

逢甲大學學生報告 ePaper

報告題名：

用於柔性透明導體應用的聚對苯二甲酸乙二醇酯基材上的
ZTO/Ag/ZTO 塗層的耐候性和材料表徵

**The weather resistance and material characterization of ZTO/Ag/ZTO coatings
on polyethylene terephthalate substrates for flexible transparent conductive
applications**

作者：張榮艷

系級：材料科學與工程學系大學部

學號：D1066253

開課老師：駱榮富 老師

課程名稱：專題討論

開課系所：材料科學與工程學系大學部

開課學年：一一二學年度 第二學期



摘要

柔性透明導電塗層已被用於能源相關應用的許多新型光電裝置。由氧化物/金屬/氧化物（縮寫為 OMO）層組成的層壓塗層是有前途的氧化銦錫（ITO）替代材料。然而，OMO 樣品（包括層壓 OMO 塗層和聚合物基材）的耐用性和耐候性會影響相關光電元件和裝置的性能，因此有必要透過耐候性來研究測試光電和機械性能的退化機制。在這項研究中，對由聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材上 ZTO/Ag/ZTO 塗層組成的商用 OMO 樣品進行室內加速和室外老化測試，研究紫外線(UV)輻射、高溫 and 機械彎曲等環境壓力因素對 OMO 樣品降解行為的影響進行全面的材料表徵，包括紫外-可見光譜、四點探針、拉伸測試和拉曼光譜。OMO 塗層在耐候性測試中表現優異，而 PET 基材在長期耐候下會發生脆化，因此脆化的 PET 基材會損害 OMO 塗層的機械柔韌性和可彎曲性。這項研究結果提供對銀基 OMO 柔性透明導電材料的耐久性和耐候性的深入了解。

關鍵字：老化、彎曲撓度、層壓塗層、耐用性、聚合物基材。

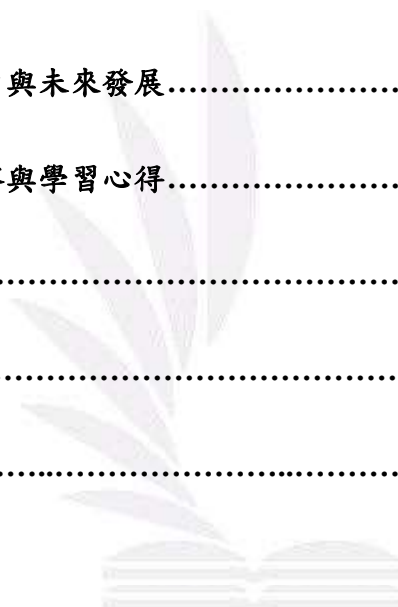
Abstract

Flexible transparent conductive coatings have been employed in many new optoelectronic devices for energy-related applications. Laminated coatings composed of oxide/metal/oxide (OMO) layers are promising alternatives to indium tin oxide (ITO). However, the durability and weather resistance of OMO samples, including the laminated OMO coatings and polymer substrates, affect the performance of related optoelectronic devices and components. Therefore, it is crucial to study the degradation mechanisms of these coatings through weathering to test their optoelectronic and mechanical performance. In this study, commercial OMO samples consisting of ZTO/Ag/ZTO coatings on polyethylene terephthalate (PET) substrates were subjected to indoor accelerated and outdoor aging tests. The effects of environmental stress factors, such as ultraviolet (UV) radiation, high temperature, and mechanical bending, on the degradation behavior of OMO samples were comprehensively characterized using ultraviolet-visible spectroscopy, four-point probe measurements, tensile testing, and Raman spectroscopy. The OMO coatings demonstrated excellent weather resistance in the tests, while the PET substrates became brittle under prolonged weathering conditions. Consequently, the brittleness of the PET substrates compromised the mechanical flexibility and bendability of the OMO coatings. These findings provide a deep understanding of the durability and weather resistance of silver-based OMO flexible transparent conductive materials.

Keywords: Aging, Bending flexibility, Durability, Laminated coatings, Transparent conductors.

目次

摘要.....	1
第一章 研究背景與現況.....	4
第二章 實驗構想.....	7
第三章 基本理論.....	8
第四章 實驗方法.....	9
第五章 結果與討論.....	14
第六章 本研究的應用潛力與未來發展.....	22
第七章 對本篇論文的觀察與學習心得.....	23
第八章 結論.....	24
第九章 Q&A 問答集.....	25
第十章 參考文獻.....	34



