

真空製程在透明氧化物薄膜的開發應用—複合介電層／金屬層堆疊作為透明導電電極之應用

Vacuum Process in Transparent Conductive Oxide Development—Composite Dielectric & Metal Stacking Layers for Transparent Conductive Electrode Application

陳邦旭、鍾朝安

Pang-Shiu Chen, Chao-An Jong

透明導電電極製成透明導電玻璃在許多光電元件應用發展方面受到多方關注，譬如顯示器觸控螢幕、智慧型窗戶、發光二極體以及太陽能電池等，都可以看到目前 TCO 可以透過多種不同技術來製作，而以真空技術製作的品質為最佳，習知的銦錫氧化物 (ITO) 就是用這方法獲得性能最好。為了降低製作成本、改善材料特性與多樣性以因應不同使用目的，許多極具發展潛力的替代技術相繼被提出，像是異質摻雜的金屬氧化物 (例如 ZnO:Al、SnO₂:F)、奈米碳管／石墨烯薄片、金屬網格、銀奈米線及複合介電層／金屬層堆疊等。在本篇文章中，作者將針對複合介電層／金屬層堆疊技術與發展現況、基本設計原理、技術優缺點與挑戰來作介紹。以物理氣相沉積法成長介電層／金屬／介電層 (DMD) 結構，除了可在低溫成長、可在軟性可撓式基板上的製作出低電阻、高透明度導電電極，對未來朝向大面積、可穿戴式元件發展極具潛力。

Transparent conductive electrodes (TCE) get a lot of attentions in many optoelectronic devices, such as touch screen of display, smart windows, light emitting diode, and solar cells. The TCE could be achieved by many approaches and the best quality of TCE like ITO is obtained by vacuum technology. In order to reduce the production cost and improve its properties to fulfill different application requirement, lots of new technologies were proposed, such as the doped metal oxide, carbon nanotube/graphene, metal grid, Ag nanowire and composite dielectric/metal stacking layers structure and so on. In this work, the authors will focus on the status, structure design, advantages, and challenges of the composite stacking layers technology. Through the physical vapor deposition process, the transparent and low-resistance dielectric/metal/dielectric (DMD) stacking layers on flexible substrate can be processed at a lower temperature. The DMD stacking technology is promising for large area and wearable electronic devices application.

一、前言

近年來在各種個人行動裝置的普及與無處不在的無線網絡快速發展之下，像是智慧型手機、個人電腦、平板電腦…等各式 3C 產品，都已快速發展到以直接觸控面板來進行指令操作逐漸取代實體按鍵，這都有賴於透明導電玻璃技術的成熟發展，其中，透明導電電極 (transparent conductive oxide, TCO) 的技術進步更是不可或缺。這裡指的透明，從光學的角度來說，是指在可見光波長區 (400 nm 到 700 nm) 的範圍呈現高穿透度，而導電性則需要有適當的帶電載子傳導機制以及足夠的帶電載子濃度 (carrier concentration)。銦錫氧化物 (ITO, Sn doped In_2O_3) 是大家所熟悉的透明導電電極材料，在許多現有的液晶螢幕、觸控面板、發光二極體、薄膜太陽能板甚至軟性可撓式顯示器、穿戴式元件等都會用到⁽¹⁾，到 2011 年為止，每年 ITO 薄膜的年需求量還是以超過 30% 的成長速率在增加，可見需求量相當的大。一般要作為透明導電電極的材料要符合幾個技術規格 (視元件不同的需求而定)：

- (1) 可見光穿透率 > 85% (@ 400 nm–700 nm)
- (2) 電阻率 < $100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，ITO 約為 $100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$
- (3) 表面粗糙度 (rms) < 1.4 nm

雖然 ITO 的實用性高，但因有限的銦 (In) 資源以及 ITO 本身的機械性質稍嫌不佳，迫使許多科學家以及研究人員開始尋求新的替代材料與技術⁽²⁾，一方面要維持 ITO 原有的優異光電特性，另一方面要降低成本，並要擴大面積與產品應用領域。發展中為最成熟的要屬 AZO (摻雜鋁的氧化鋅，Al doped ZnO) 以及 FTO (摻雜 F 的氧化錫，F doped SnO_2) 兩種，都是發展多年的摻雜金屬氧化物。除了各種金屬氧化物的研究外，還有幾種新的透明導電電極材料，例如奈米結構碳材料 (奈米碳管與石墨烯)、金屬網格以及介電層與導電金屬的混合結構 (銀奈米線與介電層/金屬層均疊) 等。除了無機材料以外，有機材料方面如導電高分子 (PEDOT:PSS) 的研究也發展多年，結合軟性基板，運用在可撓式有機電子元件的導電材料等⁽²⁾。

表 1 是將這些材料的測試規格作一個整理，包含這幾種材料目前的技術規格、製程方法與、

優缺點。以真空製程方式製作透明導電膜的方法有很多種，概略分成化學氣相沉積法 (CVD) 與物理氣相沉積法 (PVD) 兩種。化學氣相沉積法主要是利用含有欲鍍薄膜成分的一種或多種氣體化合物通入反應腔體，在高溫環境下進行分解，在基板表面進行化學反應而沉積薄膜的方法。這種方式需要發生化學反應，缺點為沉積時多需要較高的溫度 (800–1000 °C) 或電漿以裂解前驅反應物，基板選擇受限，且沉積速度較快不易控制，所以厚度較厚。常見的化學氣相沉積法依照製程條件不同又可分成常壓化學氣相沉積 (APCVD)、低壓化學氣相沉積 (LPCVD)、電漿增強化學氣相沉積 (PECVD)、電子迴旋共振化學氣相沉積 (ECRCVD)、有機金屬化學氣相沉積 (MOCVD) 幾種。物理氣相沉積法主要是透過不同型式的能量交換將欲鍍薄膜成分沉積到基板，不涉及化學反應。常見的物理氣相沉積法有四種基本型式，蒸鍍 (vacuum evaporation)、濺鍍 (sputtering deposition)、脈衝雷射沉積 (pulse laser deposition) 及離子鍍 (ion plating)，四種的沉積過程原則大致相同，利用能量蒸發濺射基板材料，使其成長於基板上。

