



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I814855 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：108123523

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 04 日

(51)Int. Cl. : *H01B5/14 (2006.01)**B32B15/04 (2006.01)**H01L31/0224(2006.01)**H01L51/44 (2006.01)*

(30)優先權：2018/07/05 歐洲專利局

18181981.4

(71)申請人：德商巴斯夫塗料有限責任公司 (德國) BASF COATINGS GMBH (DE)  
德國

(72)發明人：趙柏藍 CHO, BORAM (KR)；弗羅爾斯 珍 查爾斯 FLORES, JEAN-CHARLES (FR)；林凱 麥克 REINKE, MICHAEL (DE)；成明模 SUNG, MYUNG MO (KR)；鄭金翁 JUNG, JIN WON (KR)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 590890

TW 201636218A

CN 102232232A

EP 1849594A1

JP 2016-12555A

US 2011/0212336A1

審查人員：羅佳凌

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

透明導電膜

(57)摘要

本發明係關於透明導電膜領域。具體而言，本發明係關於透明導電膜，其包含

(a) 第一壓層，其包含：

- 至少兩個含  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  或  $\text{HfO}_2$  之層，及
- 含有機化合物之層，其位於該兩個含  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  或  $\text{HfO}_2$  之層之間，

(b) 金屬層，及

(c) 第二壓層，其包含：

- 至少兩個含  $\text{ZnO}$  之層，及
- 含有機化合物之層，其位於該兩個含  $\text{ZnO}$  之層之間，
- 除鋅以外之金屬摻雜劑。

The present invention is in the field of transparent conductive films. In particular, the present invention relates to a transparent conductive film comprising

(a) a first laminate comprising

- at least two layers containing  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  or  $\text{HfO}_2$  and
- a layer containing an organic compound in between the two layers containing  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  or  $\text{HfO}_2$

(b) a metal layer, and

(c) a second laminate comprising

- at least two layers containing  $\text{ZnO}$  and

# I814855

## **TW I814855 B**

- a layer containing an organic compound between the two layers containing ZnO
- a metallic dopant other than zinc.



I814855

## 【發明摘要】

## 【中文發明名稱】

透明導電膜

## 【英文發明名稱】

TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

## 【中文】

本發明係關於透明導電膜領域。具體而言，本發明係關於透明導電膜，其包含

(a) 第一壓層，其包含：

- 至少兩個含 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 之層，及
- 含有機化合物之層，其位於該兩個含 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 之層之間，

(b) 金屬層，及

(c) 第二壓層，其包含：

- 至少兩個含 $\text{ZnO}$ 之層，及
- 含有機化合物之層，其位於該兩個含 $\text{ZnO}$ 之層之間，
- 除鋅以外之金屬摻雜劑。

## 【英文】

The present invention is in the field of transparent conductive films. In particular, the present invention relates to a transparent conductive film comprising

(a) a first laminate comprising

- at least two layers containing  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  or  $\text{HfO}_2$  and

- a layer containing an organic compound in between the two layers containing  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  or  $\text{HfO}_2$

- (b) a metal layer, and

- (c) a second laminate comprising

- at least two layers containing  $\text{ZnO}$  and

- a layer containing an organic compound between the two layers containing  $\text{ZnO}$

- a metallic dopant other than zinc.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

透明導電膜

## 【英文發明名稱】

TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

## 【技術領域】

【0001】 本發明係透明導電膜、特定地有機-無機混成透明導電膜之領域。

## 【先前技術】

【0002】 透明導電膜廣泛用作光電裝置(例如太陽能電池或發光二極體)中之電極。通常，銦-錫氧化物(ITO)作為導電膜中之材料。然而，ITO膜易碎且因此對於撓性裝置之適用性係有限的。超晶格結構提供另一選擇。

【0003】 US 5 523 585揭示由在電子運動之方向上週期性重複之第一及第二半導體材料區域形成之超晶格結構。然而，導電性及撓性有限。

【0004】 US 2011 / 0 212 336 A1揭示具有高電導率之導電壓層。然而，此壓層易碎且因此對彎曲很敏感。

【0005】 JP 2016 / 012 555 A揭示據說為撓性之透明導電膜。然而，所用金屬氧化物為脆性的，因此不可能在不產生裂紋的情形下以小半徑彎曲。

【0006】 US 2017 / 0 121 812 A1揭示用於濕氣及氧障壁應用之有機-無機超晶格。然而，其並未指示如何自此途徑獲得透明導電膜。

## 【發明內容】

【0007】 本發明之目標係提供在彎曲後維持其導電性之透明導電膜。本發明進一步旨在製造該等膜之方法，該方法容易且可靠地產生高品質膜。

【0008】 該等目標係藉由透明導電膜達成，該透明導電膜包含

(a) 第一壓層，其包含：

- 至少兩個含 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 之層，及
- 含有機化合物之層，其位於該兩個含 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 之層之間，

