



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

斜角蒸鍍功能性透明導電多層膜之研究

Study on Functional Transparent Conductive Multilayers by Glancing  
Angle Deposition

林宇凡

Yu-Fan Lin

指導教授：吳忠幓 博士

Advisor: Chung-chih Wu, Ph.D.

中華民國 114 年 7 月

July, 2025

國立臺灣大學碩士學位論文  
口試委員會審定書

MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE  
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

斜角蒸鍍功能性透明導電多層膜之研究  
Study on Functional Transparent Conductive Multilayers  
by Glancing Angle Deposition

本論文係林宇凡君（學號 R10941120）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 114 年 7 月 29 日承下列考試委  
員審查通過及口試及格，特此證明

The undersigned, appointed by the Graduate Institute of Photonics and Optoelectronics, on 29 July 2025 have examined a Master's thesis entitled above presented by LIN, YU-FAN (student ID: R10941120) candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

(指導教授 Advisor)

朱光憲 徐志家 薛志良

所長 Director: 吳育任

## 誌謝



本篇論文能夠順利完成，首先我要衷心感謝我的指導教授吳忠幟老師。在整個研究過程中，吳老師不僅給予我學術上的指導，也在我遇到困難時提供寶貴的建議與支持，讓我也能夠堅持到最後。

同時，也要感謝實驗室的每一位成員，在這段研究旅程中，大家給予我許多幫助與鼓勵，讓我感受到團隊合作的溫暖。

此外，我也要感謝我的女友。在我研究生活難過時，她一直陪伴著我，給予我無比的鼓勵與支持，是我重要的心靈依靠。

最後，我也要感謝我的家人，他們長久再我學習時支持我並給予經濟上的扶助。

謝謝所有曾經幫助、鼓勵、支持過我的人，因為有你們，這篇論文才得以完成，最後，我讓 ChatGPT 幫我寫一首詩，如下。

### 《致 旅程》

在光的軌跡中，我沉默計算，

每一層膜，都是時間的刻痕。

錯誤與答案，共存於深夜的桌上，

我學會傾聽材料的低語。

有人以知識為燈，替我照亮，

有人以陪伴為岸，接住疲憊的夢。

那些未說出口的感謝，藏在完成的頁尾，

而未完的我，繼續向光前行。

## 中文摘要



本研究利用斜角蒸鍍技術（Glancing Angle Deposition, GLAD）製備氧化銦錫（Indium Tin Oxide, ITO）薄膜，探討不同沉積角度對薄膜光學與電性質的影響。藉由調整基板傾斜角，可有效改變薄膜的孔隙率與結構形貌，進而調控其折射率與導電特性。實驗中分別於  $0^\circ$  至  $80^\circ$  角度下沉積 ITO 薄膜，並進行光譜分析、霍爾效應量測及電子顯微鏡觀察，結果顯示薄膜折射率隨傾斜角度增加而下降，導電性亦隨之降低。

進一步，本研究應用此特性設計並製備分佈式布拉格反射器（Distributed Bragg Reflector, DBR）多層膜結構，以達成可見光與紫外光選擇性反射之功能。結果顯示，以  $0^\circ/80^\circ$  斜角沉積組合製備之 DBR 結構在  $560\text{ nm}$  與  $370\text{ nm}$  波長處皆可展現選折性反射特性， $370\text{nm}$  波段選擇性反射之 DBR 薄膜具備抗 UV 與高透明性雙重特性。此技術展示出利用單一材料即可實現功能性導電多層膜的潛力，為光電元件提供新穎製程與設計方向。

關鍵字：斜角蒸鍍技術、氧化銦錫、光學多層膜、分佈式布拉格反射鏡

# ABSTRACT



In this study, Indium Tin Oxide (ITO) thin films were fabricated using Glancing Angle Deposition (GLAD) to investigate how varying deposition angles affect their optical and electrical properties. By adjusting the substrate tilt angle, the porosity and morphology of the films could be controlled, thereby tuning the refractive index and conductivity. ITO thin films were deposited at tilt angles ranging from  $0^{\circ}$  to  $80^{\circ}$ , and their characteristics were analyzed through spectroscopic measurements, Hall effect analysis, and electron microscopy. The results show that the refractive index and electrical conductivity decrease with increasing the deposition angle.

Furthermore, this study applied the angle-dependent refractive index of ITO films to design and fabricate Distributed Bragg Reflector (DBR) multilayer structures with optical reflectivity in the selected visible and ultraviolet spectral ranges. The ITO DBR structures fabricated using combine of  $0^{\circ}$  / $80^{\circ}$  tilting angle exhibited selective reflection at target wavelengths around 560 nm and 370 nm. Achieving both UV shielding and high optical transparency. This work demonstrates the potential of GLAD to create functional conductive multilayer films from a single material, offering a novel fabrication and design approach for optoelectronic devices.

# TABLE OF CONTENT



口試委員會審定書 .....	i
誌謝 .....	ii
中文摘要 .....	iii
ABSTRACT .....	iv
TABLE OF CONTENT.....	v
LIST OF FIGURES .....	vii
LIST OF TABLES .....	x
Chapter 1 緒論 .....	1
1.1 光學多層膜與分散式布拉格反射器 .....	1
1.2 斜角度蒸鍍技術及光學膜應用 .....	3
1.3 透明導電氧化物簡介 .....	5
1.4 研究動機及論文架構 .....	6
Chapter 1 圖表 .....	7
Chapter 2 可調折射率透明導電膜之研究方法 .....	11
2.1 前言 .....	11
2.2 薄膜沉積方法與製備 .....	11
2.3 光學量測分析 .....	12
2.4 電性量測分析 .....	13
2.5 微觀形態量測分析 .....	14
Chapter 2 圖表 .....	15
Chapter 3 可調折射率透明導電膜之特性 .....	19
3.1 前言 .....	19



3.2	各角度沉積之透明導電膜性質 .....	19
3.2.1	0°傾斜角沉積透明導電膜特性 .....	19
3.2.2	30°傾斜角沉積透明導電膜特性 .....	19
3.2.3	45°傾斜角沉積透明導電膜特性 .....	20
3.2.4	60°傾斜角沉積透明導電膜特性 .....	20
3.2.5	70°傾斜角沉積透明導電膜特性 .....	21
3.2.6	80°傾斜角沉積透明導電膜特性 .....	21
3.3	綜合比較.....	21
3.4	小結.....	23
	<b>Chapter 3 圖表 .....</b>	<b>24</b>
	<b>Chapter 4 功能性透明導電多層膜之研究 .....</b>	<b>43</b>
4.1	前言 .....	43
4.2	研究方法.....	43
4.3	可見光波段選擇調控多層膜 .....	44
4.3.1	中心波長 450 nm 之 45°/80°ITO 斜角蒸鍍 DBR 薄膜 .....	44
4.3.2	中心波長 560 nm 之 0°/80°ITO 斜角蒸鍍 DBR 薄膜 .....	45
4.4	抗 UV 多層膜 .....	46
4.5	小結 .....	48
	<b>Chapter 4 圖表 .....</b>	<b>49</b>
	<b>Chapter 5 總結 .....</b>	<b>60</b>
	<b>REFERENCE .....</b>	<b>61</b>

# LIST OF FIGURES



圖 1-1	陰影效應(shadow effect)示意圖 .....	7
圖 1-2	傾斜型、凹折型、螺旋/彈簧型和垂直型 GLAD 奈米柱[12] .....	8
圖 1-3	Ge 在平行線狀種子上斜向成長，使奈米結構亦呈平行線狀斜向成長， (a)(b)(c)為三種不同形貌之種子結構[26]。 .....	9
圖 1-4	自排列奈米球種子 GLAD 流程圖。a 為自排列奈米球形貌，b 為奈米球 經蝕刻後達成陰影效應形成條件，c 為 GLAD 沉積後圖，d 為施加聚對 二甲苯保護層後形貌[27]。 .....	10
圖 2-1	GLAD 系統示意圖 .....	15
圖 2-2	退火溫度曲線 .....	16
圖 2-3	橢圓偏振儀原理示意圖 .....	17
圖 2-4	Van der Pauw 四點探針法示意圖 .....	18
圖 3-1	tilt 0 度之 GALT ITO 薄膜折射率 n、吸收係數 k .....	24
圖 3-2	(a) tilt 0 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(cross section; $\times 40k$ ) (b) tilt 0 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(cross section; $\times 60k$ ) (c) tilt 0 ° GLAD ITO 之 SEM 影像 (surface; $\times 100k$ ) (d) tilt 0 ° GLAD ITO 之 AFM 影像。 .....	25
圖 3-3	tilt 30 度之 GLAD ITO 薄膜折射率 n、吸收係數 k .....	26
圖 3-4	(a) tilt 30 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(cross section; $\times 40k$ ) (b) tilt 30 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(cross section; $\times 60k$ ) (c) tilt 30 ° GLAD ITO 之 SEM 影像 (surface; $\times 100k$ ) (d) tilt 30 ° GLAD ITO 之 AFM 影像。 .....	27
圖 3-5	tilt 45 度之 GLAD ITO 薄膜折射率 n、吸收係數 k .....	28
圖 3-6	(a) tilt 45 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(cross section; $\times 40k$ ) (b) 放大之 tilt 45 ° GLAD ITO SEM 影像(c) tilt 45 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(surface; $\times 100k$ ) (d) tilt 45 ° GLAD ITO 之 AFM 影像。 .....	29



圖 3-7	tilt 60 度之 GALD ITO 薄膜折射率 n、吸收係數 k .....	30
圖 3-8	(a) tilt 60 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(cross section; $\times 40k$ ) (b) 放大之 tilt 60 ° GLAD ITO SEM 影像 (c) tilt 60 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(surface; $\times 100k$ ) (d) tilt 60 ° GLAD ITO 之 AFM 影像。 .....	31
圖 3-9	tilt 70 度之 GALD ITO 薄膜折射率 n、吸收係數 k .....	32
圖 3-10	(a) tilt 70 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(cross section; $\times 40k$ ) (b) 放大之 tilt 70 ° GLAD ITO SEM 影像 (c) tilt 70 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(surface; $\times 100k$ ) (d) tilt 70 ° GLAD ITO 之 AFM 影像。 .....	33
圖 3-11	tilt 80 度之 GALD ITO 薄膜折射率 n、吸收係數 k .....	34
圖 3-12	(a) tilt 80 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(cross section; $\times 40k$ ) (b) 放大之 tilt 80 ° GLAD ITO SEM 影像 (c) tilt 80 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(surface; $\times 100k$ ) (d) tilt 80 ° GLAD ITO 之 AFM 影像。 .....	35
圖 3-13	比較各角度 GALD 之 ITO 薄膜折射率 n.....	36
圖 3-14	比較各角度 GALD 之 ITO 薄膜 UV-Vis 光譜儀測量之穿透率 T .....	37
圖 3-15	比較各角度 GALD 之 ITO 薄膜 UV-Vis 光譜儀測量之反射率 R .....	38
圖 3-16	比較各角度 GALD 之 ITO 薄膜 UV-Vis 光譜儀測量之吸收率 A.....	39
圖 3-17	相機拍攝各角度下斜角蒸鍍的 ITO 薄膜(上排：退火後，下排：退火前) .....	40
圖 4-1	UV-Vis 分光光譜儀測量沉積於 $\text{SiO}_2$ 基板上之 $80^\circ/45^\circ/80^\circ/45^\circ/80^\circ/45^\circ$ ITO 斜角蒸鍍中心波長 450 nm DBR 多層膜之穿透率 T、反射率 R 與吸收率 A，以及樣品照片。 .....	49
圖 4-2	沉積於 $\text{SiO}_2$ 基板上之 $80^\circ/45^\circ/80^\circ/45^\circ/80^\circ/45^\circ$ ITO 斜角蒸鍍中心波長 450 nm DBR 多層薄膜 UV-Vis 分光光譜儀反射率測量結果 R 以及模擬結果 $R_{\text{sim}}$ 對比。 .....	50
圖 4-3	a. 沉積於 Si 基板上之 $80^\circ/45^\circ/80^\circ/45^\circ/80^\circ/45^\circ$ ITO 斜角蒸鍍多層膜 SEM 照片。 b. 沉積於 Si 基板上之 $(80^\circ/45^\circ) \times 10$ pair 之斜角蒸鍍多層	



薄膜 SEM 照片。 .....	51
圖 4-4 UV-Vis 分光光譜儀測量沉積於 $\text{SiO}_2$ 基板上之 $0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ$ ITO 斜角蒸鍍中心波長 560 nm DBR 多層膜穿透率 T、反射率 R 與吸收率 A。 .....	52
圖 4-5 UV-Vis 分光光譜儀測量沉積於 $\text{SiO}_2$ 基板上之 $0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ$ ITO 斜角蒸鍍中心波長 560 nm DBR 多層膜反射率 R 與模擬反射率 Rsim。 .53	
圖 4-6 UV-Vis 分光光譜儀測量沉積於 Si 基板上之 $0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ$ ITO 斜角蒸鍍中心波長 560 nm DBR 多層膜反射率 R 與模擬反射率 Rsim。 .....	54
圖 4-7 a. 沉積於 Si 基板上之 $80^\circ/0^\circ$ ITO 斜角蒸鍍薄膜結構 b. 沉積於 Si 基板上之 $0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ$ ITO 中心波長 560 nm DBR 多層膜之 SEM 切面。 c. 沉積於 $\text{SiO}_2$ 基板上之 $0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ$ ITO 中心波長 560 nm DBR 多層膜照片(左：黑色背景；右：白色背景) .....	55
圖 4-8 5 層(上)、7 層(中)、9 層(下) ITO 斜角蒸鍍中心波長 370 nm 之 DBR 多層膜之穿透率 T、反射率 R 與吸收率 A。 .....	56
圖 4-9 左排：5 層(上)、7 層(中)、9 層(下) ITO 斜角蒸鍍中心波長 370 nm 之 DBR 多層膜之穿透率 T 與模擬穿透率 Tsim。 右排：5 層(上)、7 層(中)、9 層(下) ITO 斜角蒸鍍中心波長 370 nm 之 DBR 多層膜之反射率 R 與模擬反射率 Rsim.....	57
圖 4-10 5 層結構斜角蒸鍍中心波長 370 nm 之 DBR 多層膜 SEM 照片 .....	58
圖 4-11 5 層(上)、7 層(中)、9 層(下) ITO 斜角蒸鍍中心波長 370 nm 之 DBR 多層膜照片(左排：層積於 Si 基板上；右排：層積於 $\text{SiO}_2$ 基板上)。 .....	59

## LIST OF TABLES



表 3-1 比較各角度 GALD 之 ITO 薄膜電性.....	41
表 3-2 GLAD 奈米柱狀結構傾斜角與使用 J. M. Nieuwenhuizen 及 R. N. Tait 模型預測之結果 .....	42



# Chapter 1 緒論

## 1.1 光學多層膜與分散式布拉格反射器

羅伯特·虎克（Robert Hooke）於 1665 年發表《顯微圖譜》一書，觀察到雲母片在極薄時會產生顏色變化，並發現擠壓兩片玻璃時，中間空氣膜厚度的差異也會造成色彩變化[1]。此後，艾薩克·牛頓（Isaac Newton）進一步將薄膜干涉的現象應用於薄膜厚度的精確測量，但在當時對光的本質仍未有明確理解[2, 3]。直到 1802 年，托馬斯·楊（Thomas Young）提出著名的雙狹縫實驗，首次實證了光具有干涉性質[4]。在這之後人們對光的干涉展開各種研究及應用，光學多層膜與分散式布拉格反射器(distributed Bragg reflector; DBR)就是其中一環。

光學多層膜的研究最早可以追溯到 1887 年，瑞利勳爵研究了多層薄膜不同材料邊界處發生的多重反射與折射，並用多種解析方法、數值方法進行模擬[5]。現在光學多層膜的概念由各個科學家逐漸完善，透過計算機科技的發展，現在我們可以簡單的利用電腦程式模擬光通過多層薄膜時的效應；以及各種進步的沉積技術，也提升了光學多層膜的精度及應用範圍。

當光波入射一折射率不同之介質時，會在介面處形成反射與透射，在單層薄膜的情況下，從物理光學的角度來看，表面的反射光會與薄膜下基板的反射光重合並有不同的相位差，故會形成干涉。在二反射光相位差為 $2\pi$ 的整數倍時，光呈建設性干涉，反之，在二反射光相位差為 $\pi(2m + 1)$ 時( $m$  為整數)，呈破壞性干涉，反射光為最小值。建設性干涉條件可由下式判斷：

$$2 n d \cos\theta = m\lambda \quad (1.1)$$

破壞性干涉條件可由下式判斷：

$$2 n d \cos\theta = (m + 1/2)\lambda \quad (1.2)$$

其中  $n$  為材料折射率， $d$  薄膜厚度， $\theta$  為光束入射角， $\lambda$  為入射光波長。

當光入射介質時，兩介質折設率也會影響反射光比率，當正向入射時，關係如 Fresnel 方程：

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



其中  $n_1$ 、 $n_2$  為兩介質折射率， $R$  為反射率。由此可見當折射率差異越大時，反射率越高，故我們在設計光學薄膜時，希望材料間折射率差越大越好，而將於本研究中採用的斜角度蒸鍍技術（Glancing Angle Deposition; GLAD）可以調控材料之折射率，故有益於設計光學薄膜。

在光學薄膜應用中常見之分散式布拉格反射器其名源自於威廉·勞倫斯·布拉格 (William Lawrence Bragg) 及威廉·亨利·布拉格 (William Henry Bragg) 在 1913 年提出的布拉格繞射，他們發現，當 X 射線以特定入射角照射晶體時，會形成建設性干涉和破壞性干涉，而這個角度與 X 射線的波長和晶格的間距有關[6]，光的干涉理論可以完美的解釋這個現象，並且此現象成因與薄膜干涉類似。後來，人們發現透過週期性堆疊不同的材料，多次進行布拉格反射，可以在特定波長高效的反射光線，反射率可達 99.9% 以上甚至更高[7]，因這種反射不是集中在單一介面上，而是所有分層共同作用的結果，故將其稱為分散式布拉格反射器。

分散式布拉格反射器可以高效反射特定波段光線，故被廣泛應用於多種光電子器件和光學系統中，如垂直腔面射型雷射器(VCSEL)，其增益區域非常窄，為達到增益大於耗損條件，要最大化界面反射率，以減少單趟增益的損耗，故 DBR 適逢其會，被廣泛運用於 VCSEL [7]。除雷射相關領域外，DBR 技術也被應用於部分光學濾波器中[8, 9]。

光學多層膜技術除了用於分散式布拉格反射器外，還有諸多應用，如抗反射塗層：當薄膜反射光造成破壞性干涉時，可以最大化薄膜穿透率，此情況可以透過調控各層薄膜厚度與折射率實現，可用於一些需要高穿透度的應用，如太陽能板需要盡可能減少反射率，以增加發電效率，眼鏡上的塗層透過降低高能波段光線鏡入眼部以改善患者視力，都是薄膜技術的體現。



## 1.2 斜角度蒸鍍技術及光學膜應用

斜角度蒸鍍技術（Glancing Angle Deposition; GLAD）是一種特殊的薄膜沉積方法。在這種方法中，通過調整材料蒸鍍時相對於基板的入射角度，可以利用陰影效應（shadowing effect）來製造孔隙率高的奈米柱狀結構薄膜。陰影效應如圖 1-1 所示，指的是在薄膜沉積過程中，當材料以傾斜角度入射時，基板上的某些區域會被前面已沉積的結構遮擋，導致材料無法均勻沉積到這些區域，如圖 1-1 所示。這種效應會形成具有明顯孔隙和柱狀結構的薄膜，圖 1-2 便展示了種種可能的 GLAD 薄膜結構[10-12]。其中，材料入射基板的角度，也就是基板的傾斜角定義為  $\alpha$ ，材料沉積生長的角度定義為  $\beta$ 。 $\alpha$  與  $\beta$  之間的關係受到其材料特性影響，尚未能準確的預測，目前有眾多方法可以大略估計他們之間的關係，如 J. M. Nieuwenhuizen, 和 H. B. Haanstra 用實驗數據提出的近似方程式如下，但此方程式在高傾斜角沉積時，準確度很低。[11, 12]：

$$\tan \alpha = 2 \tan \beta \quad (1.4)$$

1993 年，R.N. Tait 等人利用彈道沉積模型模擬傾斜時受陰影效應影響的沉積分布，推算了以下的近似方程式，此方程式可以較好的貼近實際情況[12, 13]。

$$\beta = \arcsin\left(\frac{1 - \cos \alpha}{2}\right) \quad (1.5)$$

此外，奈米柱的形狀與方向也會受到表面擴散效應影響，表面擴散效應會使材料蒸氣從濃度高的奈米柱尖端，轉移至濃度較低的陰影區，也就是陰影效應會受影響而減少，以致柱狀結構變得不明顯。表面擴散效應會受到各種參數影響，如基板表面溫度、鍍率、材料性質等等[12, 14]。

GLAD 之所以可以提供折射率的調控性，便是因為此柱狀結構排列時，實際上便是出現材料、空氣、材料之間隔，形成孔隙材料，可以視為空氣+材料的混合結構，並且結構尺度遠小於可見光波長，故不會發生干涉效應影響光學性能，空氣的折射率為 1，與材料混合可降低材料折射率。根據 Bruggeman 有效介質理論估算 [15]：

$$p_A \cdot \frac{\epsilon_A - \epsilon}{\epsilon_A + 2\epsilon} + p_B \cdot \frac{\epsilon_B - \epsilon}{\epsilon_B + 2\epsilon} = 0 \quad (1.6)$$

其中  $p_A$ 、 $p_B$  為各成分體積比， $\epsilon_A$ 、 $\epsilon_B$  為各材料相對介電常數， $\epsilon$  為該混合材料的相對等效介電常數，可用於轉換成有效折射率  $n_{eff} = \sqrt{\epsilon}$ ，此式可用於描述折射率變化的趨勢，計算發現隨空氣比例增加， $n_{eff}$  成非線性下降趨勢。