二、奈米碳管／石墨烯

自從 90 年代初期由日本科學家飯島澄男發現奈米碳管的存在之後，奈米碳管就吸引許多研究學者的關注，由於它的捲曲方式的不同，它可以是擁有極佳的導電性、優異的機械性質與高的電流耐受力 (10^9 A/cm^2) 的電良導體，也可以是半導體，具有高的載子遷移率 (mobility, $100000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)，也成為電子元件應用研究的熱門材料。奈米碳管可由 CVD 的方式獲得，透過含 Fe、Co、Ni 等觸媒的環境下、在高溫通入含碳氣體源反應而得到。而石墨烯則是奈米碳管的另一種形貌，將單層奈米碳管攤開就是石墨烯，同樣可經由 CVD 的方式獲得。應用在透明導電電極方面，可以有乾式或濕式兩種方式來製作。乾式真空法，就奈米碳管而言，直接以 CVD 方成長，所形成的奈米碳管是多管壁且呈束狀，透過單一方向的拉伸收集成薄膜狀態，厚度小於 50 奈米，而且要製作大面積可能比較有問

表 1. 幾種常見透明導電電極技術的技術特性、製程方法、優缺點比較。

	透明電極材料系統	方法	優點	缺點
1	銻錫氧化物 (ITO) 穿透率 80–90 % 片電阻約 10–50 Ω/sq	PVD Wet	高的穿透率 低的片電阻 可撓性不佳	沉積溫度高 In 成本較高(有限資源)
2	奈米碳管 ⁽³⁾ 穿透率 75–90 % 片電阻約 100–3000 Ω/sq	CVD	穿透率不高 片電阻較高 可撓性佳	表面粗糙 均勻性不佳
3	石墨烯 ⁽⁴⁾ 穿透率 85% (wet) , 90% (dry) 片電阻約 2000 Ω/sq (wet) , 700 Ω/sq (dry)	CVD Wet	穿透率不高 片電阻較高 可撓性佳	表面粗糙 均勻性不佳
4	金屬奈米線 ⁽⁵⁾ 穿透率 75–90 % 片電阻約 5–200 Ω/sq	Wet	高穿透率 低的片電阻 可撓性佳	表面粗糙 環境抵抗能力不佳 須有還原氣氛
5	金屬網格 ⁽⁶⁾ 穿透率 75–90 % 片電阻約 5–200 Ω/sq	PVD	穿透率不高 低的片電阻 可撓性佳	表面粗糙 環境抵抗能力不佳 須有還原氣氛 成本高 (去除部份薄膜)
6	介電層／金屬／介電層 (DMD) ^(2, 7) 穿透率 75–95 % 片電阻約 1–20 Ω/sq	PVD	高可見光穿透率 低的片電阻 可撓性佳	需精準控制製程 圖形化製程困難 銀的氧化與團聚

題。濕式溶液法，製程則是利用溶劑與奈米碳管粉體混合成液狀，利用噴印方式噴灑在特定基板或區域後再高溫乾燥，形成奈米碳管的網狀結構。就石墨烯而言，成長片狀大面積的形式，以長在 Cu 或是 Ni 的基板上長出的石墨烯品質較佳。而石墨烯則可利用液態剝離石墨的方式來分離、得到，或是利用化學還原法來還原氧化石墨而得到石墨烯片，將此溶液乾燥即可得到以片狀堆疊方式的薄膜來導電，厚度在數十奈米，已被應用在列印式電晶體或是感測器的導線結構。透光程度就跟乾燥後的厚度與堆疊密度有關。影響這類材料的導電程度因素比較多，譬如單根奈米碳管導電度 200000 S/cm，而由一群方向混亂的奈米碳管形成的膜，導電度僅剩 6600 S/cm；其它因素像是碳管的純度、碳管的管徑、碳管的長度、薄膜中金屬性與半導體性的碳管比例、碳管管壁數目、形成碳管束的大小、形成薄膜的密度等，都會影響碳材薄膜的導電度。對石墨烯而言，氧化石墨是否完全還原對導電度影響較大。

三、薄層金屬與金屬網格

金屬材料本來就能導電，只要夠薄就會有某種程度的透光性，因此一些電阻較低的材料如金、銀、鉑、銅、鋁、鉻等都曾被當成透明電極來使用。但厚度變薄，受熱後金屬膜會因高表面能關係球化形成島狀而不連續，使得電阻值增高甚至斷路，這微細島狀圖案也會造成入射光的散射，降低透光度。若想增加膜厚以降低球化現象，透明度馬上降低。目前雖有方法可以克服球化現象，例如在基材表面加靜電場，以電子或離子撞擊基材表面，或在基材表面與金屬膜間鍍上一層緩衝層等，效果有限。另外一個方法便是圖案化金屬薄膜，一方面增加金屬厚度降低球化、一方面透過網格設計提高透光度，金屬網格除了仍保有金屬導電性與足夠透光性，且提高穩定性，但金屬材料受應用環境影響的較大。在金屬網格的製作中，圖形化製程為開孔與網格間距的重要關鍵，有研究群使用 polyester 的奈米顆粒完成自我組裝圖形，加以氧氣電漿處

