

國立臺灣大學電機資訊學院光電工程學研究所



碩士論文

Graduate Institute of Photonics and Optoelectronics
College of Electrical Engineering and Computer Science

National Taiwan University

Master Thesis

金屬-有機-金屬結構應用於有機發光元件之優化

Metal-Dielectric-Metal Structure for Optimization of Organic
Light-Emitting Device

莊雯婷

Wen-Ting Chuang

指導教授：林晃巖博士

Advisor: Hoang Yan Lin, Ph.D.

中華民國 107 年 7 月

July, 2018

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

金屬-有機-金屬結構應用於有機發光元件之優化
Metal-Dielectric-Metal Structure for Optimization
of Organic Light-Emitting Device

本論文係莊雯婷君（學號 R05941042）在國立臺灣大學
光電工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 107 年 7 月
31 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

林冕巖

（指導教授）

魏茂國

陳世溥

所

長

林恭如

誌謝

時光飛逝，兩年的碩士生活即將結束，謝謝林晃巖教授在這兩年間的指導，老師對於每位學生總是細心的教導，讓學生可以更深入的學習到專業技能，每次與老師的討論都讓我受益良多，讓我成長許多，能夠成為老師的學生真的是非常幸運的事。也要謝謝實驗室這個大家庭，沒有你們的扶持就沒有今天的我，首先要感謝奕均學長這兩年的幫忙，他除了撥空教導我有關光學的知識外，還會提供有關研究方面的知識與建議，也要謝謝立人學長每次都很熱心的幫忙處理伺服器及英文的問題。

另外，我還要感謝夥伴們鼎盛、亦騰、明宇對我的照顧，謝謝你們在專業知識上總是細心教導愚笨的我，當看到我的腦子逐漸快爆炸時，就會唱歌給我聽，甚至教我速解法，讓我能快樂的學習，在閒暇之餘陪我聊聊天，陪我打羽球，在我撐不住的時候開導我、鼓勵我，你們是我的良師也是益友，也非常感謝學弟妹盧奕、冠妤、啟瑞、旻謙，謝謝你們替實驗室帶來歡笑，讓實驗室充滿歡樂的氣氛，謝謝你們給的回憶，讓我這兩年來的生活過得多采多姿，也成長了不少。

最後要感謝我的家人，謝謝你們一路的支持與鼓勵，不管在外遇到多大的困難，回到家總是給我鼓勵與安慰，讓我能堅持的往前走，不管過去、現在、未來會變得怎麼樣，都非常謝謝這一路上幫助過我的每個人。

摘要

有機發光元件(organic light-emitting diode, OLED)具有低損耗功率、寬視域角、對比度佳等優勢，已大幅應用於照明及顯示器產業。由於傳統白光 OLED 的藍光材料壽命和效率會比紅光及綠光材料略差，所以藉由壽命長的綠光材料，利用金屬-有機-金屬的結構產生藍位移現象後，有效地取代藍光材料，成為新一代的照明技術。

本篇論文中，使用金屬-有機-金屬(MDM)的結構作為有機發光元件，由於此結構有如微共振腔結構，故利用 Fabry-Perot 共振腔的方法設計該結構的光學長度，且求得所允許之模態下的電子傳輸層(ETL)厚度，搭配不同週期的光柵結構進行模擬，分析不同電子傳輸層厚度之平面結構的出光效率及發光頻譜，並與具不同週期之光柵結構相比較。

在研究結果中，發現在平面結構下，隨著電子傳輸層厚度的增加，出光效率會隨之下降，發光波長會往長波長移動，最佳的電子傳輸層厚度為 40 nm，出光效率可達 16.1%。當具有不同週期之光柵結構，出光效率會以週期為 416.52 nm，高度為 70.67 nm 最好，與平面結構相較下，由於能被激發的波段有限，導致能量困在結構內，所以出光效率無法有效提升。

關鍵詞：有機發光元件、金屬-有機-金屬、光柵結構、出光效率

ABSTRACT

OLED possess many advantages such as low power loss, wide viewing angle and high contrast ratio. It was widely applied in lighting and display industries. Due to the lifetime and efficiency of the blue light material in conventional white OLED being poorer than the red light and the green light material, the long-life green light material becomes the key lighting technology of the new generation. This study uses the long-life green light material and takes advantage of the characteristic of the metal-dielectric-metal structure to induce a blue shift to produce an overall white light.

In this work, the metal-dielectric-metal structure (MDM) is used as the organic light-emitting device. The optical length of the structure forms a Fabry-Perot cavity consists of the MDM structure. This study makes use the matching between different grating structure periodicities and simulates the modes within the electron transport layer (ETL) thickness to analyze the light efficiency and the emission spectrum. Different ETL thicknesses are also compared with the different grating structure periodicities.

In the results, this study finds that increasing the ETL thickness leads to a decrease in the light efficiency. The emission wavelength shift to longer wavelengths, and the emission color change from blue-green to green in the optimal condition that the ETL thickness is 40 nm, with light efficiency 16.1%. With different grating periods, the best light extraction efficiency is achieved for grating period of 466.52 nm, and the height is 70.67 nm. In comparison with pure planar structure, since the excited spectrum bandwidth is narrower, more the energy is trapped inside the structure, leading to limited improvement in the light efficiency.

Keyword: OLED, metal-dielectric-metal, grating structure, light efficiency

目錄



口試委員會審定書	#
誌謝	i
摘要	ii
ABSTRACT	iii
目錄	iv
圖目錄	vi
表目錄	x
第 1 章 緒論	1
1-1 有機發光二極體介紹	1
1-1-1 基本原理	1
1-1-2 有機發光二極體發光機制	2
1-2 提升光耦合效率之技術	3
1-3 OLED 於顯示器之應用	5
1-4 OLED 於照明之應用	7
1-5 研究動機與目的	9
第 2 章 模擬方法與結構特性	10
2-1 模擬方法	10
2-1-1 波動光學	10
2-1-2 幾何光學	12
2-2 出光效率指標	13
2-3 模型基本設定	13
2-3-1 光學模型網格條件	13
2-3-2 光學模型邊界條件	14
2-3-3 兩相鄰材料層間的菲涅耳損耗 (Fresnel Loss)	15
2-4 結構特性	16

2-4-1	微共振腔效應之探討	16
2-4-2	表面電漿極化子(SPPs)	20
第 3 章	模型設計與分析	25
3-1	共振腔長度設計	25
3-2	平面型之 MDM 結構	26
3-2-1	平面結構模擬模型	26
3-2-2	發光層 Dipole 位置驗證	27
3-2-3	不同 ETL 厚度對頻譜之影響	28
3-2-4	不同 ETL 厚度對效率之影響	30
3-2-5	不同 ETL 厚度對能量分布之影響	31
第 4 章	內部光柵結構模型設計與分析	36
4-1	光柵結構模擬模型	36
4-2	不同週期的光柵結構對頻譜之影響	37
4-3	不同週期的光柵結構對效率之影響	41
4-4	不同週期的光柵結構對能量分布之影響	42
第 5 章	結論與未來展望	56
5-1	結論	56
5-2	未來展望	57
	參考文獻	58



圖目錄



圖 1-1	(a) OLED 元件結構；(b) OLED 各層能階示意圖[6].....	1
圖 1-2	OLED 分子能階示意圖[6]	2
圖 1-3	光於 OLED 內部不同模態的能量比例[1]	3
圖 1-4	OLED 貼上微透鏡陣列示意圖	4
圖 1-5	元件內部結構示意圖[11]	4
圖 1-6	(a)PMOLED；(b)AMOLED 驅動電路[16].....	5
圖 1-7	(a)下發光式；(b)上發光式 OLED 元件	6
圖 1-8	MDM 表面電漿耦合[19]	8
圖 1-9	傳統白光 OLED 與白光 PCOLED 之比較[19].....	8
圖 2-1	波動光學及幾何光學模擬示意圖	11
圖 2-2	Yee 所提出 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ 三個方向網格[20]	12
圖 2-3	網格均勻切法	14
圖 2-4	網格非均勻切法	14
圖 2-5	波動光學之模型邊界條件	15
圖 2-6	幾何光學之模型邊界條件	15
圖 2-7	使用金屬或介電材料組合成各種具微共振腔的 OLED 結構；(a)與(b)使用 金屬與介電材料；(c)使用兩個介電材料；(d)與(e)使用兩個金屬[22].....	16
圖 2-8	(a)下發光元件；(b)上發光元件[6]	17
圖 2-9	(a)廣角干涉(wide-angle interference)；(b)光束干涉(multiple-beam interference) 示意圖[22]	17
圖 2-10	Fabry-Perot 共振腔示意圖[23]	18
圖 2-11	完美金屬之駐波型式及電場分布	19
圖 2-12	不完美金屬之駐波型式及電場分布	20
圖 2-13	(a)電漿子被激發後，在介電材料/金屬表面產生電荷密度分佈；(b)表面電 漿子之電場強度沿著介面垂直方向衰減[27]	21
圖 2-14	金屬介面表面電漿子之色散曲線	22
圖 2-15	(a)以週期性結構耦合機制示意圖；(b) $\Delta k_x = mkg$ 符合金屬表面電漿色散 關係圖	23

圖 2-16	(a) Kretschmann Configuration ; (b) Otto Configuration 耦合機制示意圖	24
圖 2-17	(a)利用 ATIR 方式耦合示意圖;(b) 具有較高 kx 值激發金屬表面電漿色散關係圖	24
圖 3-1	金屬-有機-金屬結構	25
圖 3-2	共振腔結構示意圖	25
圖 3-3	波動光學模型圖 (a) 2D 模型 ; (b) 3D 模型	26
圖 3-4	幾何光學模型圖 (a) X-Z 平面 ; (b) 3D 模型	27
圖 3-5	dipole 在 z 方向上不同位置的效率	27
圖 3-6	不同 ETL 厚度之頻譜	28
圖 3-7	不同 ETL 厚度之 CIE 座標	29
圖 3-8	OLED 平面結構之色散曲線(ETL 厚度為 25 nm) (a)TE ; (b)TM	29
圖 3-9	OLED 平面結構之色散曲線(ETL 厚度為 40 nm) (a)TE ; (b)TM	29
圖 3-10	OLED 平面結構之色散曲線(ETL 厚度為 190 nm) (a)TE ; (b)TM	30
圖 3-11	OLED 平面結構之色散曲線(ETL 厚度為 335 nm) (a)TE ; (b)TM	30
圖 3-12	OLED 平面結構之能量分布圖(ETL 厚度為 25 nm) (a) dipole 方向 x (100); (b) dipole 方向 z (001)	32
圖 3-13	OLED 平面結構之能量分布圖(ETL 厚度為 40 nm) (a) dipole 方向 x (100); (b) dipole 方向 z (001)	32
圖 3-14	OLED 平面結構之能量分布圖(ETL 厚度為 190 nm) (a) dipole 方向 x (100); (b) dipole 方向 z (001)	33
圖 3-15	OLED 平面結構之能量分布圖(ETL 厚度為 335 nm) (a) dipole 方向 x (100); (b) dipole 方向 z (001)	34
圖 3-16	OLED 平面結構之能量分布圖(ETL 厚度為 25 nm) dipole 方向 y (010)	34
圖 3-17	OLED 平面結構之能量分布圖(ETL 厚度為 40 nm) dipole 方向 y (010)	35
圖 3-18	OLED 平面結構之能量分布圖(ETL 厚度為 190 nm) dipole 方向 y (010)	35
圖 3-19	OLED 平面結構之能量分布圖(ETL 厚度為 335 nm) dipole 方向 y (010)	35
圖 4-1	內部光柵結構之模型圖 (a) 2D 模型 ; (b) 3D 模型	36
圖 4-2	不同週期光柵結構之頻譜(ETL 厚度為 25 nm)	37
圖 4-3	不同週期光柵結構之 CIE 座標(ETL 為 25 nm)	38

圖 4-4	不同週期光柵結構之頻譜(ETL 厚度為 40 nm).....	39
圖 4-5	不同週期光柵結構之 CIE 座標(ETL 厚度為 40 nm)	39
圖 4-6	不同週期光柵結構之頻譜(ETL 厚度為 190 nm).....	39
圖 4-7	不同週期光柵結構之 CIE 座標(ETL 厚度為 190 nm)	40
圖 4-8	不同週期光柵結構之頻譜(ETL 厚度為 335 nm).....	40
圖 4-9	不同週期光柵結構之 CIE 座標(ETL 厚度為 335 nm)	40
圖 4-10	OLED 平面結構之色散曲線(ETL 厚度為 25 nm) (a)TE；(b)TM.....	42
圖 4-11	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 277.44 nm，ETL 厚度為 25 nm，dipole 方向 y (010)).....	43
圖 4-12	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 277.44 nm，ETL 厚度為 40 nm，dipole 方向 y (010)).....	43
圖 4-13	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 277.44 nm，ETL 厚度為 190 nm，dipole 方向 y (010)).....	44
圖 4-14	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 277.44 nm，ETL 厚度為 335 nm，dipole 方向 y (010)).....	44
圖 4-15	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm，ETL 厚度為 25 nm，dipole 方向 y (010)).....	44
圖 4-16	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm，ETL 厚度為 40 nm，dipole 方向 y (010)).....	45
圖 4-17	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm，ETL 厚度為 190 nm，dipole 方向 y (010)).....	45
圖 4-18	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm，ETL 厚度為 335 nm，dipole 方向 y (010)).....	45
圖 4-19	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 833.12 nm，ETL 厚度為 25 nm，dipole 方向 y (010)).....	46
圖 4-20	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 833.12 nm，ETL 厚度為 40 nm，dipole 方向 y (010)).....	46
圖 4-21	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 833.12 nm，ETL 厚度為 190 nm，dipole 方向 y (010)).....	46

圖 4-22	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 833.12 nm, ETL 厚度為 335 nm, dipole 方向 y (010)).....	47
圖 4-23	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 277.44 nm, ETL 厚度為 25 nm) (a) dipole 方向 x (100); (b) dipole 方向 z (001).....	48
圖 4-24	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 277.44 nm, ETL 厚度為 40 nm) (a) dipole 方向 x (100); (b) dipole 方向 z (001).....	49
圖 4-25	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 277.44 nm, ETL 厚度為 190 nm) (a) dipole 方向 x (100); (b) dipole 方向 z (001).....	49
圖 4-26	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 277.44 nm, ETL 厚度為 335 nm) (a) dipole 方向 x (100); (b) dipole 方向 z (001).....	50
圖 4-27	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm, ETL 厚度為 25 nm) (a) dipole 方向 x (100); (b) dipole 方向 z (001).....	51
圖 4-28	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm, ETL 厚度為 40 nm) (a) dipole 方向 x (100); (b) dipole 方向 z (001).....	51
圖 4-29	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm, ETL 厚度為 190 nm) (a) dipole 方向 x (100); (b) dipole 方向 z (001).....	52
圖 4-30	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm, ETL 厚度為 335 nm) (a) dipole 方向 x (100); (b) dipole 方向 z (001).....	53
圖 4-31	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 833.12 nm, ETL 厚度為 25 nm) (a) dipole 方向 x (100); (b) dipole 方向 z (001).....	53
圖 4-32	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm, ETL 厚度為 40 nm) (a) dipole 方向 x (100); (b) dipole 方向 z (001).....	54
圖 4-33	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm, ETL 厚度為 190 nm) (a) dipole 方向 x (100); (b) dipole 方向 z (001).....	55
圖 4-34	具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm, ETL 厚度為 335 nm) (a) dipole 方向 x (100); (b) dipole 方向 z (001).....	55
圖 5-1	使用光柵球之結構模型.....	57

表目錄

表 1-1	TFT-LCD 與 OLED 比較表[3]	5
表 1-2	LED 與 OLED 優缺點比較[18].....	7
表 1-3	發光材料壽命及效率之比較[19]	8
表 3-1	平面結構參數 (unit : nm).....	27
表 3-2	不同 ETL 厚度之出光效率	31
表 4-1	光柵結構尺寸與示意圖	37
表 4-2	不同週期光柵結構之出光效率	41

第 1 章 緒論



近年來有機發光二極體(organic light-emitting diode, 簡稱 OLED)已成為顯示器及固態照明應用最有潛力的技術之一，因 OLED 具有厚度薄、低消耗功率、寬視域角、廣色域、高對比度、高亮度、反應時間快、可撓曲性及自發光等優點特性[1, 2]，此外在製程上簡單方便[3]，可降低成本，故 OLED 被視為重要的照明光源。

1-1 有機發光二極體介紹

1-1-1 基本原理

有機發光二極體技術之相關研究最早起源於 1987 年由 C.W. Tang 博士所提出[4]。大致上來說，OLED 元件的基本結構是由光柵等級的薄膜堆疊而成的三明治層狀結構，其主要結構是由陽極(anode)、電洞注入層(hole-injection layer, HIL)、電洞傳輸層(hole-transport layer, HTL)、發光層(emitting layer, EML)、電子傳輸層(electron-transport layer, ETL)、電子注入層(electron-injection layer, EIL)，以及陰極(cathode)[5]所組成，如圖 1-1(a)。當施加一正向偏壓於元件時，由陰極金屬產生電子，此時電子會注入於電子傳輸層的最低佔有軌域(lowest unoccupied molecular orbital, 簡稱 LOMO)；相對地，電洞會由陽極注入，經過電洞注入層後，注入於電洞傳輸層的最高佔有軌域(highest occupied molecular orbital, 簡稱 HOMO)，當電子與電洞於發光層相遇時會再結合產生激子(excitation)，由於激子處於不穩定狀態，因此會快速釋放能量回到基態，而釋放出的部分能量會以光的形式發光，此為 OLED 的放光原理，如圖 1-1(b)。

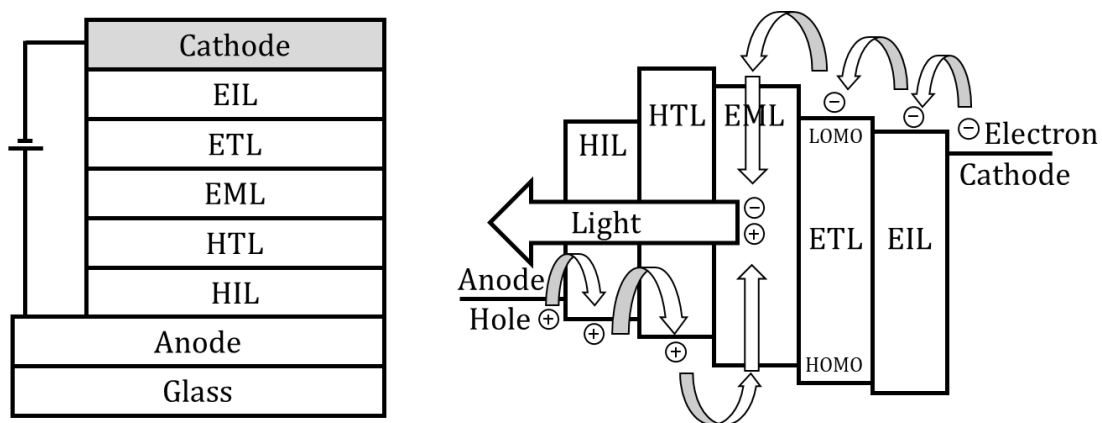


圖 1-1 (a) OLED 元件結構；(b) OLED 各層能階示意圖[6]



1-1-2 有機發光二極體發光機制

根據有機發光二極體中電子與電洞相結合後的發光機制可分為螢光 (fluorescence) 及磷光 (phosphorescence) 兩種，其中以單重態 (single state) 激子所發出的光稱為螢光，而三重態 (triplet state) 激子發出的光稱為磷光。如圖 1-2 所示， S_0 為基態， S_1 為單重態的第一激發態， T_1 為單重態的第一激發態。

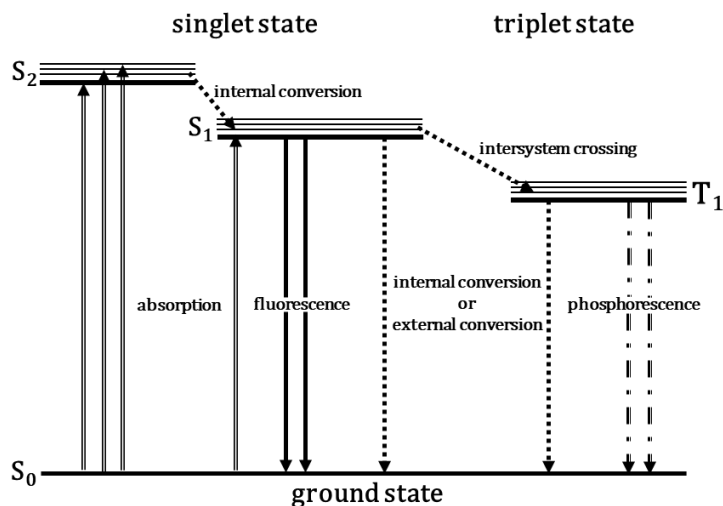


圖 1-2 OLED 分子能階示意圖[6]

可由圖 1-2 得知，螢光是由激發態的電子直接從單重激發態 (S_1) 以輻射衰退的方式回到基態 (S_0)，其反應式如式(1.1)，而磷光是指受激電子經由系統間跨越到較低的三重激發態 (T_1) 再放光回到基態 (S_0)，反應式如式(1.2)

$$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu \quad (1.1)$$

$$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu \quad (1.2)$$

依電子自旋 (electron spin) 的方式其兩者分子激發態的比例分為 1:3，故螢光的內部量子效率最高達 25%，而磷光的內部量子效率可高達 75%，其中單重態激子會經由系統間跨越 (inter-system crossing) 變成三重態激子，使其內部量子效率最高可達 100%，故近年來許多 OLED 的產品使用磷光材料，增加效率[6]。



1-2 提升光耦合效率之技術

一般在描述 OLED 發光效率時，將內部電子-電洞結合的效率定義為內部量子效率(internal quantum efficiency, 簡稱 IQE, 標記 η_{int})，其主要的影響是包含材料缺陷、雜質、能帶、組成結構等，隨著有機材料技術的進步，內部量子效率已可達到將近 100% [6]，而光線能從元件內部穿透到外部的效率定義為光耦合效率(out-coupling efficiency, 標記為 η_c)，其兩者之乘積為 OLED 整體之效率，表示光線能穿透 OLED 元件出到空氣的效率其效率定義為外部量子效率(external quantum efficiency, 簡稱 EQE, 標記 η_{ext})，如式(1.3) [7]

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \times \eta_c \quad (1.3)$$

雖然內部量子效率隨著技術的進步可達到將近 100%，但由於 OLED 結構為層狀堆疊的結構，當光從發光層發射，因不同材料其折射率係數不匹配，而在界面處發生全反射(total internal reflection)導致光線被侷限於元件內，使得整體出光效率降低，如圖 1-3 所示，元件內部有不同的光學損失，大約有 30% 的光因介面全反射困在基板內，稱為基板模態(substrate mode)，則約 10% 的光受困在 ITO 內，稱為銻錫氧化物/有機層模態(ITO/organic mode)，另外，當光接觸到金屬表面時，光波會與金屬表面產生交互作用形成表面電漿子模態(surface plasmon polariton mode)約有 40% 的能量損失，最後僅有 20% 的光可穿透到空氣中 [1]，故近年來會使用微光柵結構於元件外部和內部已成為重要之研究，目的是將困在 OLED 結構中的光取出，並提高出光效率。

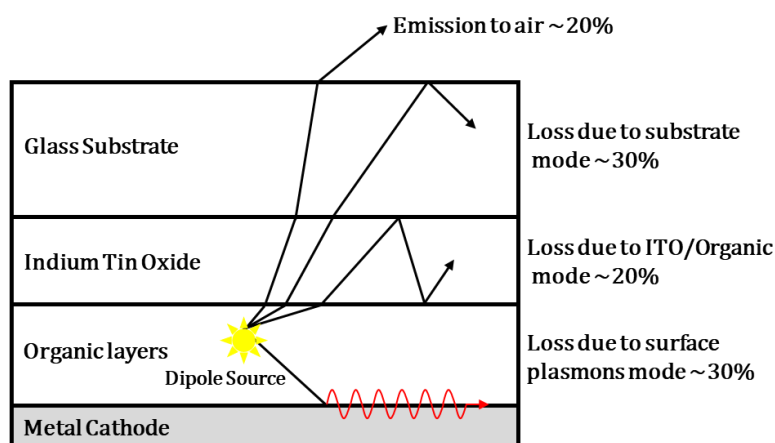


圖 1-3 光於 OLED 內部不同模態的能量比例 [1]



而提升光耦合效率方式可分為兩種：

1. 外部取光技術(external light extraction)

由於空氣與基板間產生全反射，造成大部分的光困在基板內，最常見的技術是在空氣及玻璃基板界面加工增加粗糙度來破壞全反射、貼附微透鏡陣列[8]，如圖 1-4 所示，貼附擴散膜[9]及塗佈擴散粒子利用散射原理[10]，上述的方法雖能夠有效地破壞空氣及玻璃基板界面的全反射，將被侷限在基板模態中能量耦合出來，其目前最主要的方式是利用微透鏡陣列增加出光，但若要更有效地將波導模態或是表面電漿子模態中的光取出必須使用內部取光技術來提升出光效率。

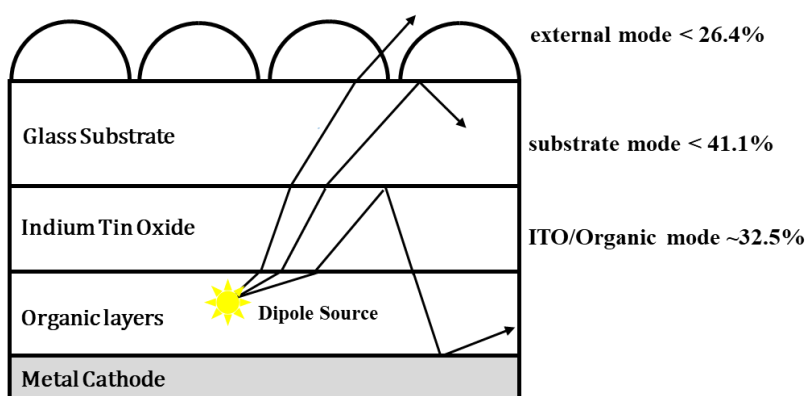


圖 1-4 OLED 貼上微透鏡陣列示意圖

2. 內部取光技術(internal light extraction)