(b) 金屬層，及

(c) 第二壓層，其包含：

- 至少兩個含 $\text{ZnO}$ 之層，及
- 含有機化合物之層，其位於該兩個含 $\text{ZnO}$ 之層之間，
- 除鋅以外之金屬摻雜劑。

【0009】 本發明進一步係關於製備透明導電膜之方法，其包含將以下各項沈積於基板上

(a) 第一壓層，其包含：

- 至少兩個含 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 之層，及
- 含有機化合物之層，其位於該兩個含 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 之層之間，

(b) 金屬層，及

(c) 第二壓層，其包含：

- 至少兩個含 $\text{ZnO}$ 之層，及
- 含有機化合物之層，其位於該兩個含 $\text{ZnO}$ 之層之間，

- 除鋅以外之金屬摻雜劑。

【0010】 本發明進一步係關於本發明之膜在光電裝置中作為電極之用途。

#### 【實施方式】

【0011】 本發明之較佳實施例可參見實施方式及申請專利範圍。不同實施例之組合屬本發明之範圍內。

【0012】 本發明之膜係透明的。在本發明之情形中，透明意指導電金屬氧化物膜透射平行於表面法線照射於膜上之波長為550 nm的光之強度的至少50%、更佳至少70%、特定地至少80%。

【0013】 本發明之膜係導電的，此意味著該膜具導電性。較佳地，膜之薄片電阻為1 000  $\Omega/\text{sq}$ 或以下、更佳500  $\Omega/\text{sq}$ 或以下、甚至更佳200  $\Omega/\text{sq}$ 或以下、特定地100  $\Omega/\text{sq}$ 或以下。較佳地，膜之電阻率為0.01  $\Omega\cdot\text{cm}$ 或以下、更佳 $3 \cdot 10^{-3}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ 或以下、甚至更佳 $10^{-3}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ 或以下、特定地 $3 \cdot 10^{-4}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ 或以下。薄片電阻及電阻率二者通常均係在20°C之溫度下量測。較佳地，膜之薄片電阻及電阻率係使用四點探針技術量測。

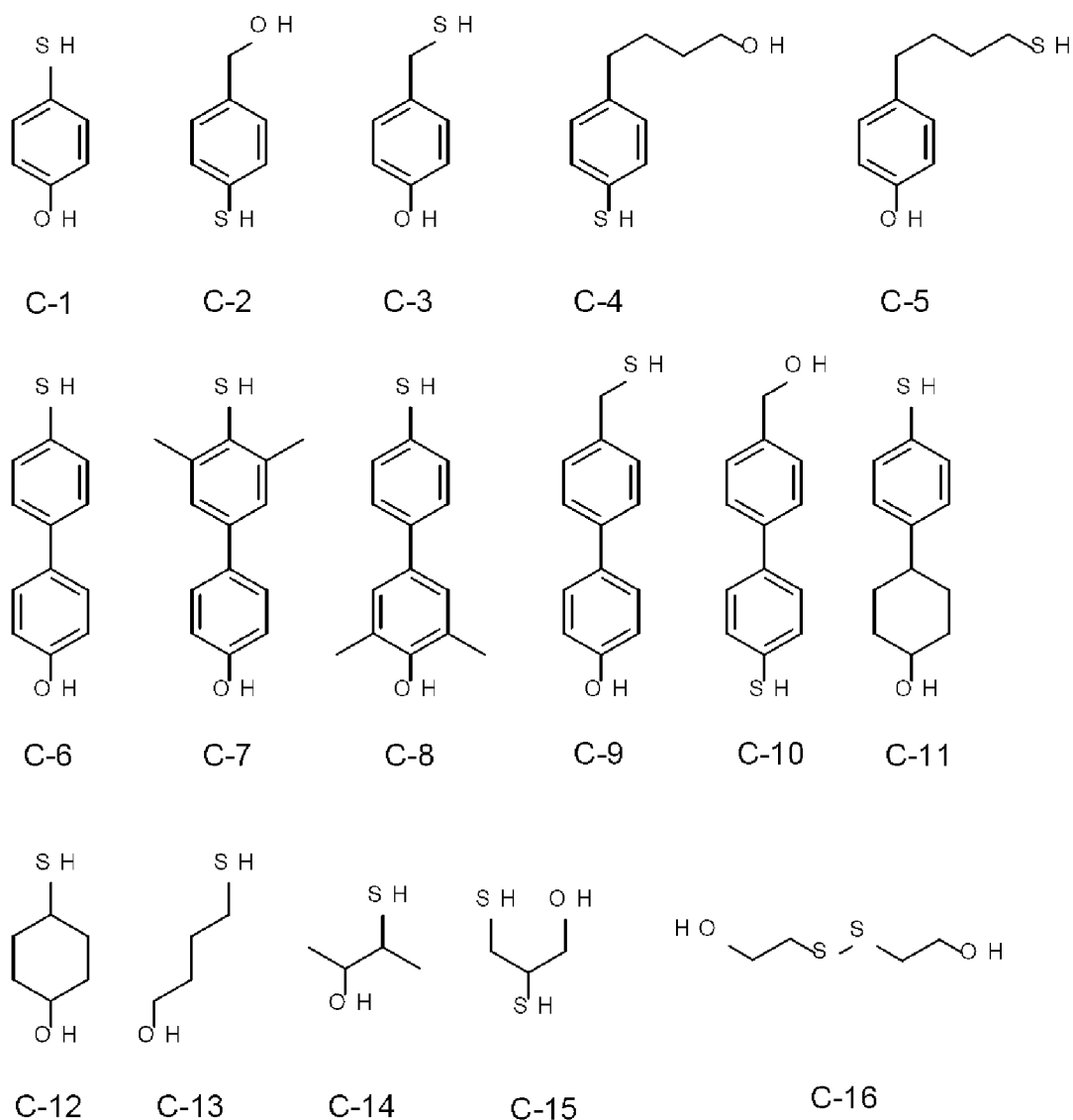
【0014】 本發明之膜包含第一壓層，其包含：含有 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 、較佳 $\text{TiO}_2$ 之層。較佳地，該等層含有至少50 wt.-%  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 、更佳至少70 wt.-%  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 、特定地至少90 wt.-%  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 。含 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 之層可為非晶形、部分結晶或結晶，較佳其係結晶。該至少兩個含 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 之層可具有相同厚度或不同厚度，較佳地其具有相同厚度。含 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 之層較佳具有0.1至100 nm、更佳1至10 nm、特定地2至5 nm之厚度。較佳地，含 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 之層具有均勻厚度，此意味著在層之最厚位置之厚