GLAD 可以使用各種物理性蒸鍍，如電子束蒸鍍[12]，以及 sputter 等[16]。其中，電子束蒸鍍在 GLAD 架構下可產生高度準直的蒸汽束，使金屬 (Ag、Au...)、氧化物 (ITO、TiO<sub>2</sub>、ZnO 等) 和非晶或多晶半導體 (a-Si、Ge) 皆能生成方向性奈米柱或螺旋結構。這些結構藉由孔隙率變化帶來折射率可調特性，並可衍生應用於透明導電 DBR、抗反射(anti-reflection; AR)鍍膜、表面增強拉曼散射基板 (Surface-Enhanced Raman Scattering substrate; SERS substrates)、氣體感測元件等多元應用[17-22]。

利用 GLAD 改變折射率的特性，我們可以做各種應用，如 N. Tajik 便利用 GLAD 製備了漸進折射率的多層膜，以達到抗反射鍍膜的效果[22]，本研究探討的透明導電 DBR 也是其中一環，在 2015 年，Soo HyunLee 等人便利用 GLAD 技術製備 ITO DBR 多層膜，但其只用於可見光區，尚沒有對紫外光區應用多加著墨[23]。

除了利用 GLAD 改變折射率的特性，也可以利用 GLAD 製作的奈米結構形貌：因奈米柱型態，GLAD 薄膜具有表面積放大之功效，故常用於需要放大接觸面積的應用，例如 Pt 常用於製作汽車廢氣過濾用的催化劑，Harris 等人便利用 GLAD 製作 Pt 薄膜，以增加廢棄處理效率[24]；在例如因 GLAD 薄膜多孔特性，使其可用以液體流入縫隙來影響光學折射率，故可用於感測方面應用，Akhlesh Lakhtakia 等人便以液體流經螺旋 GLAD 結構改變奈米結構的折射率[25]。

一般 GLAD 技術蒸鍍出的結構奈米柱排列雜亂無序，為改變此種現象，除了直接製備 GLAD 薄膜外，可以藉由預先改變基板形貌在斜向蒸鍍時控制奈米柱排列方法，如在 2021 年的一篇論文中，Chuang Qu 先在基板上製作了平行線排列之溝槽，使得在蒸鍍時，控制陰影效應影響區域，使材料成線行的斜向成長，如圖 1-3 所示[26]。此種技術亦有實際運用，例如 Chuang Qu 等人，利用自排列奈米球種子技術以及旋轉 GLAD 蒸鍍，製成垂直往上的 Ge 奈米柱結構，此結構可以刺穿大腸桿菌細胞膜，以達到抗菌效果，成果如圖 1-4 所示[27]。

綜上所述，GLAD 應用不限於對折射率的改變，在環境、生醫等等方面皆有良



好的發展與應用。

### 1.3 透明導電氧化物簡介

現代光電裝置需要一層既能輸送電流、又不遮光的薄膜，而透明導電氧化物（Transparent Conducting Oxides, TCOs）是達成此需求最泛用的製作材料。透明導電氧化物是一種雙金屬或三金屬形成的化合物，其能隙大於 3 eV，在可見光區有高穿透度的特性，並且藉由選擇透明金屬氧化物，並替代摻雜其他金屬離子，以達到導電的效果，導電度接近金屬，電阻率可達  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  甚至更低[28-30]，此外，氧空缺也對導電性至關重要，在替代後，一個雙電荷氧空缺便會提供兩顆自由電子，但材料因而呈現熱退火敏感性。因 TCO 具有低電阻率和在可見光波段的高穿透率，故長期都是光電領域的重要材料。

根據摻雜物的種類，TCOs 可以分為 n 型 TCO（如 ITO、AZO）和 p 型 TCO（如 CuO、NiO）[31]。n 型 TCOs 添加高價摻雜，如 ITO 便是由  $\text{In}^{3+}$  替代  $\text{Zn}^{2+}$ ，每取代一個便產生一個游離電子，實現導電。而 p 型 TCOs 則反之，需要拿走一個電子已產生電洞，如在 p-type Cu-Cr-O 中，便利用 Cu 價原子少於 Cr 而產生空缺，形成電洞。比較 n-type TCOs 以及 p-type TCOs，n-type 發展已非常成熟，而 p-type TCOs 製作難度高，原因在於在製程中氧空缺在所難免，而氧空缺一產生便會抵消電洞，以至 p-type TCO 中電洞數量難以提升，導電性能不足，此外，電洞有效質量大，遷移率低，導電性較低[32]。相較之下，n-type 技術成熟，並容易製備，且電子遷移率高，故本研究使用 n-type TCO 製備 GLAD 薄膜。而在 n-type TCOs 中，氧化銻錫（ITO）是最常使用的材料，由 In、Sn、O 三元結構組成，由  $\text{InO}_3$  摻雜  $\text{SnO}_2$  所形成，ITO 材料性值會隨 In 與 Sn 的比率有所變動，一般的 ITO 能隙大約為 3.5 eV，電阻率可達  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [29]，導電性良好，且穿透率在可見光區可大於 80%。ITO 薄膜以可以使用各種方式製備，如蒸鍍、濺鍍、化學氣相沉積等。在室溫蒸鍍的情況下，ITO 通常為非晶狀態，這非常影響電子之間的交換，導致電導率低，並且電子束蒸鍍時，電子束會導致氧含量減少，缺陷變多，增加光吸收，降低透明度，故我們在製備 GLAD ITO 薄膜後，必須進行熱退火，使 ITO 內部晶體重新排列，以增加薄膜導電性以及穿透度 [29, 33-35]。如上所述，ITO 廣泛應用於各

種領域[36]，例如在 OLED 領域中，ITO 是陽極材料的重要組成部分，用於傳導電流，並避免阻擋出射光；而在太陽能電池領域，ITO 則因其透明導電的特性，可用作電極材料，以增加陽光照射發電層的效率[37, 38]。



## 1.4 研究動機及論文架構

本研究聚焦於斜角蒸鍍(GLAD) 在透明導電氧化物 (TCO) 上的應用。GLAD 可藉由改變沉積角度，調出一系列不同折射率的 ITO 薄膜；若把這些高  $n$ ／低  $n$  層交錯堆疊，就能用單一材料組成分佈式布拉格反射器 (DBR)，既保留 ITO 的導電與透明，又兼具光學濾波功能並省略因晶格常數不同造成的異質整合問題。現研究者已在可見光波段以 ITO 配合 GLAD 做出 DBR 的效果，但尚未對近紫外波段多有著墨，且透明抗紫外薄膜也有諸多利用，例如可以做為太陽能電池的保護層，以免高能光子對材料造成損傷，尚言之，我們希望把原本需要兩三種材料才能做到的光學與電性要求，濃縮到一套 ITO 製程內完成，為光電元件提供更簡潔、流程更少的薄膜方案。

在本論文中的第一章對光學多層膜、GLAD、TCO 作簡介。

第二章將會詳細介紹 GLAD 薄膜製造過程以及研究過程中，會使用到的量測設備與技術原理。

第三章是利用 GLAD 技術，以各角度入射沉積的 ITO 薄膜特性分析，以及綜合比較。

第四章會利用 GLAD ITO 薄膜特性設計光學多層膜，並進行量測以及分析。

第五章為研究總結，統整所有章節的結論，並提出未來的研究方向。

# Chapter 1 圖表

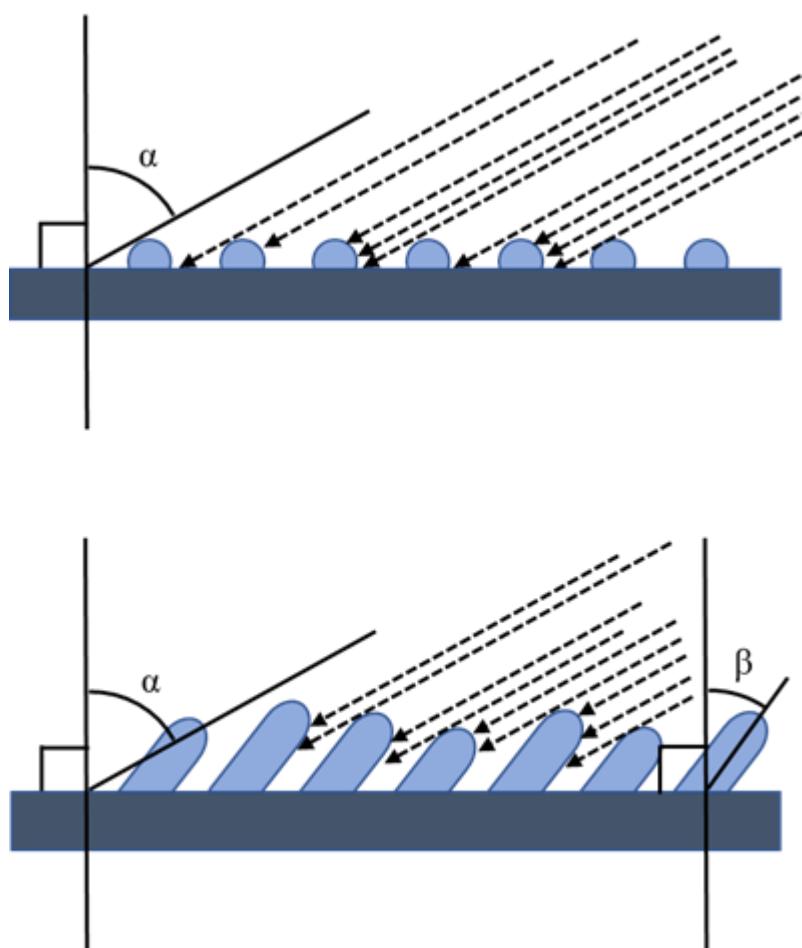


圖 1-1 陰影效應(shadow effect)示意圖

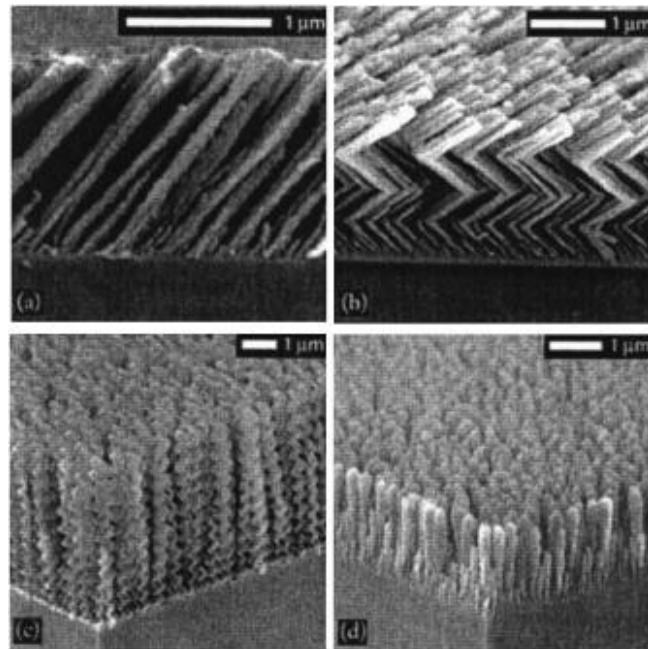


圖 1-2 傾斜型、凹折型、螺旋/彈簧型和垂直型 GLAD 奈米柱[12]

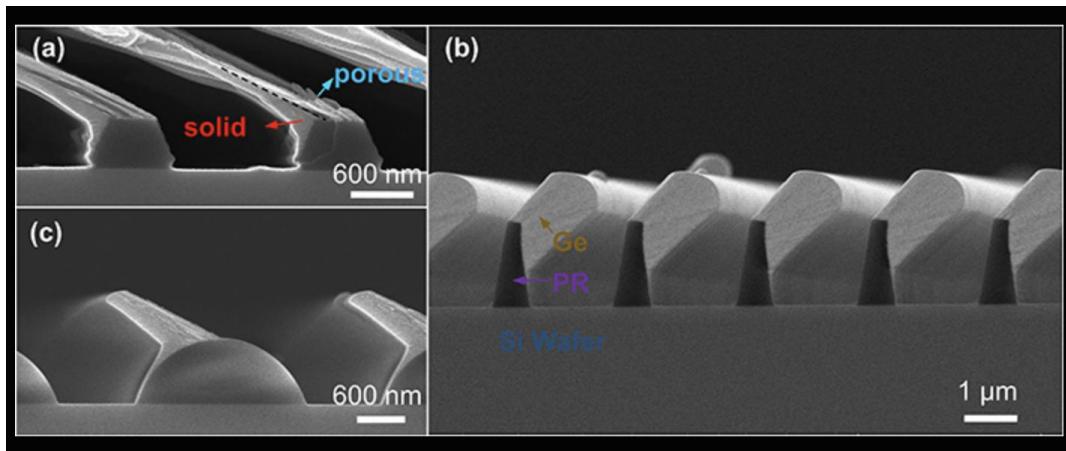


圖 1-3 Ge 在平行線狀種子上斜向成長，使奈米結構亦呈平行線狀斜向成長，  
(a)(b)(c)為三種不同形貌之種子結構[26]。

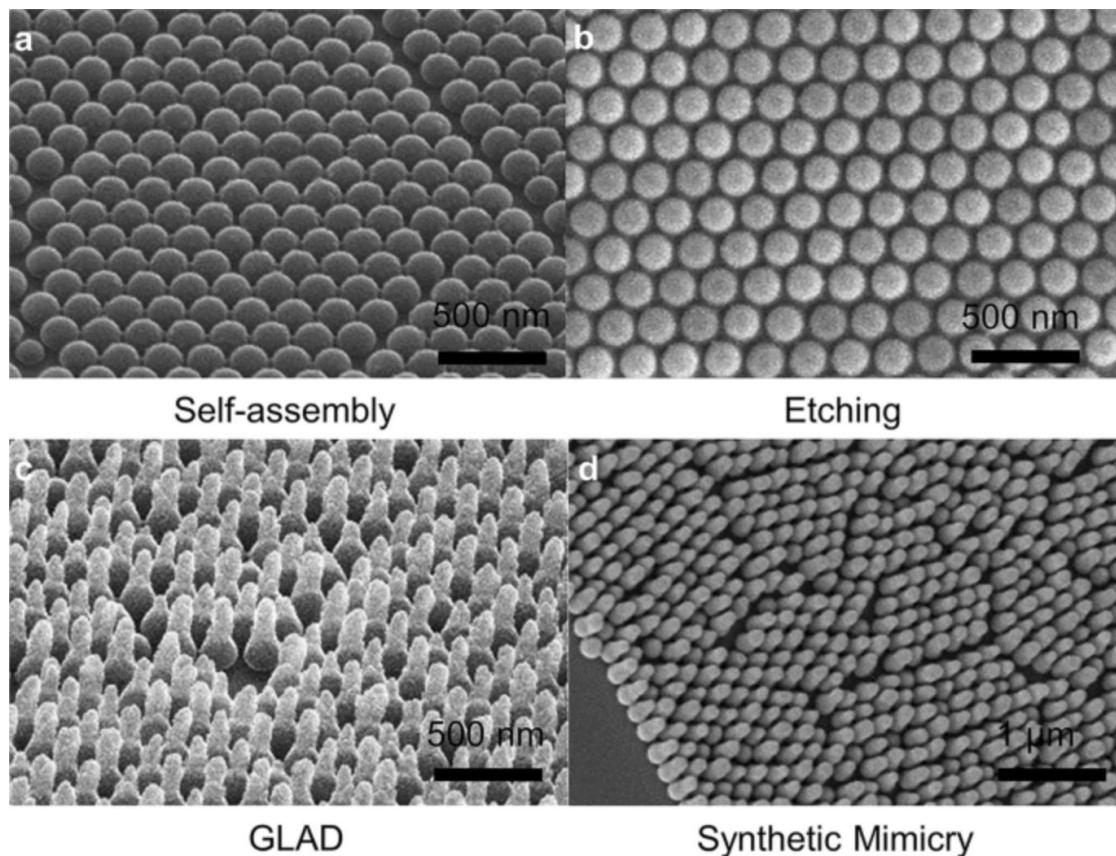


圖 1-4 自排列奈米球種子 GLAD 流程圖。a 為自排列奈米球形貌，b 為奈米球經  
蝕刻後達成陰影效應形成條件，c 為 GLAD 沉積後圖，d 為施加聚對二甲苯保護層  
後形貌[27]。

# Chapter 2 可調折射率透明導電膜之研究方法



## 2.1 前言

此次研究中，使用最常見的透明導電氧化物-氧化銦錫(ITO)作為 GLAD 蒸鍍的材料。本章節將介紹如何製備可調折射率的透明 ITO 薄膜，以及如何量測與分析其光學性質、電性，以及微觀形態。

## 2.2 薄膜沉積方法與製備

本研究使用之 GLAD 技術沉積 ITO 薄膜，GLAD 系統示意圖如圖 2-1，GLAD 使用電子束加熱系統蒸發靶材，基板載台位於靶材上方 50 cm 處。如示意圖所示，基板載台附有兩個旋轉機構，分別控制基板傾斜角  $\alpha$  (tilt angle  $\alpha$ ) 以及基板的旋轉  $\omega$ ，其中 ITO 靶材選用  $In_2O_3 / SnO_2 = 90/10$  wt%、金屬純度 99.99 %，外觀為 1–3 mm 黑色不規則顆粒。製備 ITO 實驗步驟如下：

(1) ITO 單層薄膜製備步驟；

1. 清洗基板：將切割成  $1.9\text{ cm} \times 1.9\text{ cm}$  的矽基板和石英基板以棉花棒用甲醇和丙酮刷洗，並用氮氣槍吹乾。吹乾後用真空膠帶黏上載台。
2. 沉積 ITO 薄膜：
  - a. 將 GLAD 腔體抽真空至  $6 \times 10^{-6}$  Torr 以下。
  - b. 使用載台旋轉電機調整至目標  $\alpha$ 。
  - c. 開啟 E-beam 預熱靶材 5 min，後開啟 shutter 蒸鍍至需要的厚度，厚度由膜厚計測量，E-beam 蒸鍍時氣壓為  $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$  Torr，鍍率控制在  $\alpha=0^\circ$  時為  $0.6\text{ \AA/s}$ ，此時 E-beam 電壓約為 6.8 kV，電流為 0.24 A，以其他角度蒸鍍時 E-beam 電壓電流不變。
  - d. 蒸鍍完成後發現 ITO 薄膜色澤黝黑，透光率低。原因為在 ebeam 蒸鍍過程中，氧原子被打掉，故需要退火以恢復氧含量。



3. ITO 薄膜退火：退火使用快速熱退火(RTA)機台，將爐管抽真空至  $8 \times 10^{-2}$  Torr 後，通入 99.99% 純度的氧氣。溫度控制為 10 分鐘上升至 500 °C，後持溫 30 分鐘於 500 °C，溫度曲線如圖 2-2。
4. 取出試片準備量測。

#### (2) ITO 多層薄膜製備步驟：

1. 清洗基板：同沉積單層薄膜步驟，將切割成 1.9 cm×1.9 cm 的矽基板和石英基板以棉花棒用甲醇和丙酮刷洗，並用氮氣槍吹乾。吹乾後用真空膠帶黏上載台。
2. 沉積 ITO 薄膜：同沉積單層薄膜步驟，並在達到第一層所需厚度後，關閉 shutter；調整  $\alpha$  至第二層薄膜的目標角度後，開啟 shutter 並沉積至所需厚度，關閉 shutter；第三、四……層薄膜之沉積以同樣方法操作。
3. ITO 薄膜退火：同沉積單層薄膜步驟，退火使用快速熱退火(RTA)機台，將爐管抽真空至  $8 \times 10^{-2}$  Torr 後，通入 99.99 % 純度的氧氣。溫度控制為 10 分鐘上升至 500 °C，後持溫 30 分鐘於 500 °C，溫度曲線如圖 2-2。
4. 取出試片準備量測。

## 2.3 光學量測分析

試片成品使用橢圓偏振儀(Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry, VASE VB-400 J.A. Woollam Co.)與吸收頻譜儀(UV-Vis spectrophotometer, JASCO V679)量測其光學特性。

薄膜試片的穿透率(T)、反射率(R)頻譜採用吸收頻譜儀量測，實驗量測正向入射的穿透率，正向反射率採用 5 °角入射之反射頻譜近似，最後再由穿透率、反射率關係推得吸收率(A)。

$$A = 1 - T - R \quad (2.1)$$

單層薄膜的折射係數與厚度通過橢圓偏振儀來進行量測，如圖 2-3 所示。橢圓偏振儀通過在不同入射角度下使用線偏振光照射薄膜樣品，並接收其反射光來測量反射光中 p、s 兩偏振方向的差異，這些差異取決於薄膜的厚度和折射率。反射光的偏振變化會受到薄膜厚度、材料光學特性及表面粗糙度等因素的影響，因此，通過準確的數學模型可以分析薄膜的光學特性。橢圓偏振儀量測所得的 p、s 偏振光數據通常轉換為  $\psi$  和  $\Delta$ ，其中  $\tan \psi$  表示振幅比 (Amplitude ratio)， $\Delta$  表示相位差 (Phase difference)，兩者的關係如下[39, 40]：

$$\tan(\psi)e^{i\Delta} = r_p/r_s = \rho \quad (2.2)$$

其中  $r_p$ 、 $r_s$  分別是在 p、s 偏振方向上的振幅反射係數，與材料的折射係數以及光束的入射角有關。

在本研究中，利用柯西模型進行數據擬合，分析並得出用 GLAD 技術以各傾斜角沉積之 ITO 單層薄膜在可見光區的折射係數以及薄膜厚度，柯西模型描述波長與折射率之間的關係，適合分析材料在透明波段的折射率，柯西等式如下：

$$n(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4 \quad (2.3)[40]$$

其中 A、B、C 為柯西係數，與材料特性相關，n 為折射率， $\lambda$  為波長。

薄膜在 UV 波段之光學特性的分析則通過以吸收頻譜儀量測所得之吸收率為參考值，並輔以在薄膜可見光區以橢圓偏振儀分析所得的薄膜厚度，利用 GENOSC 模型分析得出折射率(n)、吸收係數(k)。

## 2.4 電性量測分析

ITO 薄膜電性以 Van der Pauw 四點探針法與霍爾效應量測。Van der Pauw 四點探針法可以測量薄膜的片電阻(sheet resistance;  $R_{sh}$ )、電阻率(resistivity;  $\rho$ )、霍爾係數(Hall coefficient;  $R_H$ )、遷移率(mobility;  $\mu$ )、面/體載子濃度(sheet/bulk concentration;  $n_{sh}/n$ )，並可以適用於任意形狀的均勻薄膜樣品，因其高精度的特性廣泛用於各種材料研究中，如半導體材料、透明金屬氧化物，以及各種非標準形狀的薄膜。