由圖 1-3 可知除了大部分的能量被侷限於基板模態外，仍分別有 20%的 ITO/organic 模態和 30%的表面電漿子模態所造成的能量損失，要耦合這兩部分的能量至空氣就必須透過內部取光技術減少能量的損失，最常見的技術有使用週期性結構[11]、內部散射層[12]、多層膜共振腔結構[13]、光柵結構[14]、類週期性皺褶結構[15]等技術，如圖 1-5 所示。

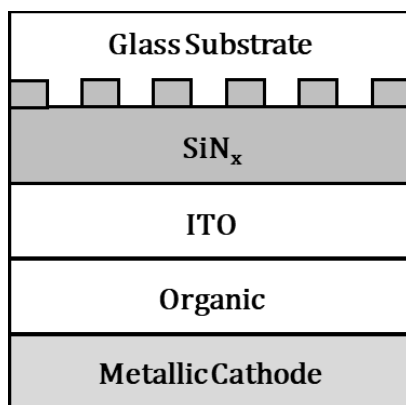


圖 1-5 元件內部結構示意圖[11]



1-3 OLED 於顯示器之應用

目前市面上顯示技術的主流仍為薄膜電晶體液晶顯示器(thin-film-transistor liquid crystal display, 簡稱 TFT-LCD), 是因為製程技術成熟及價格相較便宜。但近年來 OLED 的特性在顯示器的應用上也相當有潛力及發展, 以下表 1-1 為兩種不同顯示器特性之比較。

表 1-1 TFT-LCD 與 OLED 比較表[3]

	TFT-LCD	OLED
發光方式	需要光源及濾光片	自發光
出光效率	低	高
反應時間	長(毫秒)	短(微秒)
視角	窄	廣
色域	窄	廣
重量	重	輕
可撓性	差	優
製程成熟度	優	差

可藉由驅動方式將 OLED 分為主動式有機發光二極體(active matrix organic light emitting diode, 簡稱 AMOLED)和被動式有機發光二極體(passive matrix organic light emitting diode, 簡稱 PMOLED)兩種[16], 其驅動電路圖如圖 1-6 所示。若將 AMOLED 與 PMOLED 相比較, AMOLED 在製程較為複雜且應用於高解析度或是畫質較高及壽命較嚴格的產品, 其須透過薄膜電晶體(TFT)來驅動, 相較之下, PMOLED 的製程較為簡單且成本低, 常應用於小尺寸的 OLED 產品。

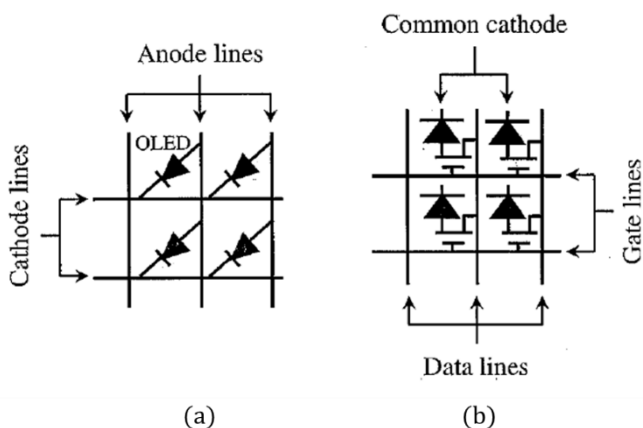


圖 1-6 (a)PMOLED ; (b)AMOLED 驅動電路[16]

在 AMOLED 中其結構可分為上發光式與下發光式兩種，如圖 1-7 所示[17]，以下發光式元件結構而言，當光往基板方向發光時，其矩陣驅動電路會阻擋到發光層發光路徑，使得有效發光面積減少，因此開口率(aperture ratio，簡稱 AR)及效率下降，其開口率只剩約 30%~40%。但對上發光元件而言，光不是經過基板而是從另一邊發光，且因陰極為透明導電極，光線直接朝上經透明導電極向上發光，並不會受到薄膜電晶體和金屬線的遮擋，其開口率為 70%，可從圖 1-7 清楚的看到上發光元件的開口率比下發光元件明顯大很多，故目前顯示主流的結構為上發光式的 OLED。

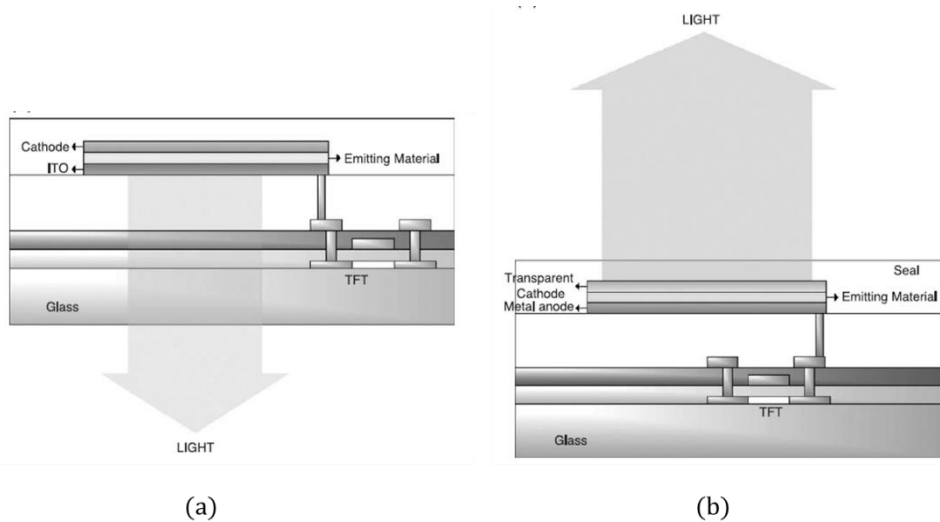


圖 1-7 (a)下發光式；(b)上發光式 OLED 元件



1-4 OLED 於照明之應用

一般市面上的照明光源為發光二極體及有機發光二極體兩種，前者為近年來在照明領域取代傳統白熾燈泡的技術，具有高效率的特性。前者與後者不同之處除了在於使用的材料不同之外，後者為自發性的面光源，光度柔和較 LED 好，可以大面積的製作，加上其本身具有可彎曲性及可透過調變輸入電壓使照明色溫改變等特性[6]，可在照明應用上達到超高的演色性，使得被照物體能更真實反映出物體的顏色，故 OLED 不管是對傳統照明領域或是照明燈具上更加受到重視，在此將 OLED 與 LED 於照明上的優缺點列於下表 1-2[18]。

表 1-2 LED 與 OLED 優缺點比較[18]

	LED	OLED
光源性質	點光源	面光源
演色性	95	80
可彎曲性	差	優
發光效率	60~90 (lm/w)	10~60 (lm/w)
壽命	$10^4 \sim 10^5$ (hour)	$10^3 \sim 10^4$ (hour)
照明面積	小	大

近年來 OLED 照明技術仍受到各國家的關注，並且投資大量資源進行研發，然而有機發光元件從過去以來，仍存在藍光材料壽命過短導致發光效率不足的問題，故藍光材料仍是 OLED 在照明應用上的瓶頸。目前台灣的工業技術研究院 (Industrial Technology Research Institute, ITRI) 研發一種不需使用藍光材料的白光 OLED 照明技術，其技術是使用長壽命的綠光材料利用金屬-有機-金屬 (metal-dielectric-metal, MDM) 的結構，產生平面型電漿耦合效應，如圖 1-8 所示，有效地將綠光材料的發光頻譜藍移，並解決白光 OLED 照明的問題。當 MDM 結構與其他發光材料整合後，成為電漿耦合之白光 PCOLED (plasmon coupled OLED)。在圖 1-9 中可知，PCOLED 可取代目前的 Hybrid WOLED (white OLED) 白光結構與專利限制，成為一種不需要使用藍光材料的白光 OLED 架構，此外由下表 1-3 可知，PCOLED 所使用的綠光材料發光效率可達 15~35 cd/A，壽命更可達 30 萬小時，因此 PCOLED 可望成為 OLED 照明產業的革命性技術[19]。

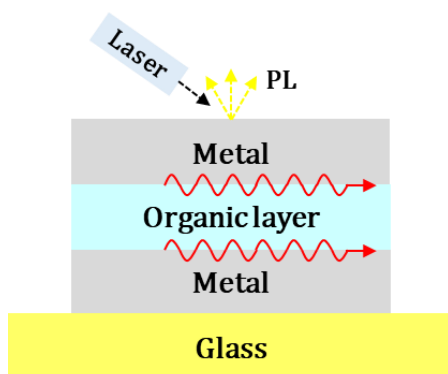


圖 1-8 MDM 表面電漿耦合[19]

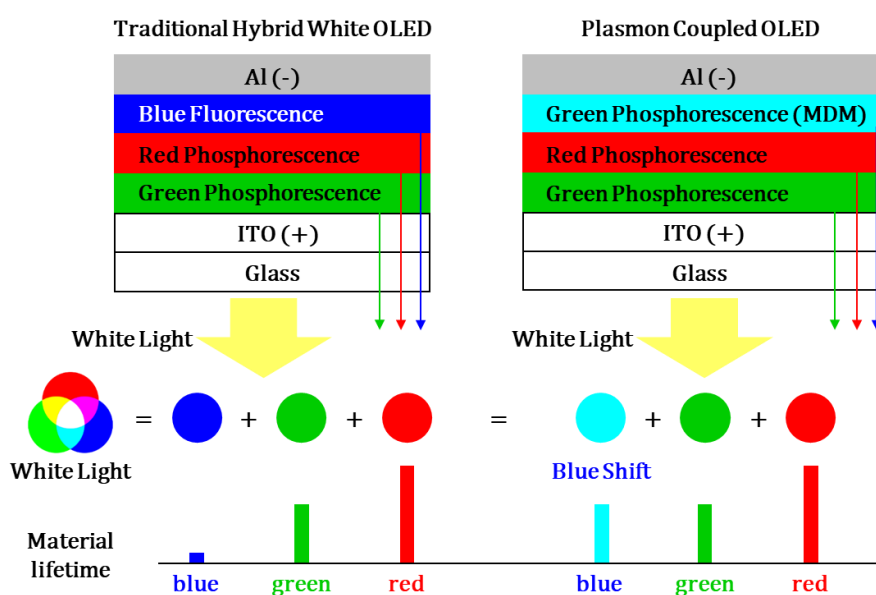


圖 1-9 傳統白光 OLED 與白光 PCOLED 之比較[19]

表 1-3 發光材料壽命及效率之比較[19]

Material of Blue Light Generation	Fluorescence	Phosphorescence	ITRI' PCOLED from Green Phosphorescence
CIE Color Coordinates	$x + y = 0.26$	$x + y = 0.6$	$x + y = 0.41 \sim 0.56$
Efficiency (cd/A)	9.9	20	15~35
Lifetime (hrs)	11,000	20,000	300,000



1-5 研究動機與目的

在許多 OLED 相關文獻中可知 OLED 具有許多特性如厚度薄、低消耗功率、寬視域角、廣色域、高對比度、高亮度、反應時間快、可撓曲性及自發光等優點，加上技術的純熟，使得 OLED 無論是在顯示器或者是照明應用都有相當的發展性，在市面上已有許多商業化產品如智慧型手機、手錶、相機、電視及照明燈具等。

但無論是使用在照明還是顯示器產業上的傳統型白光 OLED 仍存在藍光材料壽命較綠光及紅光材料過短的問題，導致發光效率不足，而無法有效地提升出光效率。近年來工研院研發一種使用金屬-有機-金屬(metal-dielectric-metal, MDM)結構讓綠光材料藍位移的技術，但並非所有的綠光材料都能達到藍位移的效果，是因為受限於材料本身的性質，舉例來說，同為綠光的 Alq_3 和 Ir(ppy)_3 ，當在 MDM 結構中被作為發光層材料時，量測出來的藍位移幅度會是 Alq_3 較大， Ir(ppy)_3 較小，除此之外，元件的出光效率也有所不同，這是受材料性質所影響的結果。

另外，MDM 結構係利用表面電漿耦合的方式，相較於一般的 metal-dielectric (MD)結構，它可在金屬表面上誘發一個或多個表面電漿產生，也就是說，當 MDM 結構中兩金屬之間的間距夠小時，兩金屬層之間的表面電漿會互相耦合可誘發出輻射(SPW_{odd})和非輻射(SPW_{even}) 兩條之色散曲線，可以有部分的光子被激發。然而，MDM 結構可視為微共振腔結構，倘若調整結構的光學長度時，其兩金屬之間表面電漿耦合的效應是否會受到影響，總結以上這些的因素都有可能是會影響結構整體的出光效率及頻譜位移的幅度，因此希望能先透過理論的方式設計結構的光學長度外，利用光學模擬的方式對所設計之結構以及內部具有光柵結構之設計，進行出光效率及頻譜完整性的分析與探討，希望能對 OLED 在照明及顯示器等領域發展提供一些貢獻。

第 2 章 模擬方法與結構特性

由 1-1 章節的介紹可以知道 OLED 元件是由光柵等級的薄膜堆疊而成的結構，為了完整研究對於有機發光二極體的機制與效率，可利用光的波粒二象性將 OLED 元件分為波動光學(wave optics)與幾何光學(geometrical optics)兩部分進行探討，本章節討論模擬方法詳細探討。

2-1 模擬方法

於 1-1-2 小節可以知道 OLED 發光機制，當光由激發態回到基態時，放出光子的過程與電磁學的電偶極輻射的過程類似，因此研究 OLED 發光效率會使用電偶極矩震盪的方式進行模擬此過程。本研究的光學模型是使用光學模擬軟體 Rsoft 及 LightTools 所建構而成。在光學元件尺寸與光波長接近條件下需要以波動光學的理论來模擬近場資訊，經由上面 1-1 節所提及，大多有機層的結構都是光柵等級薄膜組合而成，必須考慮到光學中的干涉與繞射效應，因此使用具電磁理論的商業軟體 Rsoft 進行模擬，並將其元件之效率及光強度輻射場匯入至商業軟體 LightTools 中模擬。光學模擬軟體 LightTools 中主要是以幾何光學的理论來模擬遠場資訊，會將玻璃基板以幾何光學的方式進行模擬是因為光學元件尺寸大於光波長且可以減少模擬計算時間，如此一來將近場的波動光學與遠場的幾何光學結合模擬才能完整有效的模擬 OLED 結構。

2-1-1 波動光學

本研究在近場的部分，如圖 2-1 所示，是使用商業光學模擬軟體 Rsoft 中的 FullwaveMOD 進行模擬，其原理是基於有限差分時域法(finite difference time domain，簡稱 FDTD)。考慮一個無流動電流及獨立電荷的空間，根據馬克斯威爾方程式(Maxwell's equation)中的馬克斯威爾-法拉第方程式(Maxwell-Faraday equation)與安培定律(Ampere's circuital law)在垂直座標系統寫出六個簡單地純量方程式。舉其中兩個方程式為例子，如式(2.1)和式(2.2)

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = -\frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \right) \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} = -\frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right) \quad (2.2)$$



其餘的四個式子與上述的二式具有對稱性，只是將 x, y, z 三個不同的變數交換，馬克士威爾方程式描述著電場隨時間的變化會受到磁場空間變化影響的情況，反之亦然。而有限差分時域法利用差分方程求解馬克士威爾方程式，最常見的方式仍是用 K. S. Yee 所提出的網格[20]，在空間上的網格點表示為

$$(i, j, k) = (i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z) \tag{2.3}$$

而在任一空間與時間之函數表示為

$$F^n(i, j, k) = F(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t) \tag{2.4}$$

其中 i, j, k, n 為整數， Δt 為時間分隔， $n\Delta t$ 為離散時間。而 Δx 、 Δy 、 Δz 分別為 x 軸、 y 軸和 z 軸空間的間隔距離， $(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z)$ 表示計算空間中離散的座標位置[21]。在離散化時，會分別對空間和時間進行中心差分趨近如式(2.5)和式(2.6)，

$$\frac{\partial F^n(i, j, k)}{\partial x} = \frac{F^n\left(i + \frac{1}{2}, j, k\right) - F^n\left(i - \frac{1}{2}, j, k\right)}{\Delta x} \tag{2.5}$$

$$\frac{\partial F^n(i, j, k)}{\partial t} = \frac{F^{n+\frac{1}{2}}(i, j, k) - F^{n-\frac{1}{2}}(i, j, k)}{\Delta t} \tag{2.6}$$

根據式(2.5)和式(2.6)，每一空間分隔需插入電場和磁場，並且以半個空間間隔穿插在計算空間中，則電場、磁場在一個單位空間網格中的位置[20, 21]，如圖 2-2 所示。

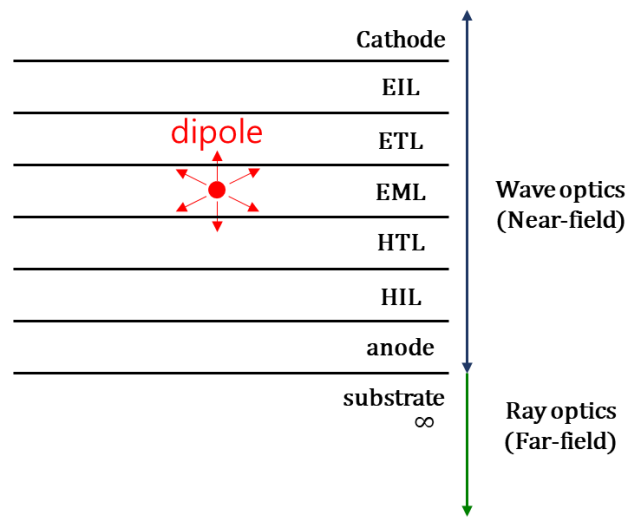


圖 2-1 波動光學及幾何光學模擬示意圖

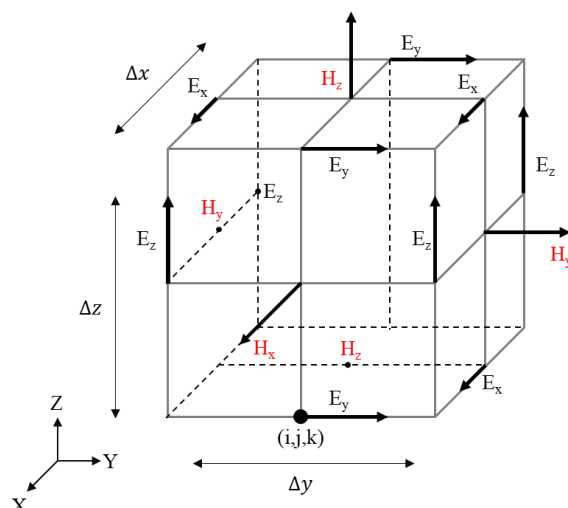


圖 2-2 Yee 所提出 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ 三個方向網格[20]

而時間是以不連續的方式切成 Δt 大小進行計算，電場分量上在時間為 $t = n\Delta t$ 時被計算，磁場分量則在時間為 $t = \left(n + \frac{1}{2}\right)\Delta t$ 被計算，其中 n 為整數。根據上述計算過程，可將先前的六個簡單方程式以 i, j, k 表示，並可用於計算給定網格點處的場，舉其中兩個方程式為例，如式(2.7)與式(2.8)，因此有限差分時域法會根據這六個方程式計算電場和磁場隨時間間隔為 $\frac{\Delta t}{2}$ 變化所交互影響的結果。

$$H_{x(i,j,k)}^{n+1/2} = H_{x(i,j,k)}^{n-1/2} + \frac{\Delta t}{\mu\Delta z} (E_{y(i,j,k)}^n - E_{y(i,j,k-1)}^n) - \frac{\Delta t}{\mu\Delta z} (E_{z(i,j,k)}^n - E_{z(i,j-1,k)}^n) \quad (2.7)$$

$$E_x^{n+1}(i,j,k) = E_x^n(i,j,k) + \frac{\Delta t}{\varepsilon\Delta y} (H_z^{n+1/2}(i,j+1,k) - H_z^{n+1/2}(i,j,k)) - \frac{\Delta t}{\varepsilon\Delta z} (H_y^{n+1/2}(i,j,k+1) - H_y^{n+1/2}(i,j,k)) \quad (2.8)$$

經由以上的說明，在有機發光二極體發光層中放入三個不同方向的電偶極，模擬其內部出光，便可以計算出光耦合效率、不同角度的發光頻譜及光強度角度分布。

2-1-2 幾何光學

本研究在遠場的部分，如圖 2-1 所示，是由商用模擬軟體 LightTools 所建構的，主要是使用光線追跡法(ray tracing method)對整個光學模型進行模擬，其光線的分布是利用蒙地卡羅 (Monte Carlo) 模擬計算在所需的平面或空間中的亮度、光度及輝度。一般光線會從設定的位置及範圍內光源採隨機方向發射出去，經過光學系統後由接收器收集光線，為了能有足夠的準確度來分析光學模型，必須使用大量的光線數來計算，除了所計算的時間會增加外，也會增加電腦記憶體的使用量。在此模擬軟體中，強度的計算可使用遠場(Far-Field)接收器來收集，至於照度及輝度



的部分分別可使用表面接收器及空間(spatial)或角度(angular)輝度計來計算。由於本論文所研究的 OLED 元件所發出來的發光頻譜是個多頻頻譜，因此將自行製作光源，並使用遠場接收器來收集光線及計算強度。

2-2 出光效率指標

1. 內部量子效率(internal quantum efficiency, 簡稱 IQE, 標記為 η_{int})

一般量子效率定義為發光的光子數與注入的電子數之比值，又可分為內部量子效率及外部量子效率兩種。內部量子效率指的是電子電洞對轉換成光子的情況，主要影響的因素包括材料缺陷、能帶、雜質及結構。

2. 外部量子效率(external quantum efficiency, 簡稱 EQE, 標記為 η_{ext})

外部量子效率的定義為在一個理想的有機發光二極體內所有發光的光子能穿透 OLED 至空氣中的比例，其計算公式以式(2.9)式表示。

$$\eta_{ext} = \frac{\int \Phi_{det}(\lambda)/(hc/\lambda)d\lambda}{I_{OLED}/e} \quad (2.9)$$

3. 光耦合效率(out-coupling efficiency, 標記為 η_c)

光耦合效率定義為外部量子效率與內部量子效率之比值，如式(2.10)，是能夠直接反應因元件吸收、反射、折射及結構等狀況而造成光侷限於元件內的效率指標，此光耦合效率也可反應在任何以輻射功率表示的效率增益。

$$\eta_c = \frac{\eta_{ext}}{\eta_{int}} \quad (2.10)$$

4. 發光效率(luminous efficiency, 標記為 η_L)

發光效率又稱為電流效率(current efficiency)，定義為發光元件的亮度(L)與電流密度(J)的比值，如式(2.11)所示，單位為燭光/安培(Cd/A)，其中 L_{\perp} 為發光元件垂直方向的正向亮度， A_{\perp} 為操作電流通過發光層的有效面積。

$$\eta_L = \frac{L}{J} = \frac{L_{\perp}A_{\perp}}{I_{OLED}} \quad (2.11)$$

2-3 模型基本設定

2-3-1 光學模型網格條件

在 2-1-1 小節中，介紹了光學模擬軟體 Rsoft 中是使用有限差分時域法進行計算，會在 x,y,z 三個不同方向上依所設定的網格尺寸解馬克士威爾方程式，並對下

一個網格做差分，即便是個尺寸很小的 OLED 元件，在模擬過程中仍會受所切的網格尺寸影響，當網格尺寸切得愈小代表計算的越精細，相對地，計算時間被拉長，記憶體運算量增加，所以在網格尺寸的設定上須加以考量。通常網格的切法分為均勻(uniform)和非均勻(non-uniform)兩種方法，如圖 2-3 和圖 2-4 所示，由於薄膜層的厚度很薄，當使用均勻的切法是以等長的網格週期進行切割，導致兩個薄膜層間實際被計算的部分不精確，可能會有計算上的錯誤，所以將採用非均勻的切法來模擬，其好處是網格週期大小可依該材料之波長進行切割，這樣的模擬條件可使在每層薄膜的效應可以被計算的更精確且減少計算上的錯誤。

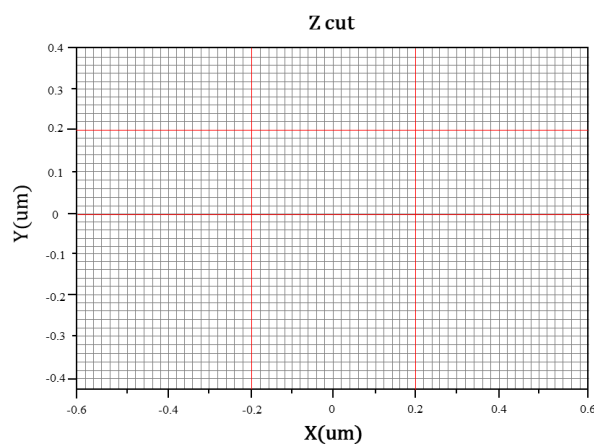


圖 2-3 網格均勻切法

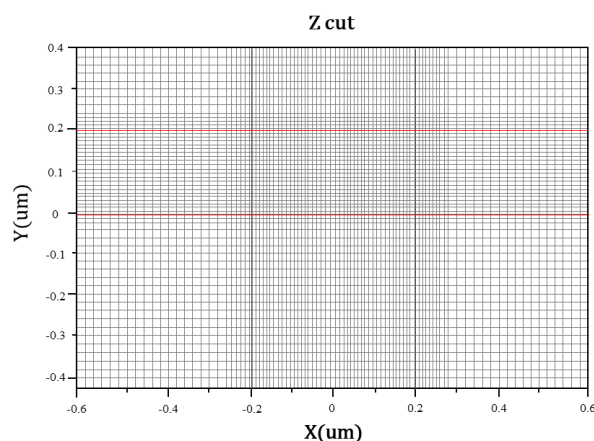


圖 2-4 網格非均勻切法

2-3-2 光學模型邊界條件

在光學模擬軟體 Rsoft 中，其光學模型之邊界使用完美匹配層(perfectly matched layer, PML)，也有其他邊界條件可以使用如週期性(periodic)、對稱性(symmetric)、