第一章 研究背景與現況

銀基柔性透明導電材料在柔性可印刷光電元件和設備中具有替代氧化銦錫 (ITO) 的巨大潛力，關鍵材料的研究和開發促進用於能源應用的新型柔性光電元件和裝置的實現，例如有機發光二極體、有機光伏、能量收集天線和自供電可穿戴式電子產品。近年來，氧化物/金屬/氧化物 (簡稱 OMO) 層組成的層壓塗層技術已達到商業化水平，可大規模生產和商業化應用，以滿足柔性透明導電薄膜的需求。然而，這些材料 (包括具有透明導電金屬氧化物/銀網/金屬氧化物結構的層壓奈米膜和聚合物基材) 的耐久性和耐候性會影響其性能，所製成的光電器件和裝置之可靠性受到相應影響。因此柔性和可印刷光電器件廣泛商業化的可行性受到阻礙，為了解決裝置設計和製造中的潛在缺陷，值得透過耐候性測試來研究 OMO 柔性透明導體在光電和機械性能方面的退化機制。

疊層 OMO 結構的導電機制主要是透過銀網層導電來進行的，為了實現遵循 Volmer-Weber 銀膜沉積 3D 生長的生長模式，必須達到 5-10 nm 的最小厚度，當銀網層的厚度比最小厚度厚時，薄層電阻值較低，可見光範圍內的光學穿透率也較低。然而，在數十到幾百奈米的厚度範圍內，情況卻相反，即當銀網層較薄時，方塊電阻值明顯較高，但可見光範圍內的光學透過率由於銀網和金屬氧化物層的奈米結構所產生的光子共振限制效應而達到穩定狀態。此外，由於內聚力的限制效應，殘餘壓縮應力增加，進而影響晶格常數與價帶能階，因此如果銀的膜厚度比約 10 nm 的最小值薄或比約 100 nm 的臨界值厚時，則可見光區域中的光

透射率表現出降低的現象，OMO 結構的導電性能相對穩定，而透光性能很大程度取決於 OMO 材料的微觀結構和形貌。

微觀結構和微觀殘餘應力對 OMO 結構光電性能的影響非常重要，薩爾瑪等人以 X 射線衍射 (XRD) $\sin^2\phi$ 方法分析微觀晶粒應力，眾所周知，殘餘應力對 OMO 結構的光電性能有直接影響。溫克勒等人在沉積塗層後立即透過原子力顯微鏡 (AFM) 觀察證明了 ZTO (氧化鋅錫，即 Sn 摻雜 ZnO) /Ag/ZTO 表面奈米原子團聚體的表面擴散和遷移現象。因此，殘餘應力對層壓 OMO 結構的影響顯著，並且強調 OMO 材料的柔性透明導體在使用前預先穩定的重要性。

文獻中對 OMO 樣品在 85°C/85% 高溫高濕 (即濕熱 (DH) 條件) 下的材料穩定性測試結果表明，SnO 比其他導電金屬氧化物具有更好的結構穩定性，至於金屬氧化物材料，Behrendt 等人實驗證實 Sn 摻雜有利於提高金屬氧化物層的穩定性。另一方面，對於金屬層，Jeong 等人的研究成果表明銀間隙位點摻雜氧原子可以降低銀網層界面的自由能，大大提高去濕能力和材料穩定性，並抑制熱降解。此外，由於紫外線 (UV) 光很容易分解和重組環境中的氧分子，形成穩定的氧原子和臭氧，因此紫外線不可避免地成為損害層壓 OMO 結構和影響聚合物柔性透明導體的環境因子。然而，迄今為止，尚未有任何文獻報導高溫下紫外線照射影響所引起的耐候性和穩定性問題。

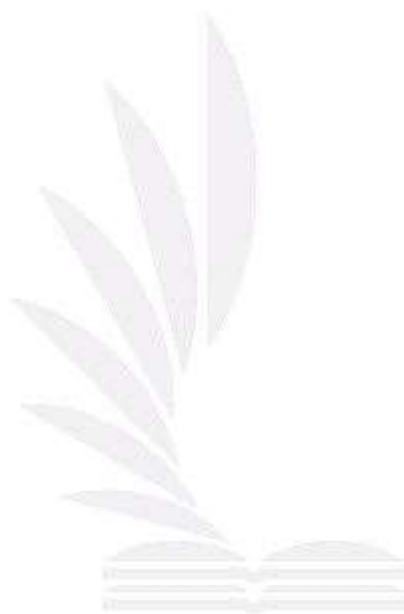
聚對苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 由於其工業製造成熟、可見光透光率高、成本低，是柔性透明導電薄膜常用的基材材料。PET 耐候性的研究發展了數十年，

原則上 UV 照射引起的降解機制分為 Norrish I 型和 Norrish II 型，自由基的形成對分子量、結晶度、機械性質及光電性質有所影響。當加上高溫、潮濕、化學污染物以及電應力等壓力源的應用時，PET 的戶外降解行為是多變且複雜的。此外，戶外應用中使用的商業 PET 產品的基材表面通常塗有一層透明的無機層（例如 SiO_x 或 Al_2O_3 ，通常厚度為幾奈米），該層可以硬化並阻擋濕氣。然而由於 PET 供應商的配方不同，近年來該領域仍有一些更新的研究成果，對於 PET 的加速老化測試，如果人工輻照強度等級適中，則 UVA 波段的紫外線輻射（波長約為 340 nm）是合適的模擬器。

