과제

가속성이 성립하는 적정 범위의 온도에서 실험해 본 결과 40℃에서 성립가능하다는 것을 확인하였다. 하지만, 가속계수가 낮아서 실무에 적용하기 위해서는 높은 가속계수를 얻기 위해 추가적인 스트레스의 발굴이 필요하다.

7. 참고 문헌

- [1] Zoran D. Popovic and Hany Aziz, Reliability and Degradation of Small Molecule-Based Organic Light-Emitting Devices (OLEDs), IEEE JOURNAL ON SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, VOL. 8, NO. 2, MARCH/APRIL 2002.
- [2] Hany Aziz* and Zoran D. Popovic, Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices, Xerox Research Centre of Canada, 2660 Speakman Drive, Mississauga, Ontario, Canada L5K 2L1, Received March 8, 2004. Revised Manuscript Received June 10, 2004.
- [3] H.Anthony Chan and Paul J.Englert, "Accelerated Stress Testing Handbook", IEEE PRESS, 2004.
- [4] Accelerated Testing (Statistical Models, Test Plans, and Data Analysis", WILEY INTERSCIENCE, 2004.
- [5] 김진성, "유기발광소자의 퇴화에 관한 연구", 중앙대학교 석사학위논문(2003).
- [6] 김용남, "균일침전법에 의한 ITO 나노분말 제조 및 ITO 박막의 열화 특성에 관한 연구, 연세대학교 박사학위논문 (2003).
- [7] 토비타 미찌아키(飛田 道昭), 이시토비 타츠로(石飛 達郎), 시렌 카즈시(枝連 一志), 나카야 타다오(仲矢 忠雄), "고분자 OLED 재료의 개발", Monthly 'DISPLAY' September 2005, TechnoTimes of Japan.

- [8] 신동원, “유기 메모리 발광 소자 제작 및 특성 평가”, 한양대학교 석사학위논문 (2007).
- [9] 이황직, “OLED 발광물질을 위한 2-Thio-EDOT 유도체들의 합성”, 명지대학교 석사학위논문 (2006).
- [10] 김원삼, “ α -피리도인과 금속 착체의 합성과 전기발광에 관한 연구”, 인제대학교 석사학위논문 (2006).
- [11] 이준걸, “초음파를 이용한 침출수 처리용 막분리 공정의 성능향상”, 대구대학교 석사학위논문 (2004).
- [12] 이상용, “신뢰성 공학”, 형설출판사, 2003.
- [13] 서순근, “MINITAB 신뢰성 분석”, 이레테크, 2002.