非週期性(anti-symmetric)及完美導體(perfect electrical conductor, PEC)，其邊界條件可分別應用於 x,y,z 三個方向中，如圖 2-5 所示，之所以使用 PML 作為設定的原因是在於要假設元件為無窮大且貼近真實 OLED 元件發光發射至邊界的情況，因此採用 PML 作為模擬邊界條件。

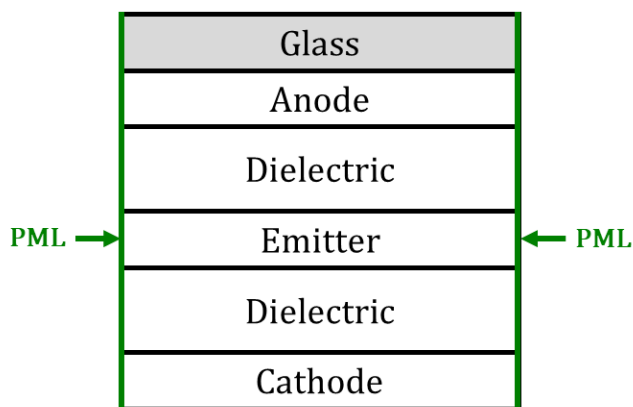


圖 2-5 波動光學之模型邊界條件

而在光學模擬軟體 LightTools 中，其光學模型的四個邊界會設定為 100% 的吸收條件是為了能準確計算整體 OLED 的出光情形，如圖 2-6 所示，這樣的邊界設定可能會低估元件出光效率的模擬結果，其原因在於實際 OLED 元件發出的光是四面八方，有些光線可能會從元件的四周邊界耦合出來，因此實際與模擬結果有些許的差異。但在實驗的量測中，元件並不是無限延伸，倘若實驗的面積越大時，出光效率增益應該會趨近於模擬結果。

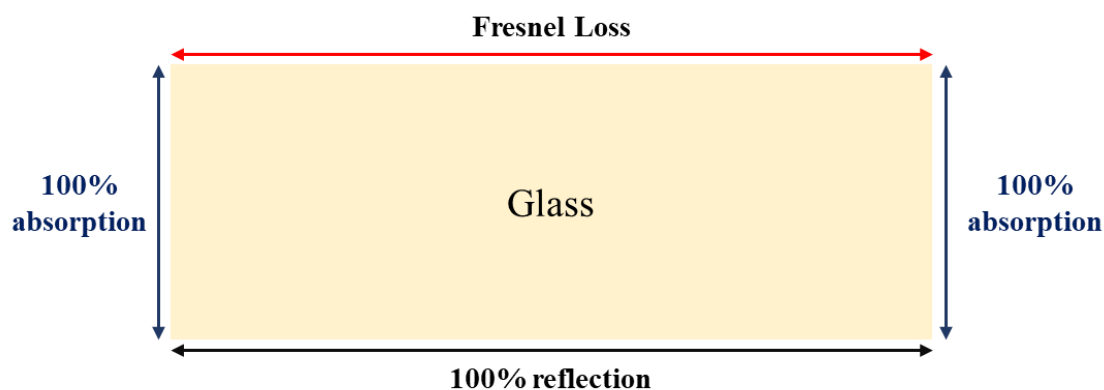


圖 2-6 幾何光學之模型邊界條件

2-3-3 兩相鄰材料層間的菲涅耳損耗 (Fresnel Loss)

由先前的介紹可知 OLED 元件為堆疊層狀結構，當光線在入射至薄膜層介面時，因每層薄膜材料之折射率不同，在不同兩相鄰材料間之介面會有折射、反射和



全反射的現象產生，因此當光線入射至不同材料介面時必須考慮損耗，如玻璃基板/空氣。當入射光線經過材料邊界時會根據菲涅耳定律(Fresnel law)，其光線正向入射的反射損耗 R，如式(2.12)表示。

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (2.12)$$

2-4 結構特性

2-4-1 微共振腔效應之探討

一般而言 OLED 基本結構是由多層有機材料所組成且被陰極與陽極夾在兩個電極間，其元件的發光特性不僅依賴元件本身的發光材料也受限於結構。在 OLED 中，不論是上發光或是下發光元件，各種不同結構的 OLED，如圖 2-7，都有不同程度的共振腔效應，如圖中的(d)與(e)是由兩金屬電極組合而成的微共振腔結構會比圖中的(a)具有較強的微共振腔效應使發光光譜有窄化的現象[6] [22]。

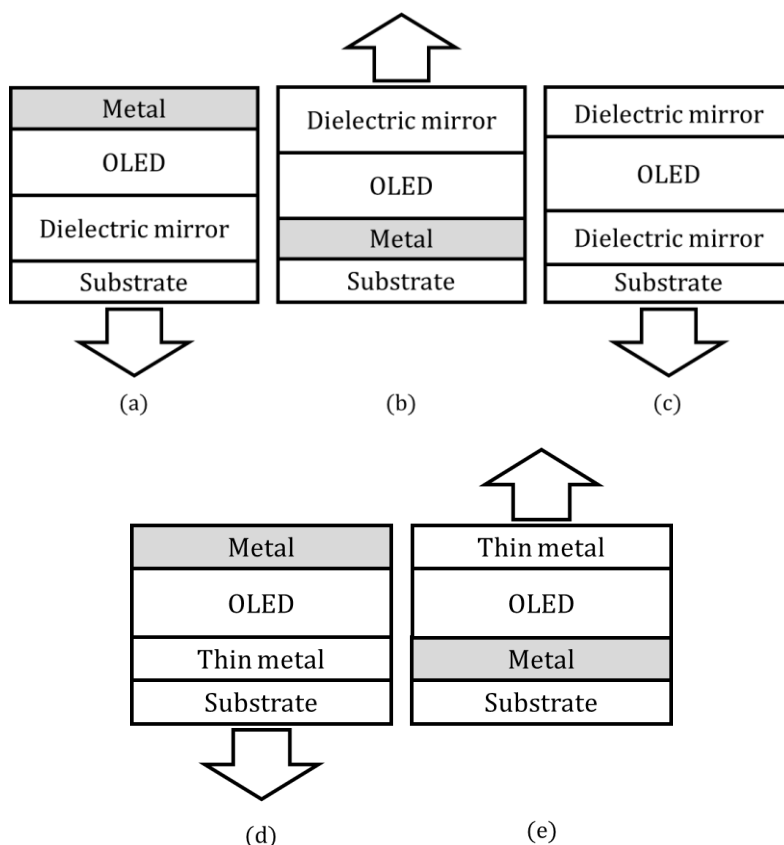


圖 2-7 使用金屬或介電材料組合成各種具微共振腔的 OLED 結構；(a)與(b)使用金屬與介電材料；(c)使用兩個介電材料；(d)與(e)使用兩個金屬[22]

微共振腔效應(microcavity effect)是一種元件內部的光學干擾現象，使得其元件特定的波長在符合共振腔模式後，可在特定的角度發出，因此在光譜上的半高全寬(full width at half maximum, FWHM)會變窄，於不同角度的強度與波長也會不一樣[6]，且其效應對 OLED 的性能像是發光效率、發光光譜的特性有很強的影響。舉例來說，典型的 OLED 通常在玻璃基板上會有一個反射金屬陰極和透明的銦錫氧化物(ITO)，如圖 2-8(a)，此類的 OLED 屬於下發光元件，大部分的光會直接由透明陽極穿出，少部分的光會經由高反射的陰極反射且內部光學效應像是弱的微共振腔效應，此時元件在直接發射與反射之間的干涉現象較屬於廣角干涉(wide-angle interference)，如圖 2-9(a)。另一方面，像是上發光元件和微共振腔 OLED，如圖 2-8(b)，光在這種較強的微共振腔的光學特性不僅有廣角干涉也因電極的反射造成光束干涉(multiple-beam interference)，如圖 2-9(b)，因此微共振腔效應更加明顯，故在任何類型 OLED 的結構中，光學性質必須進行詳細考慮及分析[6] [22]。

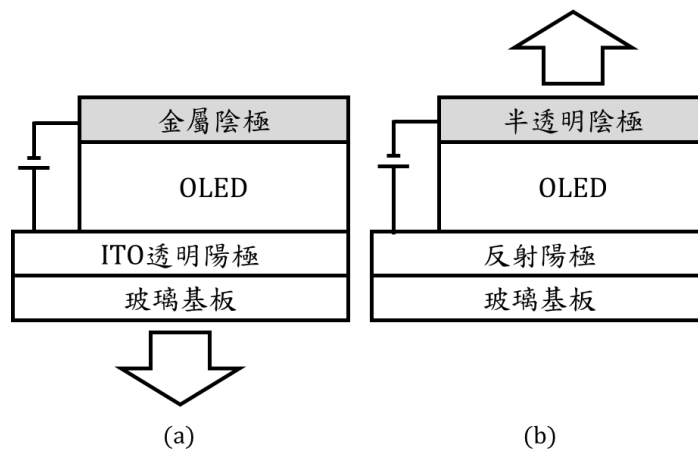


圖 2-8 (a)下發光元件；(b)上發光元件[6]

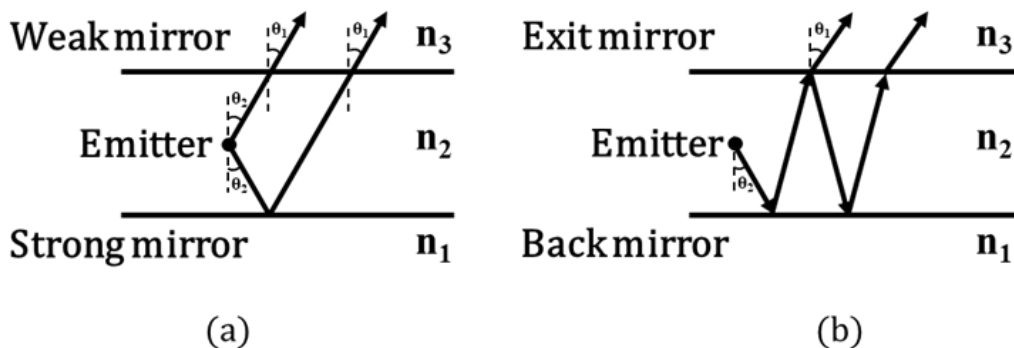


圖 2-9 (a)廣角干涉(wide-angle interference)；(b)光束干涉(multiple-beam interference)示意圖[22]

簡單來說，如上述所提及的結構，其微共振腔是可由金屬及介電材料所構成，故微共振腔效應可簡單視為一種 Fabry-Perot 的共振腔，故共振腔允許的出光光譜波長，其條件應滿足 Fabry-Perot 的共振腔公式，如式(1.3)，其公式證明如下：

如圖 2-10 所示，在一共振腔內，當光源發光其非正向光由 n_2 到 n_3 時，光線會在 n_2 和 n_3 介面間部分光會發生全反射，部分光會在介面發生折射現象發射出去，根據司乃爾定理(Snell's law)推論。當反射回來的光線打至 n_2 和 n_1 介面後直接反射回去，假設其光線於 n_2 和 n_3 介面間直接穿透出去無折射之情況下進行推論。

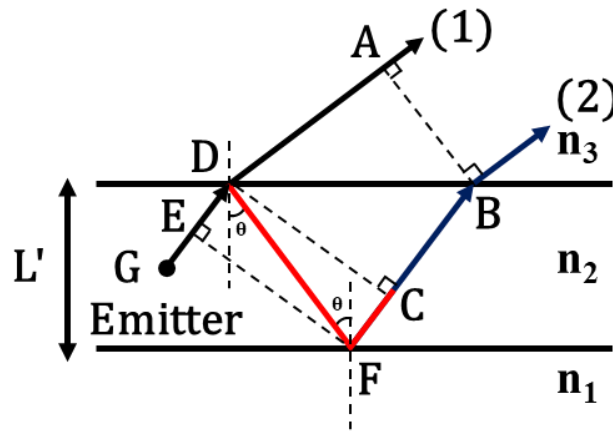


圖 2-10 Fabry-Perot 共振腔示意圖[23]

在圖 2-10 中有兩道光程，其光程 \overline{GDA} 為路徑(1)，經由上面金屬電極反射造成相位差 φ_1 與光程 \overline{GDFB} 為路徑(2)，經由下面金屬電極反射造成相位差 φ_2 ，其兩者間的光程差為 \overline{DFC} ，若要滿足共振腔效應產生建設性干涉，則最後相位差需為 2π 的整數倍，因此可推得 Fabry-Perot 共振腔的表示式(2.13) [23]：

$$\begin{aligned} \overline{DF} &= \frac{L'}{\cos \theta} \\ \overline{DF} + \overline{FC} &= \overline{DF} + \overline{DF} \cos(2\theta) = \overline{DF}(2\cos^2 \theta) = 2L' \cos \theta \\ \therefore \Delta \varphi &= (2\pi)m, m = 0, 1, 2, \dots \\ \therefore \Delta \varphi &= k \times (\overline{DF} + \overline{FC}) - 2\varphi = (2\pi)m \\ \Rightarrow k \times 2L' \cos \theta - 2\varphi &= (2\pi)m \\ \Rightarrow \frac{2L' \cos \theta}{\lambda} - \frac{\varphi}{2\pi} &= m \end{aligned} \quad (2.13)$$



其中 L' 為總光學長度， λ 為共振腔允許出光波長， φ 為反射金屬側的相位差表示式，如式(2.14)，式子中的 n_s 為入射介質的折射率， n_m 與 k_m 分別為金屬實部折射率及金屬虛部折射率[24, 25]。

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{2n_s k_m}{n_s^2 - n_m^2 - k_m^2} \right) \quad (2.14)$$

除了使用前面所提的利用 Fabry-Perot 共振腔的方法調整 OLED 的光學長度外，也可以使用當共振腔共振時形成駐波，其腔體長度使否有滿足駐波的條件來探討共振腔效應。如圖 2-11 所示，假設當兩端都是完美金屬時，當共振時其光波欲在其中產生駐波的條件且節點必須位於金屬表面上[26]，此可知其條件為式(2.15)

$$L' = \frac{\lambda}{2} n, n = 1, 2, 3, 4 \dots \quad (2.15)$$

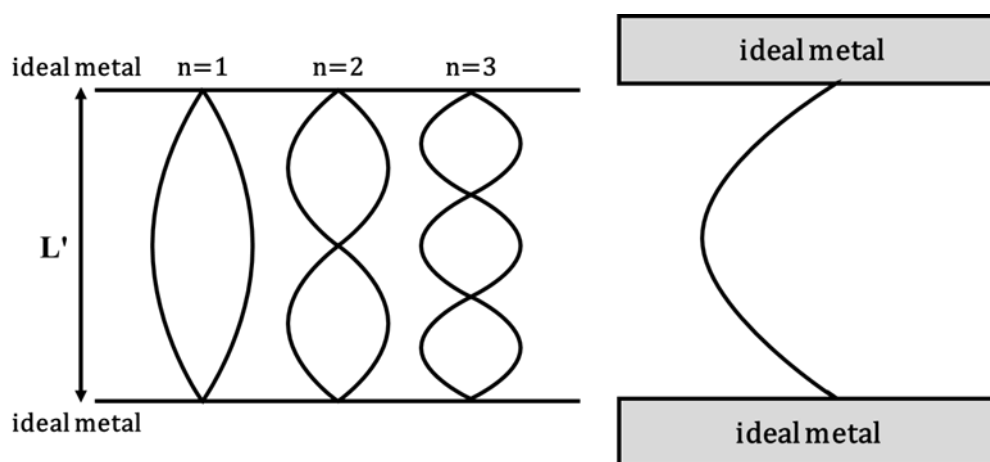


圖 2-11 完美金屬之駐波型式及電場分布

若兩端為不完美金屬，此時駐波的節點不會在金屬表面且光波的尾端會穿透至金屬內，如圖 2-12 所示，故必須考慮在金屬內的穿透長度(penetration depth, L_{pen})及反射金屬側的相位差(phase shift, β)[24]，其兩者關係式為式(2.16)

$$L_{pen} = \frac{\lambda(\pi - \beta)}{4\pi} \quad (2.16)$$

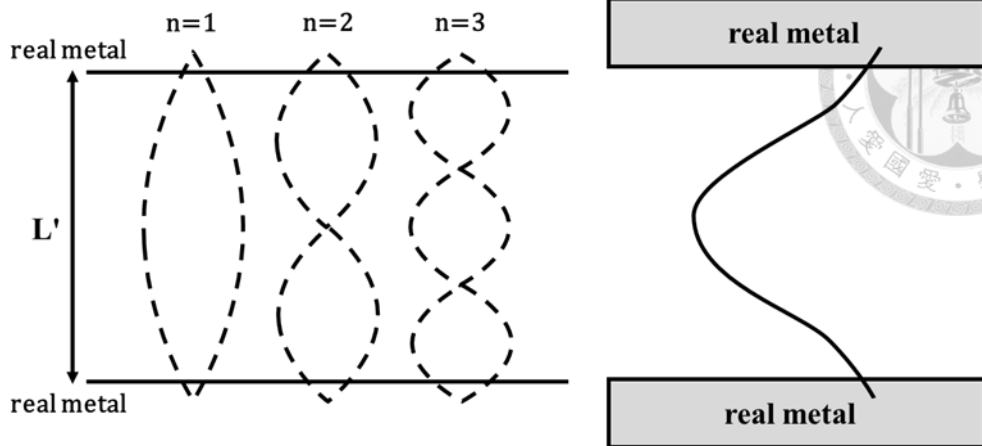


圖 2-12 不完美金屬之駐波型式及電場分布

因此將重新推導共振腔之光學長度，經推論後可得出共振腔允許出光的共振長度，如式(2.17)，其中 β 為上下金屬相位差的總和。

$$\frac{2L'}{\lambda} - \frac{\beta}{2\pi} = m, m = 0,1,2,3 \dots \quad (2.17)$$

由此可知，當使用 Fabry-Perot 方式或者是用駐波的觀念來推論微共振腔效應都是可行的，因此當選定陰極及陽極材料及共振波長後，可由式(1.3)與式(1.7)調整光學長度決定最佳化的元件厚度外，也可使得出光的特性符合實際的應用。

2-4-2 表面電漿極化子(SPPs)

由 1-1-1 小節可知 OLED 為堆疊層狀結構，在這種薄膜結構中會造成不同光學模式的損失，最大部分的能量是由表面電漿極化子效應造成的損失，本小節將介紹表面電漿極化子的基本原理。表面電漿極化子(surface plasmon polaritons, SPPs)為金屬表面的自由電子與電磁波發生交互作用的現象，通常發生於結構中金屬電極與介電材料的介面上，如圖 2-13(a)所示。當被激發後，會在介電材料/金屬介面震盪，造成表面極化電荷密度不均勻的情況而形成沿著表面傳播之縱波，並在垂直方向上消逝(evanescent)，如圖 2-13(b) [27]。

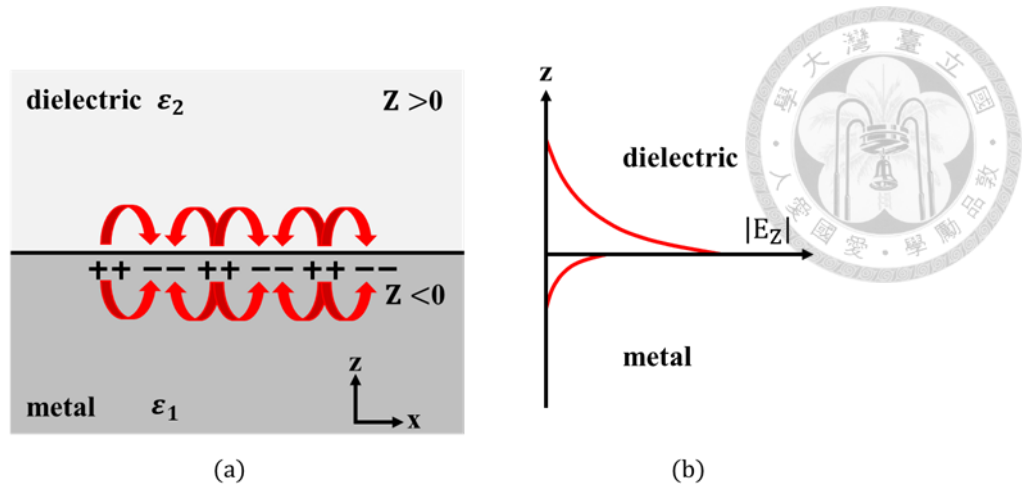


圖 2-13 (a)電漿子被激發後，在介電材料/金屬表面產生電荷密度分佈；(b) 表面電漿子之電場強度沿著介面垂直方向衰減[27]

對於表面電漿子的電磁場性質，可使用古典電磁學理論中的馬克士威爾方程式及電磁波之邊界條件進行討論與分析。當考慮一 TM 波由介電材料入射至金屬表面，其激發之表面電漿子，在介電材料中 $Z > 0$ 的電磁場如式(2.18)、式(2.19)及式(2.20)

$$H_{2y}(x, z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (2.18)$$

$$E_{2x}(x, z) = i \frac{A_2}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (2.19)$$

$$E_{2z}(x, z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (2.20)$$

而在金屬中 $Z < 0$ 的電磁場如式(2.21)、式(2.22)及式(2.23)

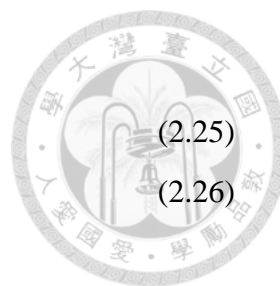
$$H_{1y}(x, z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (2.21)$$

$$E_{1x}(x, z) = -i \frac{A_1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (2.22)$$

$$E_{1z}(x, z) = -\frac{A_1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (2.23)$$

其中 ϵ_1 、 ϵ_2 、 A_1 、 A_2 、 k_{1x} 、 k_{2x} 、 k_{1z} 、 k_{2z} 分別為介電材料及金屬之介電常數、磁場振幅、x 方向之波數和 z 方向之波數。由於邊界條件之限制，於邊界 $Z = 0$ 之電場須連續，此時 $H_{1y} = H_{2y}$ ，則 $A_1 = A_2$ ，其可定義 x 方向波數為 $\beta = k_{1x} = k_{2x}$ ，又由 $E_{1x} = E_{2x}$ 得知式(2.24)

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (2.24)$$



H_y 的表達式為了滿足波動方程式，可推論下列關係式

$$k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_1 \quad (2.25)$$

$$k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_2 \quad (2.26)$$

其中 $k_0 = \frac{\omega}{c}$ 並代入式(2.25)與式(2.26)且結合式(2.24)，解出

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (2.27)$$

若介電材料之介電常數為 ε_d 且金屬之等效介電係數忽略碰撞，則可將式(2.27)改寫為式(2.28)

$$\beta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)}{(1 + \varepsilon_d) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}} \quad (2.28)$$

也由式(2.28)可知，當 β 趨近於無窮大時，其式子中的角頻率 ω 趨近於 $\omega_p \sqrt{\frac{1}{1 + \varepsilon_d}}$ ，其須使用小於該頻率的電磁波激發表面電漿子。如圖 2-14 所示，在一相同頻率下，其真空色散曲線及金屬介面表面電漿子分別為藍線及紅線，當不管入射角度為何，可知在真空中的色散曲線無法激發出表面電漿子共振，故會藉由一些耦合機制，才能使入射之電磁波得到較高的 k_x 值而達到激發表面電漿子共振的條件[27, 28]。

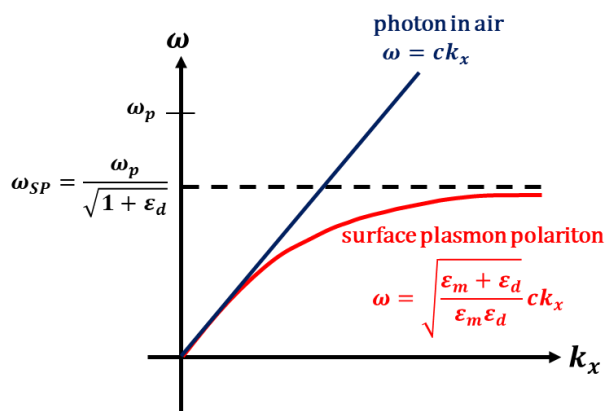


圖 2-14 金屬介面表面電漿子之色散曲線

常用的耦合機制有三種，其一是在金屬表面製作週期性光柵(grating)結構作為耦合媒介，如圖 2-15 所示，當施加電磁場作用下，這些週期性結構會造成在特定波長的極化子震盪，而產生額外的 k_x 值提供給入射電磁波，入射電磁波將獲得或減損光柵倒晶格向量(grating vector)整數倍的額外水平波向量，當所獲得的光柵到晶



格向量使入射光的波向量分量等於表面電漿子的波向量時，即可激發金屬表面電漿共振，其共振條件須滿足下列關係式[28]

$$k_{x,inc} \pm mk_g = k_{sp}, m = 1,2,3 \dots \quad (2.29)$$

其中 $k_{x,inc}$ 為入射光之水平波向量， $k_g = 2\pi/\lambda_g$ 代表週期為 λ_g 之光柵波向量大小，由式(2.30)之條件可得知，可藉由調整不同光柵結構之週期來達到表面電漿共振模態。