度小於最薄位置之厚度的2倍、更佳小於最薄位置之厚度的1.5倍。本發明之膜包含至少兩個含TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>或HfO<sub>2</sub>之層，較佳至少三個、更佳至少五個、特定地至少十個層。

**【0015】** 第一壓層進一步包含含有機化合物之層。若膜包含多於兩個含TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>或HfO<sub>2</sub>之層，則該膜較佳交替地包含含TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>或HfO<sub>2</sub>之層及含有機化合物之層，使得每一含有機分子之層位於兩個含TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>或HfO<sub>2</sub>之層之間，其中其他層可位於該等層之間。含有機化合物之層較佳較含TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>或HfO<sub>2</sub>之層薄。若存在多於一個含有機化合物之層，則其可具有相同厚度或不同厚度，較佳其具有相同厚度。含有機化合物之層較佳具有0.05至5 nm、更佳0.1至1 nm之厚度。含有機化合物之層可為單層(即，具有約一個分子之厚度)或亞單層。

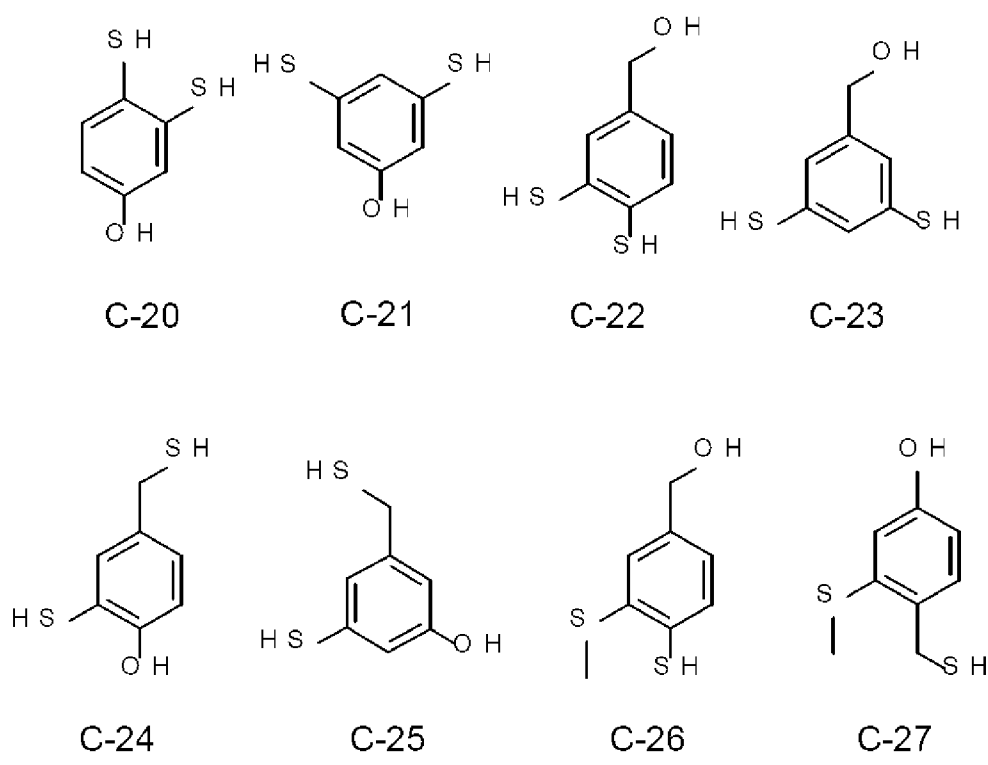
**【0016】** 含有機化合物之層較佳含有多於98 wt.-%之非金屬、較佳多於99 wt.-%，特定地完全或基本上完全為非金屬。甚至更佳地，非金屬係C、H、O、N、S、Se及/或P。含有機化合物之層可含有一種有機化合物或多於一種有機化合物，例如兩種或三種。含有機化合物之層較佳含有含硫化合物。含硫化合物中之硫較佳呈氧化態-2、-1或0，其為負二、負一或零，例如有機硫醇、有機硫醚或有機二甲基二硫醚。有機硫醇係較佳的。含硫化合物可含有一個或一個以上硫原子。較佳地，含硫化合物含有一個硫原子。更佳地，含硫化合物係芳香族硫醇。硫醇可直接或經由連接體(例如亞甲基)鍵結至分子之芳香族部分，較佳地其直接鍵結至芳香族基團。含硫化合物甚至更佳地係硫酚衍生物。較佳地，含硫分子進一步含有一或多個羥基。下文給出含硫化合物之一些較佳實例。