Van der Pauw method 首先會測量試片邊緣 ABCD 四點兩兩一組的電壓(V)與



電流(I)，如圖 2-4 所示。便可以透過方程式計算片電阻(R<sub>sh</sub>)。

$$R_{sh} = \frac{\pi}{2 \ln 2} \frac{R' + R''}{2} f(R'/R'')$$

$$R' = V_{CD}/I_{AB}; R'' = V_{DA}/I_{BC}$$

其中且f(R'/R'')為 Van der Pauw's function。

$$\frac{R' - R''}{R' + R''} = f \operatorname{arccosh} \frac{\exp(\ln 2/f)}{2} \quad (2.6)$$

得到片電阻(R<sub>sh</sub>)後，可依據橢圓偏振儀量測之厚度推得電阻率，後可以依據霍爾效應施加磁場測量試片的霍爾係數(Hall coefficient; RH)與面/體載子濃度(sheet/bulk concentration; n<sub>sh</sub>/n)，並推算出薄膜樣品之遷移率(mobility; μ)。

## 2.5 微觀形態量測分析

在本研究中，使用掃描式電子顯微鏡(SEM)，以及原子力顯微鏡(AFM)觀察養品之微觀形態。將要測量的薄膜沉積在矽基板上，方便切割，在完成薄膜樣品製作後，用掃描式電子顯微鏡(SEM)以及及原子力顯微鏡(AFM)觀察其正面之型態；後將試片樣品放入液態氮中，待樣品完全冷卻後依照想要觀察的截面方向折斷，並用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察其薄膜切面微觀形態。

## Chapter 2 圖表

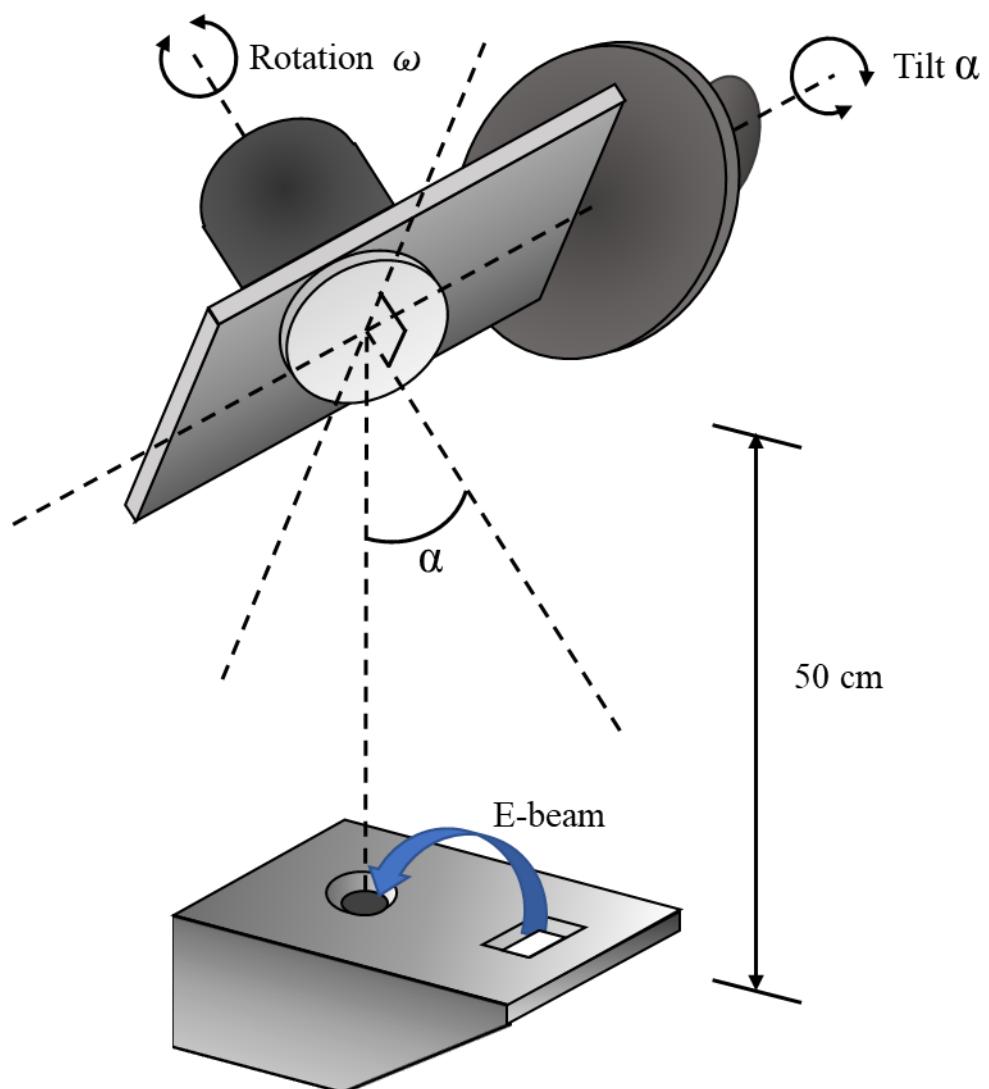


圖 2-1 GLAD 系統示意圖

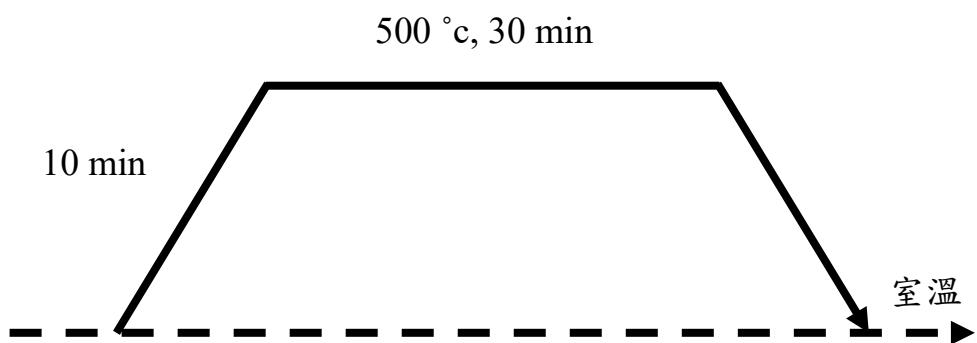


圖 2-2 退火溫度曲線

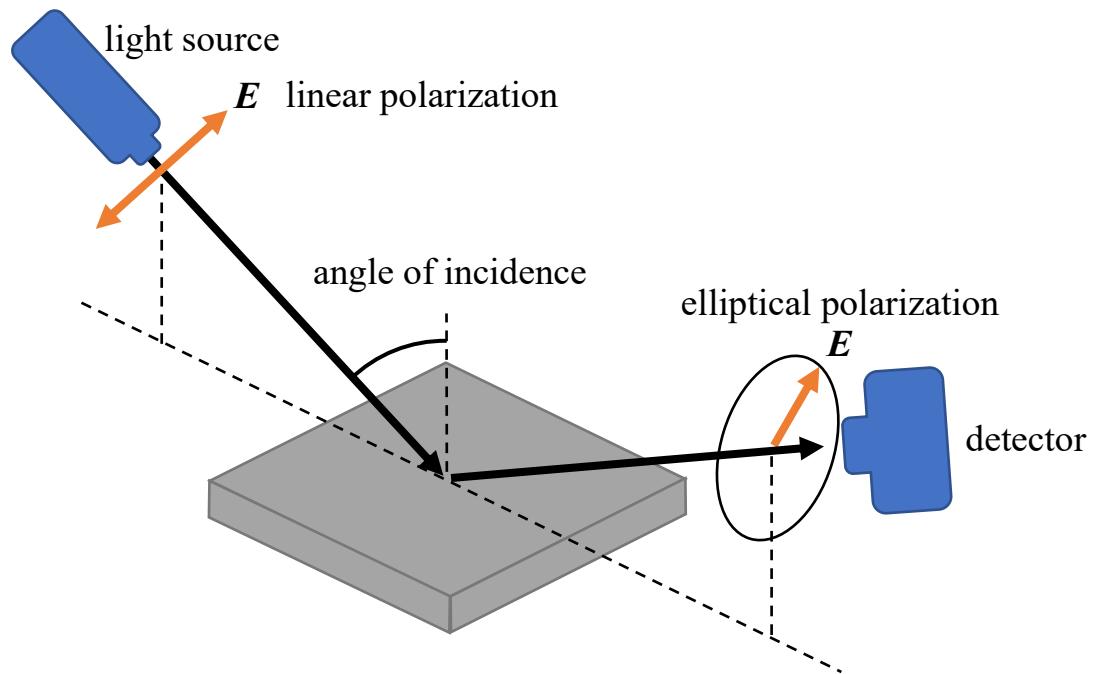


圖 2-3 橢圓偏振儀原理示意圖

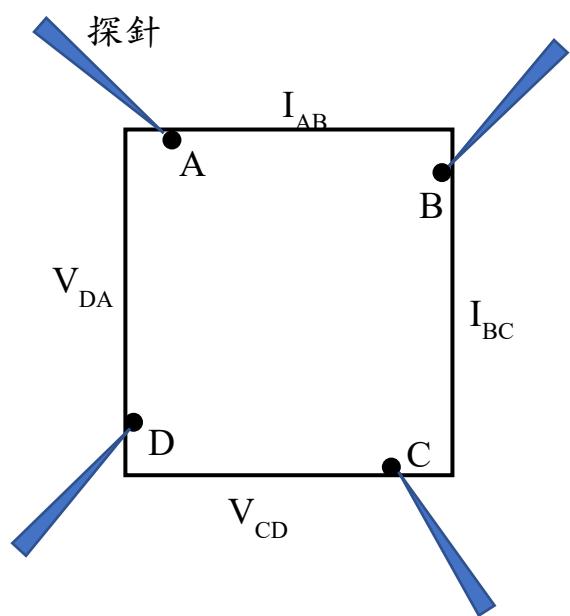


圖 2-4 Van der Pauw 四點探針法示意圖



## Chapter 3 可調折射率透明導電膜之特性

### 3.1 前言

本章將會量測利用 GLAD 技術以  $0^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $70^\circ$ 、 $80^\circ$ 為基板傾斜角沉積 ITO 薄膜的光學特性、電性以及型態。

### 3.2 各角度沉積之透明導電膜性質

#### 3.2.1 $0^\circ$ 傾斜角沉積透明導電膜特性

利用前章所示之 GLAD 技術製備 ITO 薄膜，基板傾斜角設定為 0 度，正向沉積至約 100 nm 厚度材料量，經退火後利用 Chapter 2 所示之方法量測薄膜穿透率、反射率、折射率、吸收係數、厚度以及各項電性，並利用 SEM 以及 AFM 觀測其微觀型態。

折射率 n 以及吸收係數 k 如圖 3-1 所示，折射率 n 在波長為 550 nm 時為 1.86，吸收係數 k 在波長 360 nm 時為 0.0268，厚度為 104 nm。

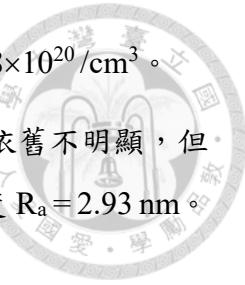
電性以 Van der Pauw 四點探針法與霍爾效應量測，片電阻  $R_{sh}$  為  $125.7 \Omega/\text{sq}$ ，電阻率 R 為  $1.307 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ ，霍爾係數  $R_H$  為  $-0.127 \text{ m}^3/\text{C}$ ，載子遷移率  $\mu$  為  $10.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，片載子濃度  $n_{sh}$  為  $4.92 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ，體積載子濃度 n 為  $4.74 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 。

微觀形態利用 SEM 以及 AFM 觀測，結果如圖 3-2，ITO 薄膜結構緻密，無明顯柱狀結構，AFM 顯示表面平坦，平均表面粗糙度  $R_a = 2.7 \text{ nm}$ 。

#### 3.2.2 $30^\circ$ 傾斜角沉積透明導電膜特性

以 GLAD 技術沉積基板傾斜角設定為 30 度之 ITO 薄膜特性，在累積至相當於正向約 100 nm 厚度材料量，經退火後折射率 n 以及吸收係數 k 如圖 3-3 所示，折射率 n 在波長為 550 nm 時為 1.80，吸收係數 k 在波長 360 nm 時為 0.0263，厚度為 94 nm。

電性以 Van der Pauw 四點探針法與霍爾效應量測，片電阻  $R_{sh}$  為  $207.1 \Omega/\text{sq}$ ，電阻率 R 為  $1.947 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ ，霍爾係數  $R_H$  為  $-0.203 \text{ m}^3/\text{C}$ ，載子遷移率  $\mu$  為  $9.78 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。



$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，片載子濃度  $n_{sh}$  為  $3.08 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ，體積載子濃度  $n$  為  $3.28 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 。

微觀形態利用 SEM 以及 AFM 觀測，結果如圖 3-4，奈米柱依舊不明顯，但可以看見結構變得較為鬆散，AFM 顯示表面平坦，平均表面粗糙度  $R_a = 2.93 \text{ nm}$ 。

### 3.2.3 45 °傾斜角沉積透明導電膜特性

以 GLAD 技術沉積基板傾斜角設定為 45 度之 ITO 薄膜特性，在累積至相當於正向約 100 nm 厚度材料量，經退火後折射率  $n$  以及吸收係數  $k$  如圖 3-5 所示，折射率  $n$  在波長為 550 nm 時為 1.66，吸收係數  $k$  在波長 360 nm 時為 0.0255，厚度為 88 nm。

電性以 Van der Pauw 四點探針法與霍爾效應量測，片電阻  $R_{sh}$  為  $372.5 \Omega/\text{sq}$ ，電阻率  $R$  為  $3.278 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ ，霍爾係數  $R_H$  為  $-0.399 \text{ m}^3/\text{C}$ ，載子遷移率  $\mu$  為  $10.7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，片載子濃度  $n_{sh}$  為  $1.56 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ，體積載子濃度  $n$  為  $1.78 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 。

微觀形態利用 SEM 以及 AFM 觀測，結果如圖 3-6，開始出現肉眼可以辨識的奈米柱形狀，奈米柱傾斜角經目測約為 10 °，並且結構變得更加疏鬆，AFM 圖片無明顯變化，平均表面粗糙度  $R_a = 2.97 \text{ nm}$ 。

### 3.2.4 60 °傾斜角沉積透明導電膜特性

以 GLAD 技術沉積基板傾斜角設定為 45 度之 ITO 薄膜特性，在累積至相當於正向約 100 nm 厚度材料量，經退火後折射率  $n$  以及吸收係數  $k$  如圖 3-7 所示，折射率  $n$  在波長為 550 nm 時為 1.66，吸收係數  $k$  在波長 360 nm 時為 0.0255，厚度為 66 nm。

電性以 Van der Pauw 四點探針法與霍爾效應量測，片電阻  $R_{sh}$  為  $665.5 \Omega/\text{sq}$ ，電阻率  $R$  為  $4.392 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ ，霍爾係數  $R_H$  為  $-0.508 \text{ m}^3/\text{C}$ ，載子遷移率  $\mu$  為  $7.63 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，片載子濃度  $n_{sh}$  為  $1.23 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ，體積載子濃度  $n$  為  $1.86 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 。

微觀形態利用 SEM 以及 AFM 觀測，結果如圖 3-8，薄膜結構可以看出緻密性降低，傾斜角經目測約為 23 °，AFM 圖片無明顯變化，平均表面粗糙度  $R_a = 3.12 \text{ nm}$ 。



### 3.2.5 70 °傾斜角沉積透明導電膜特性

以 GLAD 技術沉積基板傾斜角設定為 45 度之 ITO 薄膜特性，在累積至相當於正向約 100 nm 厚度材料量，經退火後折射率 n 以及吸收係數 k 如圖 3-9 所示，折射率 n 在波長為 550 nm 時為 1.66，吸收係數 k 在波長 360 nm 時為 0.0255，厚度為 64 nm。

電性以 Van der Pauw 四點探針法與霍爾效應量測，片電阻  $R_{sh}$  為  $2761 \Omega/\text{sq}$ ，電阻率 R 為  $1.767 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ ，霍爾係數  $R_H$  為  $-0.797 \text{ m}^3/\text{C}$ ，載子遷移率  $\mu$  為  $2.89 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，片載子濃度  $n_{sh}$  為  $7.83 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ ，體積載子濃度 n 為  $1.22 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 。

微觀形態利用 SEM 以及 AFM 觀測，結果如圖 3-10，開始出現明顯的獨立奈米柱形貌，傾斜角經目測約為 32 °，AFM 圖片無明顯變化，平均表面粗糙度  $R_a = 2.57 \text{ nm}$ 。

### 3.2.6 80 °傾斜角沉積透明導電膜特性

以 GLAD 技術沉積基板傾斜角設定為 45 度之 ITO 薄膜特性，在累積至相當於正向約 100 nm 厚度材料量，經退火後折射率 n 以及吸收係數 k 如圖 3-11 所示，折射率 n 在波長為 550 nm 時為 1.66，吸收係數 k 在波長 360 nm 時為 0.0255，厚度為 116 nm。

電性以 Van der Pauw 四點探針法與霍爾效應量測，片電阻  $R_{sh}$  為  $3718 \Omega/\text{sq}$ ，電阻率 R 為  $4.312 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ ，霍爾係數  $R_H$  為  $-0.692 \text{ m}^3/\text{C}$ ，載子遷移率  $\mu$  為  $1.86 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，片載子濃度  $n_{sh}$  為  $9.02 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ，體積載子濃度 n 為  $7.77 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 。

微觀形態利用 SEM 以及 AFM 觀測，結果如圖 3-12，可以發現明顯的奈米柱形狀，傾斜角經目測約為 53 °，AFM 圖片無明顯變化，平均表面粗糙度  $R_a = 3.71 \text{ nm}$ 。

## 3.3 綜合比較

圖 3-13 比較不同傾斜角度下 GLAD 電子束蒸鍍 ITO 薄膜的折射率變化後可以觀察到，隨著蒸鍍傾斜角度增加，薄膜的折射率顯著下降。這一結果符合理論



預期，即當材料孔隙率增加時，其有效折射率會降低。此外，透過 UV-Vis 穿透光譜、反射光譜與吸收光譜的分析（如圖 3-14、圖 3-15、圖 3-16）可發現，無論蒸鍍傾斜角度如何，ITO 薄膜在可見光波段的透過率皆維持在 80% 至 95% 之間，顯示此類薄膜在可見光範圍內具備良好的透明性，適合作為透明導電材料應用。進一步分析吸收光譜可發現，在 350 nm 以下的短波長區域，光吸收顯著增加，這與 ITO 在紫外區的本徵吸收特性相符。另一方面，穿透光譜及反射光譜（如圖 3-14、圖 3-15）顯示其受薄膜厚度及薄膜折射率影響，以較大傾斜角度沉積之 ITO 薄膜，因其 n 值與玻璃基板較接近，在 R、T 光譜中之干涉效應較不明顯。

透過肉眼觀察不同傾斜角度下 GLAD 蒸鍍的 ITO 薄膜（如圖 3-17），可以發現試片在白光照射下均呈現透明特性，進一步驗證了其在可見光範圍內的高透明度。此外，觀察未經退火處理的試片顏色，發現其最初呈現黝黑色。隨著蒸鍍傾斜角度增加，試片因變薄或是孔隙度變大而逐漸變得吸收降低。這一現象可歸因於高傾斜角度蒸鍍時，薄膜的致密度降低，使得沉積材料的總量減少，進而降低光吸收並提高透光性。

進一步分析不同傾斜角度下 GLAD 電子束蒸鍍 ITO 薄膜的電性變化（如表 3-1），發現片電阻、電阻率、霍爾係數皆隨著 GLAD 傾斜角的增加而變大，載子遷移率則隨著傾斜角變大而下降。這些趨勢大致符合預期，主要原因在於高傾斜角蒸鍍條件下，薄膜的孔隙率提升，導致載子傳輸受阻，進而影響整體電性。若進一步比較 0° 至 30° 以及 60° 至 80° 之間的變化幅度，可以發現，在高傾斜角度時，電性的下降趨勢更為明顯，這可解釋為當孔隙率較高時，進一步增加孔隙率會顯著影響載子遷移，使電性大幅下降；反之，在較低傾斜角度時，材料仍維持相對致密的結構，對載子傳輸的影響仍較為有限。進一步分析片載子濃度與體積載子濃度的變化時，雖個別數據有所起伏，整體趨勢顯示隨著蒸鍍傾斜角增加而下降。

在微觀結構方面，透過 SEM 觀察可以發現，當蒸鍍傾斜角為 0° 時，薄膜結構均勻且緻密，SEM 及 AFM 圖像顯示表面亦無明顯顆粒結構。隨著蒸鍍傾斜角度增加，SEM 橫截面圖顯示薄膜逐漸變得較不均勻，並在 45° 以上的角度出現明顯的傾斜柱狀奈米結構。進一步分析 SEM 影像中奈米柱的傾斜角，發現當蒸鍍傾斜角為 45° 時，奈米柱的傾斜角約為 10°，而在 60°、70°、80° 時，奈米柱的傾

斜角分別約為  $23^\circ$ 、 $32^\circ$  和  $53^\circ$ 。將此結果與 J. M. Nieuwenhuizen 及 R.N. Tait 所提出的兩種理論模型進行比較(如表 3-2)，可以發現 ITO 的奈米柱結構傾斜角度在這兩種預測角度之間，並且與 GLAD 蒸鍍的傾斜角度呈正相關。

進一步觀察 SEM 薄膜表面形貌，可以發現隨著 GLAD 蒸鍍傾斜角度增加，表面顆粒明顯增大。這可以歸因於陰影效應的影響，當蒸鍍角度較大時，區域受遮蔽而無法獲得足夠的材料沉積的面積變大，導致奈米柱之間的間距增加，使俯視圖中觀察到的顆粒結構更加顯著，而 AFM 表面粗糙度僅略微提升，樣品表面深度變化不大，SEM 觀察到的圖像主要來自於樣品表面顆粒的寬度提升。