理形成適當間距後，進行真空金屬鍍膜，然而 polyester 的奈米顆粒自我組裝會限制此技術的大面積均勻可行性。部分學者使用奈米壓印技術，在模板上沉積一層金屬膜，將在模板上的金屬網格圓形直接壓印在基板上，即形成金屬網格圖形，然而此技術壓印時金屬與基板附著力成為圖形化重要關鍵。部分研究學者使用雷射在金屬薄膜上直接將開孔處利用雷射移除，此方式，則有產率上的限制。

四、金屬奈米線

銀奈米線是金屬奈米線的代表，以隨意交織的奈米金屬線所構成的網狀結構跟奈米碳管原理類似，主要不同的是全部都是金屬性奈米管，不含半導體性奈米管，而且銀奈米線之間的彼此接觸電阻遠比奈米碳管間的接觸電阻低。銀奈米線通常是在含有 PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 的乙二醇溶液中還原硝酸銀而得到，通常會再經過高溫退火以燒除殘留的 PVP 來提高導電度。前面提到以奈米線製作透明導電電極時，管徑大小跟管的長度會影響整體導電度，管徑大約在數十到數百奈米不等，長度則超過數微米。當銀奈米線導電薄膜的緻密性越高，電阻越低，同時穿透度就會降低，主要金屬是不透光的。另外，當管徑越大也會造成更多的光被反射，透光度降低，所以要取兩者之間的最佳值。銀奈米線還有個重要的缺點就是容易受環境影響，容易氧化或是硫化，一旦發生將會降低整體導電程度。

五、多層透明導電薄膜的研究

在以金屬氧化物為主的介電層中，因其本體或摻雜雜質原子後之膜層的載子濃度有限，所以其電阻係數無法有效低至 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。因此，在氧化物中加入薄金屬層，可以有效降低整體介電層複合層的片電阻率。在真空鍍膜技術中，第一層介電層可當為基板與後續膜層的緩衝層，如果此層結晶性良好，可提升後續膜層的結晶性。第二層金屬則要選擇吸收率低，反射性高的金屬，第三層介電層可做為抗反射層與金屬氧化保護層；金屬因為有良好的延展性，因此氧化層/金屬/氧化層有相對單

一氧化物材料有較好的延性，適合應用於可撓式基板與元件製作。目前利用氧化物與金屬複合膜層有四種堆疊方式：(1) 為金屬/氧化層/氧基板，(2) 為氧化層/金屬/基板，(3) 為氧化層/金屬/氧化層/基板，(4) 為氧化層/金屬/氧化層/金屬/氧化層/基板多層。第一種會有金屬氧化問題，且透光率最低，而第三種結構一般透光率會高於第二種結構，兼以底層氧化物扮演晶種層的角色，使金屬層有較高結晶性而降低三層的片電阻。第四種則結構複雜，且對透光率無太大影響。

目前文獻中⁽²⁾，在介電氧化層的選用中，可以選擇 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ， ZnO ， $\text{ZnO}:\text{Ga}$ ， $\text{ZnO}:\text{Al}$ ， TiO_2 ， MoO_3 ， SnO_2 ， $\text{SnO}_2:\text{F}$ ， ZnS ，與 WO_3 。金屬層的選用有 Ag ， Cu ， Au ， Al ， Ni ， Cr 與 Pt 等金屬。氧化層/金屬/氧化層/基板以上下氧化層厚度控制又分厚度對稱與不對稱兩種兩種。在這些金屬選擇中， Ni ， Cr 或 Pt ，其最小金屬厚度之最大可見光穿透率約在 60%，因此並非好的選擇；而 Al 在使用 $\text{ZnO}/\text{Al}/\text{ZnO}$ 的系統中，退火 300°C 後有比較好的穿透率；但鋁會與氧化鋅反應形成氧化鋁，並降低鋁的等效厚度，進而無法提供足夠載子。在本文依照選用的金屬來作分類，分別詳述目前使用真空技術製作介電層/金屬/介電層多層薄膜的運用狀況。

圖 1 為解釋 Ag 與 ZnO 薄膜接觸時，其電子由 Ag 薄膜注入 ZnO 薄膜的示意圖。在熱平衡下，電子注入 ZnO 絕緣層使其擁有過多載子，因此降低整體多層膜之片電阻值。當載子濃度增加 (超過所謂 Mott 臨界電子密度⁽⁸⁾)，而 ZnO 薄膜與銀金屬間能隙變窄，其可能原因有：

- (1) 在 ZnO 薄膜中，導電帶與雜質施體能階簡併。
- (2) 在 ZnO 薄膜中，雜質缺陷所造成的能帶 tailing 效應。
- (3) 在 ZnO 薄膜中，電子與電子散射和電子與雜質原子散射中心散射，所造成的等效能隙變窄。

而按照文獻⁽⁸⁾的看法，以 Ag 與 ZnO 為例；因 Ag 薄膜注入電子於 ZnO 薄膜中，在注入的過程中，在氧化鋅形成帶負電的多體物質 (many body)，在 Ag 薄膜形成帶正電的銀離子，形成內建電場，此電場將 ZnO 的傳導帶向下拉，而其價帶

向上抬，因此能隙的數值隨載子濃度增加而下降。在介電層／金屬／介電層多層膜，其載子濃度都大於 10^{22} cm^{-3} 。因此，在部份材料系統中 (例：ZnO/Ag/ZnO)，其光學能隙隨銀薄膜厚度增加 (注入電子數目增加) 而呈現光學能隙下降的趨勢。