【0017】 尤佳者係4-巯基苯酚(C-1)、4-巯基苯甲醇(C-2)及2,3-二巯基丙醇(C-15)。亦可製得具有不同有機分子之有機層，前提係至少一種有機分子係含硫分子。

【0018】 較佳地，含硫化合物含有至少兩個硫原子、更佳兩個硫原子。含硫化合物中之硫原子彼此獨立地係如上文所闡述官能基之部分。較佳者係硫醇，更佳者係二硫酚。較佳地，兩個硫醇基團直接或經由連接體(例如亞甲基)連接至芳香族系統(例如苯)。下文給出含有兩個硫原子之含硫化合物之一些較佳實例。



【0019】 若含有機化合物之層中之有機化合物含有羥基、硫醇或可去質子化之其他基團，則該基團可保持質子化或其可經去質子化並締合至金屬，或一些經質子化且一些去質子化並締合至金屬。

【0020】 第一壓層具有高相對介電係數。較佳地，在室溫及1 MHz下之相對介電係數係至少10、更佳至少20、特定地至少50。第一壓層之厚度較佳為2至60 nm、更佳5至40 nm、特定地10至30 nm。

【0021】 本發明之膜進一步包含金屬層。金屬層可含有Li、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ga、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Bi。較佳地，金屬層含有Al、Cu、Ag、Au，特定地Ag。膜可含有一種金屬或多於一種(例如兩種或三種)金屬。金屬層具有較佳至少10<sup>5</sup> S/m、更佳至少10<sup>6</sup>

S/m、特定地至少 $10^7$  S/m之金屬導電率。金屬層與第一壓層之間可存在其他層。然而，較佳地，金屬層與第一壓層接觸。金屬層足夠薄以允許可見光透射，較佳金屬層之厚度為1至100 nm、更佳2至50 nm、甚至更佳3至30 nm、特定地5至20 nm，例如8至15 nm，例如10 nm。

【0022】本發明之膜包含第二壓層，其含有至少兩個含有ZnO (即氧化鋅)之層。較佳地，該等層含有至少50 wt.-% ZnO、更佳至少70 wt.-% ZnO、特定地至少90 wt.-% ZnO。含ZnO之層可為非晶形、部分結晶或結晶，較佳其係結晶。至少兩個含ZnO之層可具有相同厚度或不同厚度，較佳其具有相同厚度。含ZnO之層較佳具有0.1至100 nm、更佳1至10 nm、特定地2至5 nm之厚度。較佳地，含ZnO之層具有均勻厚度，此意味著在層之最厚位置處之厚度小於最薄位置處厚度的2倍、更佳小於最薄位置處厚度的1.5倍。本發明之膜包含至少兩個含ZnO之層，較佳至少三個、更佳至少五個、特定地至少十個。

【0023】第二壓層進一步包含含有機化合物之層。若膜包含多於兩個含ZnO之層，則膜較佳交替地包含含ZnO之層及含有機化合物之層，使得含有機分子之各層位於兩個含ZnO之層之間，其中其他層可位於該等層之間。含有機化合物之層較佳較含ZnO之層薄。若存在多於一個含有機化合物之層，則其可具有相同厚度或不同厚度，較佳其具有相同厚度。含有機化合物之層較佳具有0.05至5 nm、更佳0.1至1 nm之厚度。含有機化合物之層可為單層(即，具有約一個分子之厚度)或亞單層。

【0024】關於第一壓層中之有機化合物之相同定義及較佳實施例適用於第二壓層。第一壓層中之有機化合物可為與第二壓層中相同之有機化合物或其可不同，較佳其係相同的。

【0025】 第二壓層進一步包含除鋅以外之金屬摻雜劑。金屬摻雜劑可為Li、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ga、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Bi。較佳地，金屬摻雜劑為Mo、Ta、In、V、Sn、W、Mn、Al、Ga、Ti、Zr或Hf，特定地Al。膜可含有除鋅以外之一種金屬摻雜劑或多於一種(例如兩種或三種)金屬摻雜劑。