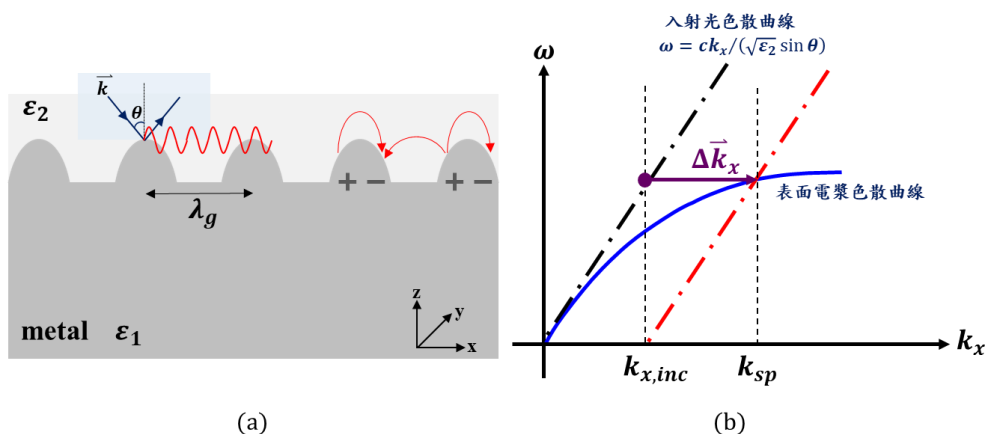


圖 2-15 (a)以週期性結構耦合機制示意圖；(b) $\Delta \vec{k}_x = m \vec{k}_g$ 符合金屬表面電漿色散關係圖

至於 Kretschmann configuration 和 Otto configuration 的耦合機制，是利用折射率較高的材料產生內部全反射消逝場(attenuated total internal reflection, ATIR)來激發表面電漿共振，如圖 2-16。當入射光打進折射率較高的稜鏡中，會在稜鏡與介電材料界面處產生全反射時，在緊鄰全反射界面附近會有一部分的消逝場穿隧至介電材料或金屬中，當消逝場所具有之 k_x 值與全反射入射光之水平分量 k_x 相同時，即可激發介電材料與金屬界面處的表面電漿共振[28]，如圖 2-17 所示，其共振條件須滿足下列關係式

$$k_{x,inc} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_3} \sin \theta_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} = k_{sp} \quad (2.30)$$

因此使用這些耦合機制能激發表面電漿共振，使非輻射性表面電漿有機會耦合到輻射性表面電漿。

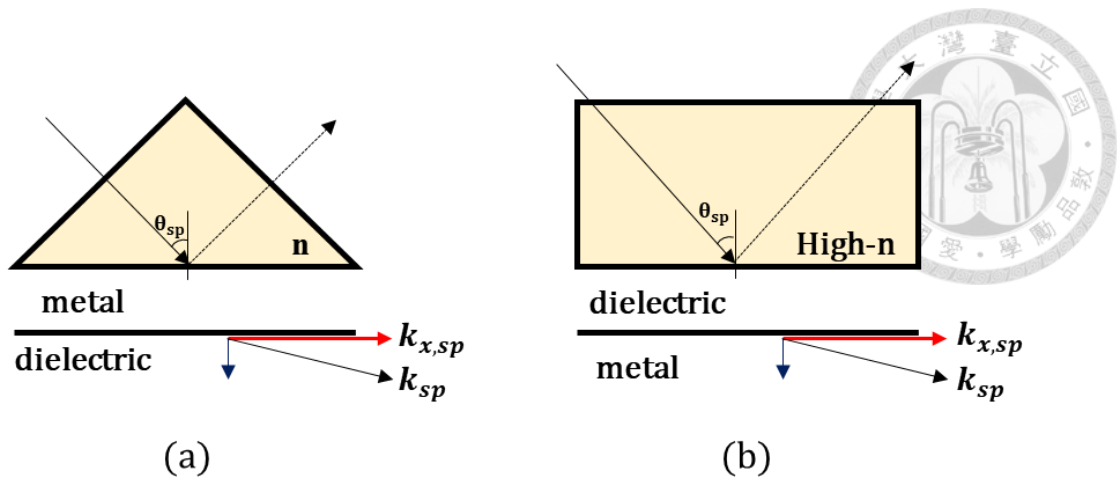


圖 2-16 (a) Kretschmann Configuration ; (b) Otto Configuration 耦合機制示意圖

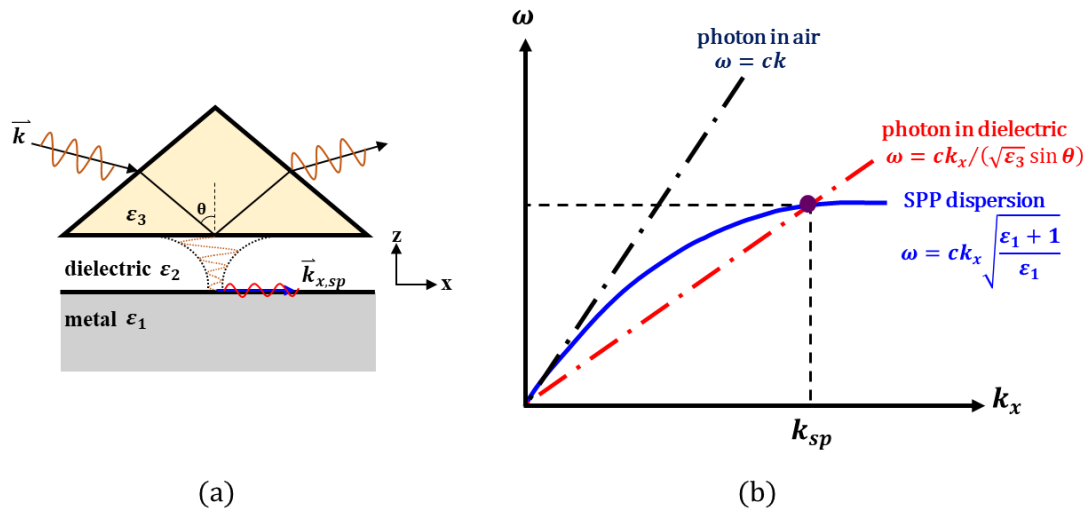
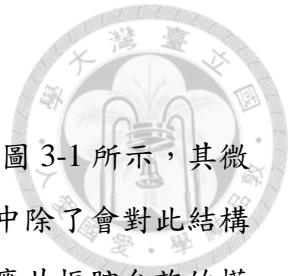


圖 2-17 (a)利用 ATIR 方式耦合示意圖；(b) 具有較高 k_x 值激發金屬表面電漿色散關係圖

第 3 章 模型設計與分析



本研究金屬-有機-金屬之結構，可視為微共振腔的結構，如圖 3-1 所示，其微共振腔效應會影響元件的出光效率及發光頻譜，所以在本章節中除了會對此結構進行最佳化設計使光子藉由此設計重新分布在特定的區域相對應共振腔允許的模態來調整發光頻譜之外，也會在平面結構內貼附不同週期的光柵結構來探討出光效率，並對兩種不同結構進行分析，且在此之研究不考慮電性的影響。

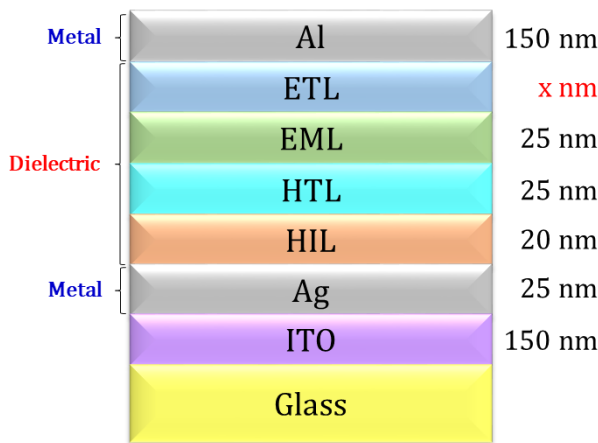


圖 3-1 金屬-有機-金屬結構

3-1 共振腔長度設計

在此章節開頭提及本研究之結構可視為微共振腔結構，此結構之膜層厚度將影響發光頻譜的表現，根據 2-4-1 節所探討的微共振腔效應可知，當 $L' = n\lambda/2$ ， n 為整數情況下，共振腔對應此共振波長會有最佳的發光強度，故本小節將使用 Fabry-Perot 共振腔的方法調整該結構的光學長度，其示意圖如圖 3-2。

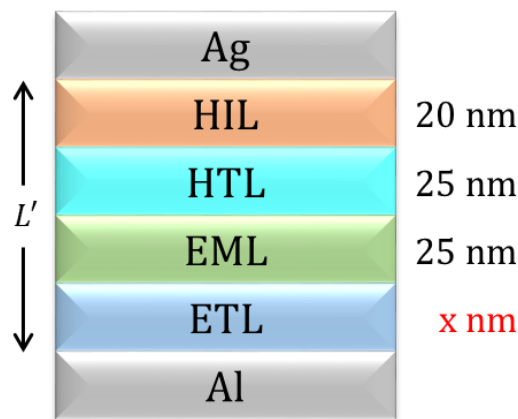


圖 3-2 共振腔結構示意圖



首先，設計元件固定共振條件分別為 $L' = \lambda/2$ 、 $L' = \lambda$ 及 $L' = 3\lambda/2$ 條件下，計算出 ETL 於不同共振條件下的厚度。由於所探討之結構的金屬不是完美金屬，須考慮兩金屬造成的相位移，其計算如下：

$$\varphi_{Al} = \tan^{-1} \left(\frac{2n_{ETL}k_{Al}}{n_{ETL}^2 - n_{Al}^2 - k_{Al}^2} \right) \quad (3.1)$$

$$\varphi_{Ag} = \tan^{-1} \left(\frac{2n_{HIL}k_{Ag}}{n_{HIL}^2 - n_{Ag}^2 - k_{Ag}^2} \right) \quad (3.2)$$

n_{ETL} 、 n_{HIL} 、 n_{Al} 、 n_{Ag} 為 ETL、HIL、Al 及 Ag 各層之折射率， k_{Al} 、 k_{Ag} 分別為 Al、Ag 的吸收係數，將所求出金屬 Al 與 Ag 之相位移且代入式(2.16)中，可得兩金屬的穿透深度分別為 L_{Al} 和 L_{Ag} ，並代入 Fabry-Perot 等式，如式(3.3)，求得在所允許之模態下的 ETL 厚度為 40 nm、190 nm 及 335 nm，其中 n_i 為共振腔體內各層之折射率，而 d_i 為共振腔體內各層材料的厚度。

$$\sum_i n_i d_i + L_{Al} + L_{Ag} = \frac{\lambda}{2} m \quad (3.3)$$

3-2 平面型之 MDM 結構

3-2-1 平面結構模擬模型

在 2-1 節中說明了有關本研究的模擬方法，且將結構分成波動光學與幾何光學兩部分模擬，其在波動光學與幾何光學中模擬之結構，如圖 3-3 和圖 3-4 所示。設定參數如表 3-1。

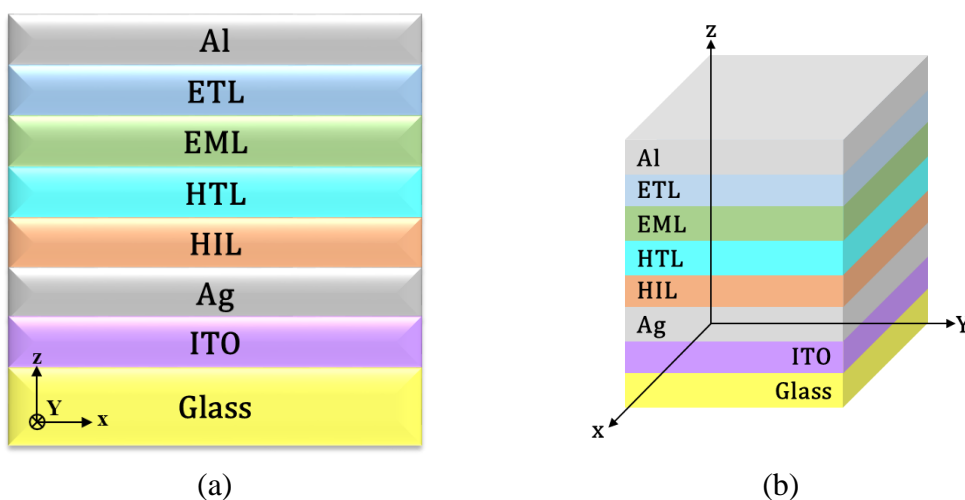


圖 3-3 波動光學模型圖 (a) 2D 模型；(b) 3D 模型

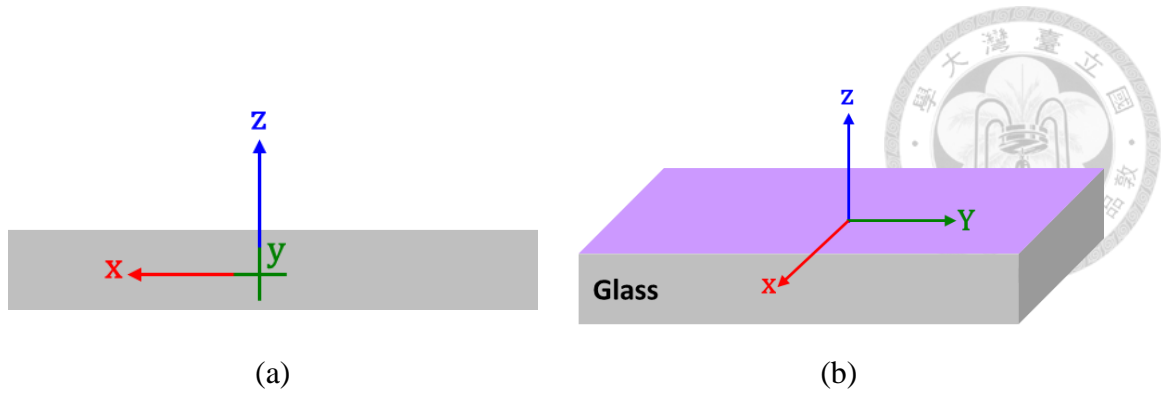


圖 3-4 幾何光學模型圖 (a) X-Z 平面；(b) 3D 模型

表 3-1 平面結構參數 (unit : nm)

ITO	Ag	HIL	HTL	EML	ETL	Al
150	25	20	25	25	25 40 190 335	150

3-2-2 發光層 Dipole 位置驗證

在有機發光二極體模擬中，dipole 放置的位置會對場型和效率影響很大，故本小節將改變 dipole 的位置，評估 dipole 的設置對出光效率的影響。當固定發光層的厚度下，以 5 nm 的間距改變 dipole 在 z 方向位置，而 x 方向上保持不變，其出光效率會在 dipole 於發光層中間偏下處有最佳的效果，如圖 3-5 所示，此外也可知當 dipole 越靠近 ETL 和 HTL 界面時出光效率會逐漸下降，是因為離上下金屬層太近而造成能量上的損失，進而影響效率，所以在模擬過程中會把 dipole 放置於發光層中間偏下處的位置。

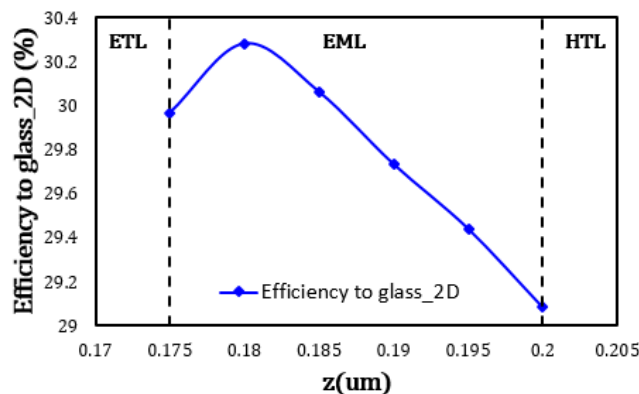


圖 3-5 dipole 在 z 方向上不同位置的效率



3-2-3 不同 ETL 厚度對頻譜之影響

由 2-4-1 節的微共振腔效應可知，當腔體之光學長度 L' 符合共振腔條件時，會有特定波長的光得以特定的角度射出，在 3-1 節中根據 Fabry-Perot 共振腔公式計算出在特定模態下的 ETL 厚度分別為 40 nm、190 nm 和 335 nm，由圖 3-6 模擬結果可知，當 ETL 厚度從 25 nm 分別增加為 40 nm、190 nm 和 335 nm 時，其共振波長分別為 497.5 nm、527.5 nm、532.5 nm 和 517.5 nm。在圖 3-7 的 CIE 色座標中發現發光頻譜之顏色除了 ETL 厚度為 25 nm 從藍綠色偏移至藍色外，其他三種不同厚度的 ETL 之發光顏色從藍綠色偏移至綠色，x 值落在 0.1~0.25 間，y 值落在 0.55~0.75 間，換句話說，當 ETL 厚度隨之增加，發光波長會往長波長移動，是因為結構中的共振腔效應所造成的結果，為了證實模擬發光頻譜之結果，我們使用 2-5 節提及的 Otto configuration 耦合機制進行驗證，模擬結果如圖 3-8、圖 3-9、圖 3-10 及圖 3-11 所示，在不同的入射角度下，反射率的高低表示表面電漿是否成功被激發，反射率越低表示表面電漿可以成功的被激發。此外在圖中部份的表面電漿是可存在於輻射區域內，表示會有較大的機會耦合出空氣，而部分的表面電漿存在非輻射區域中，表示無法被激發到空氣中造成能量損失，因此可將成功被激發至輻射區域內的表面電漿之波長範圍找出，並與頻譜上的強度之波長範圍相比對，會得知兩者輻射至空氣中的波長範圍相同，經由兩種不同的模擬方式，模擬不同 ETL 厚度下的發光頻譜之結果，可知隨著 ETL 厚度增加，發光頻譜之波長會往長波長移動，其發光顏色由藍綠色偏移至綠色。

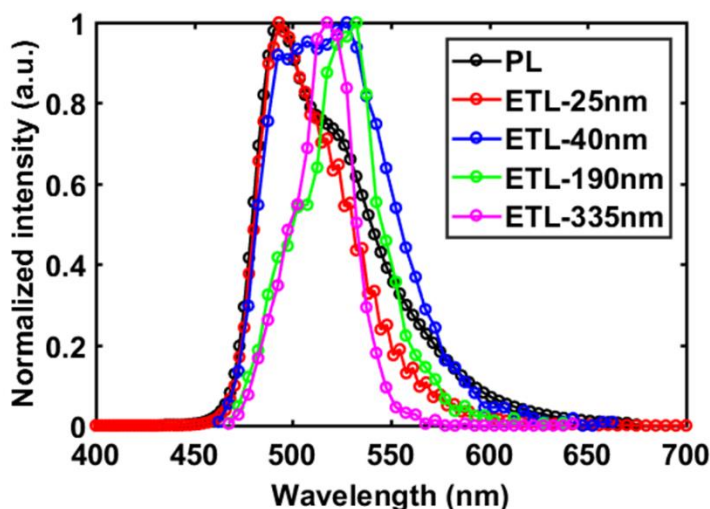


圖 3-6 不同 ETL 厚度之頻譜

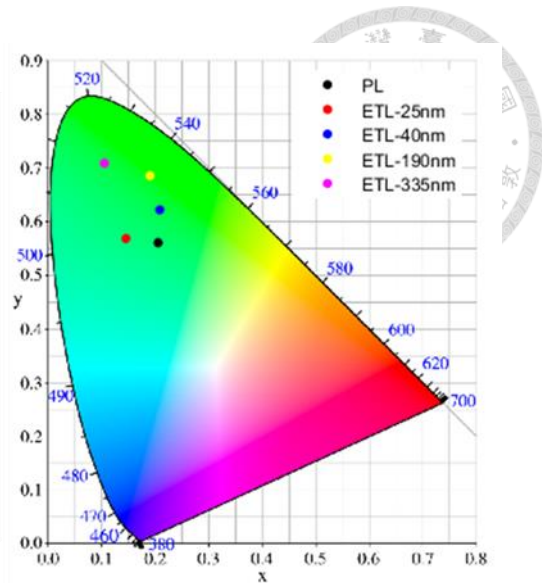
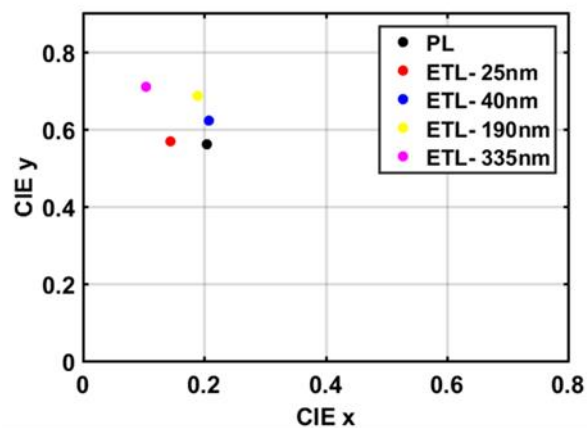


圖 3-7 不同 ETL 厚度之 CIE 座標

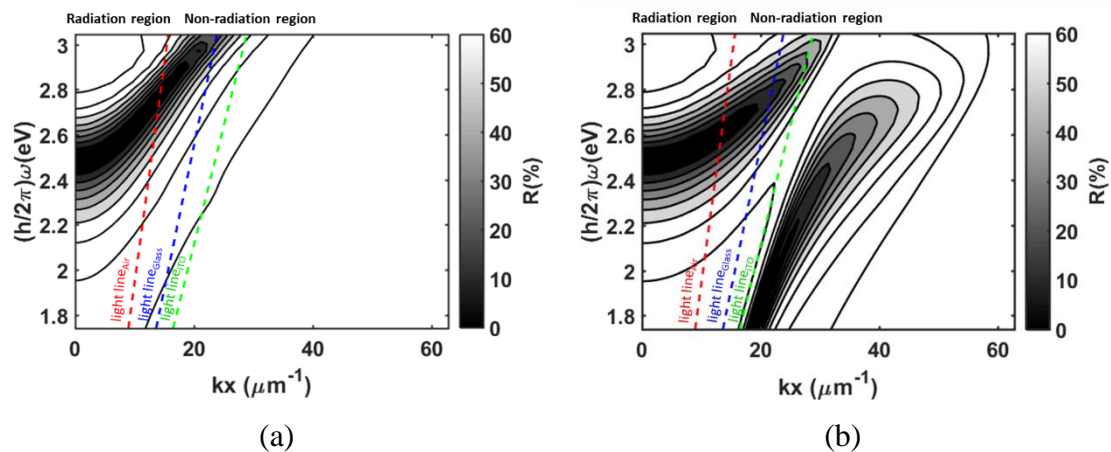


圖 3-8 OLED 平面結構之色散曲線(ETL 厚度為 25 nm) (a)TE；(b)TM

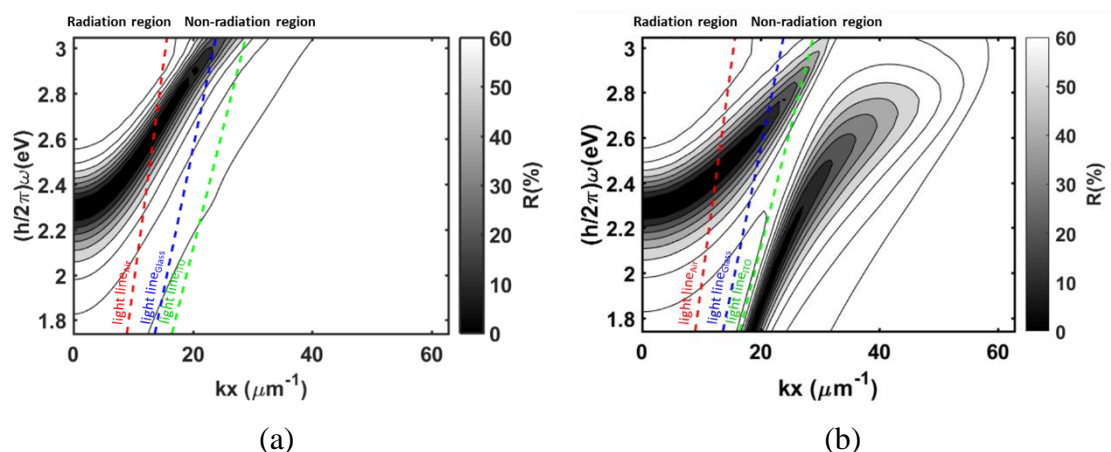


圖 3-9 OLED 平面結構之色散曲線(ETL 厚度為 40 nm) (a)TE；(b)TM

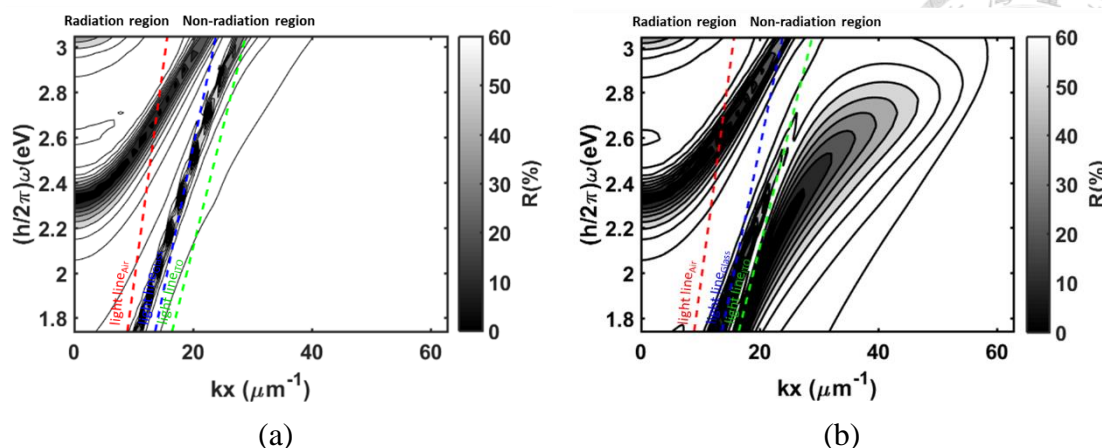


圖 3-10 OLED 平面結構之色散曲線(ETL 厚度為 190 nm) (a)TE；(b)TM

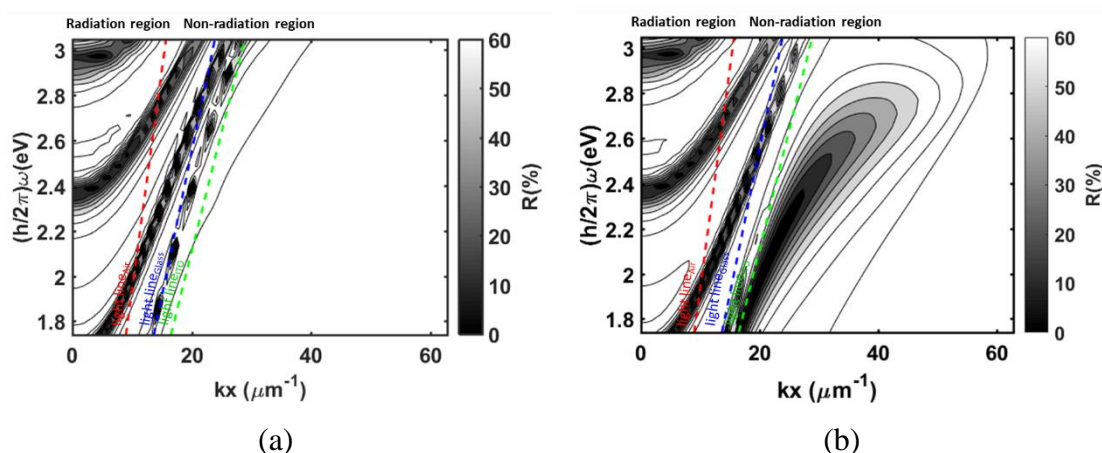


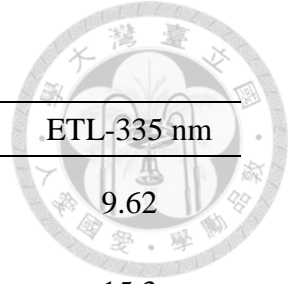
圖 3-11 OLED 平面結構之色散曲線(ETL 厚度為 335 nm) (a)TE；(b)TM