在介電層／金屬／介電層多層膜中，其穿透率與介電層厚度與折射率與消散係數有關。而部分學者提出所謂金屬表面聲子共振極子 (surface plasma polariton, SPP)，與入射光子共振而增強其穿透電磁波振幅，其特徵如圖所 2 示，針對不同厚度 (4–20 nm) 的銀薄膜在相同的 ZnO 厚度下 (20 nm)，其振幅的最大值會有所謂的隨厚度產生藍位移現象。然而 Ag/ZnO，其振幅的最大值之光子頻率並不隨銀薄膜的厚度有所改變⁽⁹⁾。

介電層／金屬／介電層多層膜也用來作為光子頻率選擇濾鏡 (frequency filter) 或熱反射鏡；係利用中間金屬層在紅外光區的極佳的反射能力，作為所謂的節能玻璃 (energy-efficient glass) 之用。在節能玻璃的應用中，其主要要求的透明電極品質為在 400–700 nm 光子中，其透光率為 100%，而反射率為 0%⁽¹⁰⁾；在紅外光區，其光子透光率為 0%，而光子反射率為 100%，當然這是理想的情況；此外，在節能玻璃之建築物玻璃的應用中，適當介電層與金屬的厚度，折射率，消散係數都是相當重要之光學參數。因此，如何設計介電層／金屬／介電層各層的厚度與參數成為重要的研究課題。

圖 3 為多層薄膜光學軟體計算高穿透率之 TiO₂-Ag-TiO₂ 多層膜， f 為 d_2/d_1 比值， n 為介電層的折射率 2.2， T_{max} 為最大穿透率，由圖 3(b) 可以看出欲達成最大透光率，其上下兩層介電層的厚度為 37.5 nm⁽¹⁰⁾。從此研究結果來看，介電層選用為 TiO₂，WO₃，與 ZnS 等，主要這些介電層的折射率大於 2，因之可以得到較高的穿透率；而中間金屬層主要為銀薄膜，其具有最佳的折射率，消散係數。然而，多層薄膜光學軟體計算主要還是基於一個表面平整的多層膜，因此，SPP 的異常增強與可見光吸光效果較難顯現。

而在提升介電層／金屬／介電層三層結構的透光率的方面。由於三層結構的透光率和片電阻主要由金屬層厚度與其表面形貌來決定，因此最佳化金屬厚度成為三層結構最佳化的第一步。搭配適當光學參數和介電層 (厚度和折射率)，可以得到較高的品質係數的介電層／金屬／介電層結構。而使用奈米結構的金屬層，例如銀奈米線或奈米孔洞化銀層，可利用所產生的孔洞而降低吸收和反射率。但電阻值可能因此而上升。在 Antad 等人⁽¹¹⁾ 則利用反應性的濺鍍，利用 O₂ 氣氛和銀形成 AgO_x。在他們的研究中發現 AgO_x 可以有效抑制 Ag 原子表面擴散而使銀金屬在較薄的厚度及可以保持連續性，因而得到合理的介電層／金屬／介電層三層片電阻與增加其透明度。離子轟擊也用改變銀的表面形貌⁽¹²⁾，藉由 Ar 離子濺射，可以得到更佳的可見光光