【0026】 膜通常含有較鋅少之金屬摻雜劑。較佳地，金屬摻雜劑與鋅之原子比為 $10^{-10}$ 至0.1、更佳 $10^{-9}$ 至0.01、特定地 $10^{-8}$ 至 $10^{-3}$ 。對金屬摻雜劑之放置位置沒有特別限制，此乃因據信至少一部分金屬摻雜劑可在膜中遷移。然而，金屬摻雜劑之濃度較佳在含氧化鋅之層與含有機化合物之層之間之界面處最高。

【0027】 金屬層與第二壓層之間可存在其他層。然而，較佳地，金屬層與第二壓層接觸。因此，金屬層通常位於第一壓層與第二壓層之間，較佳地其位於第一壓層與第二壓層之間並與第一壓層與第二壓層直接接觸。第二壓層之厚度較佳為10至100 nm、更佳20至80 nm、特定地30至60 nm，例如35至50 nm。

【0028】 膜較佳包含基板、特定地透明基板。基板較佳面向第一壓層，特定地第一壓層與基板接觸。可使用各種透明基板，例如玻璃或聚合物。較佳者係聚合物。聚合物包括聚酯，例如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)或聚乙炔萘-二甲酸(PEN)；聚醯亞胺；聚丙烯酸酯，例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)；聚丙稀醯胺；聚碳酸酯，例如聚(雙酚A碳酸酯)；聚乙炔醇

及其衍生物，如聚乙酸乙烯酯或聚乙烯醇縮丁醛；聚氯乙烯；聚烯烴，例如聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)；聚環烯，例如聚降莢烯；聚醚磺；聚醯胺，如聚己內醯胺或聚(六亞甲基己二酸醯胺)；纖維素衍生物，例如羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、甲基纖維素、甲基羥丙基纖維素或硝基纖維素；聚胺基甲酸酯；環氧樹脂；三聚氰胺甲醛樹脂；酚甲醛樹脂。聚合物包括共聚物，例如聚(乙烯-共-降莢烯)或聚(乙烯-共-乙酸乙烯酯)。較佳者係聚酯及聚環烯。

【0029】 基板可具有任何大小及形狀。較佳地，基板係膜。基板膜之厚度取決於應用。若障壁膜以大於10 mm之半徑彎曲，則基板膜之厚度較佳為100至1000  $\mu\text{m}$ ，更佳100至500  $\mu\text{m}$ ，例如100至200  $\mu\text{m}$ 。若障壁膜以小於10 mm之半徑彎曲，則基板膜之厚度較佳為1至100  $\mu\text{m}$ ，更佳10至70  $\mu\text{m}$ ，例如40至60  $\mu\text{m}$ 。

【0030】 基板之表面較佳具有高平面性。在本發明之上下文中，高平面性意指表面上之最高點較表面上之最低點高不超過100 nm，較佳不超過50 nm。可利用原子力顯微術、較佳以輕敲模式量測平面性。

【0031】 基板通常由於(例如)小劃痕或粒子(例如黏著至其表面之粉塵)而不具有高平面性。因此，障壁膜較佳進一步包含平面化層以避免損壞(例如刺穿)壓層。更佳地，平面化層在基板與壓層之間。在此情形中，平面化層可另外用於更好地將基板及壓層固持在一起，尤其在彎曲或加熱時。平面化層可包含有機聚合物(例如丙烯酸酯或環氧樹脂)、陶瓷(例如碳化物，例如SiC)或有機-無機雜合材料(例如聚烷基矽氧烷)。較佳者係有機聚合物。

【0032】 通常，藉由以下製備平面化層：將構成平面化層之材料沈

積於基板上，之後施加壓層。在有機聚合物之情形中，將包含單體之液體澆注於基板上，且然後藉由(例如)加熱或UV起始進行固化。較佳者係UV起始，更佳地，包含單體之液體進一步包含固化助劑，例如經官能化之二苯甲酮。較佳地，包含單體之液體包含單官能及雙官能單體之混合物使得在固化後獲得交聯有機聚合物。通常藉由將材料濺鍍至基板上獲得包含陶瓷之平面化層。包含有機-無機雜合材料之平面化層可藉由以下獲得：將包含有機-無機前體之溶液澆注於基板上，蒸發溶劑並藉由(例如)加熱使有機-無機前體凝結。此方法通常稱作溶膠-凝膠法。有機-無機前體之實例係烷基-三烷氧基矽烷。較佳地，利用UV可固化側基(例如丙烯酸酯)官能化前體。以此方式，可使有機-無機雜合材料交聯。

【0033】 較佳地，構成平面化層之材料之彈性模數介於基板材料與壓層之間，例如10 GPa至30 GPa。測定彈性模數之方法闡述於ISO 527-1 (Plastics – Determination of tensile properties, 2012)中。