3-2-4 不同 ETL 厚度對效率之影響

在表 3-2 列出了不同 ETL 厚度下的 EQE，可知最佳的 ETL 厚度為 40 nm，EQE 可達 16.1% 左右，ETL 厚度為 335 nm，EQE 降為 9.62%。此外可推測當 ETL 厚度太薄，代表發光層會更接近金屬陰極，使表面電漿模態變多而造成能量損失。當 ETL 厚度變得更厚，兩金屬間之間的表面電漿耦合效應減少，使得部分的能量損失在 ITO/Ag 的界面上，部分的能量損失在 ETL 層中，因此 ETL 厚度增加無法像一般傳統型 OLED 大幅減少表面電漿效應，而是在 ITO/Ag 界面上造成能量的損失且大多的能量困在 ETL 中，因此而不利於光提取。此外可透過 3-2-5 節中不同 ETL 厚度下的能量分布來加以驗證。

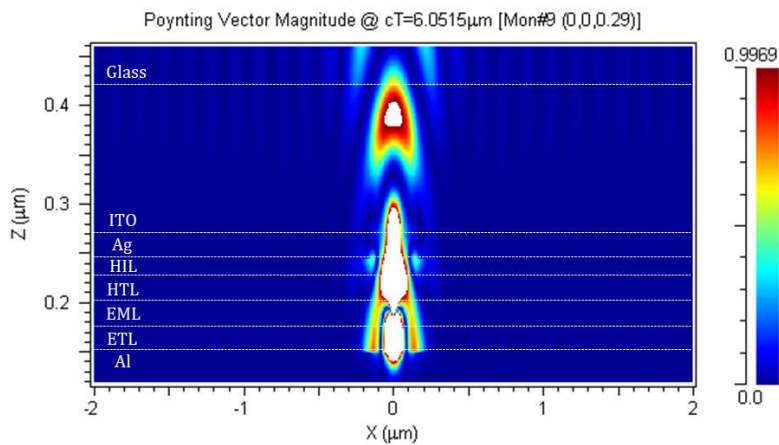
表 3-2 不同 ETL 厚度之出光效率

devices	ETL-25 nm	ETL-40 nm	ETL-190 nm	ETL-335 nm
Efficiency % (into air)	14.1	16.1	11.9	9.62
Efficiency % (into glass)	19.1	22.4	15.8	15.3

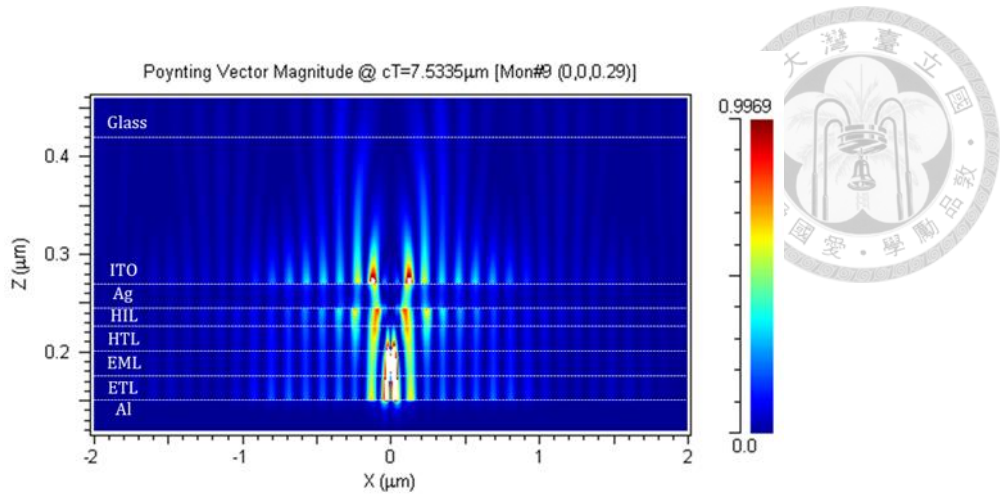


3-2-5 不同 ETL 厚度對能量分布之影響

在本小節中將利用 2-1 小節的模擬方法來探討不同 ETL 厚度對 OLED 內的表面電漿和波導損失的影響。本小節模擬的元件結構，如圖 3-3 所示，當電偶極矩在空間中來回震盪時，其產生的輻射場會因各層材料不同之折射率與吸收係數的影響而造成不同的能量分布，所以藉由改變不同 ETL 的厚度來觀察 x 方向、y 方向及 z 方向之 dipole 於元件內能量分布的情形。其中 dipole x 方向及 z 方向分別指的是電場在 x 方向和 z 方向來回震盪的波，這兩方向的波平行於入射平面，稱為 TM 波。在 TM 波的情況下，金屬與介電材料的界面會發生表面電漿極化子的現象詳細的理論已於 2-4-2 節提及過，也可從模擬結果得知，當 ETL 厚度為 25 nm 和 40 nm 時，也就是圖 3-12 和圖 3-13，在圖中可明顯看到 Al/ETL 和 ITO/Ag 兩金屬間有相互耦合的效應存在，但當 ETL 厚度增加到 190 nm 及 335 nm 時，分別如圖 3-14、圖 3-15 所示，可看見 Al/ETL 界面的表面電漿造成的能量損失明顯減少，但在 ITO/Ag 界面仍存在此現象，由此可知，改變 ETL 厚度雖然可以減少表面電漿造成的能量損失，但卻無法減少 ITO/Ag 界面造成的能量損失，是由於兩金屬表面電漿耦合效應變差。

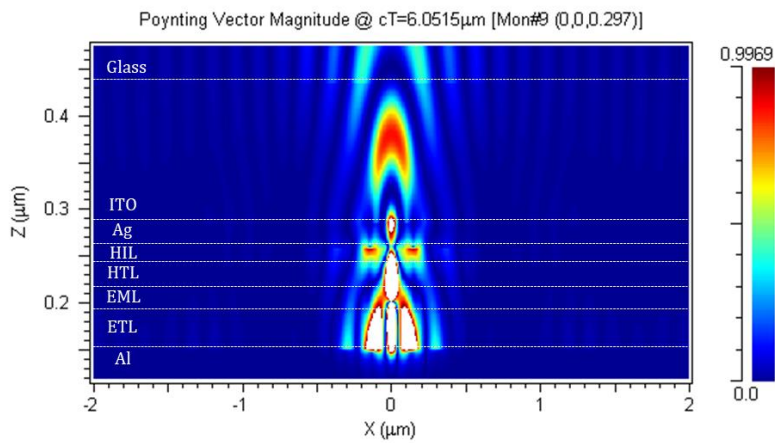


(a)

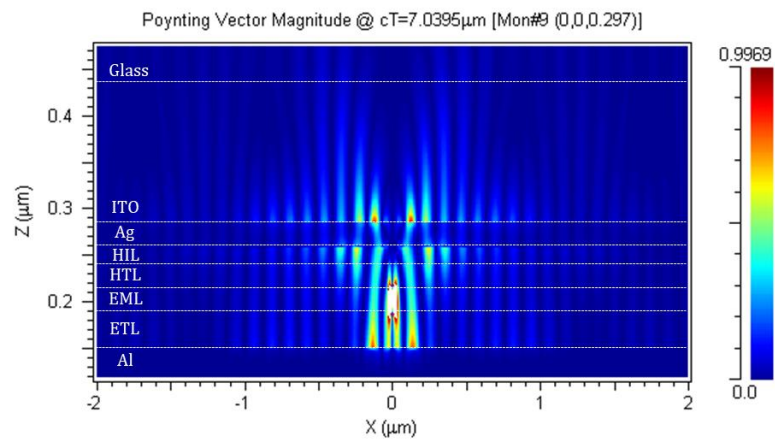


(b)

圖 3-12 OLED 平面結構之能量分布圖(ETL 厚度為 25 nm) (a) dipole 方向 x (100) ; (b) dipole 方向 z (001)

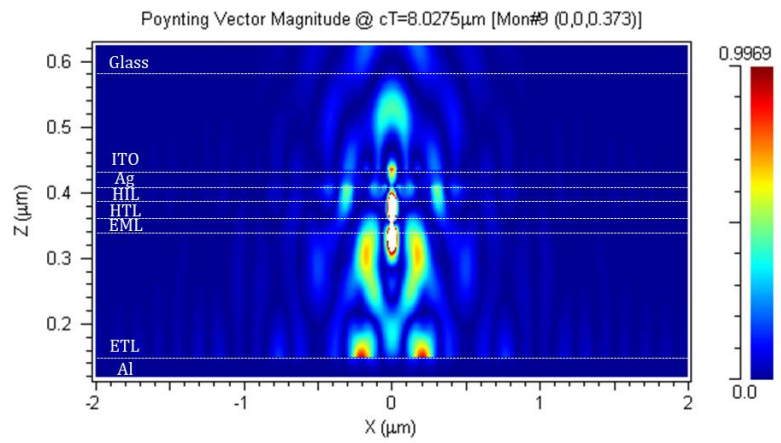
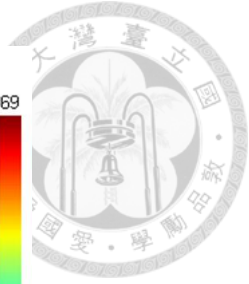


(a)

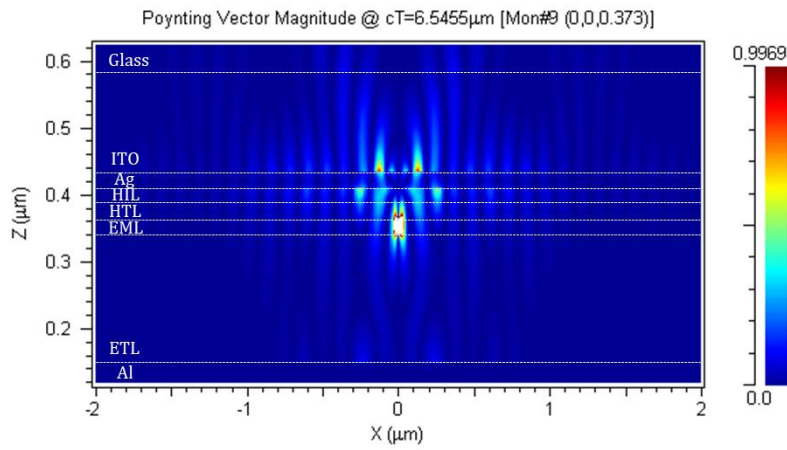


(b)

圖 3-13 OLED 平面結構之能量分布圖(ETL 厚度為 40 nm) (a) dipole 方向 x (100) ; (b) dipole 方向 z (001)

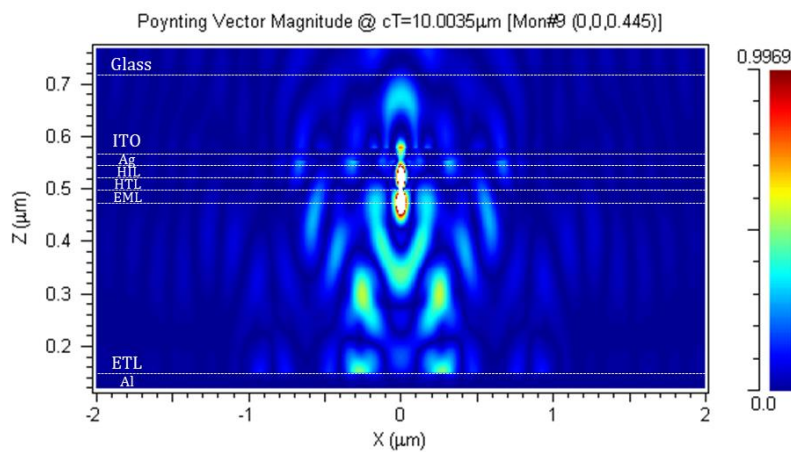


(a)

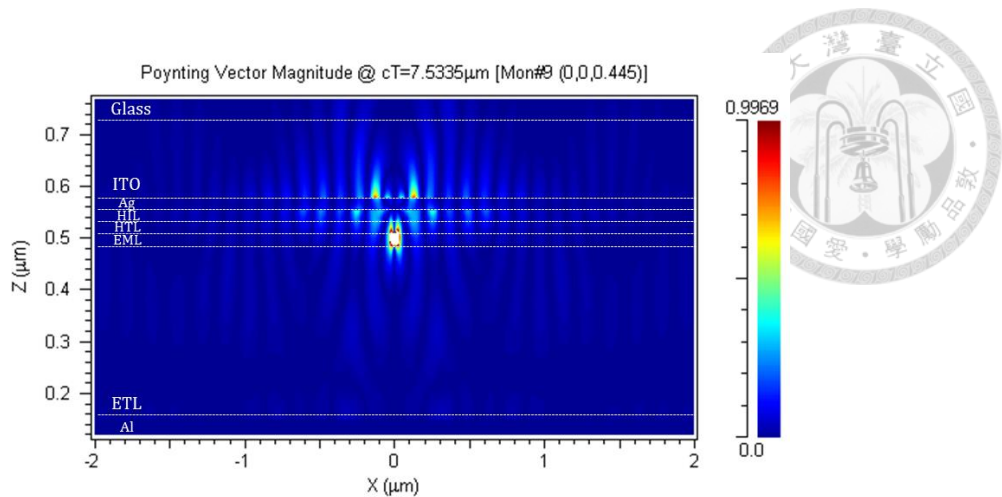


(b)

圖 3-14 OLED 平面結構之能量分布圖(ETL 厚度為 190 nm) (a) dipole 方向 x (100) ; (b) dipole 方向 z (001)



(a)



(b)

圖 3-15 OLED 平面結構之能量分布圖(ETL 厚度為 335 nm) (a) dipole 方向 x (100) ; (b) dipole 方向 z (001)

而 dipole y 方向則是指電場在 y 方向來回震盪的波，也就是說波會在入紙面方向上來回震盪，這種垂直於入射平面的波稱為 TE 波。在 TE 波的情況下，模擬結果，如圖 3-16、圖 3-17、圖 3-18 及圖 3-19 所示。在圖 3-16 和圖 3-17 中，也就是 ETL 厚度分別為 25 nm 和 40 nm，可以明顯看到能量會集中垂直往基板傳播，當 ETL 厚度從 25 nm 分別增加到 190 nm 及 335 nm 時，會發現大部分的能量在傳播過程中除了都困在高折射率的 ITO 層之外，還有部分能量被困在 ETL 中造成損失，如圖 3-18、圖 3-19 所示，因此當 ETL 厚度增加時，雖然可以減少 Al/ETL 界面上表面電漿的能量損失，但 ITO/Ag 界面因兩金屬間的耦合效應變差，導致使能量在該界面傳播而造成損失，且無法像 ETL 厚度為 25 nm 和 40 nm 的結構能將能量集中往玻璃傳播，故可驗證當 ETL 厚度增加出光效率無法達到提升的效果。

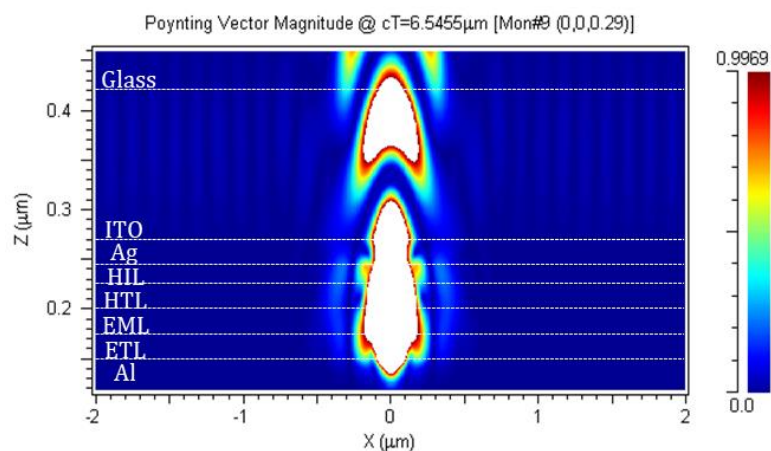


圖 3-16 OLED 平面結構之能量分布圖(ETL 厚度為 25 nm) dipole 方向 y (010)

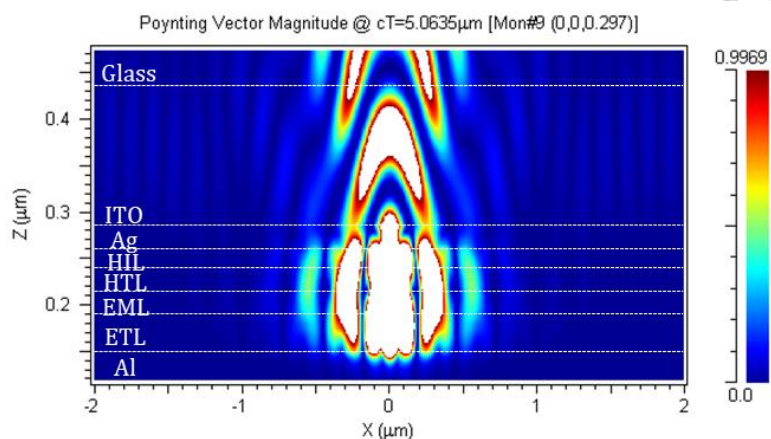
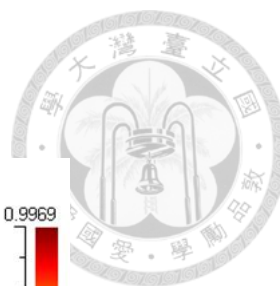


圖 3-17 OLED 平面結構之能量分布圖(ETL 厚度為 40 nm) dipole 方向 y (010)

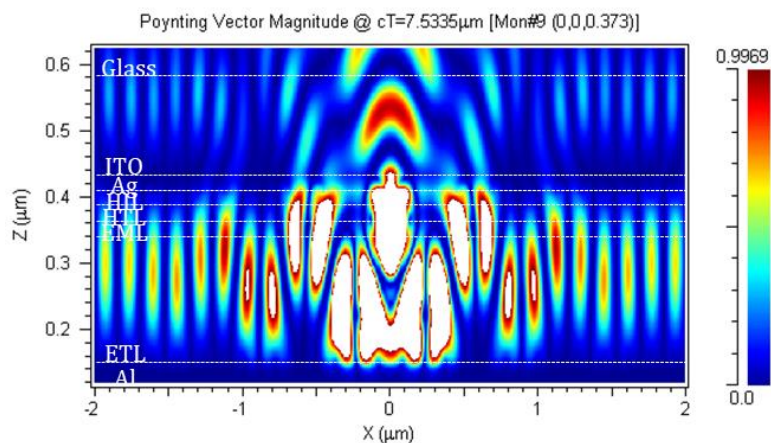


圖 3-18 OLED 平面結構之能量分布圖(ETL 厚度為 190 nm) dipole 方向 y (010)

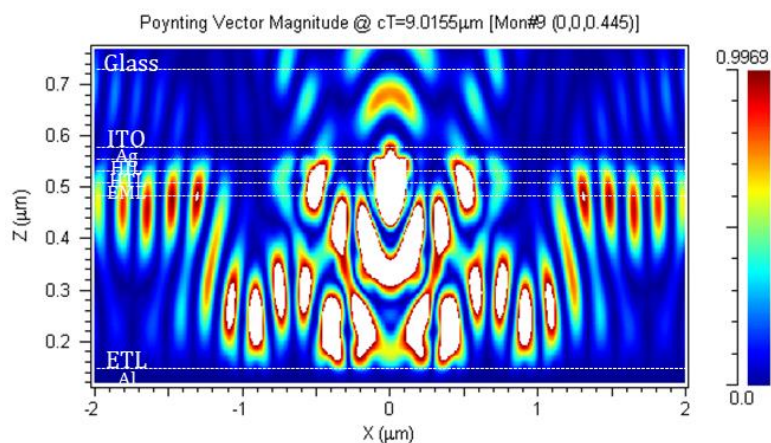


圖 3-19 OLED 平面結構之能量分布圖(ETL 厚度為 335 nm) dipole 方向 y (010)

第 4 章 內部光柵結構模型設計與分析

在第 3 章中，探討平面結構在不同 ETL 厚度下的頻譜、效率及能量分布的影響，可知隨著 ETL 厚度增加，出光效率會隨之下降，發光波長會往長波長移動，因此希望藉由使用內部光柵結構的方式來提升出光效率，故在本章中將討論具有不同週期之光柵結構於 MDM 結構內部的發光結果。

4-1 光柵結構模擬模型

在本節研究之結構中，將採用魏茂國教授實驗室所提供 1200、2400 和 3600 g/mm 三種不同的光柵結構進行出光效率及頻譜的模擬，是因為在過去的研究上這三種光柵結構有增強出光效率的效果，所以選用它們來為提升出光效率之光柵結構，模擬的光學模型，如圖 4-1 所示，其中這三種光柵結構之週期分別為 833.12 nm、416.52 nm 和 277.44 nm，由表 4-1 中的示意圖可知週期為 833.12 nm 和 416.52 nm 之光柵結構為非對稱結構，而週期為 277.78 nm 之光柵結構為對稱結構。

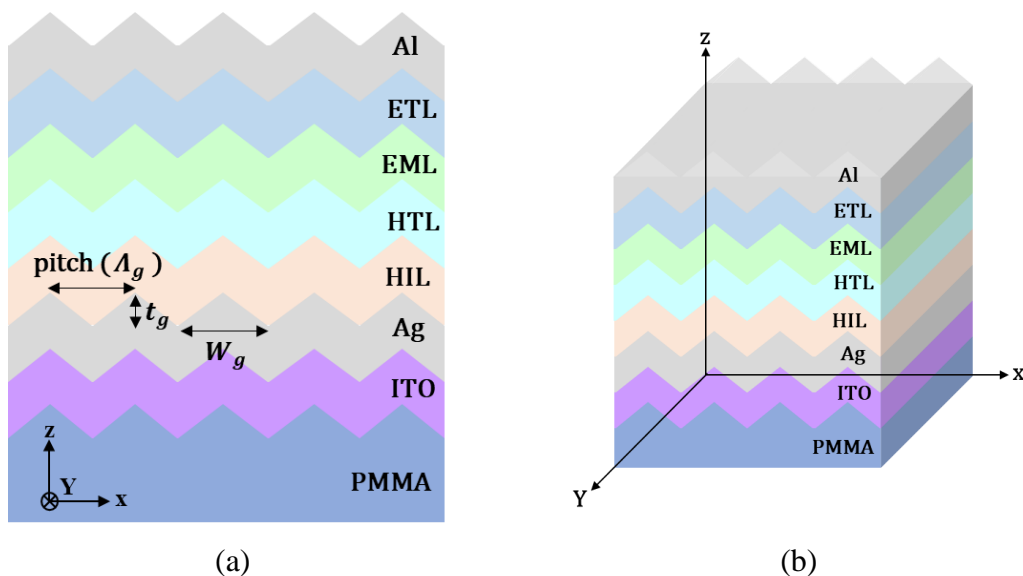


圖 4-1 內部光柵結構之模型圖 (a) 2D 模型；(b) 3D 模型

表 4-1 光柵結構尺寸與示意圖

Grooves/mm	1200	2400	3600
示意圖			
Pitch Λ_g (nm)	833.12	416.52	277.44
Height t_g (nm)	107.92	70.67	77.16
W_g (nm)	833.12	416.52	277.44
x : y	1 : 6.26	1 : 2.26	1 : 1.03

4-2 不同週期的光柵結構對頻譜之影響

於 3-2-3 節討論不同 ETL 厚度之平面結構對頻譜的影響，在此節將討論不同 ETL 厚度下內部加上不同週期的光柵結構後對頻率的影响。在圖 4-2 顯示出 ETL 厚度為 25 nm 之平面結構下加上光柵結構週期為 277.44 nm、416.52 nm 及 833.12 nm 之頻譜，其頻譜分別為 device 1、device 2、device 3 這三條曲線，會發現發光波長由原先的 493 nm 分別偏移至波長為 492.5 nm、497.5 nm、492.5 nm，而在圖 4-3 的 CIE 座標中，x 值會落在 0.1~0.25 間，y 值會落在 0.5~0.6 間，發光顏色由藍綠色往藍色偏