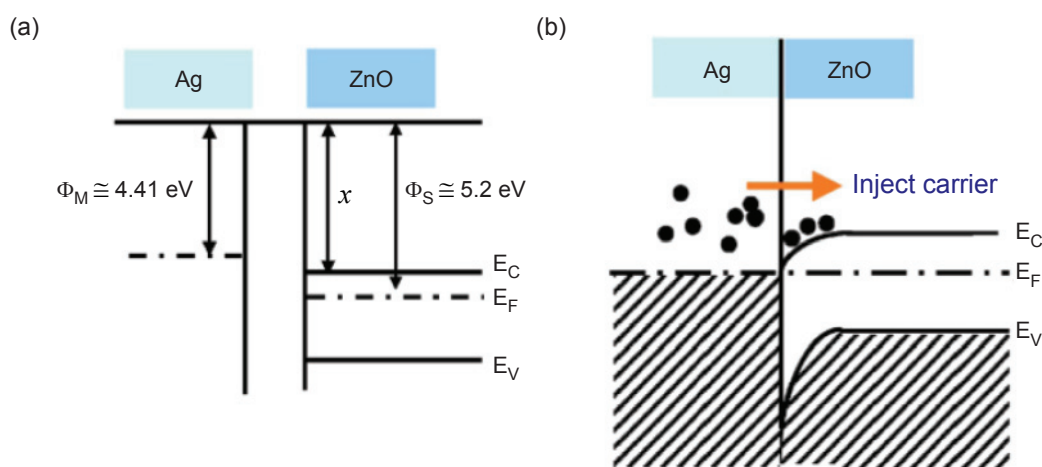


圖 1. Ag 與 ZnO (a) 未接觸前與 (b) 薄膜接觸後，其電子由 Ag 薄膜注入 ZnO 的示意圖⁽⁸⁾。

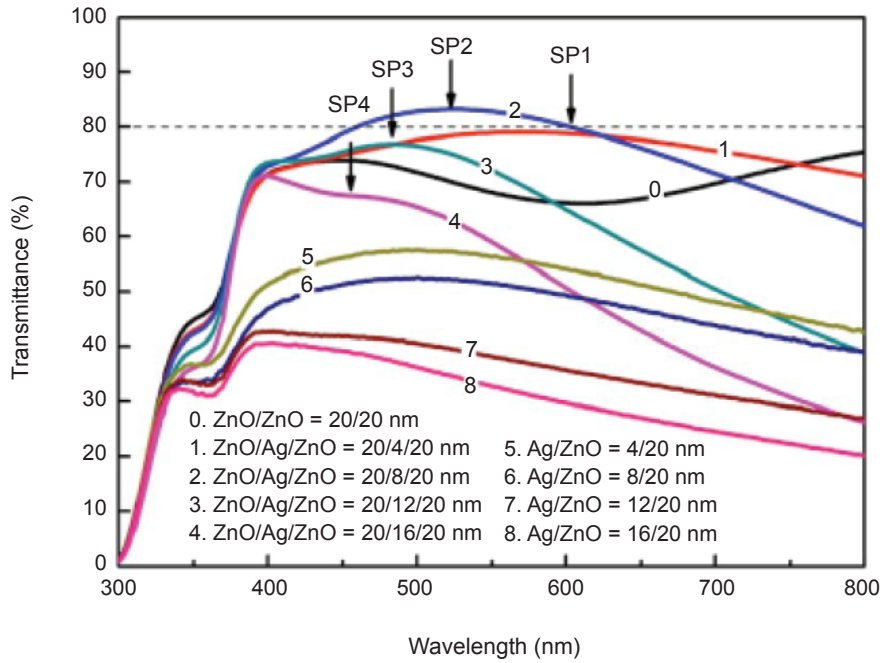
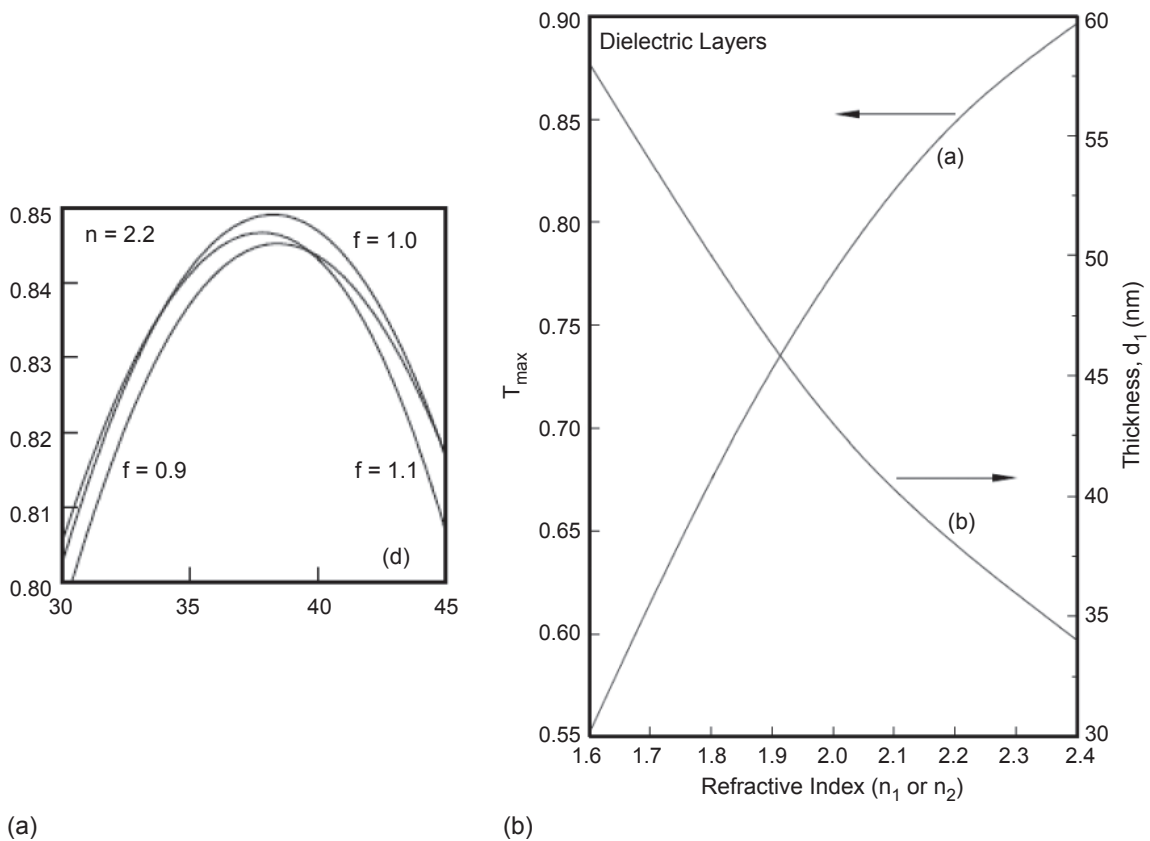


圖 2. 針對 ZnO/Ag(n)/ZnO 與 Ag(n)/ZnO 在玻璃上穿透率之變化⁽⁹⁾。



(a) 高穿透率之 $\text{TiO}_2\text{-Ag-TiO}_2$ 多層膜， f 為 d_2/d_1 比值， n 為介電層的折射率 2.2， T_{\max} 為最大穿透率⁽¹⁰⁾。