【0034】 本發明之膜對機械應力或應變特別不敏感。較佳地，在膜以0.5 cm之半徑彎曲500次之後，膜之薄片電阻增加小於50%。

【0035】 本發明之膜可以各種方式製作。層可自溶液或蒸氣沈積。蒸氣沈積方法係較佳的。該等方法包括化學氣相沈積(CVD)、熱蒸發、濺鍍或原子層沈積(ALD)。亦可將不同方法組合，例如藉由利用抑制方法沈積某些層及利用不同方法沈積其他層。ALD較佳用於第一及第二壓層之沈積。熱蒸發、濺鍍及ALD較佳用於金屬層，特定地熱蒸發。為簡單起見，在本發明之上下中，ALD包含原子層沈積以及分子層沈積二者或其混合物。

【0036】 實施該方法之典型壓力在1500至 $10^{-5}$ 毫巴(mbar)、較佳100

至 $10^{-3}$ 毫巴、更佳10至0.1毫巴之範圍內。因此，較佳在可調節壓力之設備中(例如在真空室中)運行該方法。該方法之溫度係在-20至500°C、較佳0至300°C、特定地50至220°C之範圍內。

【0037】為沈積含TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>或HfO<sub>2</sub>之層，可使用各種含有Ti-、Zr-或Hf-之化合物。較佳地，使用含有金屬-有機金屬之化合物，例如烷基金屬；金屬烷氧基化物，例如四異丙氧基鈾；環戊二烯加合物，例如二茂鈦；金屬碳烯；金屬鹵化物，例如四氯化鈦；一氧化碳錯合物。較佳者係金屬鹵化物、特定地氯化物。

【0038】為沈積含ZnO之層，可使用各種含鋅化合物。較佳地，使用含有金屬-有機鋅之化合物，例如，烷基鋅，例如二甲基鋅；鋅烷氧基化物，例如二甲氧基鋅；環戊二烯加合物，例如二茂鋅；鋅碳烯，例如N,N'-二甲基咪唑-2-亞基鋅；鋅鹵化物，例如氯化鋅。更佳地，含鋅化合物係烷基鋅、特定地C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基鋅。

【0039】所沈積之含鋅化合物通常必須轉化為氧化鋅。此可藉由較佳在氧之存在下加熱高於含鋅化合物之分解溫度達成。較佳地，所沈積含鋅化合物係藉由使其與含氧化合物(例如氧、臭氧或氧電漿)接觸來分解。

【0040】若含ZnO之層係藉由ALD製得，則較佳將包含沈積含鋅化合物並藉由使其與含氧化合物接觸而沈積之序列進行至少一次、較佳至少五次、更佳至少10次、特定地至少20次。通常，該序列實施不超過1000次。

【0041】為沈積含有機化合物之層，較佳可使用上述化合物。較佳地，有機化合物係沈積於所沈積金屬-有機化合物上。然而，若有機化合物沈積於含氧化鋅之層上，則含氧化鋅之層的表面係反應性的，例如由於

所沈積之含鋅化合物尚未與含氧化合物接觸。

【0042】 較佳地，製備第二壓層之方法包含含有以下之序列：沈積含氧化鋅之層，沈積含有機化合物之層及沈積除鋅以外之金屬摻雜劑，其中該序列實施一次或較佳多於一次，例如至少兩次、至少三次、至少五次或特別地至少十次，且然後沈積另一層含氧化鋅之層。該序列可具有以下順序

- (1) 沈積含氧化鋅之層
- (2) 沈積含有機化合物之層，及
- (3) 沈積除鋅以外之金屬摻雜劑。

【0043】 或者，該序列可具有以下順序

- (1) 沈積含氧化鋅之層
- (2) 沈積除鋅以外之金屬摻雜劑，及
- (3) 沈積含有機化合物之層。

【0044】 該序列可包含例如以以下順序沈積除鋅以外之金屬摻雜劑兩次

- (1) 沈積含氧化鋅之層
- (2) 沈積除鋅以外之金屬摻雜劑，
- (3) 沈積含有機化合物之層，及
- (4) 沈積除鋅以外之金屬摻雜劑。

【0045】 若該方法係ALD方法，通常，表面在一個ALD循環中暴露於含鋅化合物或有機化合物達1 ms至30 s、較佳10 ms至5 s、特定地50 ms至1 s。在將表面暴露於含(半)金屬之化合物或不同化學結構之含硫化合物之間，較佳利用惰性氣體吹掃基板達通常地0.1 s至10 min、較佳1 s



至3 min、特定地10 s至1 min。

【0046】較佳地，本發明之方法係作為空間ALD方法實施，即，含鋅化合物、含金屬化合物、有機化合物及含氧化合物穿過相對於基板移動之單獨孔口。此意味著基板移動且孔口保持不動，或在孔口移動的同時基板保持不動，或基板及孔口二者均移動。較佳地，移動速度為0.01至10 m/s、更佳0.02至1 m/s、特定地0.05至0.3 m/s。孔口經配置，使得含鋅化合物、含金屬化合物、有機化合物及含氧化合物以如針對上述方法所述之順序撞擊基板之表面。為避免氣相中之反應，較佳將惰性氣體(例如氮氣或氬氣)穿過其朝向基板表面之孔口放置於含鋅化合物、含金屬化合物、含氧化合物及有機化合物穿過之該等孔口之間。