### 3.4 小結

綜合以上結果，本研究顯示 GLAD 電子束蒸鍍 ITO 薄膜的折射率與電性顯著受微觀結構及孔隙率影響。薄膜的微觀結構與 GLAD 蒸鍍傾斜角呈正相關，透過 SEM 及 AFM 分析進一步確認，隨著蒸鍍角度的增加，薄膜逐漸形成柱狀結構，且表面顆粒尺寸增大，這與陰影效應的影響一致，符合預期。這些結果不僅提供了調控 ITO 薄膜光電特性的實驗依據，同時，由於不同傾斜角度沉積的 ITO 薄膜折射率存在顯著差異，此特性可進一步應用於功能性導電多層膜的設計與製備，以實現特定光學與電學性能的調控。

## Chapter 3 圖表

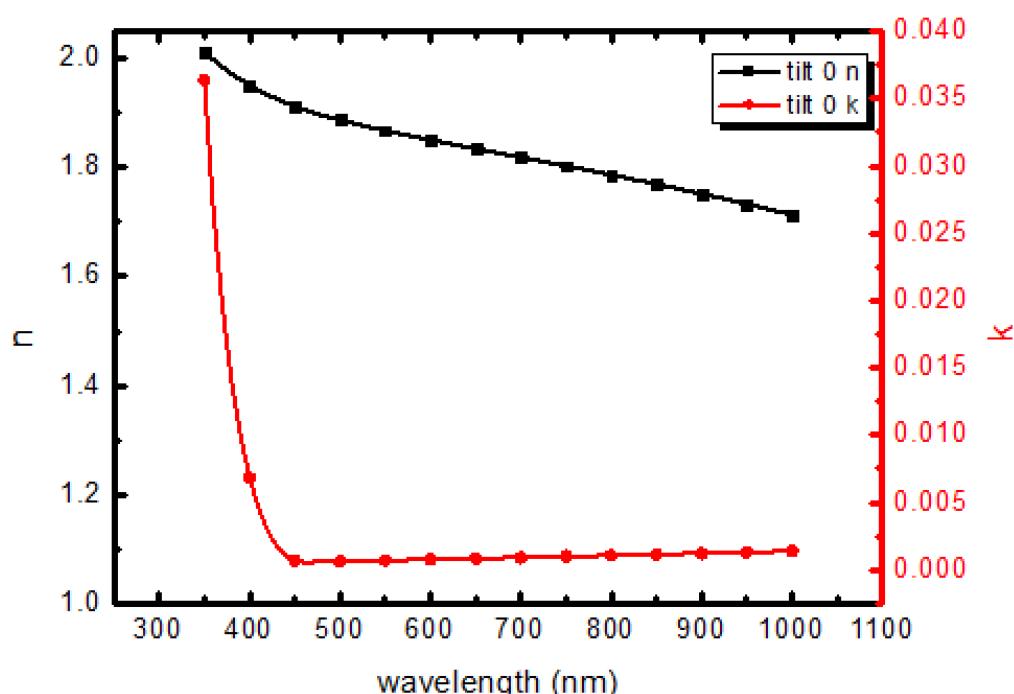


圖 3-1 tilt 0 度之 GALT ITO 薄膜折射率  $n$ 、吸收係數  $k$

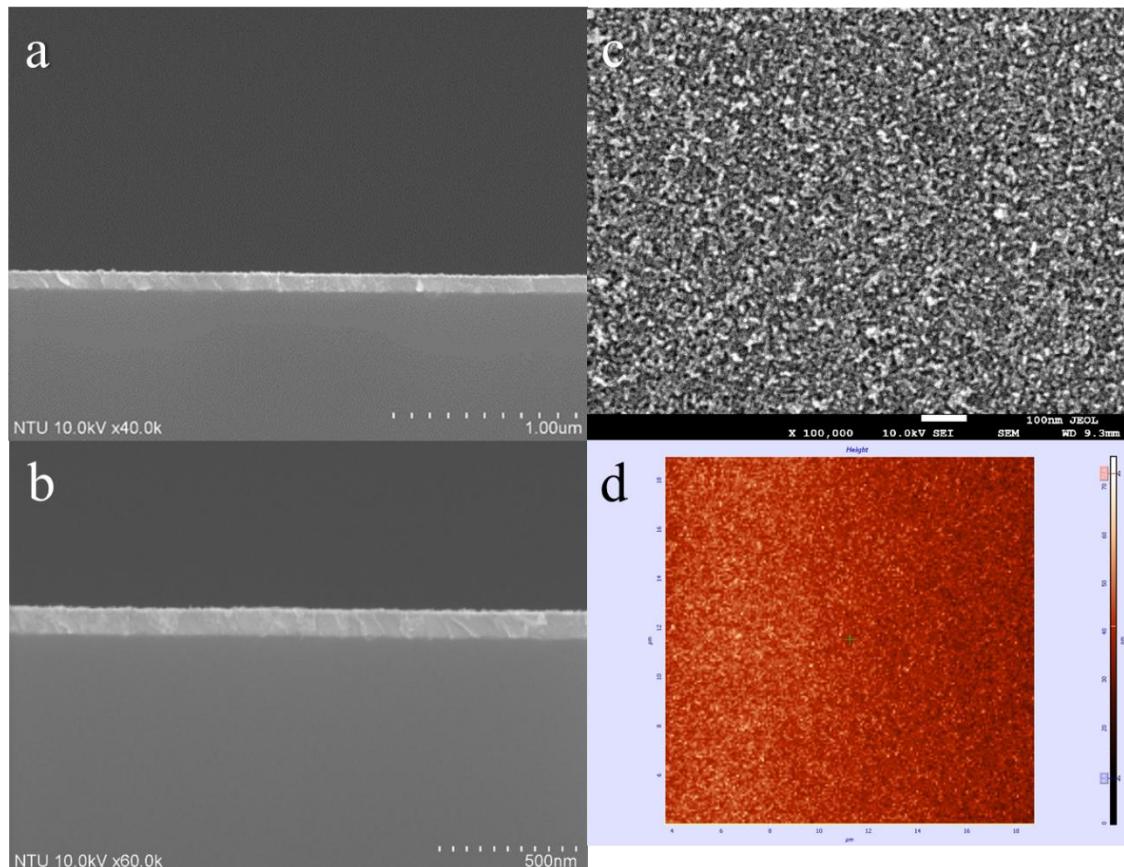


圖 3-2 (a) tilt 0 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(cross section; ×40k) (b) tilt 0 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(cross section; ×60k) (c) tilt 0 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(surface; ×100k) (d) tilt 0 ° GLAD ITO 之 AFM 影像。

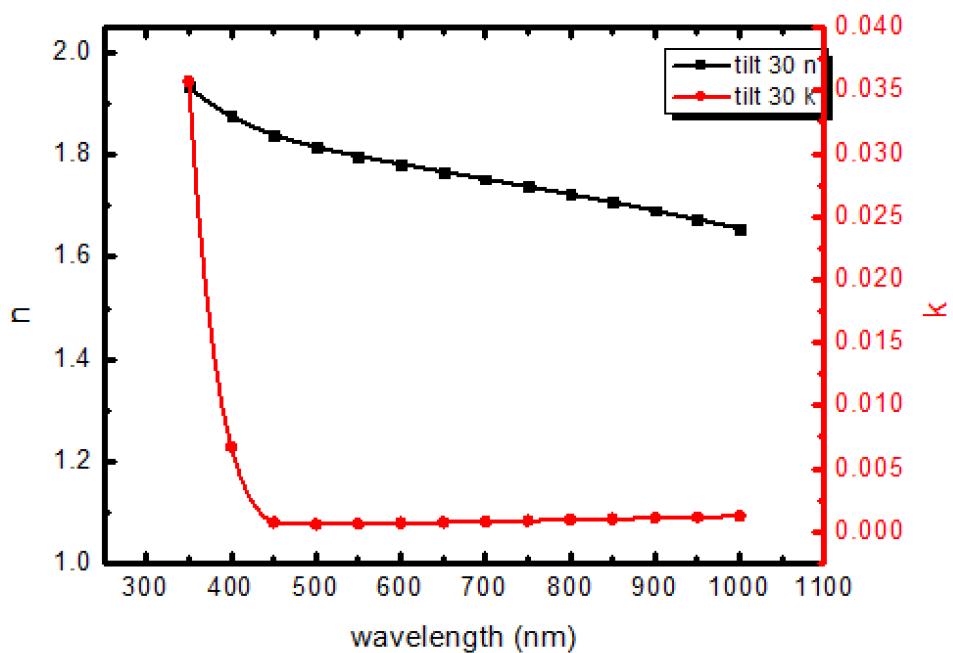


圖 3-3 tilt 30 度之 GLAD ITO 薄膜折射率  $n$ 、吸收係數  $k$

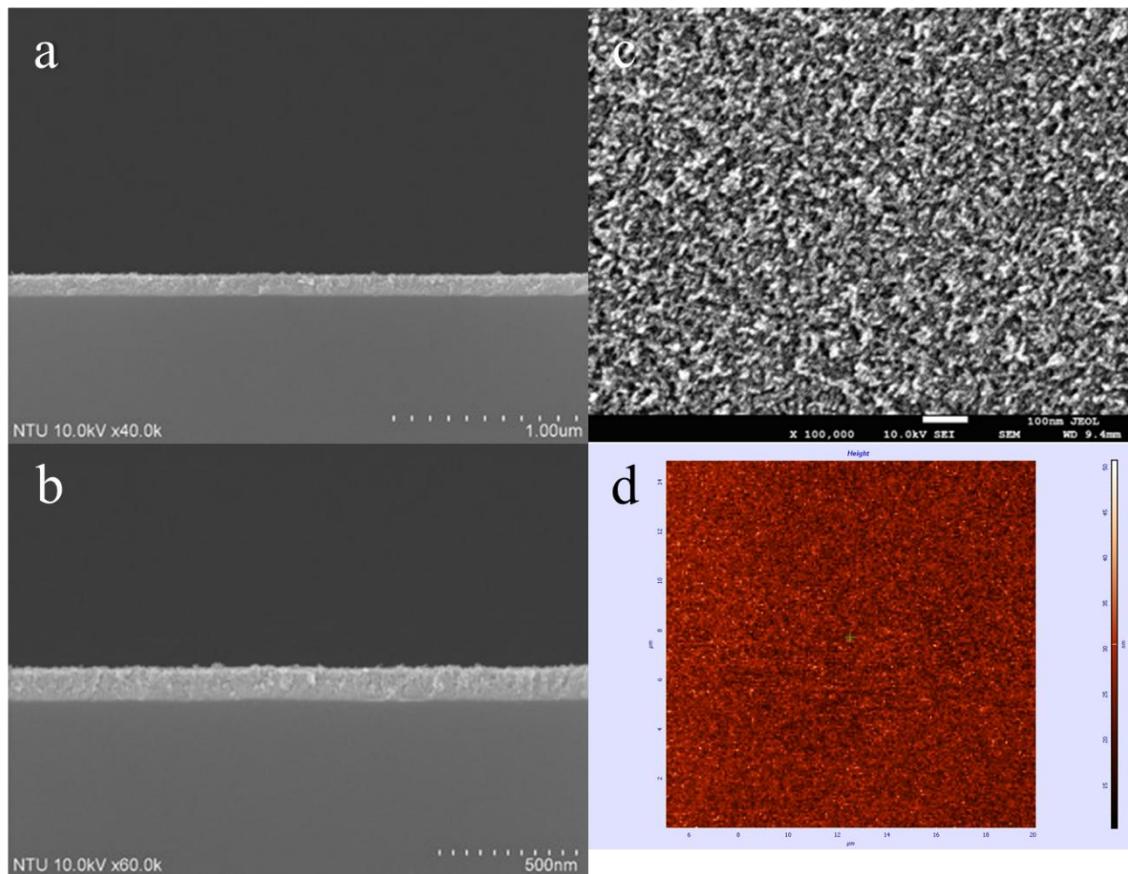


圖 3-4 (a) tilt 30 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(cross section; ×40k) (b) tilt 30 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(cross section; ×60k) (c) tilt 30 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(surface; ×100k) (d) tilt 30 ° GLAD ITO 之 AFM 影像。

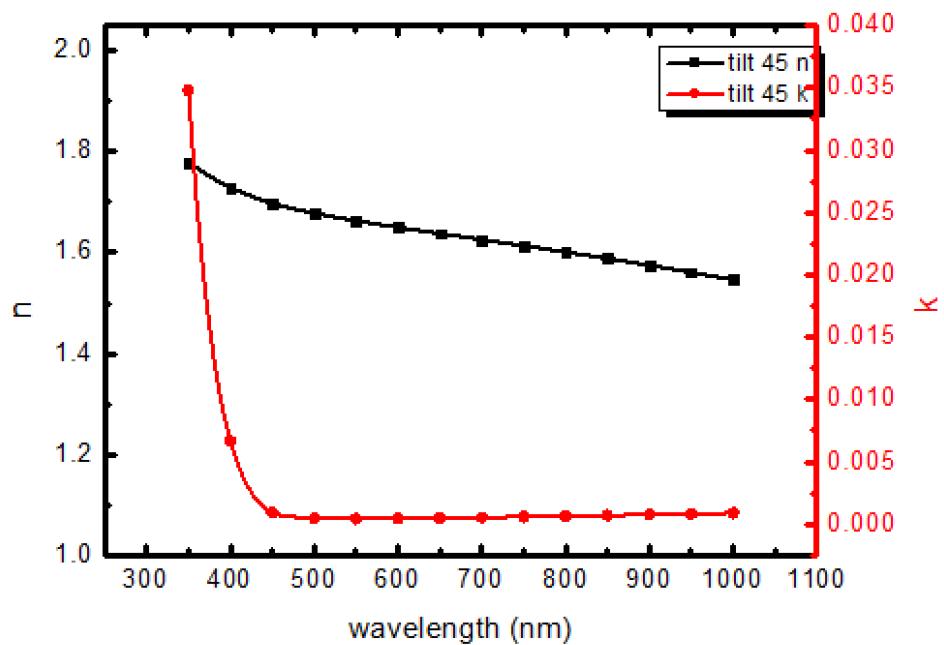


圖 3-5 tilt 45 度之 GLAD ITO 薄膜折射率  $n$ 、吸收係數  $k$

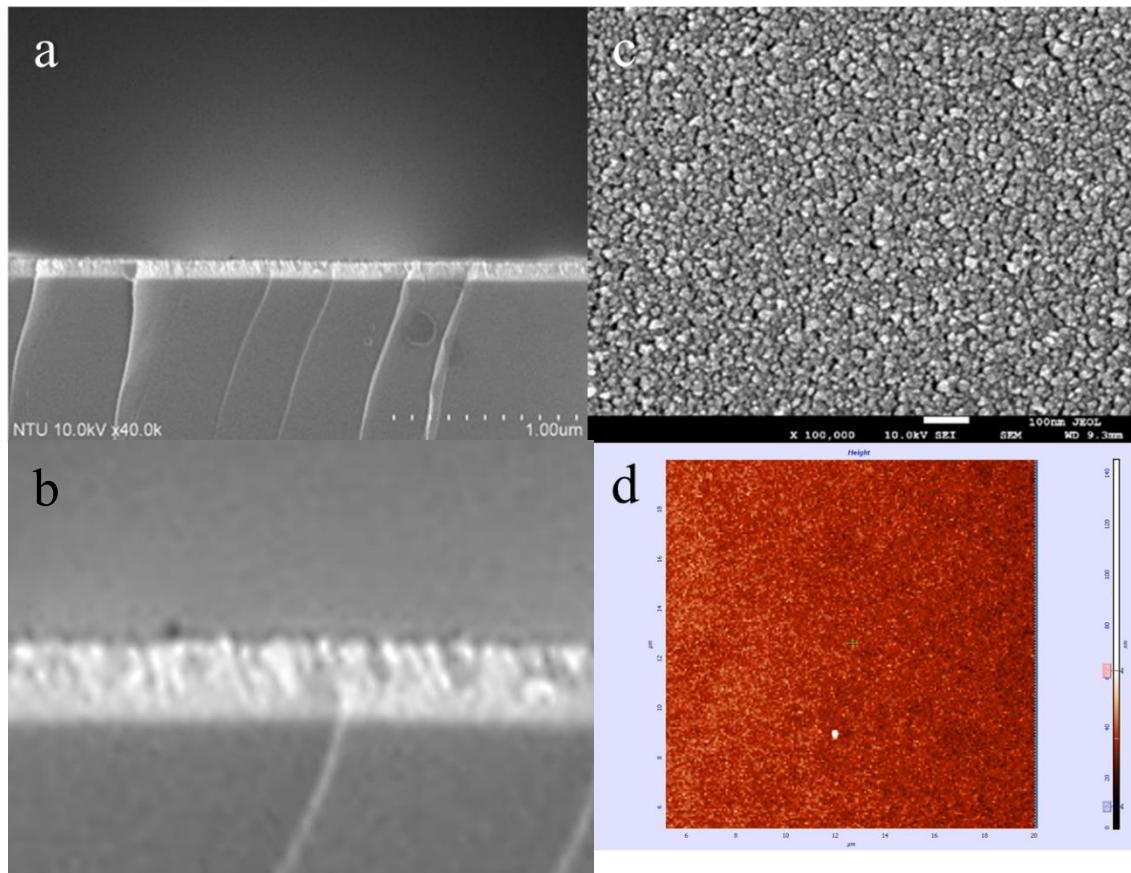


圖 3-6 (a) tilt 45 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(cross section;  $\times 40\text{k}$ ) (b) 放大之 tilt 45 ° GLAD ITO SEM 影像(c) tilt 45 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(surface;  $\times 100\text{k}$ ) (d) tilt 45 ° GLAD ITO 之 AFM 影像。

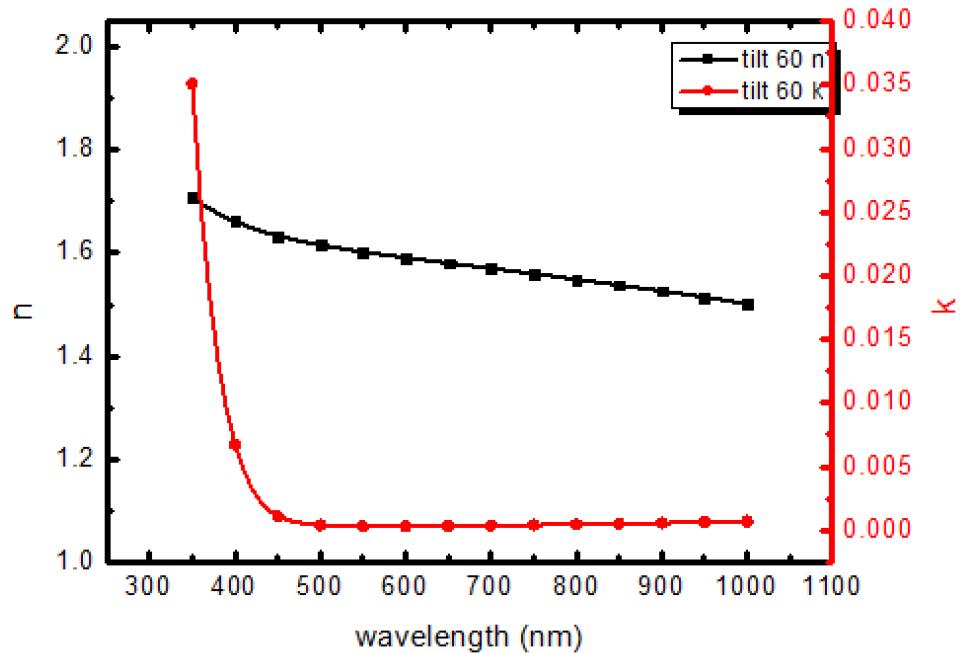


圖 3-7 tilt 60 度之 GALT ITO 薄膜折射率  $n$ 、吸收係數  $k$

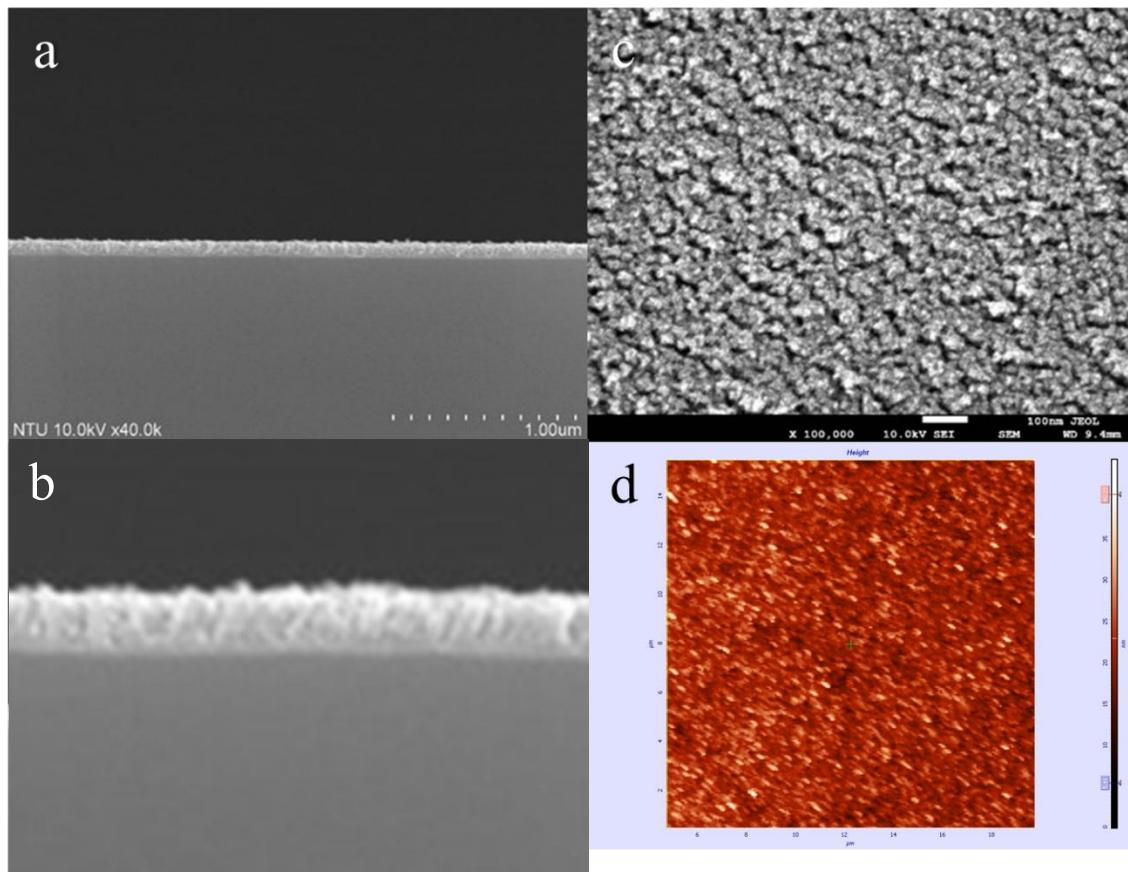


圖 3-8 (a) tilt 60 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(cross section;  $\times 40k$ ) (b) 放大之 tilt 60 ° GLAD ITO SEM 影像 (c) tilt 60 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(surface;  $\times 100k$ ) (d) tilt 60 ° GLAD ITO 之 AFM 影像。