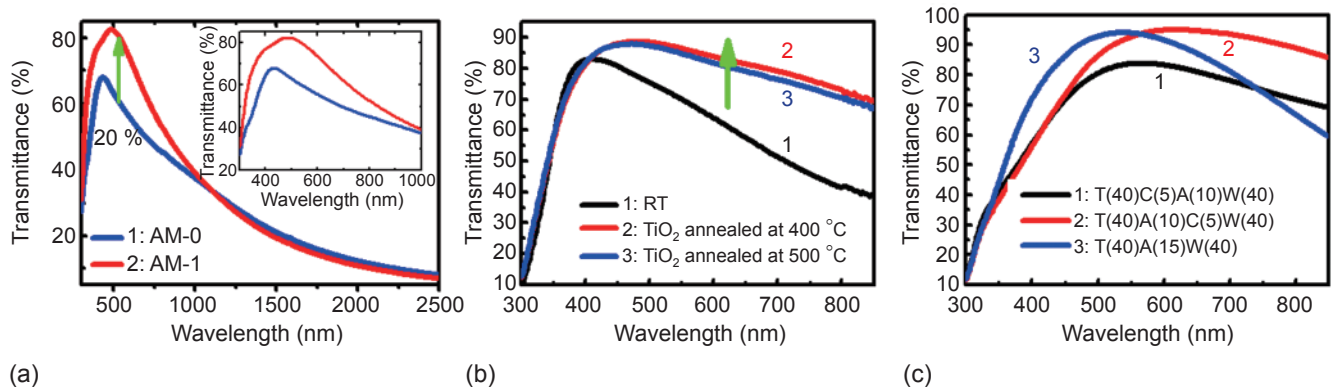


圖 4. (a) 氧電漿提升 Ag/MoO_x 的透光率 (b) $\text{TiO}_x/\text{Ag}/\text{TiO}_x$ 結構中，藉由第一層 TiO_x 退火調變透光率 (c) $\text{TiO}_x/\text{Ag}/\text{WO}_3$ 使用 Cu 提升近紅外光的透光率⁽¹⁴⁾。

子透光率。氧氣電漿⁽¹³⁾ 也被認為可以有效調變銀金屬的表面形貌。在我們的研究中也發現適量的氧離子電漿可以改變銀薄膜的表面形貌，使其銀薄膜表面平坦，可以得到較低的臨界厚鍍銀薄膜，因此在介電層／銀／介電層三層或銀／氧化鉬結構下 (圖 4(a))，可以在保持足夠的透光條件而可以降低三層結構的透光性。

因透光率與三層結構的光學參數與第一層介電氧化層的特性有關，因此將 $\text{TiO}_2/\text{glass}$ 先行退火調整其光學參數並接著後續的多層鍍膜，如此 $\text{TiO}_x/\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{glass}$ 可以增加其透光度 (圖 4(b))。而適當在銀金屬和基板的緩衝層有一晶種層可以防止銀薄膜產生球形形貌。例如 Al 、 Ge 、 Ti 等。因此在介電層上成長一層金屬晶種可以調變後續銀薄膜的形貌，例如使用 Ag/Cu 雙合金層，可以增加介電層／金屬／介電層三層結構在紅外線區域的光子通過量，並提升整體介電層／金屬／介電層在紅外光區的透光程度 (如圖 4(c) 所示)。然而銀的不穩定性高，因此選擇介電層，其應不易與銀產生反應，或銀不易於介電層中發生交互擴散。例如， SnO_2 似乎對銀的熱穩定不佳，然而部分學者使用 $\text{Ag}:\text{Al}$ 合金，可以有效改善 $\text{AZO}/\text{Ag}:\text{Al}/\text{AZO}$ 的熱穩定，使其可耐溫至 650°C ，5 分鐘。另外，銀的高溫耐候性也是亟待克服的課題，使用 TiO_2 的上層介電層可有效提升其 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{WO}_3$ 耐候能力⁽¹⁵⁾。

與各式元件製程整合時，介電層／金屬／介電層可展現的較高的製程彈性。上層介電層可以

搭配元件的功函數，以提升元件的效能。 Maniyara 等人⁽¹⁶⁾ 將二氧化鈦 (TiO_2)、銀薄膜及摻鋁氧化鋅 (AZO) 依序鍍在玻璃基板上，並分別調整三層薄膜的厚度使其在可見光具有破壞性干涉，以增加光穿透率。銀薄膜提供低電阻讓導電度提升，但 12 nm 的銀無法滿足電極所需穿透度，因此必須設計抗反射層 (TiO_2) 以增加進光量。多層膜設計正好彌補了銀薄膜穿透性不佳的缺點，同時受益於銀絕佳的導電能力，注入足夠的載子以降低多層結構的片電阻。

圖 5 使用光學模擬軟體所計算 $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$ 與 $\text{SnO}_2/\text{Cu}/\text{SnO}_2$ 的光譜圖，可以觀察到在 550 nm 光子的透光率，使用 Ag 透光率為 92.7% ，而使用 Cu 透光率為 72.5% 。

銀薄膜為使用在介電層／金屬／介電層多層膜系統中最好的金屬選擇，主因為銀薄膜在 550 nm 可見光有較小的消散係數。 Abe 等人⁽¹⁷⁾ 利用傳統的磁控濺鍍成長 $\text{GIO}(40)\text{-Ag}(8)\text{-GIO}(40)$ 於玻璃基板上，在 550 nm 波長可以得到平均的光子穿透率達 92.9% ，而片電阻率為 $11.3\ \Omega/\text{sq}$ ，其品質係數為 $4.2 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}$ 。特別的是他們發現此結構在光子波長為 330 nm 有 82.2% 穿透率，在 280 nm 有 40.8% 穿透率；表示此多層膜結構適合作為 UVLED 元件方面的電極應用。

Jeong 等人⁽¹⁸⁾ 在 550 nm 可以得到最大的光子穿透率達 87.7% ，片電阻率為 $4.2\ \Omega/\text{sq}$ ，其品質係數為 $6.4 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}$ ； Park 等人^(19, 20)，將 $\text{GZO}/$

Ag/GZO 多層膜作為元件電極應用在有機太陽能電池上，三層結構 GZO/Ag/GZO 之最佳參數為 40/12/40 nm 其穿透率為 87.2%；片電阻為 6 Ω /sq；品質係數則為 $41.4 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。最後把經過熱處理 500 °C 之 GZO 試片與室溫 GZO/Ag/GZO 試片用在有機太陽能電池的電極上，實驗結果得知室溫下製備之 GZO/Ag/GZO 有比較好的光電轉換效率 (2.84%)。