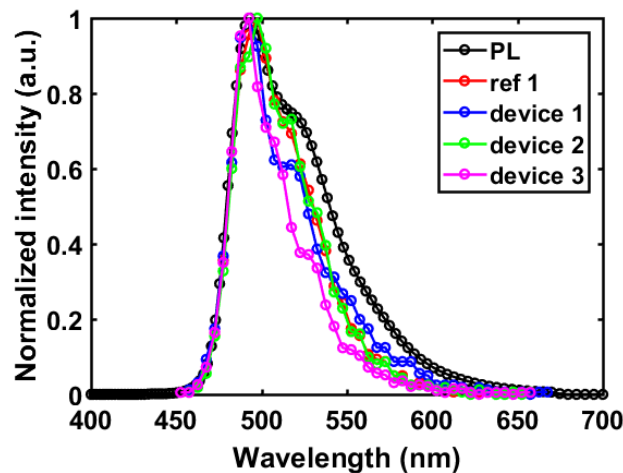


圖 4-2 不同週期光柵結構之頻譜(ETL 厚度為 25 nm)

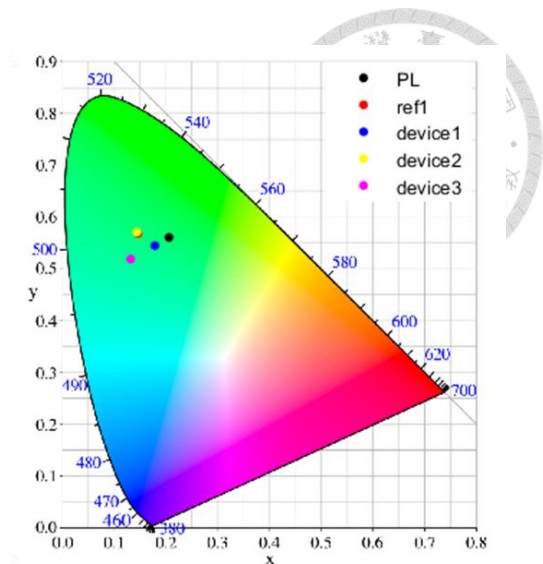
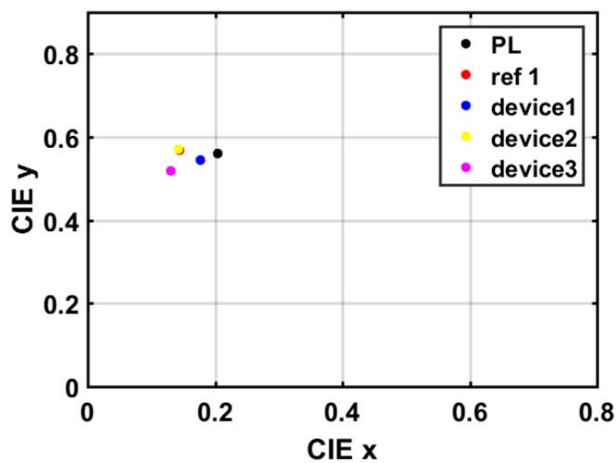


圖 4-3 不同週期光柵結構之 CIE 座標(ETL 為 25 nm)

當平面結構之 ETL 厚度增加為 40 nm，加上三種不同週期的光柵結構時，頻譜分別為圖 4-4 中 device 4、device 5、device 6 三條曲線，發光波長分別移至波長為 497.5 nm、492.5 nm、507.5 nm，在圖 4-5 的 CIE 座標中，x 值會落在 0.15~0.25 間，y 值會落在 0.55~0.65 間，發光顏色幾乎都偏移在綠色附近。當平面結構之 ETL 厚度增加為 190 nm，加上三種不同週期的光柵結構時，頻譜分別為圖 4-6 中 device 7、device 8、device 9 三條曲線，發光波長分別偏移至 522.5 nm、492.5 nm、507.5 nm，在圖 4-7 的 CIE 座標中，x 值會落在 0.1~0.25 間，y 值會落在 0.53~0.7 間，發光顏色會往藍色偏。當平面結構之 ETL 厚度增加為 335 nm，平面結構 ref 4 的發光波長由 493 nm 偏移至 517.5 nm，加上三種不同週期的光柵結構時，頻譜分別為圖 4-8 中 device 10、device 11、device 12 三條曲線，發光波長分別移至為 507.5 nm、487.5 nm、492.5 nm，在圖 4-9 的 CIE 座標圖上，x 值會落在 0.1~0.25 間，y 值會落在 0.46~0.76 間，發光顏色會從綠色往藍色偏，經由上面的分析，在平面結構中，共振波長會受共振腔效應的影響，導致波長會往短波長或長波長偏移的現象，當加上光柵結構後，共振腔結構會受到些許的破壞，進而影響發光波長發光的波段，導致波長會往短波長移動的現象。

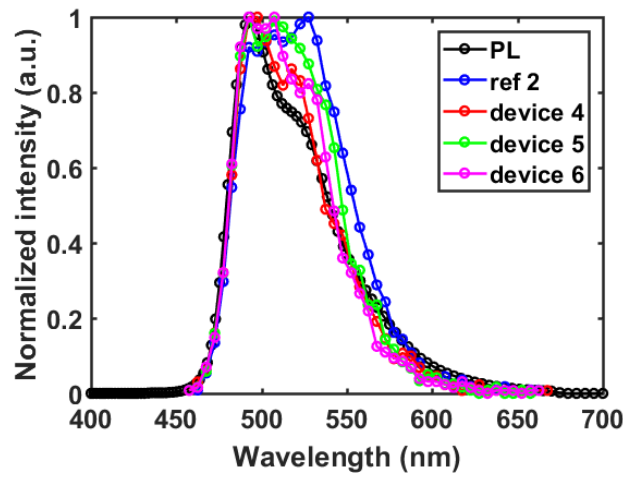


圖 4-4 不同週期光柵結構之頻譜(ETL 厚度為 40 nm)

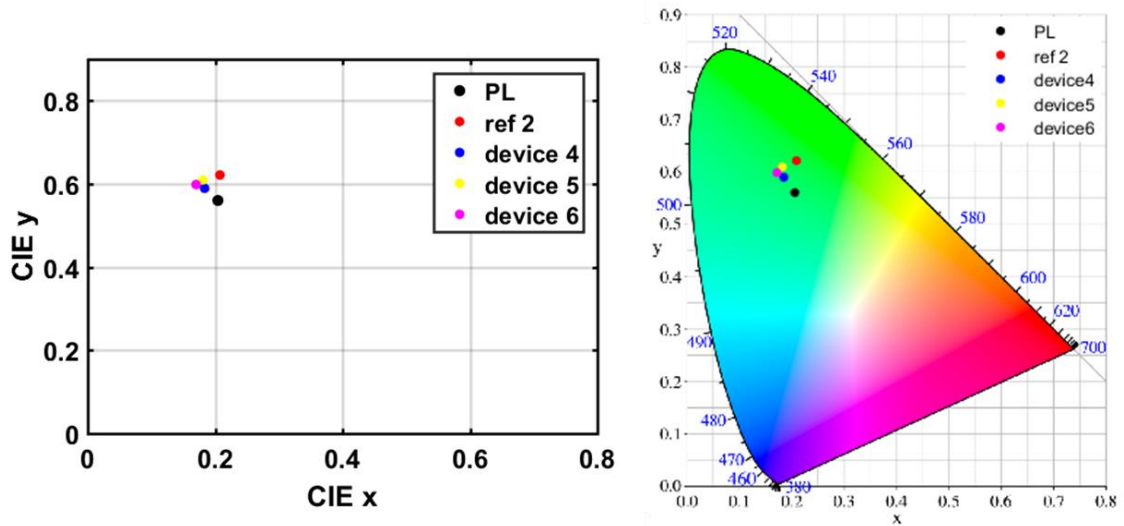


圖 4-5 不同週期光柵結構之 CIE 座標(ETL 厚度為 40 nm)

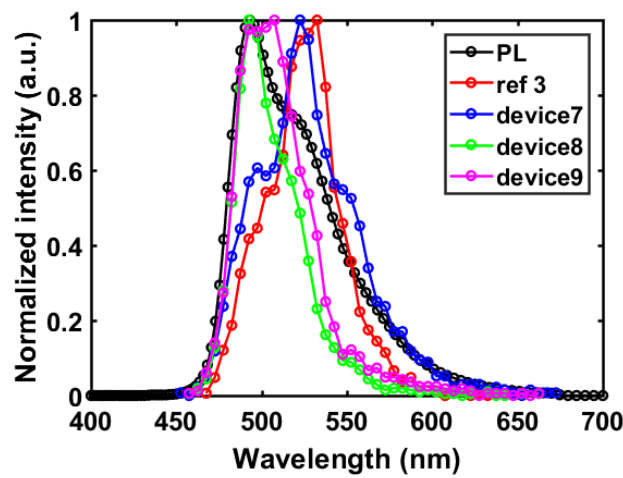


圖 4-6 不同週期光柵結構之頻譜(ETL 厚度為 190 nm)

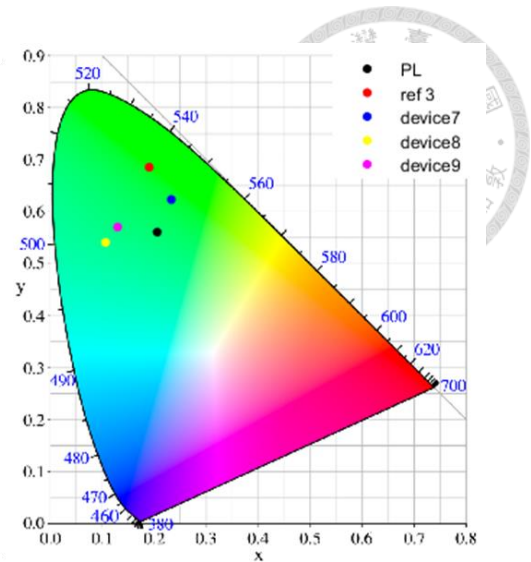
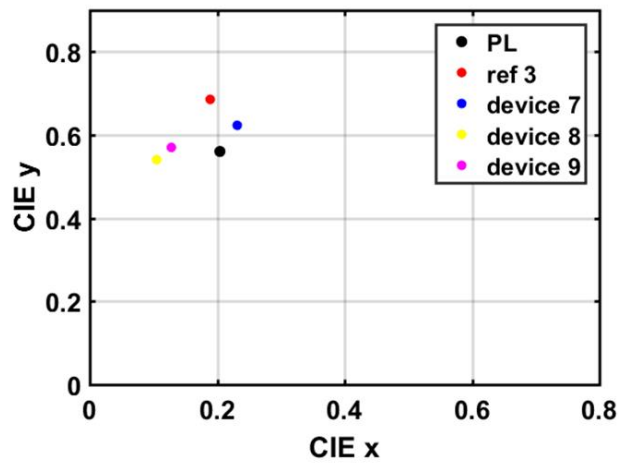


圖 4-7 不同週期光柵結構之 CIE 座標(ETL 厚度為 190 nm)

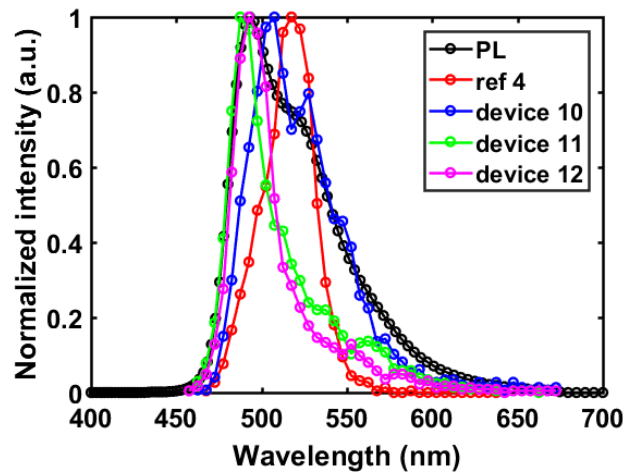


圖 4-8 不同週期光柵結構之頻譜(ETL 厚度為 335 nm)

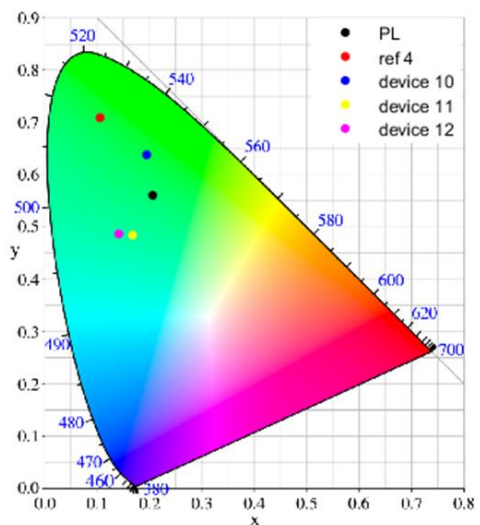
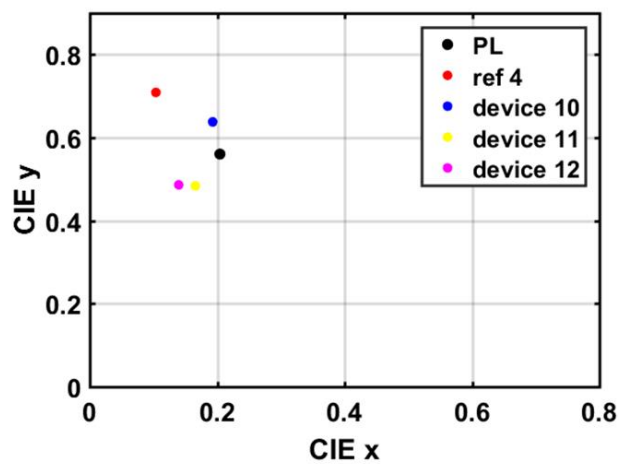


圖 4-9 不同週期光柵結構之 CIE 座標(ETL 厚度為 335 nm)



4-3 不同週期的光柵結構對效率之影響

當分別在 ETL 厚度為 25 nm、40 nm、190 nm 及 335 nm 之平面結構加上不同週期的光柵結構後，每個元件的出光效率如表 4-2 所示，在表中可知不同 ETL 厚度下加上三種不同週期之光柵結構之 EQE 相比較後，都會以週期為 416.52 nm，高度為 70.67 nm 之光柵結構出光效率來的最高，其元件分別為 device 2、device 5、device 8、device 11 所對應之 EQE 分別為 8.4%、11.9%、6.4%、6.3%，其中又以 ETL 厚度為 40 nm 之 device 5 為最好，相較於平面結構 ref 1、ref 2、ref 3、ref 4 之出光效率沒有達到提升的效果，原因是原先預期能將圖 4-10 中 SPP_{odd} 在非輻射區的波段利用光柵結構耦合出 $light\ line_{air}$ 內如藍色箭頭，而利用 2-4-2 節所提及的光柵方程式推估當光柵結構之週期約為 430 nm 時，能將最邊上的 SPP_{odd} 剛好拉到的 $light\ line_{air}$ 上，但由於元件本身所發出來的 PL 真正有效的波段幅度不大，所以能被拉出來的波段有限，換句話說，在這此波段的 SPP_{odd} 無法被光柵結構所提供的動量而有效的激發出來，因此無法有效的增加出光效率。此外可透過 4-3 節中不同 ETL 厚度下不同週期之光柵結構的能量分布來加以驗證。

表 4-2 不同週期光柵結構之出光效率

	ETL-25 nm				ETL-40 nm			
devices	#ref 1	#1	#2	#3	#ref 2	#4	#5	#6
W_g (nm)	-	277.44	416.52	833.12	-	277.44	416.52	833.12
t_g (nm)	-	77.16	70.67	107.92	-	77.16	70.67	107.92
Efficiency % (into air)	14.1	8.0	8.4	5.7	16.1	10.8	11.9	9.2
Efficiency % (into glass)	19.2	13.0	15.3	9.0	22.4	16.9	18.7	13.9
	ETL-190 nm				ETL-335 nm			
devices	#ref 3	#7	#8	#9	#ref 4	#10	#11	#12
W_g (nm)	-	277.44	416.52	833.12	-	277.44	416.52	833.12
t_g (nm)	-	77.16	70.67	107.92	-	77.16	70.67	107.92
Efficiency % (into air)	12.0	5.9	6.4	6.1	9.62	5.9	6.3	5.7
Efficiency % (into glass)	15.8	10.3	10.7	10.4	15.3	9.9	10.4	10.1

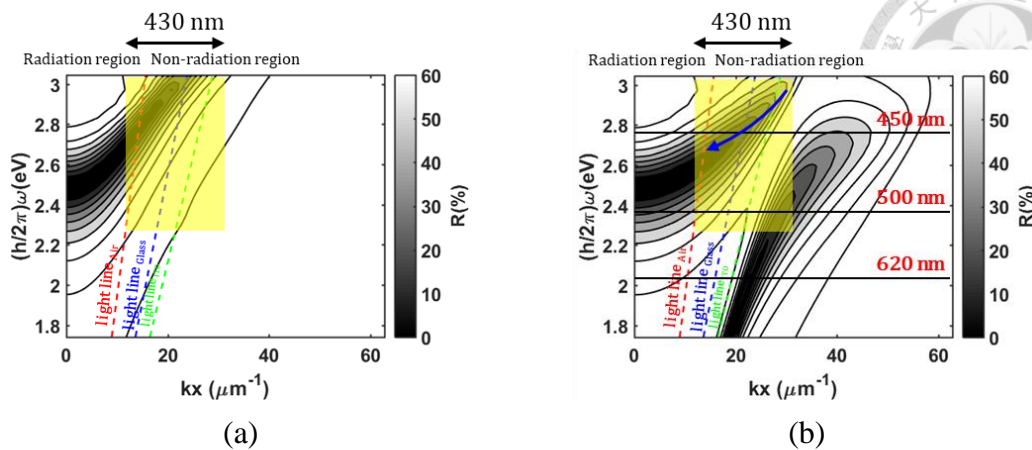


圖 4-10 OLED 平面結構之色散曲線(ETL 厚度為 25 nm) (a)TE；(b)TM

4-4 不同週期的光柵結構對能量分布之影響

在 3-2-5 節中，可知平面結構之能量分布會隨著 ETL 厚度增加，分別在 TE 和 TM 情況下有不同的影響。對 TM 而言，ETL 厚度增加表面電漿模態會減少，反之對 TE 而言，ETL 厚度的增加會使能量困在高折射率的 ITO 和 ETL 中，所以在本節中將探討製作不同週期之光柵結構於不同 ETL 厚度的結構時，其能量分布的變化並與平面結構比較。在 TE 波的情況下，當 ETL 厚度為 25 nm 時，加上週期為 277.44 nm 之光柵結構後，相較於平面結構，如圖 3-16 所示，能量大部分會困在高折射率的 ITO 材料層中，如圖 4-11 所示，無法像平面結構一樣將能量集中往玻璃傳播，而在非對稱之光柵結構下，也就是週期為 416.52 及 833.12 nm 之光柵結構能量較強的分布會往斜率小的一側傳播出去，如圖 4-15 和圖 4-19 所示，但把光柵結構週期為 277.44 和 416.52 nm 兩者相比較，會發週期為 416.52 nm 在 ITO 層中所困住的能量比例會少於週期為 277.44 nm，由此可知，週期為 416.52 nm 的出光效率會高於週期為 277.44 nm 之光柵結構，與平面結構相較下，能量大部分會困在 ITO 層中，所以可推測出加上光柵結構後的出光效率不會比平面結構來得高。當 ETL 厚度增加為 40 nm 時，加上週期為 277.44 nm 之光柵結構後，相較於平面結構，如圖 3-17 所示，能量大部分會困在高折射率的 ITO 材料層中，如圖 4-12 所示，無法像平面結構一樣將能量集中往玻璃傳播，而在非對稱之光柵結構下能量較強的分布會往斜率小的一側傳播出去，如圖 4-16 和圖 4-20 所示，與平面結構相較下，能量大部分會困在 ITO 層中。當 ETL 厚度增加為 190 nm 時，加上三種不同週期之光柵結構後，相較於平面結構，原先在平面結構下就有能量在 ITO 和 ETL

中傳播，加上結構後會有更強的能量分別困在高折射率的 ITO 和 ETL 中，如圖 4-13、圖 4-17、圖 4-21 所示，所以無法有效的將能量耦合至玻璃。當 ETL 厚度增加為 335 nm 時，加上三種不同週期之光柵結構後，相較於平面結構，原先在平面結構下就有較強的能量在 ETL 中傳播，加上結構後會有更強的能量分別困在 ETL 且集中於中心位置，如圖 4-14、圖 4-18、圖 4-22 所示，經由以上的分析，可推測出加上光柵結構後的出光效率不會比平面結構來得高。

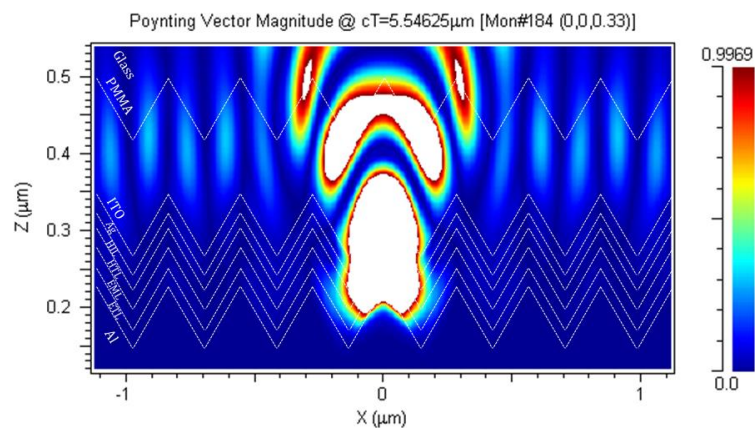


圖 4-11 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 277.44 nm，ETL 厚度為 25 nm，dipole 方向 y (010))

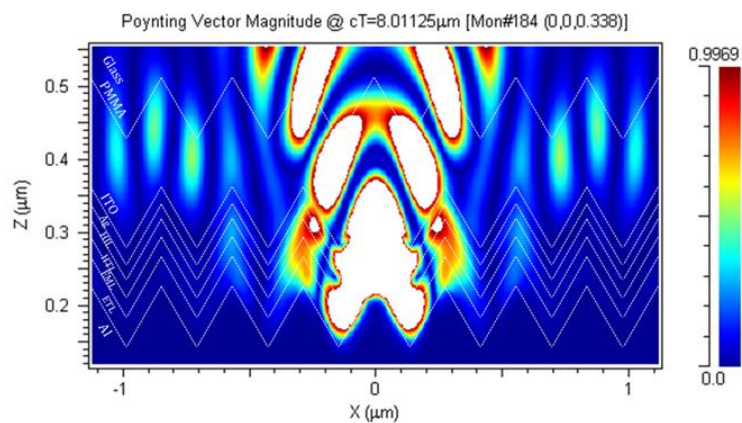


圖 4-12 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 277.44 nm，ETL 厚度為 40 nm，dipole 方向 y (010))

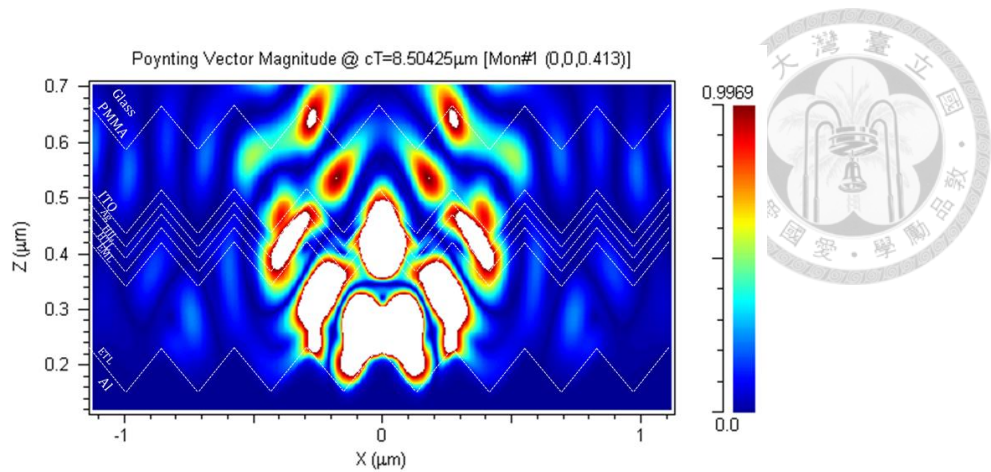


圖 4-13 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 277.44 nm，ETL 厚度為 190 nm，dipole 方向 y (010))

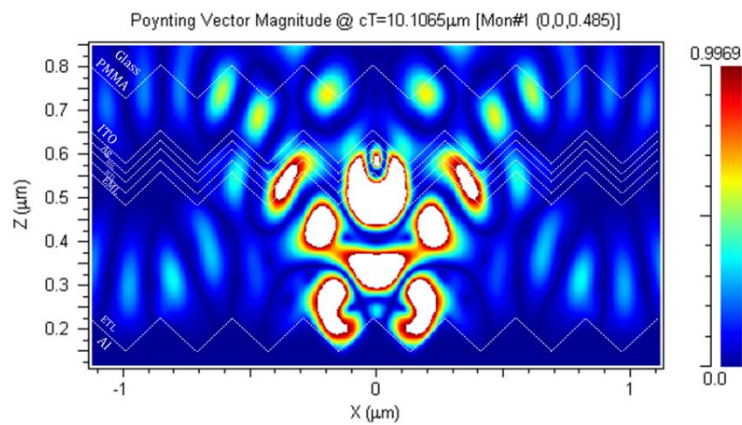


圖 4-14 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 277.44 nm，ETL 厚度為 335 nm，dipole 方向 y (010))