【0047】較佳地，孔口安裝於旋轉鼓上，基板圍繞旋轉鼓放置、較佳移動。此一設備闡述於WO 2011 / 099 858 A1中。在基板具有撓性之情形中，有機-無機基板由此可以所謂的捲對捲方法沈積於大基板上。

【0048】本發明之膜可用作光電裝置中之電極。光電裝置之實例包括發光二極體、雷射、太陽能電池或光學感測器。

#### 【0049】

實例

基板製備

聚合物膜基板係自聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜(厚度：125  $\mu\text{m}$ )切割。將PET聚合物膜基板用丙酮、乙醇、去離子水清潔，並用氮吹乾以去除污染物。

#### 【0050】

表徵

含氧化鋅之層的厚度係使用光譜橢圓偏光計(FS-1多波長橢圓偏光計, Film Sense)量測。藉由原子力顯微鏡(AFM, XE-100)研究膜形態。膜之導電性係使用四點探針技術(HP4155C, Agilent Technologies)量測。UV-可見光譜係使用UV-VIS光譜儀(UV-VIS 8453, Agilent Technologies)獲得。

#### 【0051】

##### 實例1 (比較)

TiO<sub>2</sub>係使用氯化鈦(IV) (TiCl<sub>4</sub>)及去離子水(H<sub>2</sub>O)作為ALD前體沈積於PET基板上。氬(Ar)充當載體及吹掃氣體二者。將DEZ及H<sub>2</sub>O在20℃下蒸發。循環係由1 s暴露於DEZ、5 s Ar吹掃、1 s暴露於H<sub>2</sub>O及5 s Ar吹掃組成。Ar之總流速為100 sccm。在此程序期間，溫度在400毫巴之壓力下維持在100℃。將循環實施875次，獲得35 nm厚度之TiO<sub>2</sub>膜。

【0052】 藉由熱蒸發將Ag層沈積於TiO<sub>2</sub>膜上。

【0053】 使用二乙基鋅(DEZ)及去離子水(H<sub>2</sub>O)作為ALD前體將含氧化鋅之層沈積於Ag層上。氬(Ar)充當載體及吹掃氣體二者。將DEZ及H<sub>2</sub>O在20℃下蒸發。循環係由1 s暴露於DEZ、5 s Ar吹掃、1 s暴露於H<sub>2</sub>O及5 s Ar吹掃組成。Ar之總流速為100 sccm。在此程序期間，溫度在400毫巴之壓力下維持在100℃。ZnO薄膜藉由ALD方法之生長速率為1.5 Å/循環。將循環實施233次。

【0054】 隨後，使用三甲基鋁(TMA, Sigma Aldrich: 99%)及4-巰基苯酚(4MP, Sigma Aldrich: 97%)作為前體製得含有機化合物之層。將反應溫度降至145℃。Ar充當載體及吹掃氣體二者。分別在20℃及80℃下蒸發TMA及4MP。ALD循環係由1 s暴露於TMA、5 s Ar吹掃、5 s暴露於

4MP、60 s Ar吹掃、1 s暴露於TMA及5 s Ar吹掃組成。將此循環實施一次。

### 【0055】

#### 實例2 (比較)

如同實例1在PET基板上沈積TiO<sub>2</sub>膜及Ag膜。使用二乙基鋅(DEZ)及去離子水(H<sub>2</sub>O)作為ALD前體將含氧化鋅之層沈積於Ag層上。氬(Ar)充當載體及吹掃氣體二者。將DEZ及H<sub>2</sub>O在20℃下蒸發。循環係由1 s暴露於DEZ、5 s Ar吹掃、1 s暴露於H<sub>2</sub>O及5 s Ar吹掃組成。Ar之總流速為100 sccm。在此程序期間，溫度在400毫巴之壓力下維持在100℃。ZnO薄膜藉由ALD方法之生長速率為1.5 Å/循環。將循環實施233次。

【0056】 隨後，使用三甲基鋁(TMA, Sigma Aldrich: 99%)及2,3-二巯基-1-丙醇(DMP, Sigma Aldrich: 98%)作為前體製得含有機化合物之層。將反應溫度降至145℃。Ar充當載體及吹掃氣體二者。分別在20℃及80℃下蒸發TMA及4MP。ALD循環係由1 s暴露於TMA、5 s Ar吹掃、5 s暴露於4MP、60 s Ar吹掃、1 s暴露於TMA及5 s Ar吹掃組成。此循環實施一次。

【0057】 將如上所述用於含氧化鋅之層及含有機化合物之層之沈積製程交替實施14次，獲得厚度為35 nm之第二壓層。

### 【0058】

#### 實例3 (本發明)

藉由使用氯化鈦(IV)(TiCl<sub>4</sub>)及去離子水(H<sub>2</sub>O)作為ALD前體首先沈積TiO<sub>2</sub>層在PET基板上製得第一壓層。氬(Ar)充當載體及吹掃氣體二者。將DEZ及H<sub>2</sub>O在20℃下蒸發。循環係由1 s暴露於DEZ、5 s Ar吹掃、1 s暴