而在選擇銅薄膜的研究方面，Sahu 等人⁽²¹⁾ 在 ZnO 結構中加入不同厚度的銅金屬薄膜，得知銅在 5 nm 厚度時，在可見光範圍 (400–700 nm) 的穿透率平均可達 80% 以上，若將銅的厚度持續增加到 10 nm 以上則透光率會降至 70% 以下。而在 ZnO/Cu/ZnO 多層結構中，ZnO 厚度在 50 nm 會有比較好的 c 軸擇優取向，而整體多層膜結構的穿透率也可達 80% 以上，片電阻會隨著銅厚度的增加而減少，實驗得知最佳參數 ZnO/Cu/ZnO 在 50/5/50 nm 有比較高的穿透率 (波長 580 nm，83%) 及低片電阻 (10 Ω /sq)，其品質係數為 $1.6 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ 。Yang 等人⁽²²⁾ 利用射頻濺鍍與離子束濺鍍法製備 AZO/Cu 與 AZO/Cu/AZO 多層膜在玻璃基板上，由實驗結果得知 AZO/Cu (40/8 nm) 雙層結構之 ZnO 值明顯比單層 AZO(40 nm) 來的差，作者推測可能是因為銅層品質差所造成的原因，而比較 AZO/Cu/AZO (40/8/40 nm) 結構發現有比較強烈之 ZnO 峰值具有比較良好的結晶性。而比較上

層 AZO 之晶粒大小，發現三層結構之晶粒大小均大於雙層與單層，可能因為多了底層 AZO 作為緩衝層而導致中間金屬層的結晶性變好，進而改善了整體的結晶性。而三層結構之最佳參數為 AZO/Cu/AZO (40/8/40 nm)，穿透率 84%；電阻率 $7.29 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ；品質係數則為 $1.94 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ 。一般而言，銅的穩定性比銀要差，因此許多氧化物系統，並無法形成良好的多層結構。

表 2 為目前文獻中，使用真空技術所成長的氧化物/金屬/介電層多層結構品質係數 (figure of merit, FOM⁽²³⁾)，銅中間層則比較 600 nm 的光子穿透率。

六、結論

透明導電薄膜已經被廣泛地應用於發光二極體、太陽能電池、顯示器和智慧窗戶的電極。在不同的應用場域中，其對透明電極品質的要求也不同，例如：顯示器中著重可見光透光率，太陽能電池則需考慮透明電極透光光譜和其電極霧度。利用真空技術可以完成低電阻、高可見光穿透率的電極。而單一氧化物受限載子濃度無法得到更低電阻係數薄膜，奈米金屬線則受限大面積均勻性和氧化課題。石墨烯需克服缺陷，轉印與製程溫度的課題。介電層和金屬薄膜可以得到更低電阻係數且透明的電極，尤其在可撓式基板應用上，然而金屬和

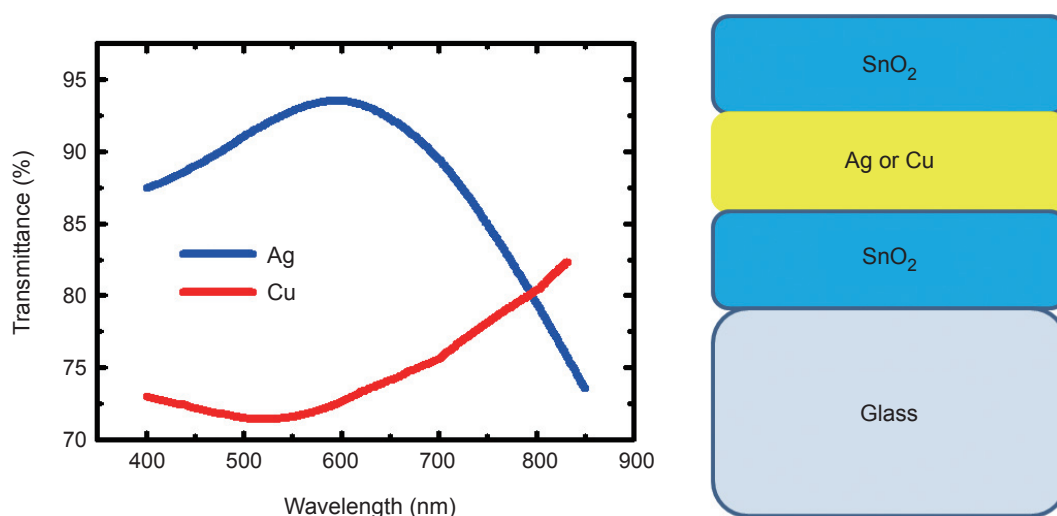


圖 5. 使用光學模擬軟體所計算 SnO₂/Ag/SnO₂ 與 SnO₂/Cu/SnO₂ 的光譜圖。

表 2. 氧化物/金屬/氧化物透明導電電極特性。

介電層/銀(銅)/介電層	R_s (Ω/sq)	在 550 nm 的穿透率	FOM (Ω^{-1})
ZnS/Ag/MoO ₃ ⁽²⁴⁾	5.4	80.01	1.9×10^{-2}
ITO/Ag/MoO ₃ ⁽²⁵⁾	3	85	6.5×10^{-2}
ZnS/Ag/MoO ₃ ⁽²⁶⁾	9.6	83	1.6×10^{-2}
TiO ₂ /Ag/AZO ⁽²⁷⁾	4.2	82.2	3.2×10^{-2}
MoO ₃ /Ag/ITO ⁽²⁸⁾	3	85	6.5×10^{-2}
TiO _x /Ag/WO ₃ ⁽¹⁵⁾	3.97	93.5	1.20×10^{-1}
AZO/Ag/TiO ₂ ⁽¹⁶⁾	5.75	91.6	7.2×10^{-2}
MoO _x /Ag/MoO _x ⁽¹³⁾	5.13	85.00	5.3×10^{-2}
AZO/Ag/AZO ⁽²⁹⁾	4.47	92	9.2×10^{-2}
AZO/Cu/AZO ⁽³⁰⁾	5	85 (600 nm)	2.9×10^{-2}
TiO ₂ /Ag/TiO ₂ ⁽³¹⁾	6	94	1.12×10^{-1}