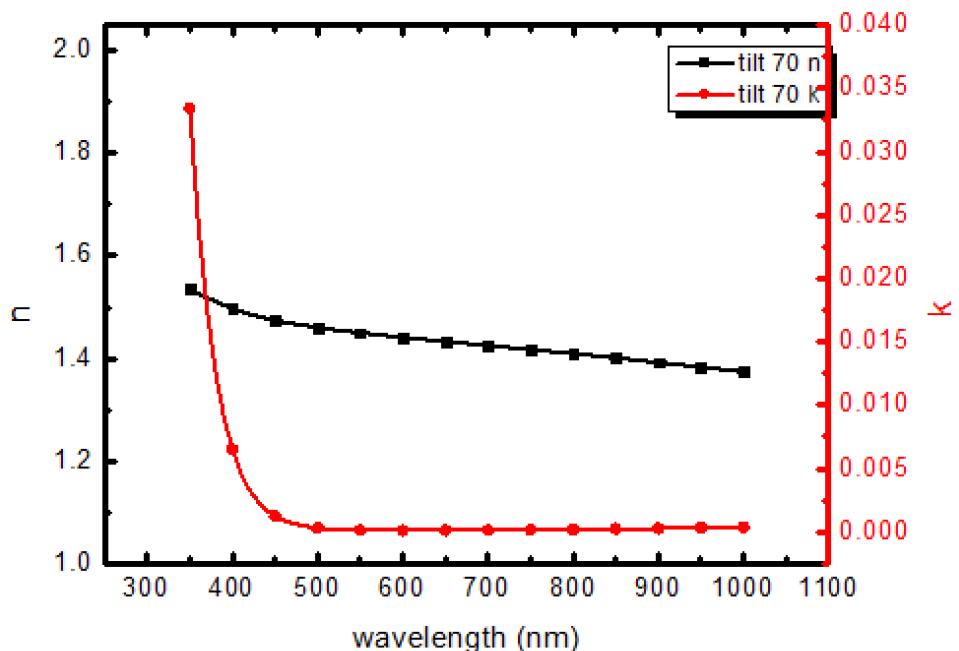


圖 3-9 tilt 70 度之 GALT ITO 薄膜折射率  $n$ 、吸收係數  $k$

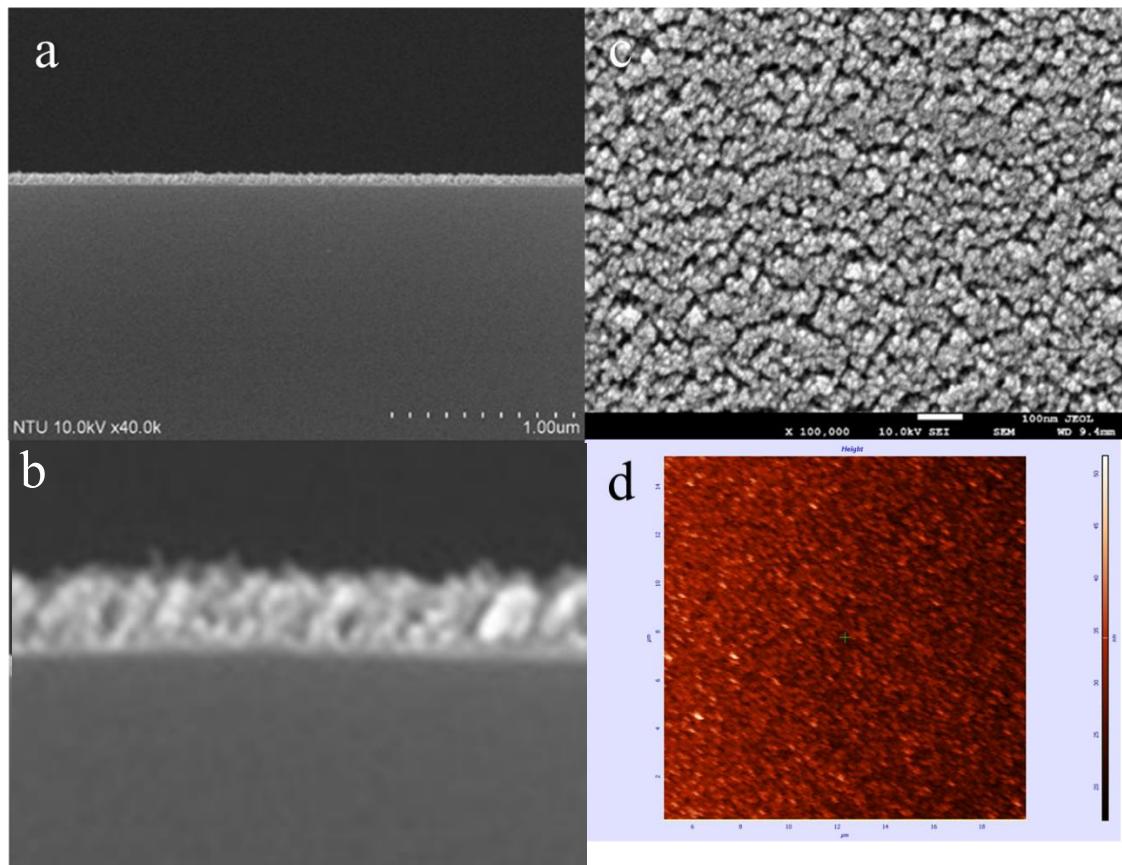


圖 3-10 (a) tilt 70 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(cross section;  $\times 40\text{k}$ ) (b) 放大之 tilt 70 ° GLAD ITO SEM 影像 (c) tilt 70 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(surface;  $\times 100\text{k}$ ) (d) tilt 70 ° GLAD ITO 之 AFM 影像。

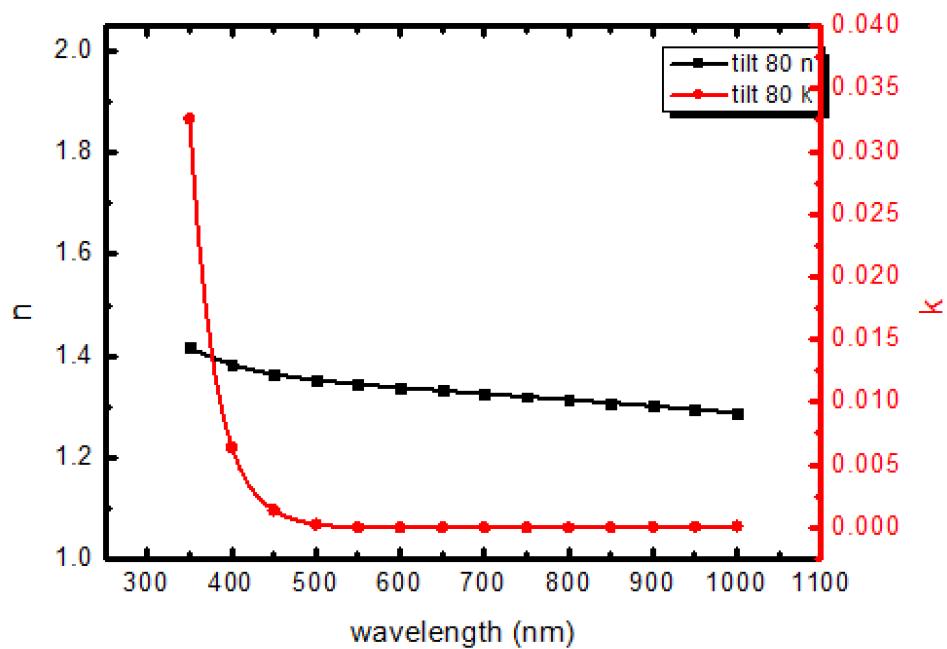


圖 3-11 tilt 80 度之 GALT ITO 薄膜折射率  $n$ 、吸收係數  $k$

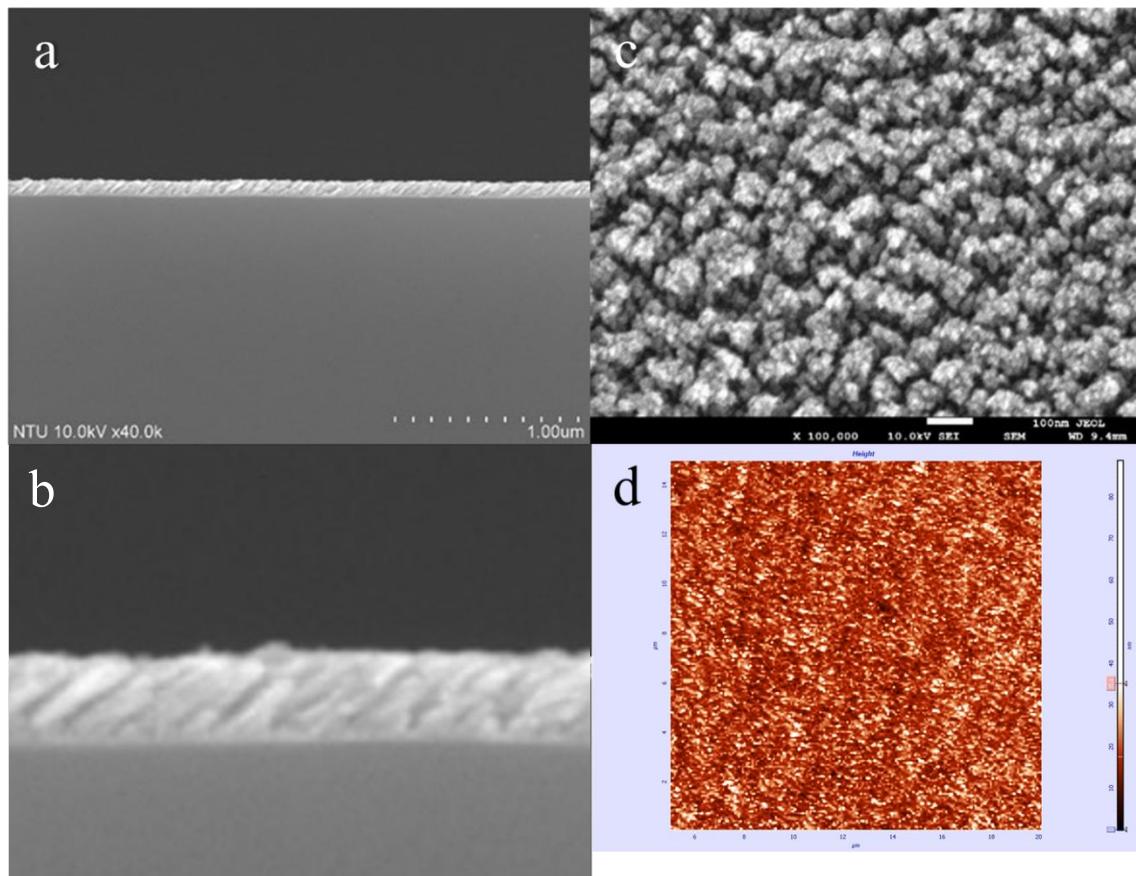


圖 3-12 (a) tilt 80 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(cross section;  $\times 40\text{k}$ ) (b) 放大之 tilt 80 ° GLAD ITO SEM 影像 (c) tilt 80 ° GLAD ITO 之 SEM 影像(surface;  $\times 100\text{k}$ ) (d) tilt 80 ° GLAD ITO 之 AFM 影像。

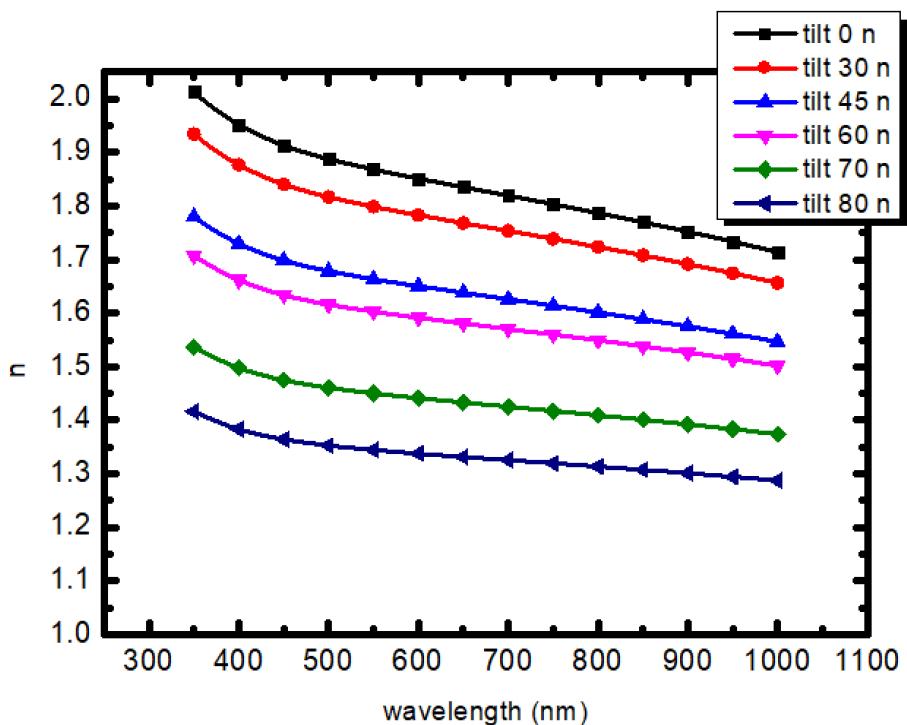


圖 3-13 比較各角度 GALD 之 ITO 薄膜折射率  $n$

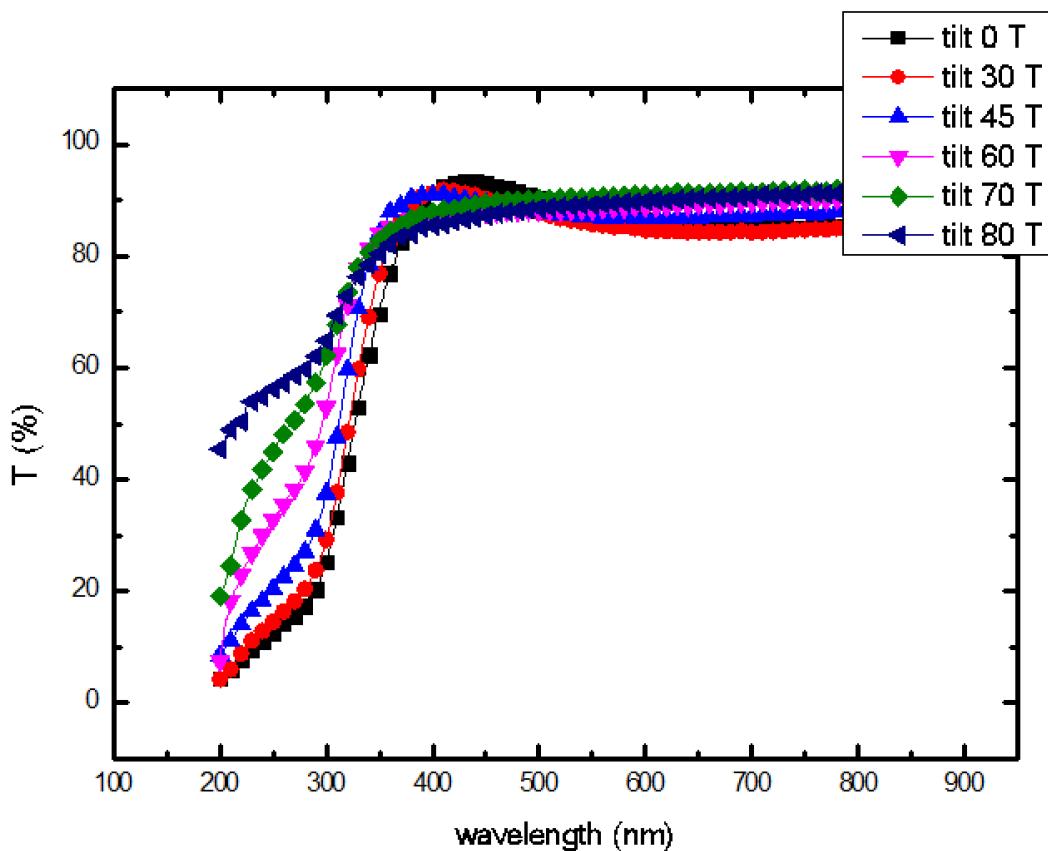


圖 3-14 比較各角度 GALD 之 ITO 薄膜 UV-Vis 光譜儀測量之穿透率 T

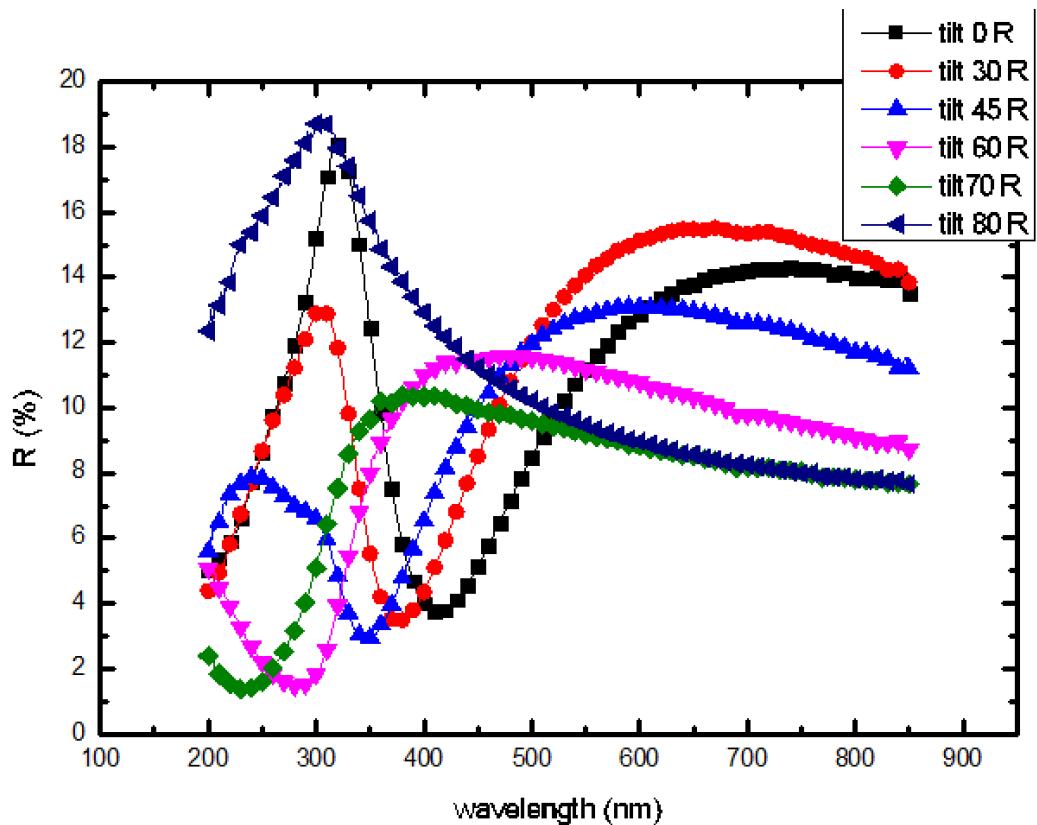


圖 3-15 比較各角度 GALD 之 ITO 薄膜 UV-Vis 光譜儀測量之反射率 R

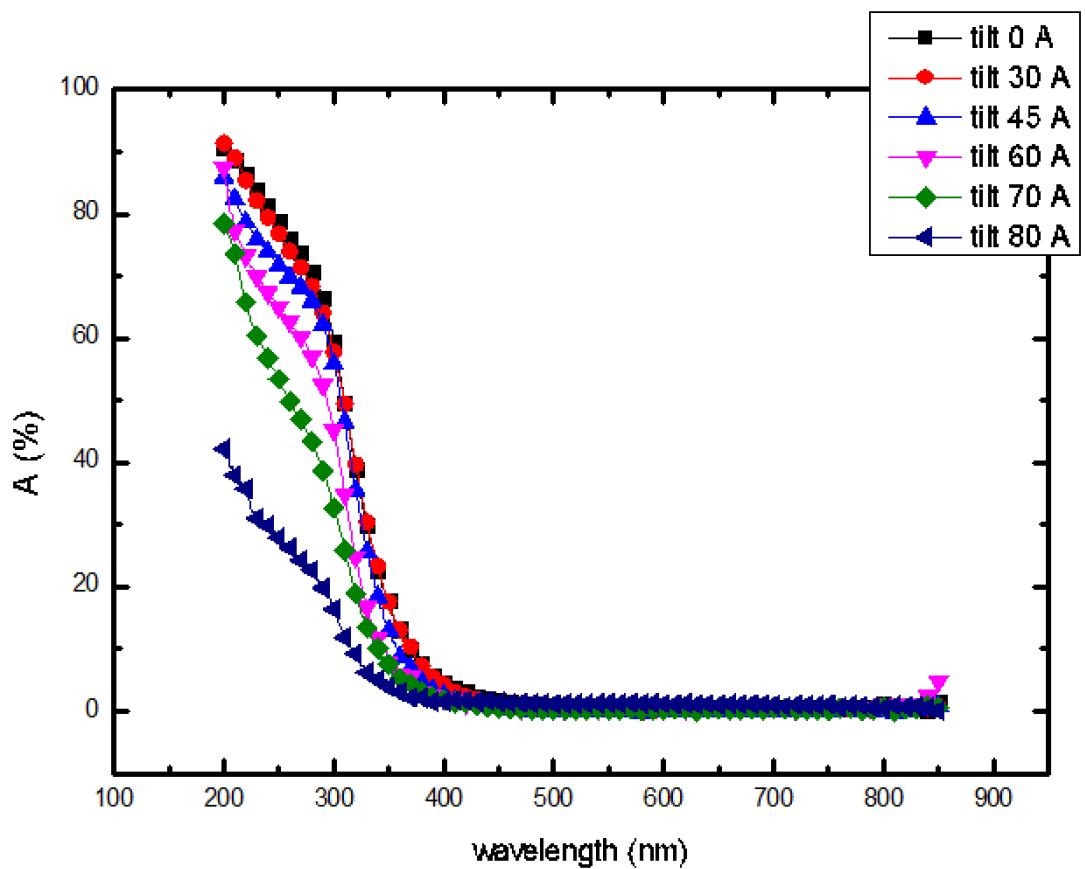


圖 3-16 比較各角度 GALD 之 ITO 薄膜 UV-Vis 光譜儀測量之吸收率 A

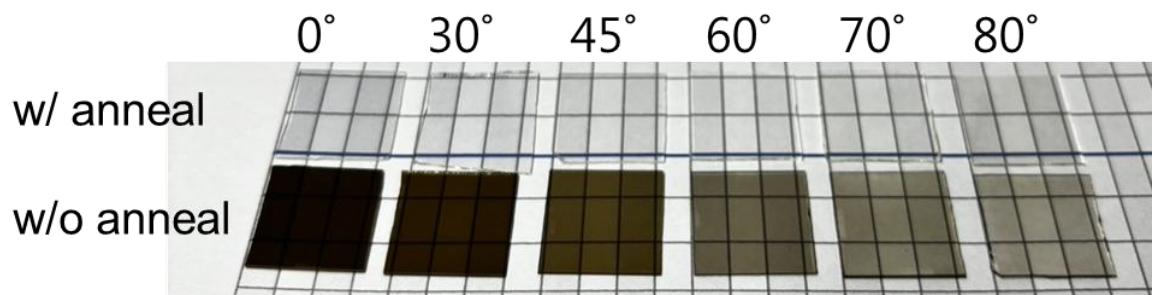


圖 3-17 相機拍攝各角度下斜角蒸鍍的 ITO 薄膜(上排：退火後，下排：退火前)