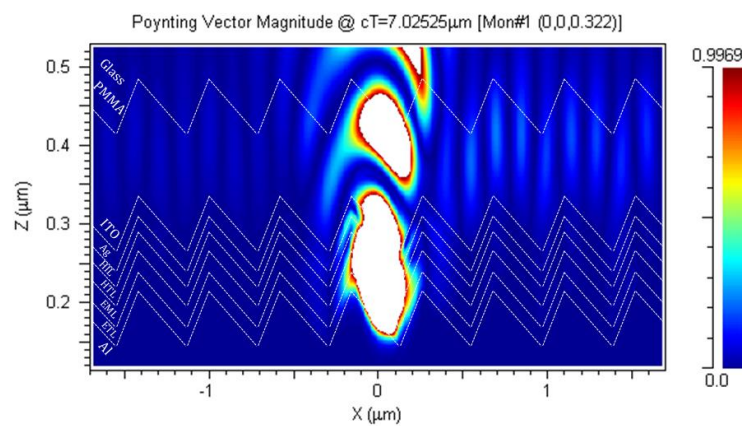


圖 4-15 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm，ETL 厚度為 25 nm，dipole 方向 y (010))

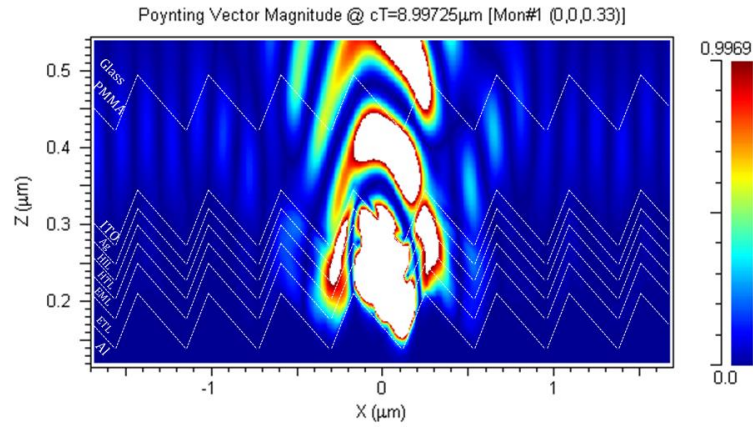
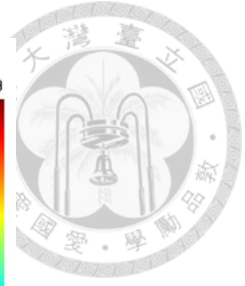


圖 4-16 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm，ETL 厚度為 40 nm，dipole 方向 y (010))

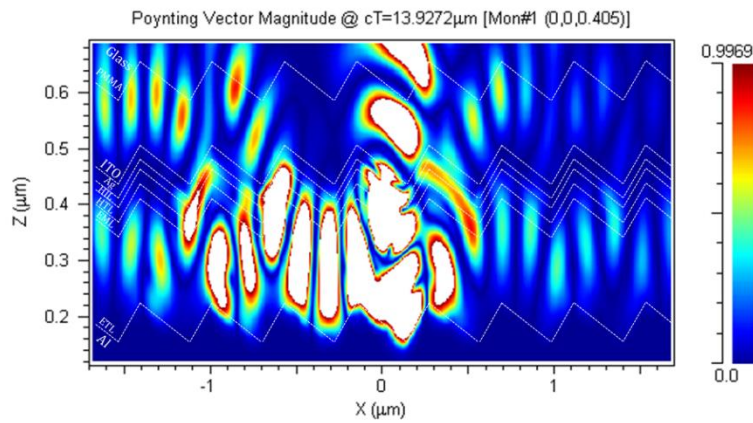


圖 4-17 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm，ETL 厚度為 190 nm，dipole 方向 y (010))

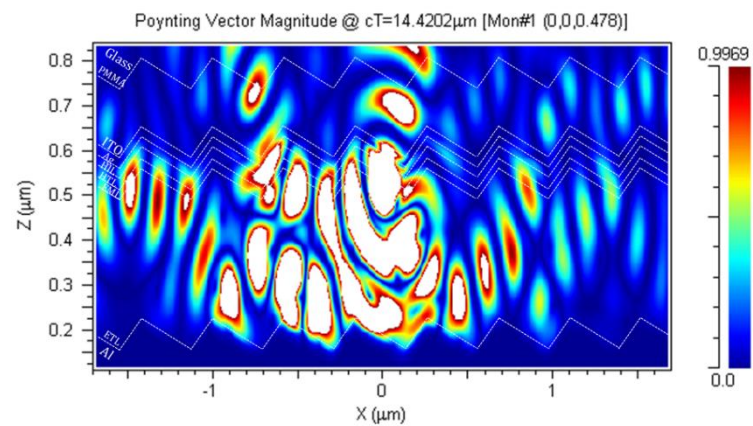


圖 4-18 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm，ETL 厚度為 335 nm，dipole 方向 y (010))

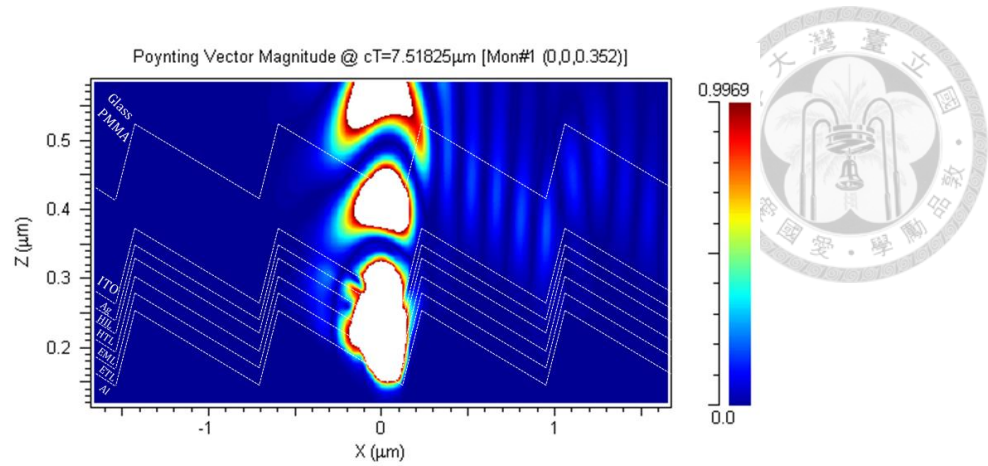


圖 4-19 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 833.12 nm，ETL 厚度為 25 nm，dipole 方向 y (010))

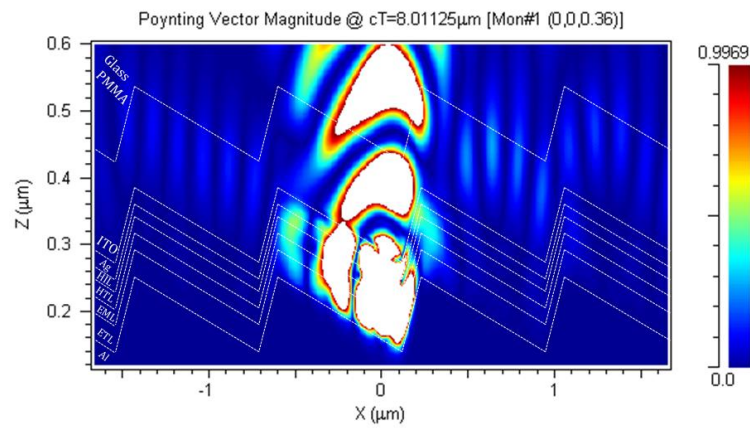


圖 4-20 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 833.12 nm，ETL 厚度為 40 nm，dipole 方向 y (010))

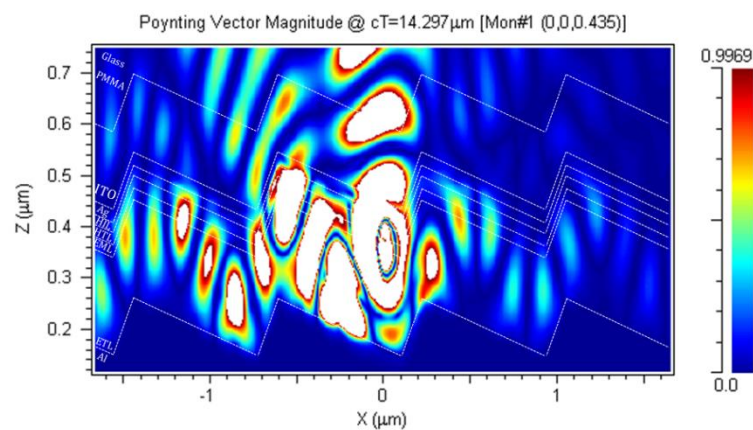


圖 4-21 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 833.12 nm，ETL 厚度為 190 nm，dipole 方向 y (010))

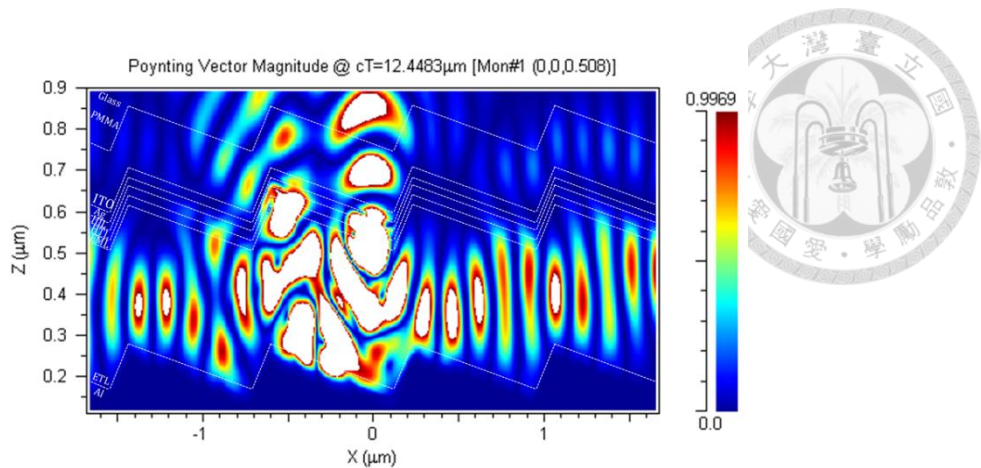
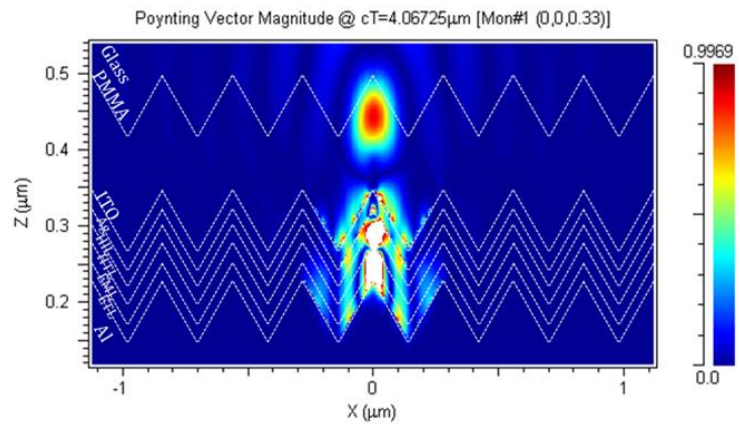
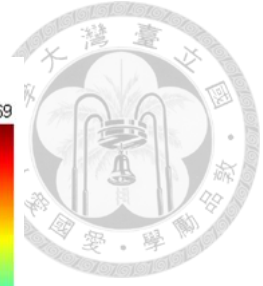
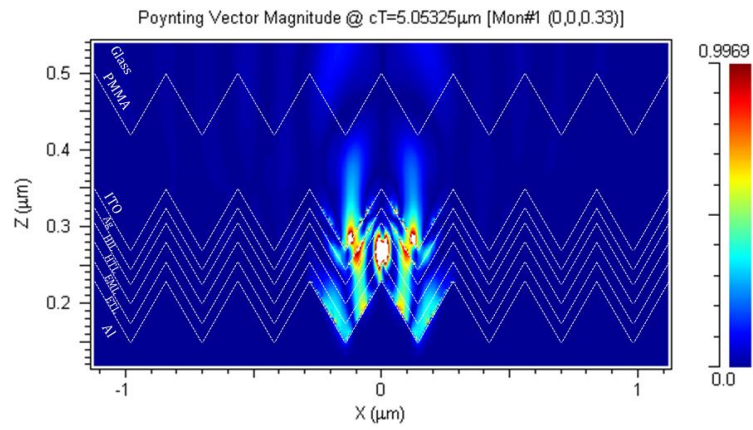


圖 4-22 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 833.12 nm，ETL 厚度為 335 nm，dipole 方向 y (010))

在 TM 波情況下，也就是 dipole 分別在 x 方向及 z 方向震盪，當在不同 ETL 厚度下加上週期為 277.44 nm 的對稱型光柵結構後，從圖 4-23、圖 4-24、圖 4-25、圖 4-26 的模擬結果中可知，原先在 ETL/Al 界面間較外側的能量因結構的關係把能量困在於內部中心，而無法有效的將表面電漿模態耦合至其他模態。至於在不同 ETL 厚度下加上週期為 416.52 及 833.12 nm 的非對稱型光柵結構後，與不同 ETL 厚度之平面結構相較之下會發現原先於平面結構中，隨著 ETL 厚度的增加，在 ETL/Al 界面的表面電漿已經有減少的趨勢，但在 ITO/Ag 界面仍存在表面電漿，當加上這些不同週期之光柵結構，其模擬結果分別如圖 4-27、圖 4-28、圖 4-29、圖 4-30、圖 4-31、圖 4-32、圖 4-33、圖 4-34 所示。由這些模擬結果可知當 dipole 位於 z 方向上時，在 ETL/Al 界面上傳播的能量不多，也就是表面電漿效應受結構的影響不大，而是因為 ETL 厚度的增加來減少表面電漿效應，然而在 ITO/Ag 界面附近會有較強的能量集中於此。當 dipole 位於 x 方向上時，會有些許的能量被 ETL/Al 界面之金屬反射出去，但存在結構中的能量比例會比平面結構來得多，因此可知當不同 ETL 厚度下加上不同週期之光柵結構後，無法有效的將表面電漿能量耦合出來，且大部分的能量受光柵結構的影響而困在高折射的 ITO 層、ETL 以及結構中，故具有光柵構之結構相較於平面結構，無法有效地將效率提升甚至會有降低的可能。

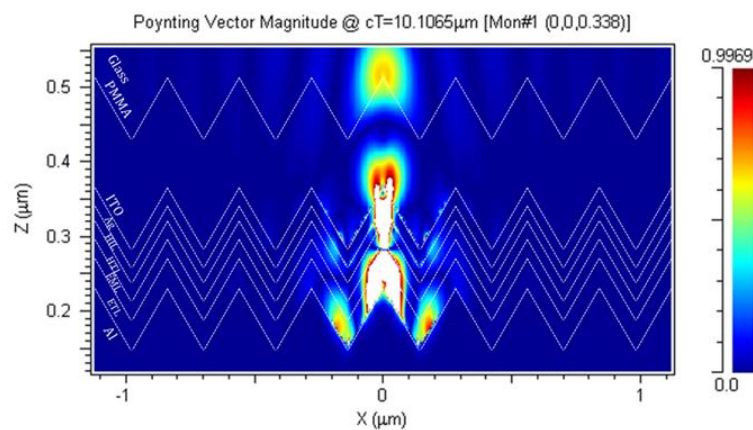


(a)

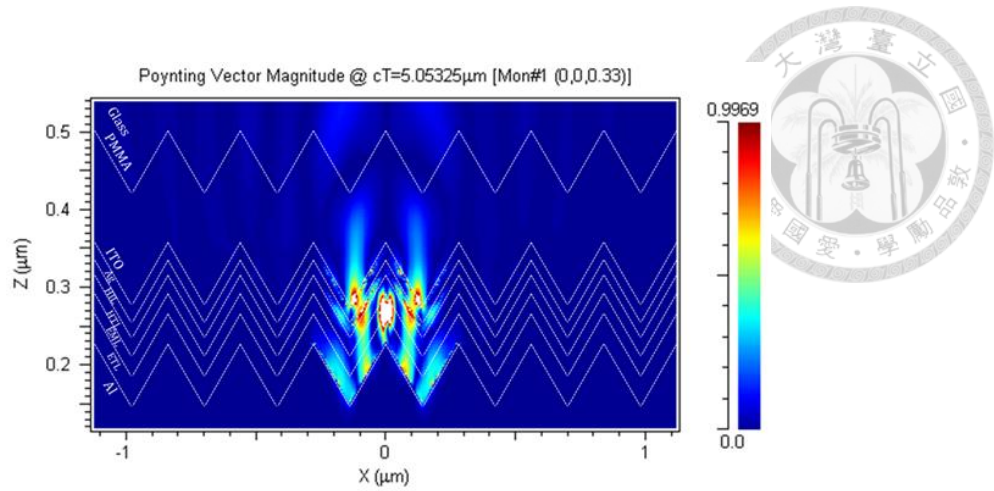


(b)

圖 4-23 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 277.44 nm，ETL 厚度為 25 nm) (a) dipole 方向 x (100)；(b) dipole 方向 z (001)

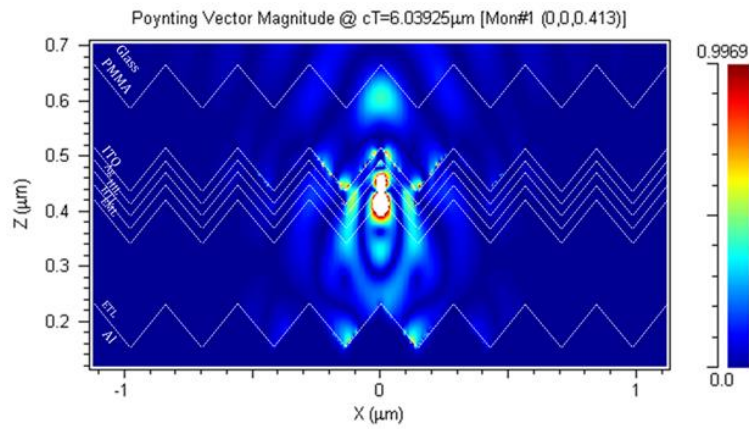


(a)

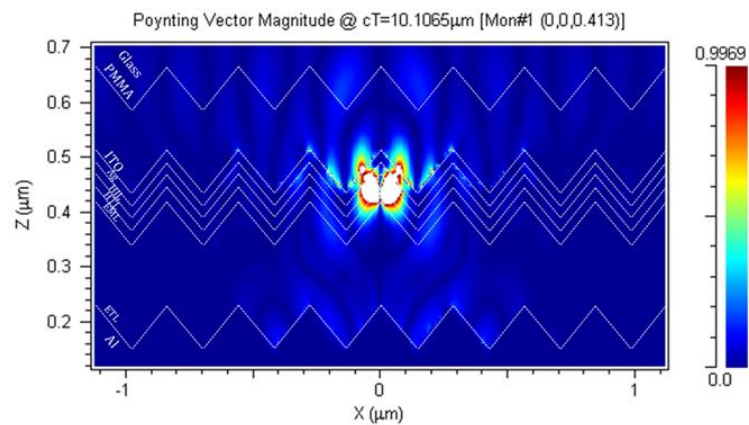


(b)

圖 4-24 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 277.44 nm，ETL 厚度為 40 nm) (a) dipole 方向 x (100)；(b) dipole 方向 z (001)

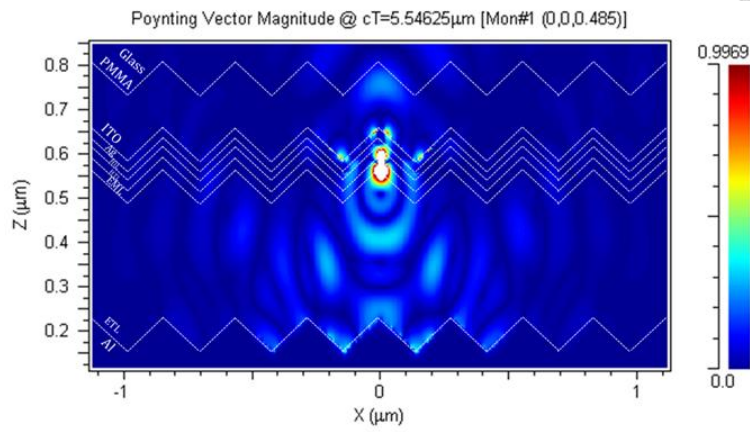
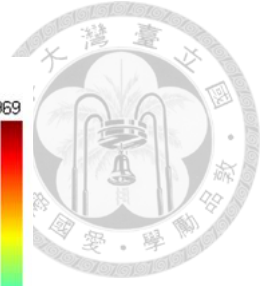


(a)

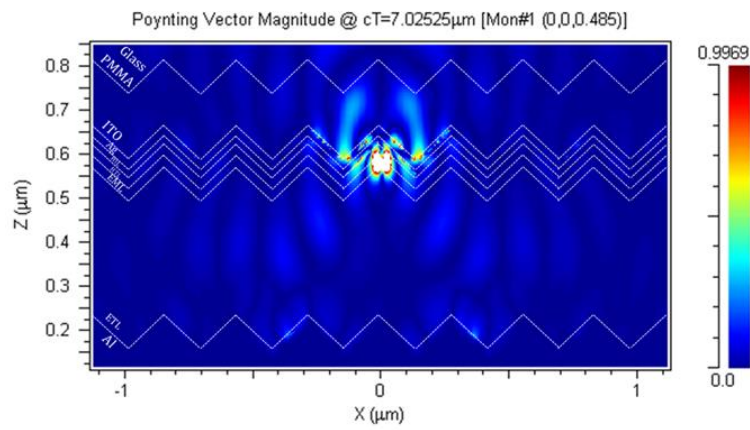


(b)

圖 4-25 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 277.44 nm，ETL 厚度為 190 nm) (a) dipole 方向 x (100)；(b) dipole 方向 z (001)

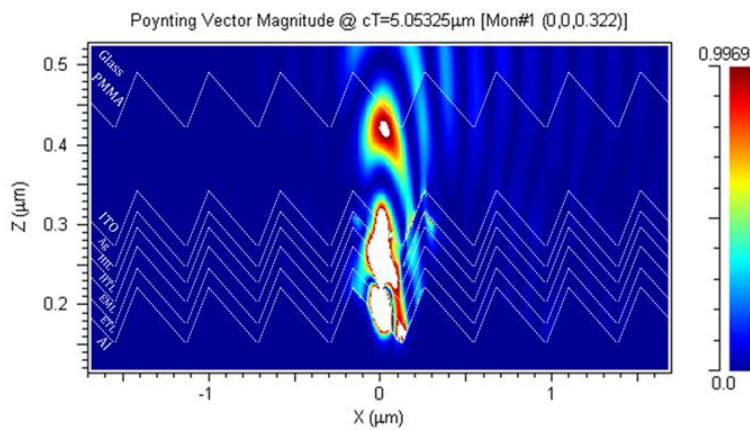


(a)

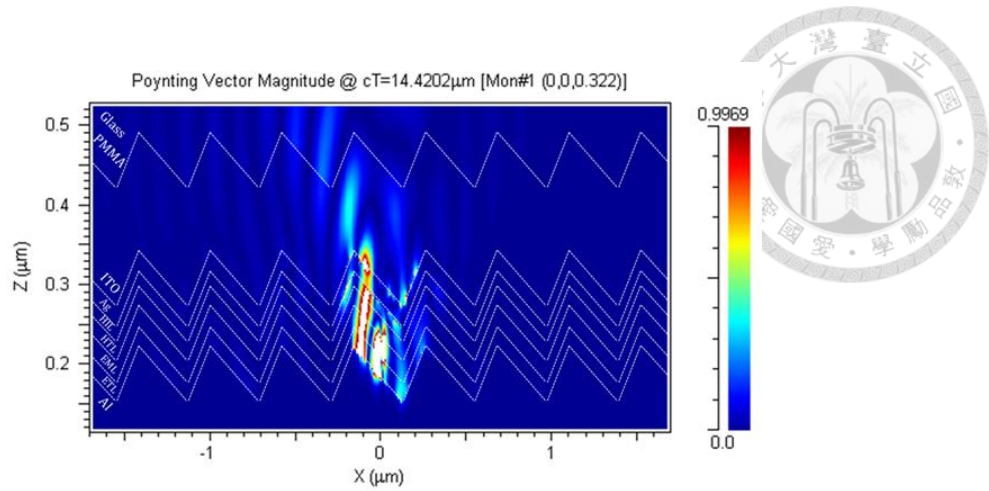


(b)

圖 4-26 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 277.44 nm，ETL 厚度為 335 nm) (a) dipole 方向 x (100)；(b) dipole 方向 z (001)

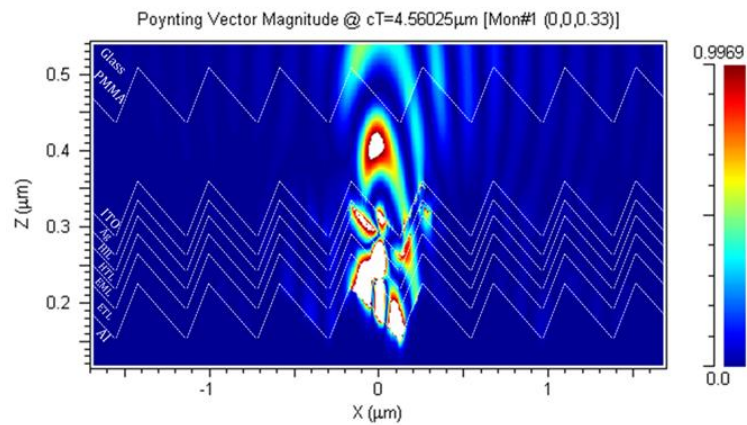


(a)