介電層材料系統相容性，多層膜熱穩定性和金屬耐候性面臨重大挑戰，則需適當的材料薄膜疊層設計來得到最佳透明電極。以化學氣相沉積法薄膜成長速率快並形成表面自我形成光捕捉層，以物理氣相沉積法，其透明電極品質較佳，針對不同元件需求選擇不同薄膜成長技術，以得到低成本、足夠效能的透明導電電極。

參考文獻

1. C.G. Granqvist, *Thin Solid Films*, **564**, 1 (2014).
2. C. Guillen, J. Herrero, *Thin Solid Films*, **520**, 1 (2011).
3. L.P. Yu, C. Shearer, J. Shapter, *Chem. Rev.*, **116**,13413 (2016).
4. Y. Altin, M. Tas, I. Borazan, A. Demir, A. Bedeloglu, *Surf. Coat. Technol.*, **302**, 75 (2016).
5. W.X. Zhou, J. Chen, J.Y. Chen, C. Zheng, Z.Q. Gao, B.X. Mi, H.M. Zhang, Y.W. Ma, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **16**, 12609 (2016).
6. S.K. Choi, Y.H. Zhou, W. Haske, J.W. Shim, C. Fuentes-Hernandez, B. Kippelen, *Org. Electron.*, **17**, 349 (2015).
7. X.Y. Guo, X.Y. Liu, F.Y. Lin, H.L. Li, Y. Fan, N. Zhang, *Sci Rep.*, **5**, 10569 (2015).
8. H. Han, N.D. Theodore, T.L. Alford, *J. Appl. Phys.*, **103**, 013708 (2008).
9. P.P. Wang, D.Y. Zhang, D.H. Kim, Z.Y. Qiu, L.M. Gao, R. Murakami, X.P. Song, *J. Appl. Phys.*, **106**,103104 (2009).
10. C.G. Granqvist, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**, 1529 (2007).
11. V. Antad, L. Simonot, D. Babonneau, *Nanotechnology*, **24**, 7 (2013).
12. Y.C. Fang, J.J. He, K. Zhang, C.Y. Xiao, B. Zhang, J. Shen, H.H. Niu, R. Yan, J.L. Chen, *Opt. Lett.*, **40**, 5455 (2015).
13. T.W. Lin, P.S. Chen, Z.Y. Wang, K.W. Zhuang, S.C. Chiu, C.H. Peng, S.W. Lee, *Ceram. Int.*, **43**, 308 (2017).
14. J.C. Bernede, L. Cattin, T. Abachi, Y. Lare, M. Morsli, M. Makha, *Mater. Lett.*, **112**,187 (2013).
15. C.H. Peng, P.S. Chen, J.W. Lo, T.W. Lin, S.W. Lee, **27**,12060 (2016).
16. R.A. Maniyara, V.K. Mkhitarian, T.L. Chen, D. Ghosh, V. Pruneri, *Nature Communications*, **7** (2016).
17. Y. Abe, T. Nakayama, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, 1801 (2009).
18. J.A. Jeong, H.K. Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, 1801(2009).
19. H.K. Park, J.A. Jeong, Y.S. Park, S.I. Na, D.Y. Kim, H.K. Kim, *Electrochemical and Solid State Letters*, **12**, H309 (2009).
20. H.K. Park, J.W. Kang, S.I. Na, D.Y. Kim, H.K. Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**,1994 (2009).
21. D.R. Sahu, J.L. Huang, *Thin Solid Films*, **516**, 208 (2007).
22. T.L. Yang, Z.S. Zhang, S.M. Song, Y.H. Li, M.S. Lv, Z.C. Wu, S.H. Han, *Vacuum*, **83**, 257 (2008).
23. G. Haacke, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4086 (1976).
24. H. Kermani, H.R. Fallah, M. Hajimahmoodzadeh, *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, **47**, 303 (2013).
25. L. Cattin, J.C. Bernede, M. Morsli, *Phys. Status Solidi A-Appl. Mat.*, **210**, 1047 (2013).
26. Y.C. Han, M.S. Lim, J.H. Park, K.C. Choi, *Org. Electron.*, **14**, 3437 (2013).
27. N. Formica, P. Mantilla-Perez, D.S. Ghosh, D. Janner, T.L. Chen, M.H. Huang, S. Garner, J. Martorell, V. Pruneri, **7**, 4541 (2015).
28. M.G. Varnamkhasti, H.R. Fallah, M. Mostajaboddavati, A. Hassanzadeh, *Vacuum*, **86**,1318 (2012).
29. J.H. Kim, Y.J. Moon, S.K. Kim, Y.Z. Yoo, T.Y. Seong, *Ceram. Int.*, **41**, 14805 (2015).
30. C.H. Chu, H.W. Wu, J.L. Huang, *Ceram. Int.*, **42**, 5754 (2016).
31. Z. Zhao, T.L. Alford, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **157**, 599 (2016).



陳邦旭教授為國立交通大學材料工程博士，現任明新科技大學化學工程與材料科技系教授

Pang-Shiu Chen received his Ph. D. in Materials Science, National Chiao Tung University. He is currently a professor of Department of Chemical and Materials Engineering, Minghsin University of Science and Technology.



鍾朝安博士為國立清華大學材料工程系博士，現任國家奈米元件實驗室副研究員。

Chao-An Jong received his Ph. D. in Materials Science and Engineering, National Tsing-Hua University. He is currently an Associate Researcher of National Nano Device Laboratories.