GLAD 傾斜角 $\alpha$	片電阻 $R_{sh}$ ( $\Omega/\text{square}$ )	電阻率 $\rho$ ( $\Omega \text{ cm}$ )	霍爾係數 $R_H$ ( $\text{m}^2/\text{C}$ )
0 °	89.15	0.0006419	-0.107
30 °	106.1	0.0008067	-0.135
45 °	172.7	0.001261	-0.213
60 °	369.4	0.003085	-0.226
70 °	3040	0.01946	-0.17
80 °	3718	0.04312	-0.692

GLAD 傾斜角 $\alpha$	載子遷移率 $\mu$ ( $\text{cm}^3/\text{V}\cdot\text{s}$ )	片載子濃度 $n_{sh}$ ( $\text{cm}^{-2}$ )	體積載子濃度 $n$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
0 °	12	$5.83 \times 10^{15}$	$8.91 \times 10^{20}$
30 °	12.7	$4.62 \times 10^{15}$	$6.08 \times 10^{20}$
45 °	12.3	$2.94 \times 10^{15}$	$4.02 \times 10^{20}$
60 °	6.12	$2.76 \times 10^{15}$	$3.31 \times 10^{20}$
70 °	5.86	$3.50 \times 10^{14}$	$5.48 \times 10^{19}$
80 °	1.86	$9.02 \times 10^{14}$	$7.77 \times 10^{19}$

表 3-1 比較各角度 GALD 之 ITO 薄膜電性



GLAD 傾斜角	奈米柱狀物傾斜角 $\beta$ (量測)	理論預測傾斜角 (J. M. Nieuwenhuizen)	理論預測傾斜角 (R.N. Tait)
45 °	10 °	8.42 °	26.56 °
60 °	23 °	14.47 °	40.89 °
70 °	32 °	19.20 °	53.94 °
80 °	53 °	24.40 °	70.57 °

表 3-2 GLAD 奈米柱狀結構傾斜角與使用 J. M. Nieuwenhuizen 及 R. N. Tait 模型預測之結果



## Chapter 4 功能性透明導電多層膜之研究

### 4.1 前言

在前一章中，我們已經證實可以透過斜角蒸鍍技術來調控 ITO 薄膜的折射率，這意味著我們能夠利用折射率的變化來設計光學多層膜，以滿足不同的應用需求。在本章中，我們將首先驗證不同傾斜角度下斜角蒸鍍 ITO 薄膜的層疊可行性，接著利用這些堆疊結構來設計針對可見光波段的選擇性調控多層膜以及抗 UV 薄膜，並進一步透過數值方法優化薄膜堆疊的設計，以提升其光學性能。

### 4.2 研究方法

為了設計可見光波段內具備選擇性反射調控的多層膜，我們採用分佈式布拉格反射鏡（DBR, Distributed Bragg Reflector）結構，以在特定波長範圍內實現高反射率。DBR 結構的基本設計原則要求，每層薄膜的光學厚度應滿足以下條件：

$$d = \frac{\lambda_0}{4n} \quad (4.1)$$

其中 $\lambda_0$ 為目標波長，n 為該層薄膜折射率，d 為該層薄膜的物理厚度。在本研究中，我們利用前章獲得的不同角度斜角蒸鍍 ITO 薄膜折射率，設計功能性多層膜。根據兩介質之間的反射率 R 與兩介質折射率 $n_1$ 、 $n_2$ 關係式：

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (4.2)$$

可以推導出，為了實現較高的反射率，所選介質的折射率對比應盡可能大。然而，由於斜角蒸鍍 ITO 形成奈米柱狀結構，並透過此結構來調控薄膜的致密度以改變折射率，我們預期在奈米柱狀結構上進行小角度蒸鍍可能導致先前沉積的柱狀結構被部分填充，進而影響材料的致密度或孔隙率，使折射率偏離預期值，因此，在多層膜設計中，我們選擇 $0^\circ/80^\circ$  和  $45^\circ/80^\circ$  兩組 ITO 斜角蒸鍍薄膜進行堆疊，以探討不同折射率對比下的光學特性。



在設計斜角蒸鍍 ITO 光學多層膜時，首先需確定希望實現高反射的目標波長，其次選擇適當的蒸鍍角度組合進行堆疊，並透過數值方法模擬其光學響應，以優化層厚與結構設計。最終，依據 2.2 節 中所述之斜角蒸鍍多層膜製備方法進行樣品製備，並進一步驗證其光學性能。

### 4.3 可見光波段選擇調控多層膜

#### 4.3.1 中心波長 450 nm 之 45°/80° ITO 斜角蒸鍍 DBR 薄膜

在本節中，我們針對可見光波段的選擇性調控多層膜進行研究。考慮到奈米柱狀結構可能受到後續蒸鍍層的填充影響，我們選擇 45°/80° 之 ITO 斜角蒸鍍薄膜進行堆疊，並將分佈式布拉格反射鏡（DBR）的目標波長設定為 450 nm（藍光波段），此波段具有潛在的抗藍光應用價值。

根據 3.2.3 節與 3.2.6 節 獲得的折射率數據，45°/80° ITO 斜角蒸鍍薄膜的折射率於波長 450 nm 分別為 1.69 與 1.36。依據 DBR 多層膜的設計原理，對應於目標波長 450 nm，45°/80° ITO 斜角蒸鍍薄膜的厚度分別計算為 66.6 nm 與 82.7 nm。基於此設計，我們構築了沉積於 SiO<sub>2</sub>基板上之 80°/45°/80°/45°/80°/45° ITO 斜角蒸鍍多層薄膜結構，並透過數值方法模擬該多層膜的透射率、反射率以及吸收率，以評估其光學特性。

最終，我們依據 2.2 節所述之多層膜製備方法進行樣品製備。完成製備後，依照 Chapter 2 提出的量測方法，對樣品進行光學性能測試、電性分析以及微觀形貌觀察。透過 UV-Vis 分光光譜儀測量穿透率、反射率，並計算吸收率，驗證 DBR 結構在 450 nm 波長處的選擇性反射效果。同時，透過四點探針法測量片電阻，評估多層膜的導電性，以探討 ITO 斜角蒸鍍對電性的影響。此外，透過掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察多層膜的橫截面結構，確認 45°/80° 交錯排列是否均勻，並分析奈米柱狀結構的形成與填充情況。

UV-Vis 分光光譜儀測量所得之穿透率、反射率與吸收率（如圖 4-1），與數值方法模擬的反射率結果（如圖 4-2）進行比較後可以發現，由於 ITO 斜角蒸鍍薄膜的折射率對比度不高，即便在模擬數據中，三對之 DBR 結構的反射率仍無法達到理想的高反射效果。此外，進一步比較模擬與實驗所得的反射率數據，發現其數

值存在顯著差異，顯示 DBR 多層膜的實際光學行為與理論計算之間仍存在偏差。

為進一步探討此現象，我們利用 SEM 觀察多層膜的橫截面結構(如圖 4-3a)，結果顯示雖然奈米柱狀結構確實呈現良好的 Z 型排列，但同時也發現奈米柱的直徑隨著厚度增加逐漸變粗，可能影響 ITO 薄膜的光學性質，進而導致反射率與模擬結果存在落差。為驗證此趨勢，我們另外製備了沉積於 Si 基板上之 $(80^\circ/45^\circ) \times 10$  pair 之 ITO 斜角蒸鍍多層薄膜結構，並進行 SEM 切片分析 (如圖 4-3b)，結果進一步確認薄膜奈米柱的直徑隨著厚度增加而明顯變粗，且結構變得更加鬆散。由於奈米柱間隙的增大可能導致薄膜的折射率分佈發生變化，我們推測這種形貌變化將影響 DBR 結構的光學特性，進而導致 DBR 的反射性能不如預期。這一現象表明，在設計斜角蒸鍍多層膜時，除了考慮折射率對比度外，亦須關注奈米柱結構隨厚度增加的形貌演變，以確保光學特性符合設計要求。

#### 4.3.2 中心波長 560 nm 之 $0^\circ/80^\circ$ ITO 斜角蒸鍍 DBR 薄膜

為了改善前一節  $45^\circ/80^\circ$  ITO 斜角蒸鍍 DBR 薄膜的問題，我們重新設計了 中心波長 560 nm 的  $0^\circ/80^\circ$  ITO 斜角蒸鍍 DBR 薄膜。根據 3.2.1 節與 3.2.6 節獲得的折射率數據， $0^\circ/80^\circ$  ITO 薄膜在 560 nm 波長處的折射率分別為 1.86 與 1.34，依據 DBR 設計原理，對應的層厚計算為 75.26 nm 與 104.47 nm。基於此設計，我們構築了沉積於  $\text{SiO}_2$  基板上的  $0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ$  ITO 斜角蒸鍍多層薄膜結構，並透過數值模擬評估其透射率、反射率及吸收率。

最終，我們依據 2.2 節 所述的方法進行樣品製備，並透過 UV-Vis 分光光譜儀 測量穿透率與反射率，以驗證 DBR 結構在 560 nm 的選擇性反射效果。此外，透過四點探針法與霍爾效應測試 進行電性分析，探討 ITO 斜角蒸鍍對導電性的影響。最後，利用 SEM 分析薄膜橫截面結構，以確認  $0^\circ/80^\circ$  交錯排列的均勻性及奈米柱狀結構的形貌變化。並且額外製備一沉積於 Si 基板上之雙層  $80^\circ/0^\circ$  ITO 斜角蒸鍍薄膜結構樣本，並用 SEM 分析薄膜橫截面結構，以方便觀察。

UV-Vis 分光光譜儀測量沉積於  $\text{SiO}_2$  基板上的  $0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ$  ITO 斜角蒸鍍多層薄膜結構所得的穿透率、反射率與吸收率 (如圖 4-4)，與數值模擬的反射率結果 (如圖 4-5) 進行比較後，可以發現  $0^\circ/80^\circ$  ITO 斜角蒸鍍 2.5 對 DBR 薄膜由於折射率反差較高，理論反射率也隨之提高，展現出較好的 緑光 (560 nm)

反射效果。此外，實際量測的反射率亦明顯提升，雖然仍與理論結果存在一定差距，但相比於  $45^\circ/80^\circ$  設計，兩者的偏差已顯著減小。在中心波長  $560\text{ nm}$  附近，實驗反射率可接近 50 % 左右，顯示該結構確實具有選擇性反射綠光的能力。仍存在的差異可能與多層結構的奈米柱形態變化有關，每層薄膜的表面形貌不同，可能導致奈米結構的部分破壞或層間滲透，影響 DBR 的理想干涉效應。圖 4-6 顯示了 3 pair  $0^\circ/80^\circ$  ITO 多層膜製備於 Si 基板上的多層膜反射率量測結果，可以發現對比於相同製程的 2.5 pair  $0^\circ/80^\circ$  ITO 多層膜，反射率有所提升。

進一步分析雙層  $80^\circ/0^\circ$  ITO 斜角蒸鍍薄膜結構的 SEM 圖像（如圖 4-7a），可以觀察到該結構具有雙層特性，一層為低致密度，一層為高致密度，形成清楚分層結構。在  $0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ$  ITO 斜角蒸鍍多層 DBR 薄膜結構的 SEM 圖像中（如圖 4-7b），亦可清楚觀察到薄膜呈現「鬆散、緻密、鬆散、緻密」的交錯排列，證明此設計成功實現我們所預期的結構特性。此外，樣品在黑色背景下的外觀觀察（如圖 4-7c），樣品表面能夠明顯反射出綠色光，進一步驗證了該 DBR 結構在  $560\text{ nm}$  波長處的選擇性反射效果，達到了預期的光學表現。

#### 4.4 抗 UV 多層膜

在本節中，我們利用斜角蒸鍍 ITO 多層膜技術製備透明導電抗 UV 的多層膜。透明導電抗 UV 薄膜在現代工業中具有廣泛應用，例如光電器件保護、顯示面板增強紫外線防護塗層。為達到透明抗 UV 的效果，我們採用 ITO DBR 多層膜作為設計基礎。由於 ITO 材料本身對  $320\text{ nm}$  以下的電磁波具有較高吸收率，因此在設計 ITO 抗 UV 多層膜時，我們主要針對  $320\text{ nm}$  至  $400\text{ nm}$  的紫外線阻擋需求。為此，我們將 DBR 的中心波長設為  $370\text{ nm}$ ，藉由 反射  $370\text{ nm}$  附近的光，以達到有效阻擋紫外線的效果。

基於前一節的結論，我們選擇  $0^\circ/80^\circ$  斜角蒸鍍 ITO 薄膜 作為 DBR 結構的材料。根據 3.2.1 節與 3.2.6 節獲得的折射率數據， $0^\circ/80^\circ$  ITO 薄膜在  $370\text{ nm}$  波長處的折射率分別為 1.98 與 1.40，依據 DBR 設計原理，對應的層厚計算為  $46.7\text{ nm}$  與  $66.0\text{ nm}$ 。在本節研究中，我們製備了以下三種結構，以探討層數對光學特性的影響：



- a. 5 層結構（沉積於  $\text{SiO}_2$  基板上的  $0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ$  ITO 斜角蒸鍍多層薄膜）。
- b. 7 層結構（沉積於  $\text{SiO}_2$  基板上的  $0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ$  ITO 斜角蒸鍍多層薄膜）。
- c. 9 層結構（沉積於  $\text{SiO}_2$  基板上的  $0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ$  ITO 斜角蒸鍍多層薄膜）。

除了驗證 5 層、7 層、9 層 ITO DBR 結構對 370 nm 紫外光的反射效果，我們亦比較不同層數對光學性能與電性特性的影響，以評估層數變化是否能進一步提升抗 UV 效果。

最終，我們依據 2.2 節所述的方法進行樣品製備，並透過 UV-Vis 分光光譜儀測量穿透率與反射率，以驗證 DBR 結構在 370 nm 波長的反射效果。此外，透過四點探針法與霍爾效應測試進行電性分析，探討 ITO 斜角蒸鍍對導電性的影響。最後，利用 SEM 分析薄膜的橫截面結構，確認  $0^\circ/80^\circ$  交錯排列的均勻性，並觀察奈米柱狀結構的形貌變化，以進一步理解層數對光學性質的影響。

UV-Vis 分光光譜儀測量結果（如圖 4-8），並輔以數值模擬結果（如圖 4-9）進行比較後可以發現，5 層、7 層、9 層之 ITO DBR 結構的穿透率在 370 nm 波長處均可降至不到 30% ~ 40%，相對於原來單層 ITO 在 370 nm 之  $T > 80\%$ （圖 3-14），顯示該結構能有效阻擋 UV 光。同時，在可見光區域，其穿透率仍維持在 80% 以上，證明該多層膜具備良好的抗 UV 效果，同時仍保持高透明性。然而，實驗數據與模擬結果之間仍存在一定差異，並且隨著 DBR 層數的增加，峰值反射率未如理論模擬般顯著提升，顯示 DBR 結構在多層堆疊後的反射效果未能完全符合理論預期。

這一現象可能與上一節提出的影響機制相似，即多層結構的奈米柱形態變化導致偏差。由於每層薄膜的表面形貌不同，可能使得奈米柱的結構產生部分破壞或層間滲透，進而影響 DBR 的理想干涉效應。值得注意的是，進一步分析不同層數 DBR 結構的光學行為發現，隨著 DBR 層數增加，反射峰的半高寬（FWHM）變窄，這表示該結構能夠在更狹窄的波長範圍內實現較高的 UV 反射，減少對鄰近藍光波段的影響，使抗 UV 與可見光穿透性之間的折衷關係得到優化。

進一步觀察 5 層 DBR 結構的 SEM 圖片(圖 4-10)，發現其奈米結構仍維持與前節所製備之光學薄膜相似的排列方式，呈現「緻密、鬆散、緻密、鬆散」的交錯分布，驗證了斜角蒸鍍方法對 DBR 內部微結構的影響。此外，透過肉眼觀察 5 層、7 層與 9 層的抗 UV 多層膜樣品(圖 4-11)，均顯示出良好的透明性，證明該結構能夠作為透明導電抗 UV 薄膜，適用於顯示器保護層、光電元件防護及其他需要兼具透明度與 UV 阻擋特性的應用。

## 4.5 小結

本章研究斜角蒸鍍 ITO 多層膜在光學選擇性反射與抗 UV 透明導電膜的應用，透過數值模擬與實驗製備，分析不同 DBR 結構的光學與電性特性。結果顯示， $45^\circ/80^\circ$  ITO 斜角蒸鍍 DBR 於 450 nm 藍光波段的反射率受限於折射率對比不足，且奈米柱形態隨層數增加產生變化，影響最終反射性能。因此，我們改採  $0^\circ/80^\circ$  ITO 組合，並設計 560 nm 及 370 nm 波長的 DBR 結構，分別應用於可見光反射與抗 UV 濾光膜。

在 560 nm DBR 結構中，數值模擬與實驗結果皆顯示較高的反射率，但隨層數增加奈米柱結構有所變形，影響 DBR 有效性。在抗 UV 透明導電膜的研究中，5 層、7 層與 9 層 DBR 結構的測試結果顯示，9 層 DBR 於 370 nm 的穿透率降至 30 % 以下，具備良好的 UV 阻擋效果，且在可見光波段仍保有 80 % 以透光率，滿足透明導電應用需求。

## Chapter 4 圖表

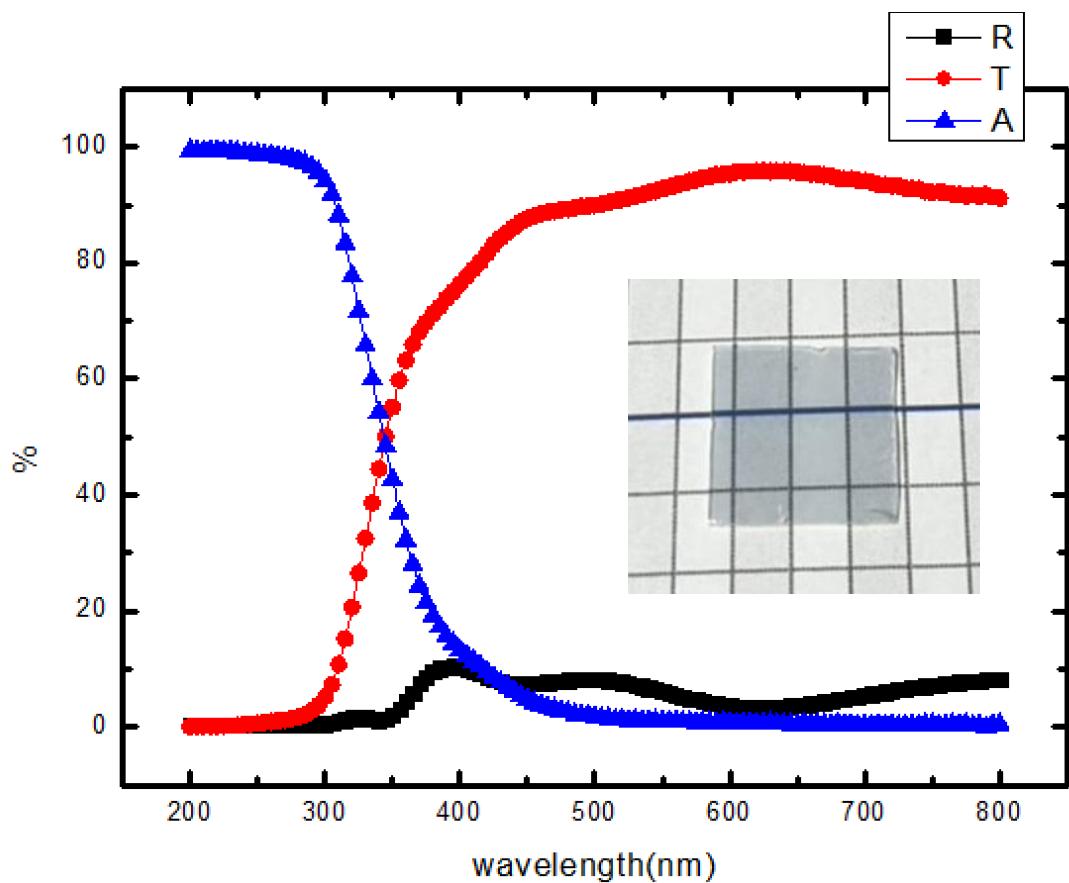


圖 4-1 UV-Vis 分光光譜儀測量沉積於  $\text{SiO}_2$  基板上之  $80^\circ/45^\circ/80^\circ/45^\circ/80^\circ/45^\circ$  ITO 斜角蒸鍍中心波長 450 nm DBR 多層膜之穿透率 T、反射率 R 與吸收率 A，以及樣品照片。