露於H<sub>2</sub>O及5 s Ar吹掃組成。Ar之總流速為100 sccm。在此程序期間，溫度在400毫巴之壓力下維持在100℃。TiO<sub>2</sub>薄膜藉由ALD方法之生長速率為1.5 Å/循環。循環實施266次。

【0059】隨後，使用氯化鈦(IV)(TiCl<sub>4</sub>)及2,3-二巰基-1-丙醇(DMP, Sigma Aldrich: 98%)作為前體製得含有機化合物之層。將反應溫度降至145℃。Ar充當載體及吹掃氣體二者。分別在20℃及80℃下蒸發TiCl<sub>4</sub>及DMP。ALD循環係由1 s暴露於TiCl<sub>4</sub>、5 s Ar吹掃、5 s暴露於DMP、60 s Ar吹掃、1 s暴露於TiCl<sub>4</sub>及5 s Ar吹掃組成。此循環實施一次。

【0060】將如上所述用於含有TiO<sub>2</sub>之層及含有機化合物之層之沈積製程交替實施7次，獲得厚度為19 nm之第一壓層。

【0061】在第一壓層上，沈積如實例1中之Ag層及如實例2中之第二層壓板，不同之處在於第二壓層之厚度為40 nm，此乃因如前所述含氧化鋅之層及含有機化合物之層交替執行16次。

#### 【0062】

##### 實例4 (本發明)

重複實例3，其中第一不同之處在於第一壓層具有24 nm之厚度，此乃因如前所述含TiO<sub>2</sub>之層及含有機化合物之層的沈積交替執行11次。第二不同之處在於第二壓層具有45 nm之厚度，此乃因如前所述含氧化鋅之層及含有機化合物之層交替執行18次。

#### 【0063】

##### 薄片電阻

在沈積後、在以0.5 cm之半徑彎曲500次及1000次之後量測實例1至4中所獲得膜之薄片電阻。

| 實例 | 初始薄片電阻，以<br>$\Omega/\text{sq}$ 計 | 薄片電阻(500次彎<br>曲)，以 $\Omega/\text{sq}$ 計 | 薄片電阻 (1000次彎<br>曲)，以 $\Omega/\text{sq}$ 計 |
|----|----------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1  | 25                               | 647                                     | 4892                                      |
| 2  | 20                               | 326                                     | 2890                                      |
| 3  | 23                               | 35                                      | 245                                       |
| 4  | 21                               | 29                                      | 95                                        |

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種透明導電膜，其包含

(a) 第一壓層，其包含：

至少兩個含 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 之層，及

含有機化合物之層，其位於該兩個含 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 之層之間，

(b) 金屬層，及

(c) 第二壓層，其包含：

至少兩個含 $\text{ZnO}$ 之層，

含有機化合物之層，其位於該兩個含 $\text{ZnO}$ 之層之間，

除鋅以外之金屬摻雜劑。

### 【第2項】

如請求項1之透明導電膜，其中該等含 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 之層具有1至10 nm之厚度。

### 【第3項】

如請求項1之透明導電膜，其中該等含 $\text{ZnO}$ 之層具有1至10 nm之厚度。

### 【第4項】

如請求項1至3中任一項之透明導電膜，其中該金屬層含有Al、Cu、Ag或Au。

### 【第5項】

如請求項1至3中任一項之透明導電膜，其中該金屬層具有3至30 nm之厚度。

**【第6項】**

如請求項5之透明導電膜，其中該有機化合物係有機硫醇。

**【第7項】**

如請求項1至3中任一項之透明導電膜，其中該第一壓層具有5至40 nm之厚度。

**【第8項】**

如請求項1至3中任一項之透明導電膜，其中該膜進一步包含透明撓性基板。

**【第9項】**

如請求項1至3中任一項之透明導電膜，其中該膜具有200  $\Omega/\text{sq}$ 或以下之薄片電阻。

**【第10項】**

如請求項1至3中任一項之透明導電膜，其中該膜具有0.02  $\Omega\cdot\text{cm}$ 或以下之電阻率。

**【第11項】**

如請求項1至3中任一項之透明導電膜，其中在該膜以1 cm之半徑彎曲500次之後，該膜之該薄片電阻增加小於10 %。

**【第12項】**

一種製備透明導電膜之方法，其包含在基板上沈積以下各項

(a) 第一壓層，其包含：

至少兩個含 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 之層，及

含有機化合物之層，其位於該兩個含 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{HfO}_2$ 之層之間，

(b) 金屬層，及

(c) 第二壓層，其包含：

至少兩個含ZnO之層，及

含有機化合物之層，其位於該兩個含ZnO之層之間，

除鋅以外之金屬摻雜劑。

**【第13項】**

如請求項12之方法，其中該沈積係藉由原子層沈積實施。

**【第14項】**

如請求項12或13之方法，其中該沈積係在100至220℃之溫度下實施。

**【第15項】**

一種如請求項1至11中任一項之透明導電膜在光電裝置中作為電極之用途。