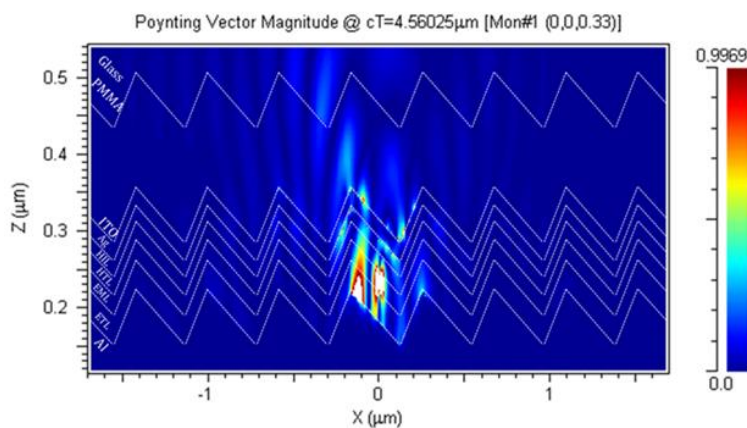


(b)

圖 4-27 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm，ETL 厚度為 25 nm) (a) dipole 方向 x (100)；(b) dipole 方向 z (001)

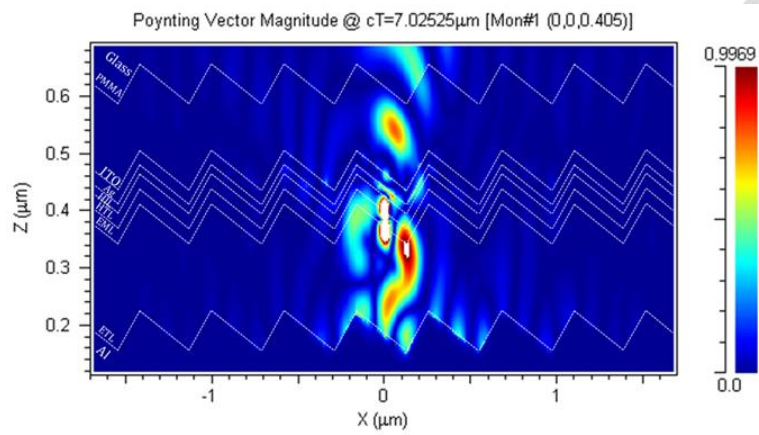
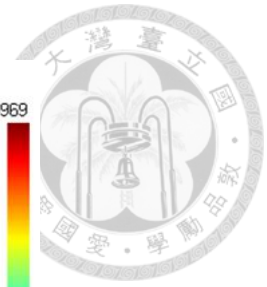


(a)

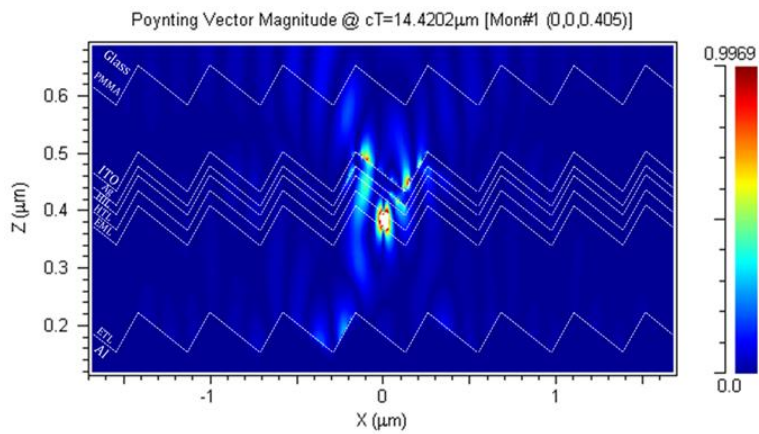


(b)

圖 4-28 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm，ETL 厚度為 40 nm) (a) dipole 方向 x (100)；(b) dipole 方向 z (001)

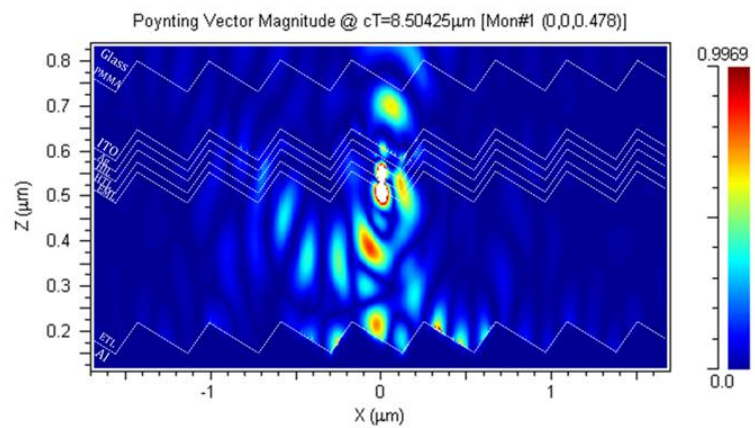


(a)

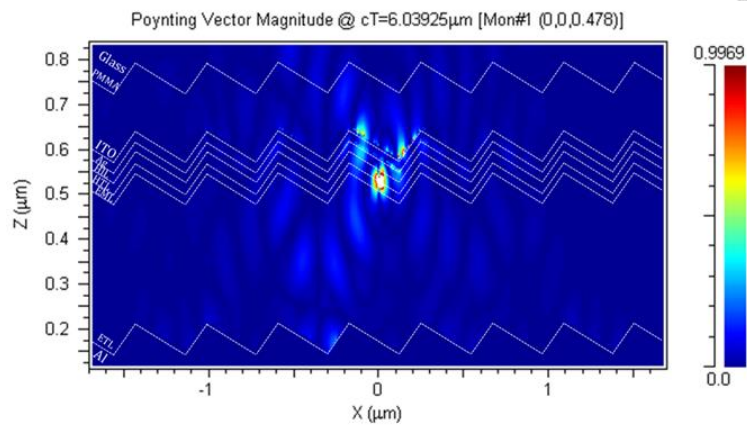
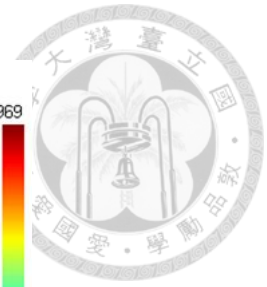


(b)

圖 4-29 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm，ETL 厚度為 190 nm) (a) dipole 方向 x (100)；(b) dipole 方向 z (001)

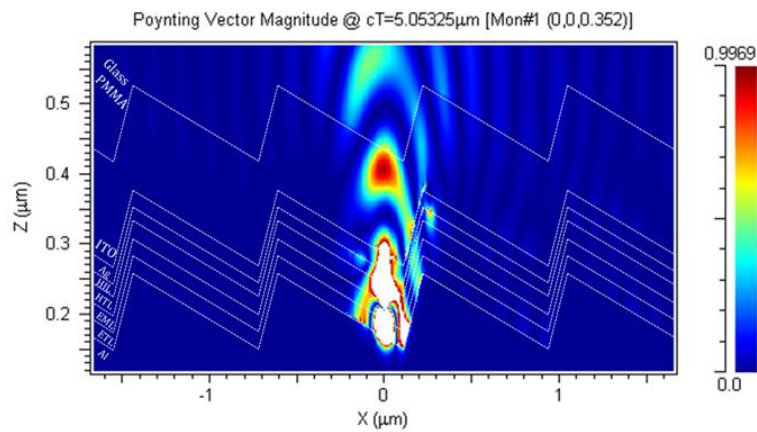


(a)

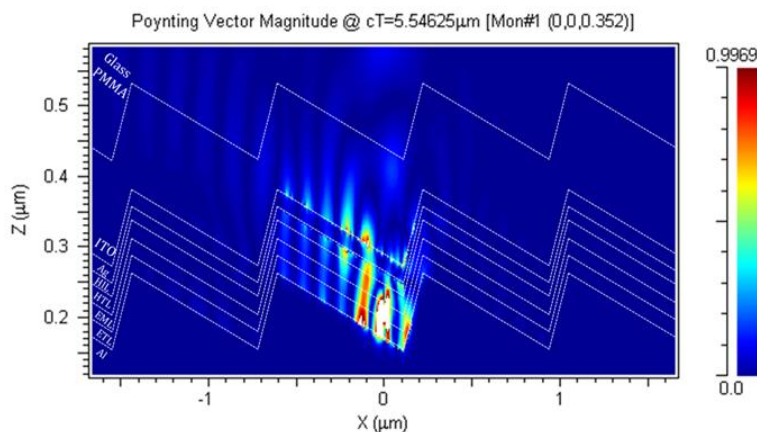


(b)

圖 4-30 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm，ETL 厚度為 335 nm) (a) dipole 方向 x (100)；(b) dipole 方向 z (001)

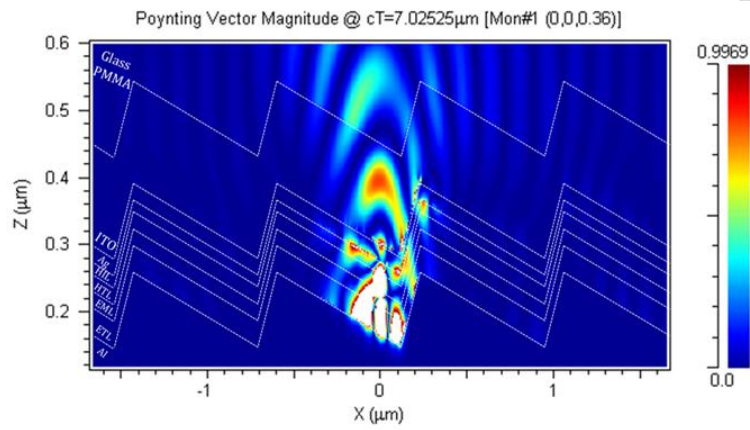
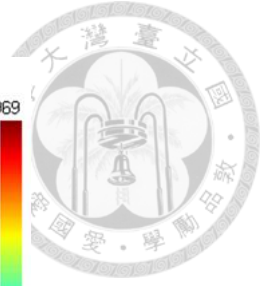


(a)

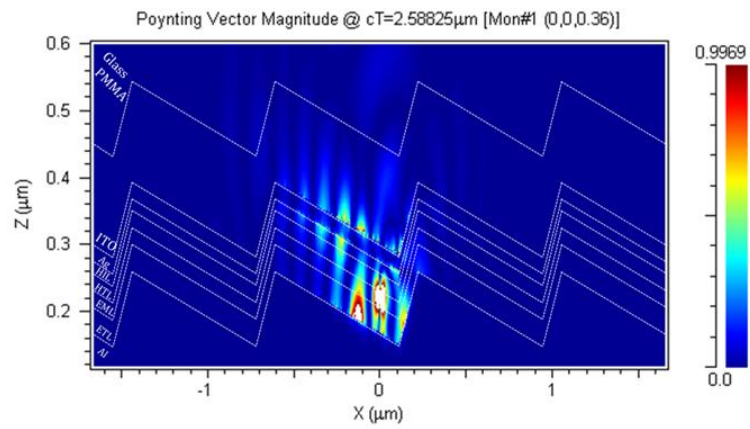


(b)

圖 4-31 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 833.12 nm，ETL 厚度為 25 nm) (a) dipole 方向 x (100)；(b) dipole 方向 z (001)

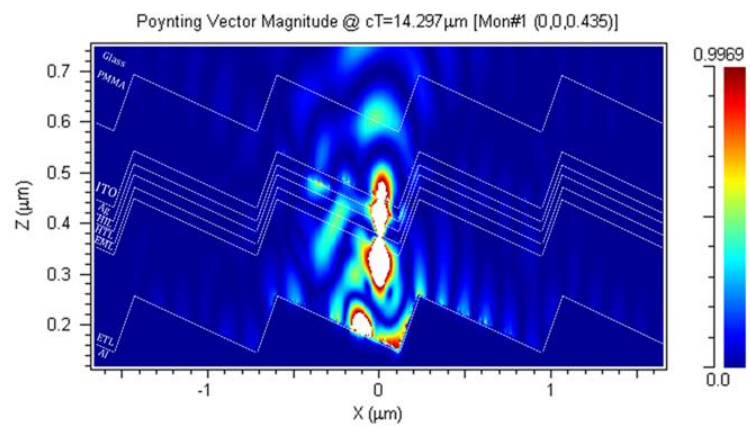


(a)

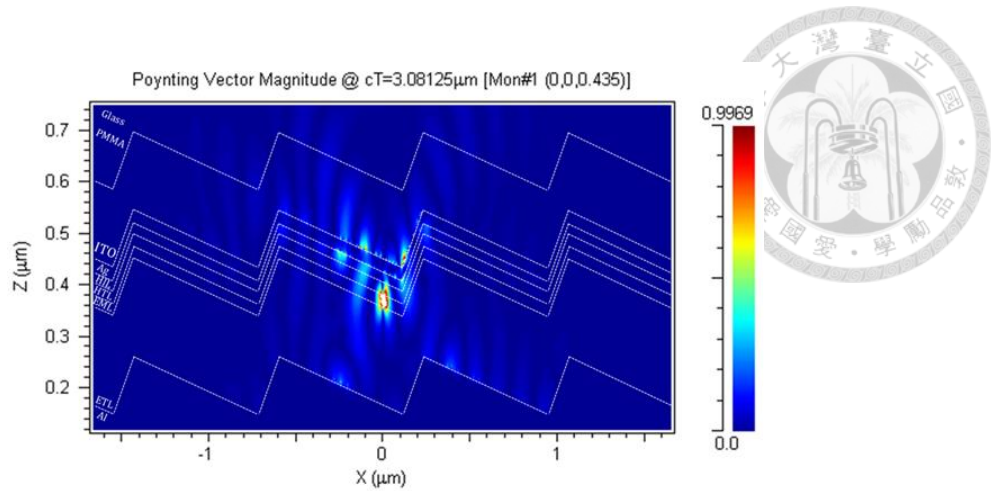


(b)

圖 4-32 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm，ETL 厚度為 40 nm) (a) dipole 方向 x (100)；(b) dipole 方向 z (001)

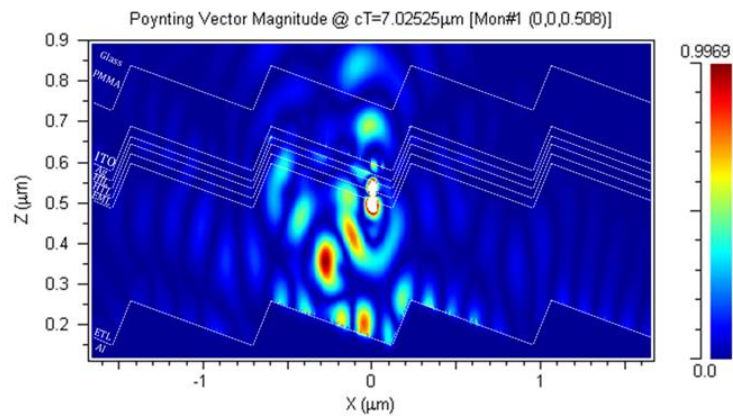


(a)

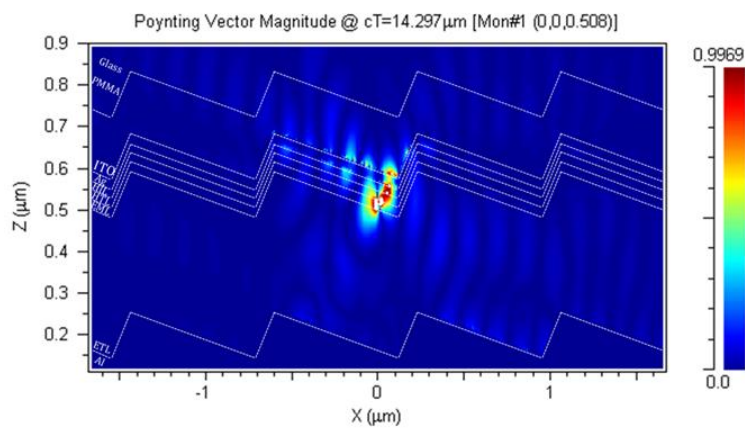


(b)

圖 4-33 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm，ETL 厚度為 190 nm) (a) dipole 方向 x (100)；(b) dipole 方向 z (001)



(a)



(b)

圖 4-34 具光柵結構之 OLED 的能量分布圖(週期為 416.52 nm，ETL 厚度為 335 nm) (a) dipole 方向 x (100)；(b) dipole 方向 z (001)

第 5 章 結論與未來展望

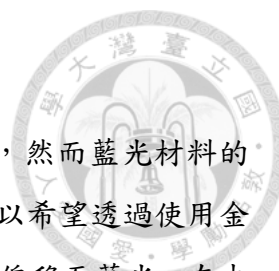


5-1 結論

本篇論文主要是針對金屬-有機-金屬之平面結構與具有內部光柵結構的 OLED 進行波動光學及幾何光學之研究，分別使用有限差分時域法及光線追跡法進行完整性的分析。總結上述的研究結果，由於金屬-有機-金屬結構可視為微共振腔結構，故採用 Fabry-Perot 共振腔的方法調整該結構的光學長度，求得所允許之模態下的 ETL 厚度為 40 nm、190 nm 及 335 nm 並進行模擬，由模擬結果可知 ETL 厚度為 40 nm，有最佳的出光效率，值為 16.1%，ETL 厚度為 335 nm，出光效率則為最小，值為 9.62%，因此隨著 ETL 厚度的增加，出光效率會隨之下降，原因是 MDM 結構原理係利用表面電漿耦合的方式，當調整光學長度時，兩金屬之間的距離變大其耦合效應變差，除此之外，dipole 輻射出的能量無法集中往玻璃傳播，而是困在 ITO 與 ETL 中造成能量損失，因此不利於光提取。另外，隨 ETL 厚度增加發光波長往長波長移動，CIE 座標上之顏色從藍綠色偏移至綠色，這是因為共振腔效應所造成的影響。

至於在內部光柵結構的部分，由模擬結果可知，在不同 ETL 厚度下加上週期分別為 277.44 nm、416.52 nm、833.12 nm 之光柵結構，三種光柵結構之出光效率相較後都會以週期為 416.52 nm，高度為 70.67 nm 之光柵結構來的最好，其元件分別為 device 2、device 5、device 8、device 11，所對應之 EQE 分別為 8.4%、11.9%、6.4%、6.3%，其中又以 ETL 厚度為 40 nm 之 device 5 為最好，但與各個不同 ETL 厚度之平面結構的出光效率相較下有減少的趨勢，原因是由於元件本身所發出來的 PL 真正有效的波段幅度不大，所以能被激發出來的波段有限，也就是說，在這此波段的 SPP_{odd} 無法被光柵結構所提供的動量而有效的激發出來，此外 dipole 在輻射的過程中大多得能量被困在 ITO 及 ETL 中，因此無法有效的增加出光效率，在 CIE 座標上發光顏色會往藍色偏。

因此適度調整 ETL 厚度於 25 nm~40nm 可有效地提升效率，兩金屬之間仍有表面電漿耦合效應存在，但發光波長可能會在藍光與綠光中偏移，而在內部光柵結構的部分，可建議使用週期在 277.44 nm~416.52 nm 之間會有較好的出光效率。



5-2 未來展望

近年來有機發光二極體成為顯示器及照明元件的主流技術，然而藍光材料的壽命僅是紅光和綠光材料的 1/20，導致發光效率不足的問題，所以希望透過使用金屬-有機-金屬的結構產生表面電漿耦合效應，將發光頻譜從綠光偏移至藍光，在本篇論文主要是分析在金屬-有機-金屬的結構中加入光柵結構會對頻譜及效率的影響，但存在的問題是使用光柵結構無法有效提升出光效率，反而降低出光效率，與一般使用內部光柵結構可以提升出光效率的趨勢不符合，故未來可以嘗試使用光柵球或是光柵柱的方式，如圖 5-1 所示，在不破壞微共振腔結構下，既能使綠光的發光波長往藍光偏移外，還能達到提升出光效率的效果。

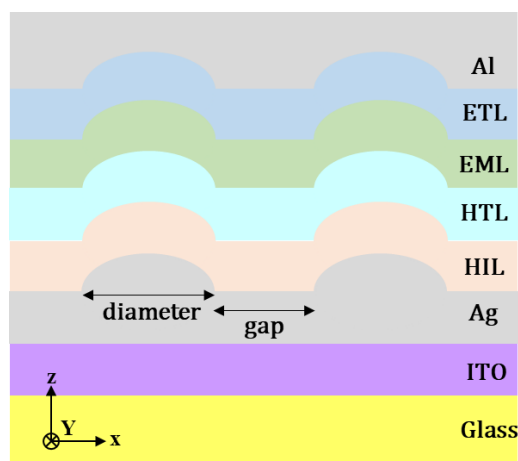
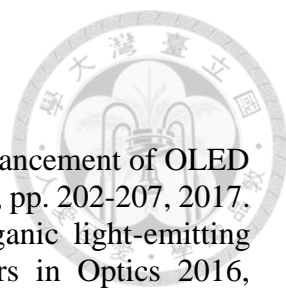



圖 5-1 使用光柵球之結構模型

參考文獻

- 
- [1] V. Mann and V. Rastogi, "Dielectric nanoparticles for the enhancement of OLED light extraction efficiency," *Optics Communications*, vol. 387, pp. 202-207, 2017.
- [2] D. B. To, "Light extraction efficiency enhancement of organic light-emitting diodes fabricated on silica network substrate," in *Frontiers in Optics 2016*, Rochester, New York, 2016, p. JW4A.138: Optical Society of America.
- [3] 陳俊宏, "生活科技教育月刊," 三十七卷,第三期, 2004.
- [4] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 51, no. 12, pp. 913-915, 1987.
- [5] Z. D. Popovic and H. Aziz, "Reliability and degradation of small molecule-based organic light-emitting devices (OLEDs)," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 8, no. 2, pp. 362-371, 2002.
- [6] 陳金鑫、黃孝文, "OLED 夢幻顯示器·OLED 材料與元件," 五南圖書出版, 2009.
- [7] Y. R. Do, Y.-C. Kim, Y.-W. Song, and Y.-H. Lee, "Enhanced light extraction efficiency from organic light emitting diodes by insertion of a two-dimensional photonic crystal structure," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 12, pp. 7629-7636, 2004.
- [8] S. Möller and S. R. Forrest, "Improved light out-coupling in organic light emitting diodes employing ordered microlens arrays," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 5, pp. 3324-3327, 2002.
- [9] H.-Y. Lin et al., "Improvement of the outcoupling efficiency of an organic light-emitting device by attaching microstructured films," *Optics Communications*, vol. 275, no. 2, pp. 464-469, 2007.
- [10] T. Yamasaki, K. Sumioka, and T. Tsutsui, "Organic light-emitting device with an ordered monolayer of silica microspheres as a scattering medium," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 10, pp. 1243-1245, 2000.
- [11] Y.-J. Lee et al., "A high-extraction-efficiency nanopatterned organic light-emitting diode," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 21, pp. 3779-3781, 2003.
- [12] N. Nakamura et al., "Advanced Glass Substrate for the Enhancement of OLED Lighting Out-coupling Efficiency," *SID Symposium Digest of Technical Papers*, vol. 44, no. 1, pp. 803-806, 2013.
- [13] M. Ricks, M. Boroson, J. Ludwicki, and A. Arnold, "P-138 Systems-Level Comparison of Singlet- and Triplet-Based Full-Color AM-OLED Displays for Power, Lifetime, and Color Gamut," *SID Symposium Digest of Technical Papers*, vol. 36, no. 1, pp. 826-829, 2005.
- [14] Y. G. Bi et al., "Broadband Light Extraction from White Organic Light-Emitting Devices by Employing Corrugated Metallic Electrodes with Dual Periodicity," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 48, pp. 6969-6974, 2013.
- [15] W. H. Koo et al., "Light extraction from organic light-emitting diodes enhanced by spontaneously formed buckles," *Nature Photonics*, vol. 4, no. 4, pp. 222-226, 2010.
- [16] M. Zhiguo and W. Man, "Active-matrix organic light-emitting diode displays realized using metal-induced unilaterally crystallized polycrystalline silicon thin-film transistors," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 49, no. 6, pp. 991-996, 2002.
- [17] C. J. Lee, R. B. Pode, D. G. Moon, and J. I. Han, "Realization of an efficient top emission organic light-emitting device with novel electrodes," *Thin Solid Films*,

- 
- vol. 467, no. 1, pp. 201-208, 2004.
- [18] 管鴻、許進明, "科學發展," 483 期.48, 2013/3 月.
- [19] 綠能與環境研究所, "工業技術研究院," <https://www.itri.org.tw/chi/Content/MSGPic01/contents.aspx?&SiteID=1&MmID=620605426052357245&CatID=620610333740267617&MSID=654533702732177133>.(2018)
- [20] Y. Kane, "Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media," IEEE Transactions on Antennas and Propagation, vol. 14, no. 3, pp. 302-307, 1966.
- [21] 邱進發, "均勻平面波經由槽孔對金屬盒內電場的激發," 國立中山大學電機工程學系研究所碩士論文。高雄市, 2000.
- [22] F. G. Taylor "Organic Electronics Materials, Processing, Devices and Applications," 2010.
- [23] 黃奕翔, "微共振腔有機發光二極體元件結構與光學特性之模擬與分析," 國立彰化師範大學光電科技研究所碩士論文。彰化市, 1999.
- [24] F. Ma and X. Liu, "Phase shift and penetration depth of metal mirrors in a microcavity structure," Applied Optics, vol. 46, no. 25, pp. 6247-6250, 2007.
- [25] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, R. H. Jordan, T. M. Miller, R. E. Slusher, and J. M. Phillips, "Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes," Journal of Applied Physics, vol. 80, no. 12, pp. 6954-6964, 1996/12/15 1996.
- [26] 孫慶成, "光電工程概論(第二版)," 全華圖書出版, 2014.
- [27] "成大物理系光電模擬實驗室," <http://www.nsl.phys.ncku.edu.tw/index.php?option=module&lang=cht&task=pageinfo&id=29&index=5>.(2018)
- [28] 邱國斌、蔡定平, "物理雙月刊 2006 年 4 月, 廿八卷二期."