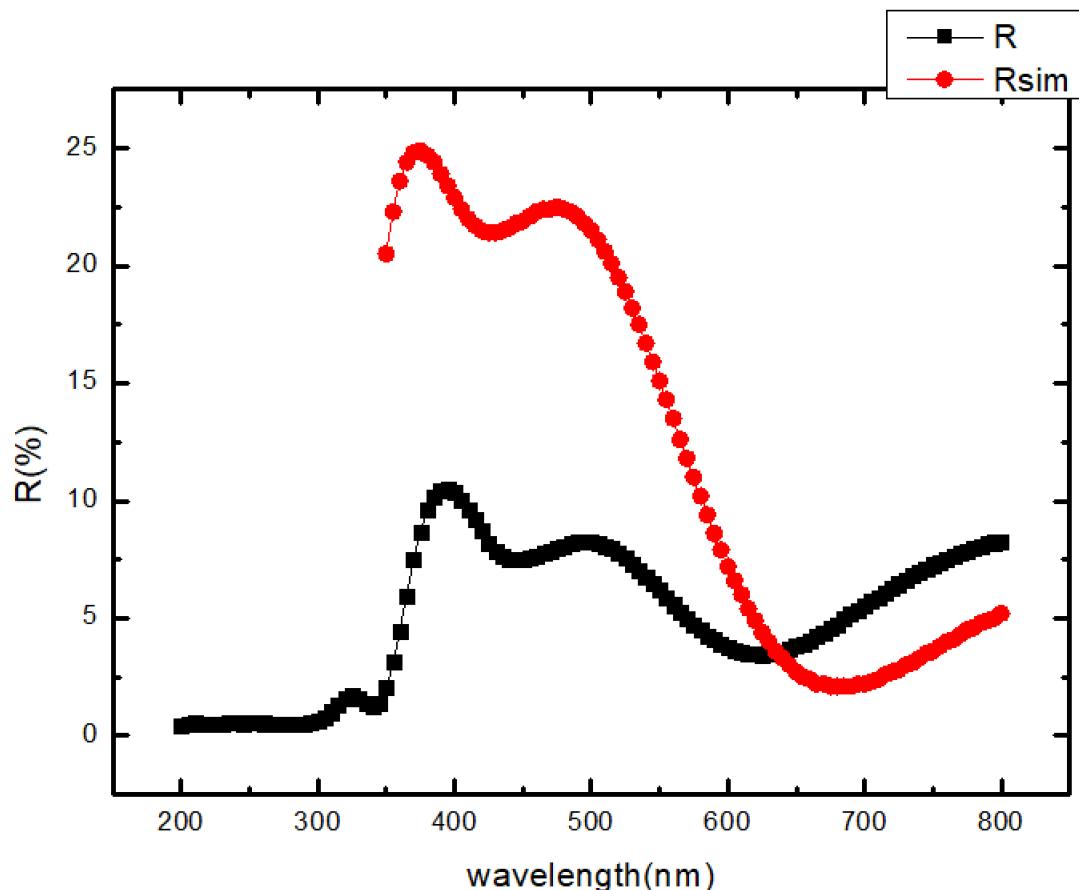


圖 4-2 沉積於  $\text{SiO}_2$  基板上之  $80^\circ/45^\circ/80^\circ/45^\circ/80^\circ/45^\circ$  ITO 斜角蒸鍍中心波長  $450\text{ nm}$  DBR 多層薄膜 UV-Vis 分光光譜儀反射率測量結果  $R$  以及模擬結果  $R_{\text{sim}}$  對比。

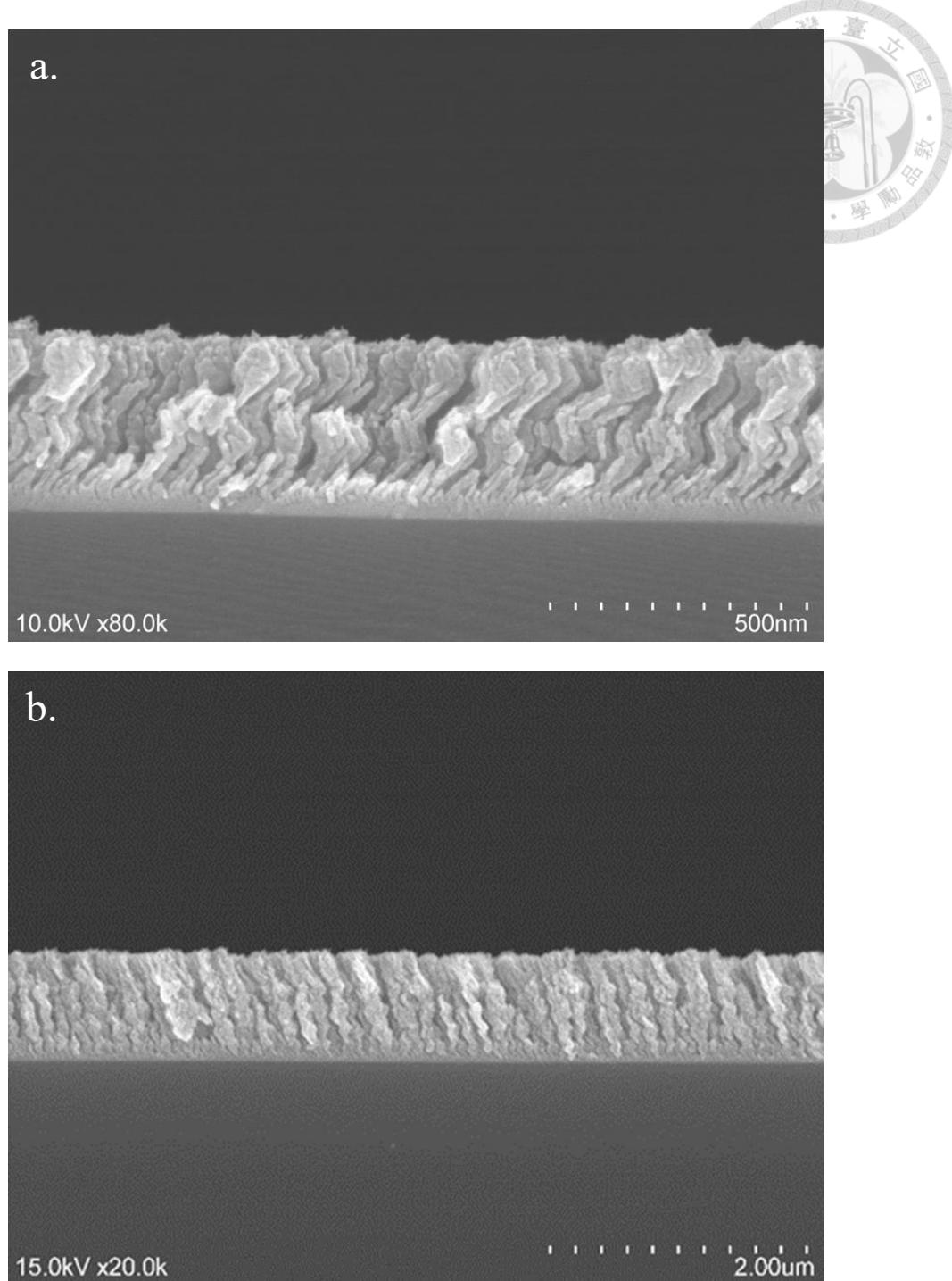


圖 4-3 a. 沉積於 Si 基板上之  $80^\circ/45^\circ/80^\circ/45^\circ/80^\circ/45^\circ$  ITO 斜角蒸鍍多層膜 SEM 照片。 b. 沉積於 Si 基板上之  $(80^\circ/45^\circ) \times 10$  pair 之斜角蒸鍍多層薄膜 SEM 照片。

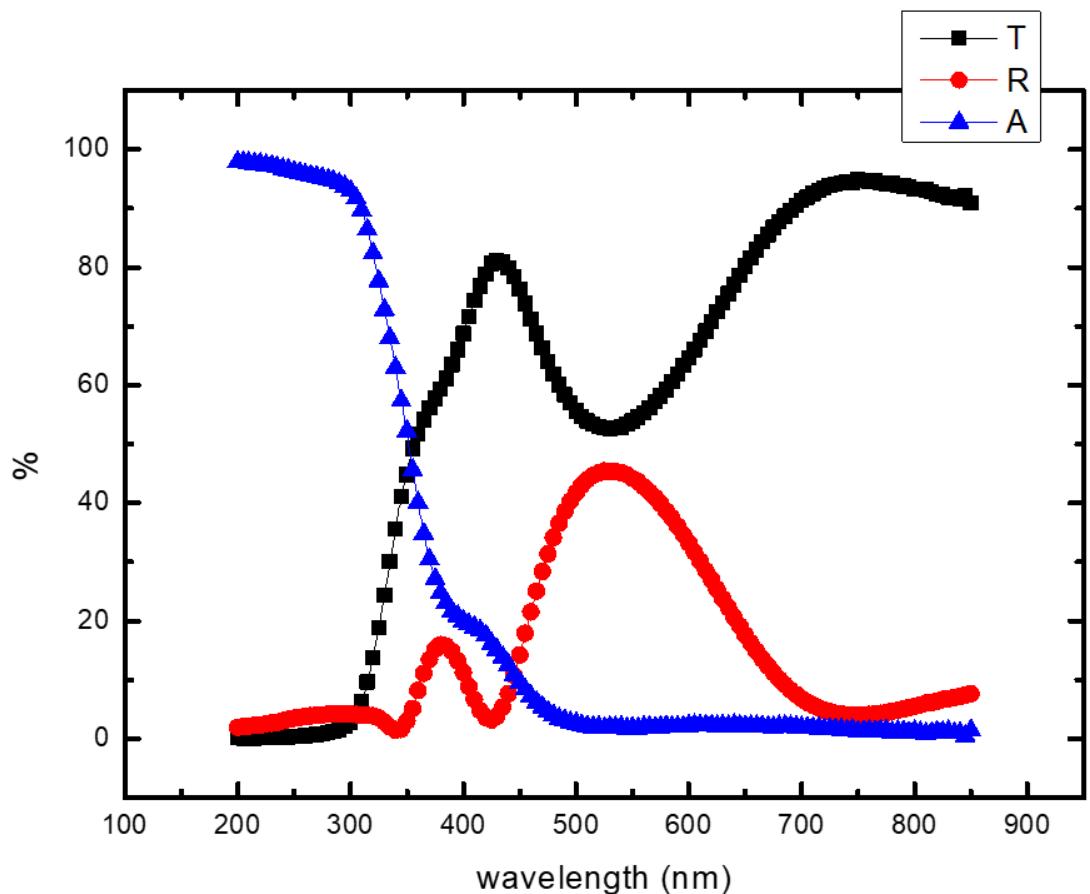


圖 4-4 UV-Vis 分光光譜儀測量沉積於  $\text{SiO}_2$  基板上之  $0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ$  ITO 斜角蒸鍍中心波長 560 nm DBR 多層膜穿透率 T、反射率 R 與吸收率 A。

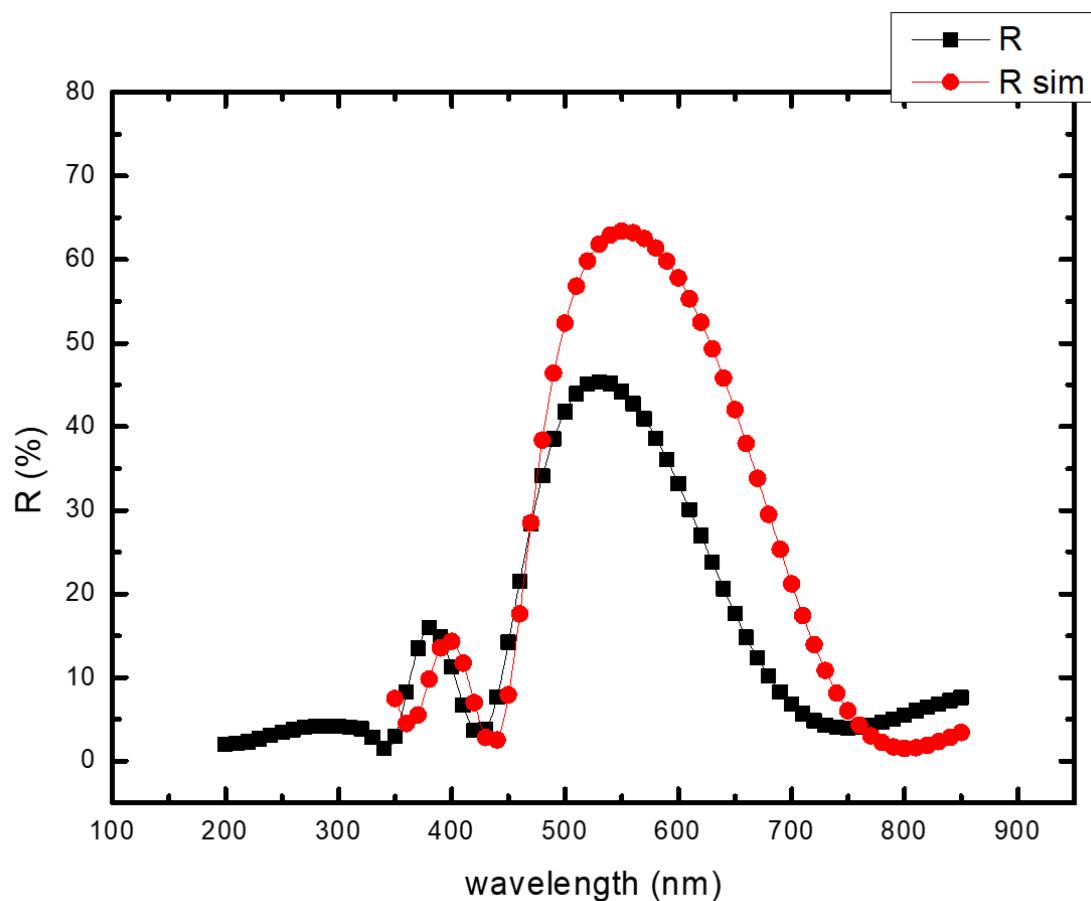


圖 4-5 UV-Vis 分光光譜儀測量沉積於  $\text{SiO}_2$  基板上之  $0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ$  ITO 斜角蒸鍍中心波長 560 nm DBR 多層膜反射率 R 與模擬反射率 Rsim。

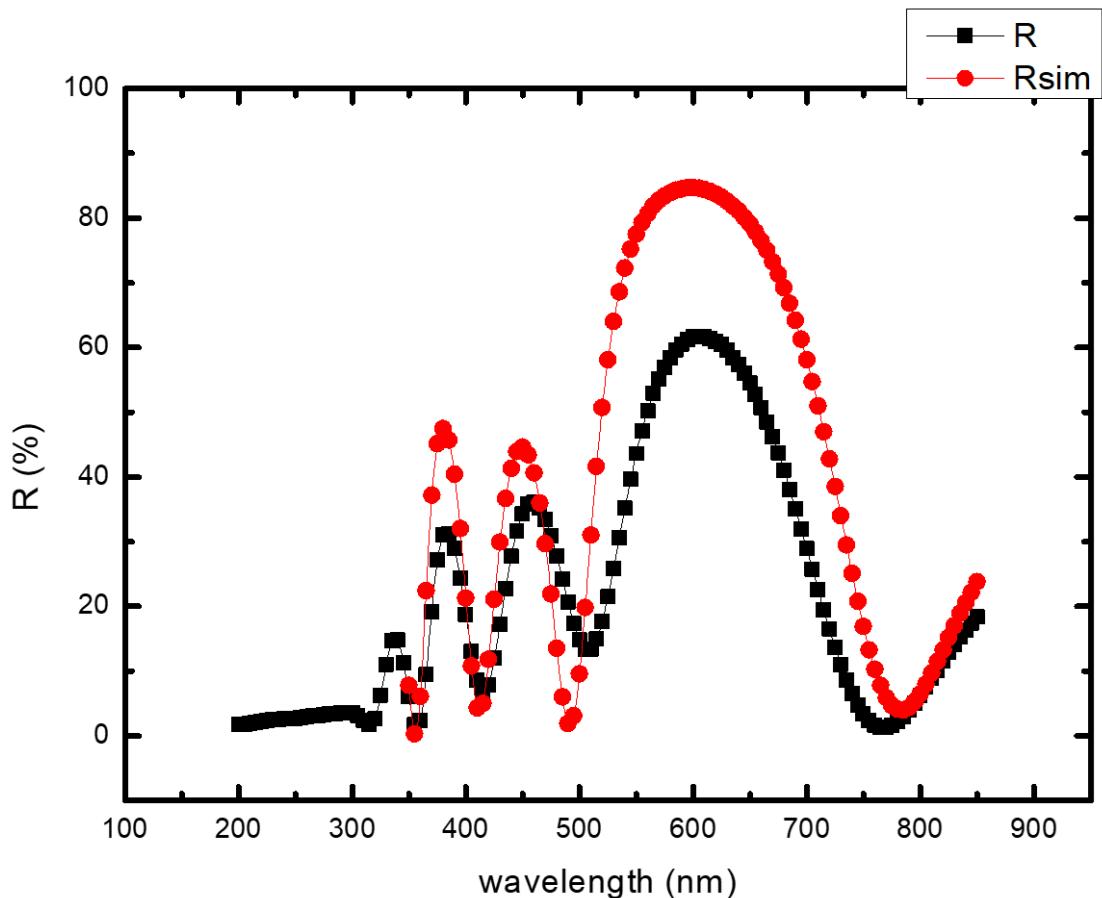


圖 4-6 UV-Vis 分光光譜儀測量沉積於 Si 基板上之  $0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ$  ITO 斜角蒸鍍中心波長 560 nm DBR 多層膜反射率 R 與模擬反射率 Rsim。

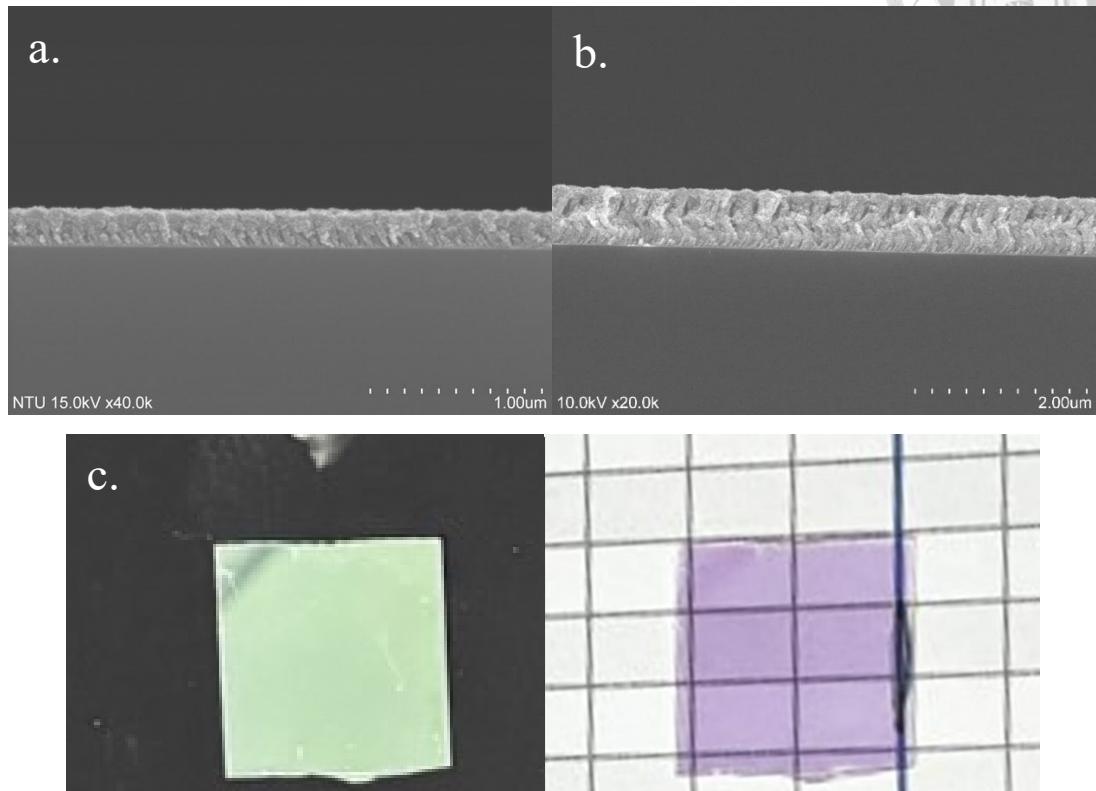


圖 4-7 a. 沉積於 Si 基板上之  $80^\circ/0^\circ$  ITO 斜角蒸鍍薄膜結構 b. 沉積於 Si 基板上之  $0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ$  ITO 中心波長 560 nm DBR 多層膜之 SEM 切面。c. 沉積於 SiO<sub>2</sub> 基板上之  $0^\circ/80^\circ/0^\circ/80^\circ/0^\circ$  ITO 中心波長 560 nm DBR 多層膜照片  
(左：黑色背景；右：白色背景)

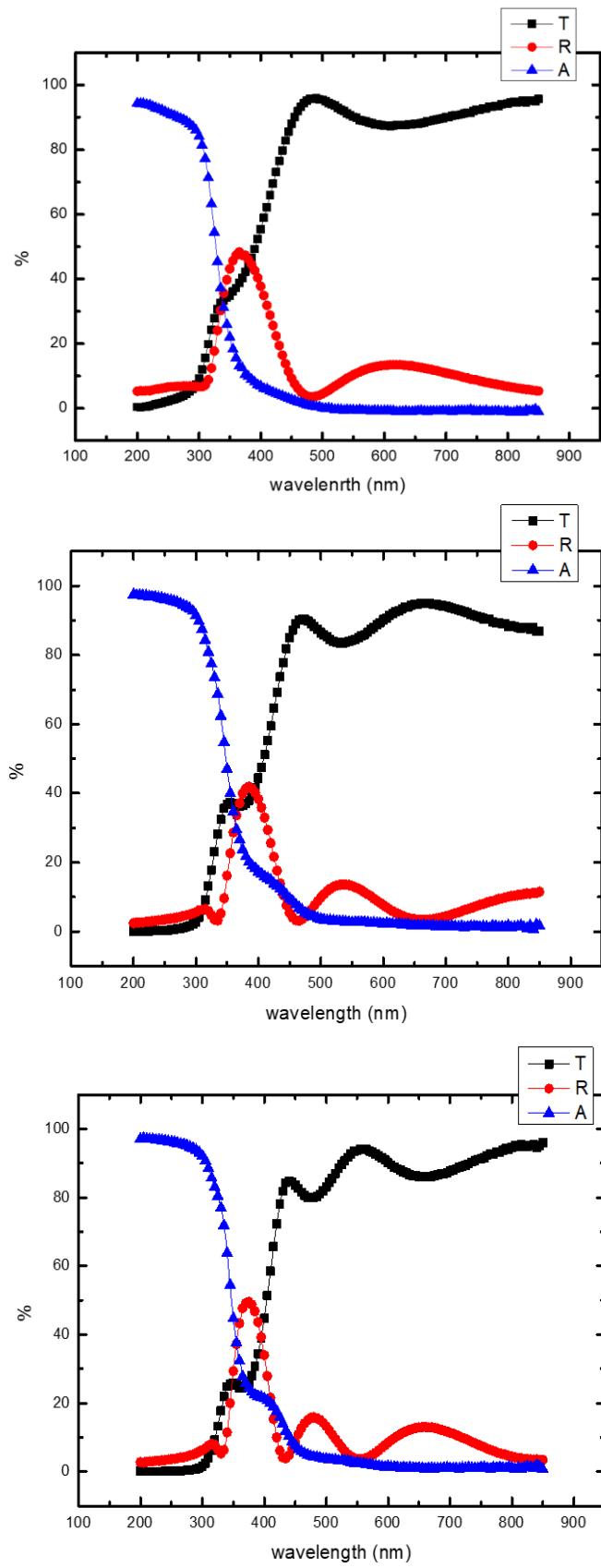


圖 4-8 5層(上)、7層(中)、9層(下)ITO 斜角蒸鍍中心波長370 nm之DBR多層膜之穿透率T、反射率R與吸收率A。

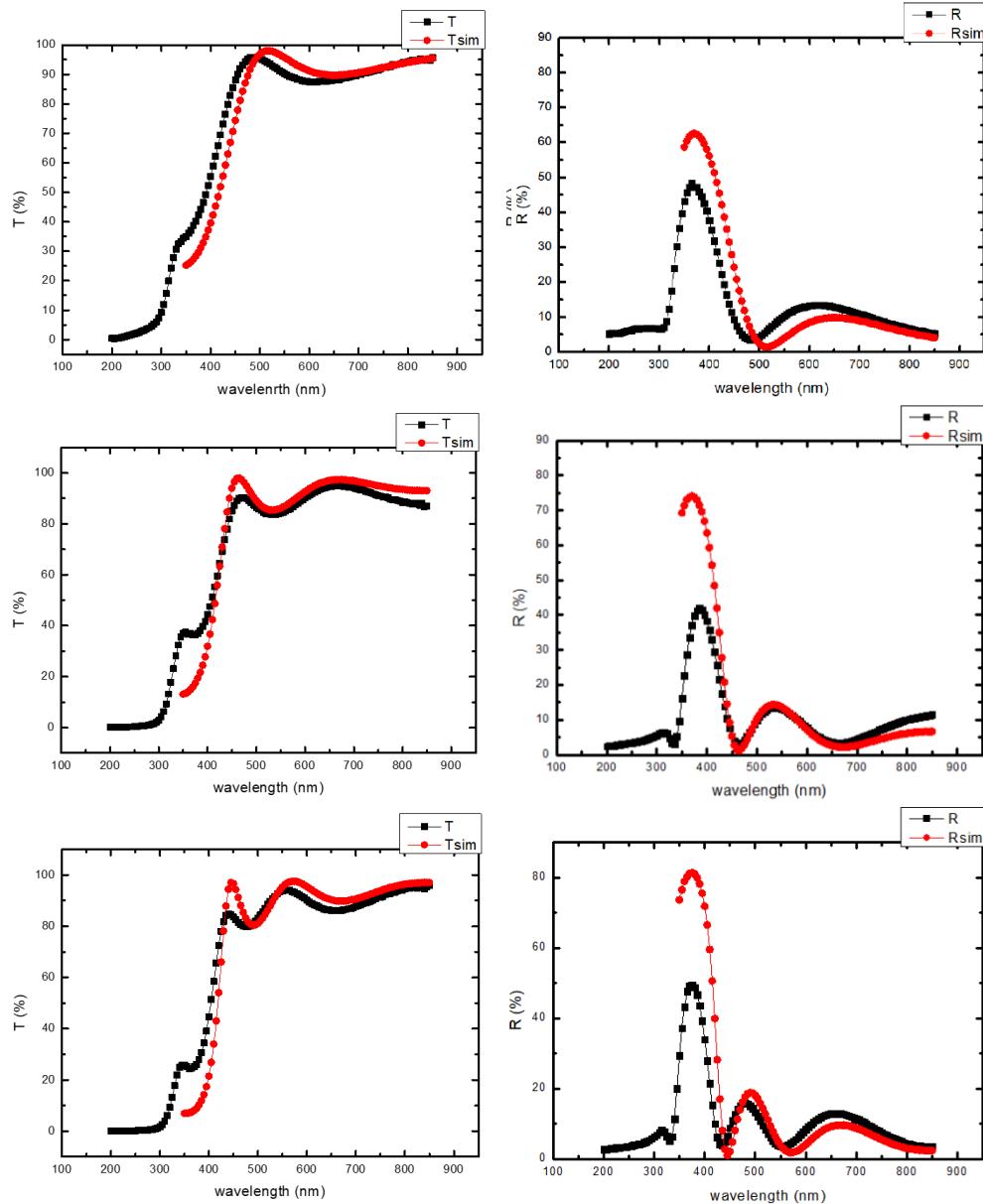
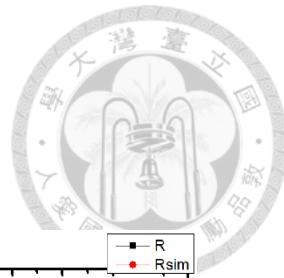


圖 4-9 左排：5 層(上)、7 層(中)、9 層(下) ITO 斜角蒸鍍中心波長 370 nm 之 DBR 多層膜之穿透率 T 與模擬穿透率 Tsim。右排：5 層(上)、7 層(中)、9 層(下) ITO 斜角蒸鍍中心波長 370 nm 之 DBR 多層膜之反射率 R 與模擬反射率 Rsim

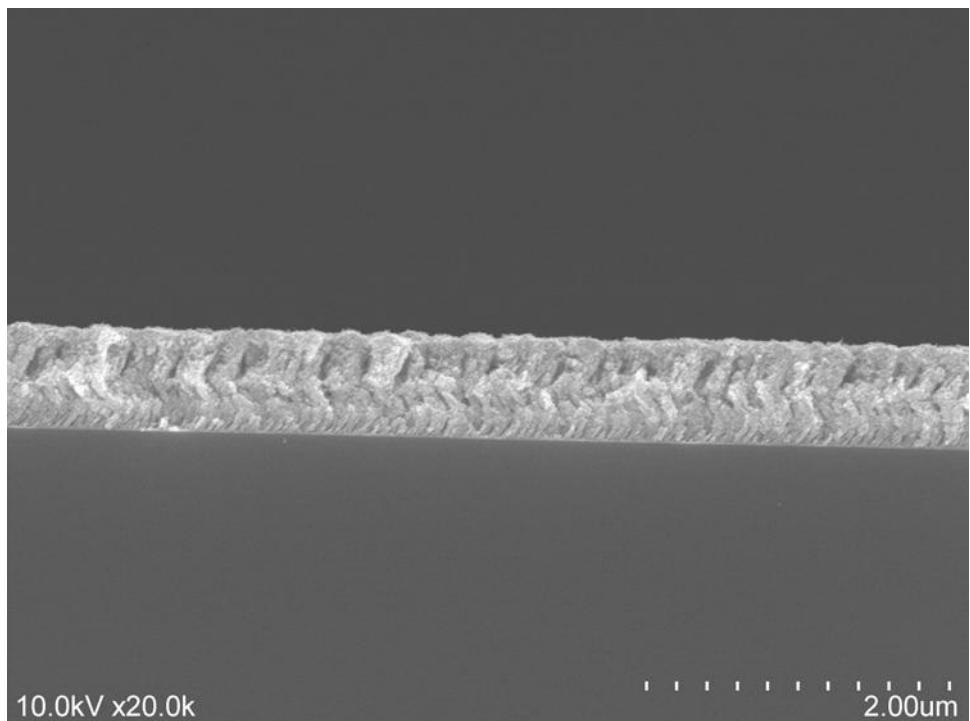


圖 4-10 5 層結構斜角蒸鍍中心波長 370 nm 之 DBR 多層膜 SEM 照片

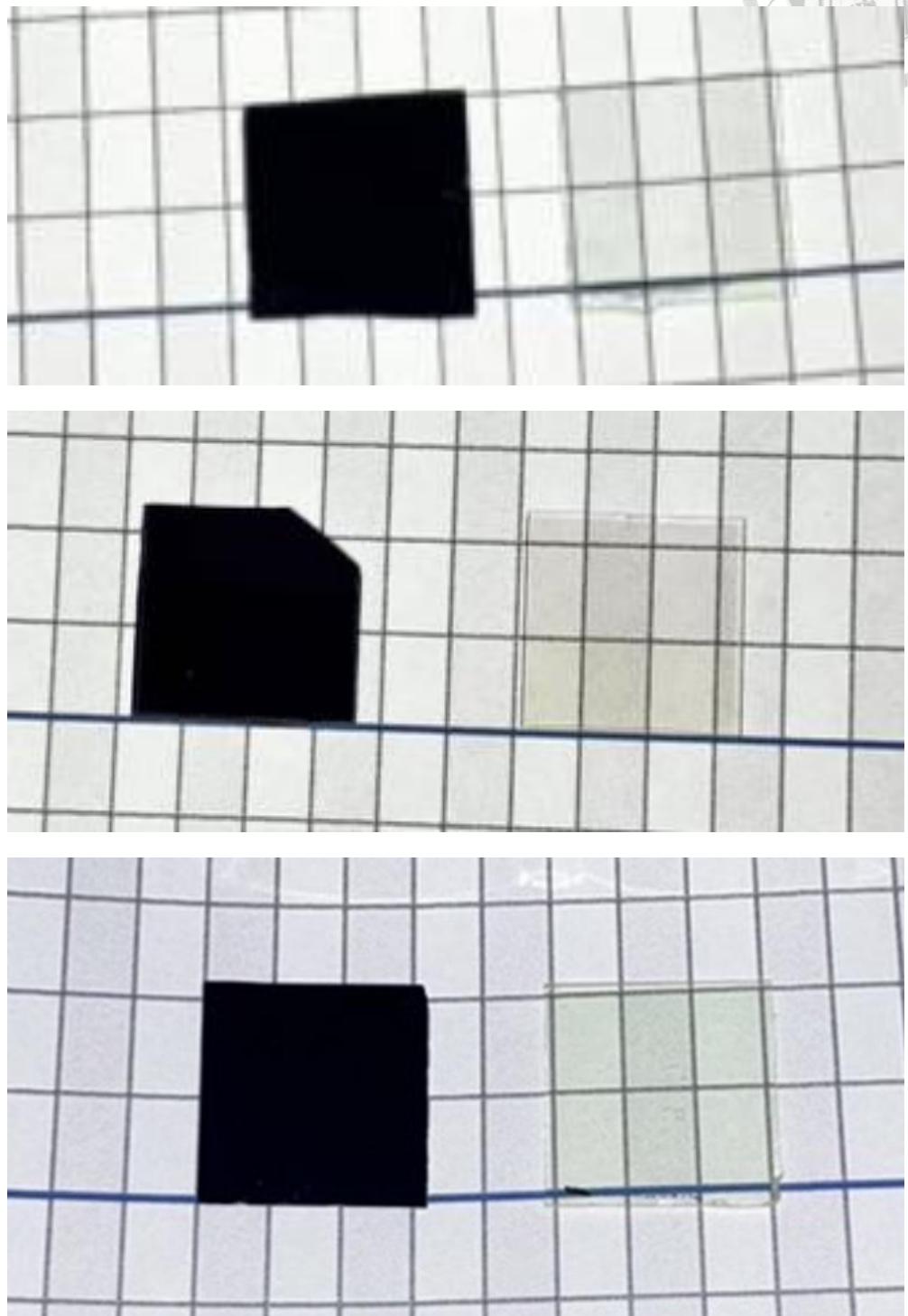


圖 4-11 5層(上)、7層(中)、9層(下)ITO 斜角蒸鍍中心波長370 nm之DBR多層膜照片(左排：層積於Si基板上；右排：層積於SiO<sub>2</sub>基板上)。



## Chapter 5 總結

本研究以斜角蒸鍍技術(Glancing Angle Deposition, GLAD)製備氧化銦錫(ITO)薄膜，並透過改變蒸鍍傾斜角度，實現單一材料之透明導電薄膜在折射率上的調控。藉由分析不同角度( $0^\circ$ 至 $80^\circ$ )下沉積之ITO薄膜的光學性質、電性及微觀形貌，驗證了GLAD技術具備高度可調性的特點，並進一步應用於光學多層膜結構之設計與實作。

在單層薄膜研究方面，結果顯示隨蒸鍍角度增加，薄膜的孔隙率上升，導致折射率與導電性下降。SEM與AFM影像進一步證實高傾斜角下沉積會形成傾斜奈米柱結構，其傾斜角度具對應關係。這些特性使得使用單一材料即可構成具折射率差異的多層光學結構。

多層膜應用方面，本研究設計並製備了以不同斜角組合( $45^\circ/80^\circ$ 與 $0^\circ/80^\circ$ )堆疊而成的分佈式布拉格反射器(DBR)結構。結果指出， $45^\circ/80^\circ$ 組合因折射率差異不足及奈米柱形貌變化，難以實現預期反射效果。相對而言， $0^\circ/80^\circ$ 組合設計之ITO多層膜DBR於560 nm及370 nm波長處展現良好的選擇性反射與抗紫外光特性，且維持高透明性，驗證其於光電裝置濾光與保護應用的可行性。

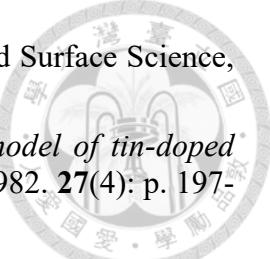
總結而言，GLAD技術不僅可實現ITO薄膜光電特性之精準調控，亦能延伸至透明導電光學元件的製備。未來可朝向提升多層膜結構的製程穩定性、改善折射率控制精度，並擴展材料種類，以實現更廣泛的光學與電學應用。

## REFERENCE



1. Andrade, E.N.D.C., *Wilkins Lecture - Robert Hooke*. Proceedings of the Royal Society of London. Series B - Biological Sciences, 1950. **137**(887): p. 153-187.
2. Newton, I., *Opticks: or, A treatise of the reflections, refractions, inflections, and colours of light*. 2019: Good Press.
3. H. Angus MacLeod, H.A.M., *Thin-Film Optical Filters (4th ed.)*. 2010, Boca Raton: CRC Press.
4. Gbur, G. and T.D. Visser, *Chapter Four - Young's interference experiment: Past, present, and future*, in *Progress in Optics*, T.D. Visser, Editor. 2022, Elsevier. p. 275-343.
5. Ceccuzzi, S., F. Guerra, and G. Schettini, *Analysis of a multilayer film with coupled mode theory*. URSI Radio Science Letters, 2021. **3**: p. 33.
6. Bragg, W.L. and W.H. Bragg, *The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1913. **89**(610): p. 248-277.
7. Michalzik, R., *VCSEL Fundamentals*, in *VCSELS: Fundamentals, Technology and Applications of Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers*, R. Michalzik, Editor. 2013, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 19-75.
8. Khurgin, J.B., et al., *Optically pumped coherent mechanical oscillators: the laser rate equation theory and experimental verification*. New Journal of Physics, 2012. **14**(10): p. 105022.
9. Xu, K., et al., *All-Dielectric Color Filter with Ultra-Narrowed Linewidth*. Micromachines, 2021. **12**(3): p. 241.
10. Brett, M., et al., *Glancing angle deposition: recent research results*. SPIE's International Symposium on Optical Science, Engineering, and Instrumentation. Vol. 3790. 1999: SPIE.
11. Nieuwenhuizen, J. and H. Haanstra, *Microfractography of thin films*. Philips Tech Rev, 1966. **27**(3): p. 87-91.
12. Hawkeye, M.M. and M.J. Brett, *Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films*. Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, 2007. **25**(5): p. 1317-1335.
13. Tait, R.N., T. Smy, and M.J. Brett, *Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films*. Thin Solid Films, 1993. **226**(2): p. 196-201.
14. Barranco, A., et al., *Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices*. Progress in Materials Science, 2016. **76**: p. 59-153.
15. Sobahan, K.M., Y. Park, and C.K. Hwangbo, *Effect of Deposition Angle on the Optical and the StructuralProperties of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films Fabricated by Using*

- Glancing Angle Deposition*. Journal of the Korean Physical Society, 2009. **55**.
16. Sit, J.C., et al., *Thin Film Microstructure Control Using Glancing Angle Deposition by Sputtering*. Journal of Materials Research, 1999. **14**(4): p. 1197-1199.
  17. Haque, S.M., et al., *Demonstration of tunable Ag morphology from nanocolumns to discrete nanoislands using novel angle constrained glancing angle EB evaporation technique*. Surface and Coatings Technology, 2019. **375**: p. 363-369.
  18. Oh, G., et al., *Structural properties of indium tin oxide thin films by glancing angle deposition method*. J Nanosci Nanotechnol, 2013. **13**(10): p. 7149-51.
  19. Leem, J.W. and J.S. Yu, *Glancing angle deposited ITO films for efficiency enhancement of a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H tandem thin film solar cells*. Optics Express, 2011. **19**(S3): p. A258-A269.
  20. Pandey, A.K., A.K. Tiwari, and H.K. Paliwal, *Enhancement of mechanical, thermal and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films using glancing angle deposition technique*. Optical Materials, 2022. **134**: p. 113054.
  21. Mallick, S., et al., *GLAD-Derived Silicon Nanoarrays on Electrochemically Polished Cu Foil: A Promising Anode for High-Performance Lithium-Ion Batteries*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025. **17**(25): p. 36661-36668.
  22. Chi, P.-W., C.-W. Su, and D.-H. Wei, *Control of hydrophobic surface and wetting states in ultra-flat ZnO films by GLAD method*. Applied Surface Science, 2017. **404**: p. 380-387.
  23. Lee, S.H., et al., *Highly-reflective and conductive distributed Bragg reflectors based on glancing angle deposited indium tin oxide thin films for silicon optoelectronic applications*. Thin Solid Films, 2015. **591**: p. 351-356.
  24. Harris, K.D., et al., *Fabrication of porous platinum thin films for hydrocarbon sensor applications*. Sensors and Materials, 2001. **13**(4): p. 225-234.
  25. Lakhtakia, A., et al., *Sculptured-thin-film spectral holes for optical sensing of fluids*. Optics Communications, 2001. **194**(1): p. 33-46.
  26. Qu, C., et al., *Design of line seeds for glancing angle deposition*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2021. **39**(4): p. 043404.
  27. Qu, C., et al., *Bio-inspired antimicrobial surfaces fabricated by glancing angle deposition*. Scientific Reports, 2023. **13**(1): p. 207.
  28. Lewis, B.G. and D.C. Paine, *Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides*. MRS Bulletin, 2000. **25**(8): p. 22-27.
  29. Kim, D., et al., *Low temperature deposition of ITO thin films by ion beam sputtering*. Thin Solid Films, 2000. **377-378**: p. 81-86.
  30. Minami, T., *Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes*. Semiconductor Science and Technology, 2005. **20**(4): p. S35.
  31. Zhang, K.H.L., et al., *P-type transparent conducting oxides*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2016. **28**(38): p. 383002.
  32. Moreira, M., et al., *A review on the p-type transparent Cu-Cr-O delafossite materials*. Journal of Materials Science, 2022. **57**(5): p. 3114-3142.

- 
33. Song, S., et al., *Rapid thermal annealing of ITO films*. Applied Surface Science, 2011. **257**(16): p. 7061-7064.
  34. Frank, G. and H. Köstlin, *Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers*. Applied Physics A Solids and Surfaces, 1982. **27**(4): p. 197-206.
  35. Takaki, S., K. Matsumoto, and K. Suzuki, *Properties of highly conducting ITO films prepared by ion plating*. Applied Surface Science, 1988. **33-34**: p. 919-925.
  36. Baraton, M.-I., *The Future of TCO Materials: Stakes and Challenges*. MRS Proceedings, 2009. **1209**: p. 1209-P03-06.
  37. Patel, B.N. and M.M. Prajapati, *OLED: a modern display technology*. International Journal of Scientific and Research Publications, 2014. **4**(6): p. 1-5.
  38. Lee, T.D. and A.U. Ebong, *A review of thin film solar cell technologies and challenges*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **70**: p. 1286-1297.
  39. Aspnes, D.E., *Spectroscopic ellipsometry — Past, present, and future*. Thin Solid Films, 2014. **571**: p. 334-344.
  40. Cushman, C., et al., *An introduction to modeling in spectroscopic ellipsometry, focusing on models for transparent materials: The Cauchy and Sellmeier models*. Vacuum Technology & Coating, 2016. **7**(01).