金屬氧化物導電薄膜/ PET 基材系統的彎曲機械行為和電導率之間的關係已經在理論和實驗上得到了很好的研究。近年來，由於大面積濺鍍金屬薄膜和銀奈米線 (AgNWs) 等新興技術的興起，研究注意力逐漸轉向 OMO 和氧化物/AgNWs/氧化物結構等新型奈米材料。光電性能、塗層材料設計和界面工程等研究領域已與基本彎曲力學性能的研究相結合。然而，與上述研究領域和最終應用相關的材料可靠性和耐候性相關研究的文獻仍然缺乏。

第二章 實驗構想

在這項研究中，進行加速和戶外耐候測試，以研究 PET 基材上 OMO 塗層材料的降解行為。首先對 OMO 樣品的材料和微觀結構進行分析，然後經過加速和室外老化測試，對 OMO 樣品進行材料表徵，並研究室內和室外降解行為之間的相關性。最後，結合多種環境因素（包括溫度、UVA 和循環彎曲測試），研究紫外光照射和機械彎曲對 OMO 塗層和聚合物基材機械光電行為的影響，研究材料退化和失效的根本原因。



第三章 基本理論

- 循環彎曲導致柔性透明導電薄膜導電率下降的機制主要歸因於彎曲應力和應變誘導缺陷的產生和累積。彎曲時，剪切滯後發生在導電膜、OMO 塗層和基材的材料界面，薄膜/基材界面處的正應力也呈現不連續性。此外，陶瓷金屬塗層的導電層和 PET 聚合物基材的楊氏模量存在顯著的不匹配，因此彎曲會在 OMO 塗層中產生大量缺陷，並開始傳播和積累導致裂紋產生，從而影響導電率，而不斷增加彎曲循環次數會促進裂紋的萌生和擴展，並增加裂紋密度，最終導致飽和裂紋密度和失效。
- 紫外線 (UV) 很容易分解和重組環境中的氧分子，形成穩定的氧原子和臭氧，因此紫外線不可避免地成為損害層壓 OMO 結構和影響聚合物柔性透明導體的環境因子。

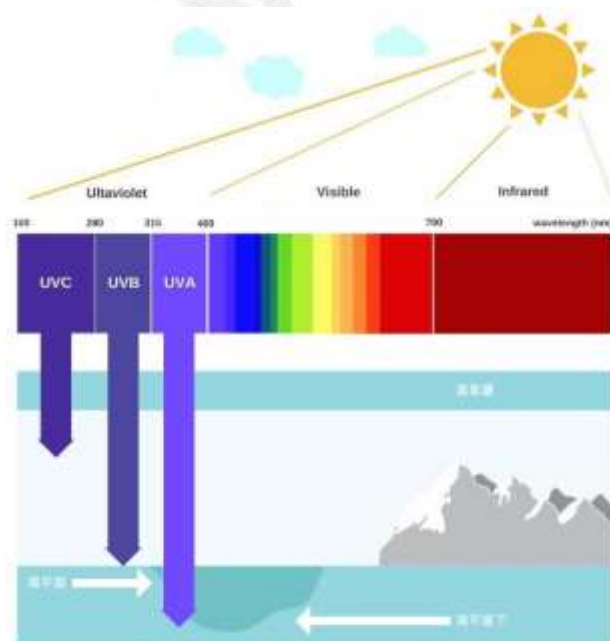


圖 1. 紫外光(UV)的種類示意圖。

第四章 實驗方法

4.1 實驗材料

OMO 樣品由層壓的 OMO (oxide/metal/oxide) 塗層和聚合物基材 PET (Polyethylene Terephthalate, PET) 所組成，透過室溫濺鍍技術在 PET 基材上製造的奈米層壓塗層。基材的厚度為 125 μm ，而銀膜的厚度約為 100 nm。

4.2 實驗流程

4.2.1 對初始微觀結構進行分析：

A. 四點探針：

進行電性量測，原始方塊電阻為 $4.7 \pm 0.1 \Omega/\text{sq}$ (圖 2)。

B. 紫外可見分光光度計：

進行光學特性量測可見光區波長 550 nm 時對應的透光率為 $83 \pm 2\%$ 。



圖 2. OMO 樣品的照片以及相應的測量方塊電阻值。

4.2.2 耐候測試:

A. 穩定結構:

放入 150°C 的烘箱進行預先老化 30 分鐘，以穩定 OMO 樣品的初始幾何尺寸。由於 PET 表面上的硬塗層，預老化過程不會改變 OMO 塗層的電氣性能，而光學性能略有變化（圖 3）。

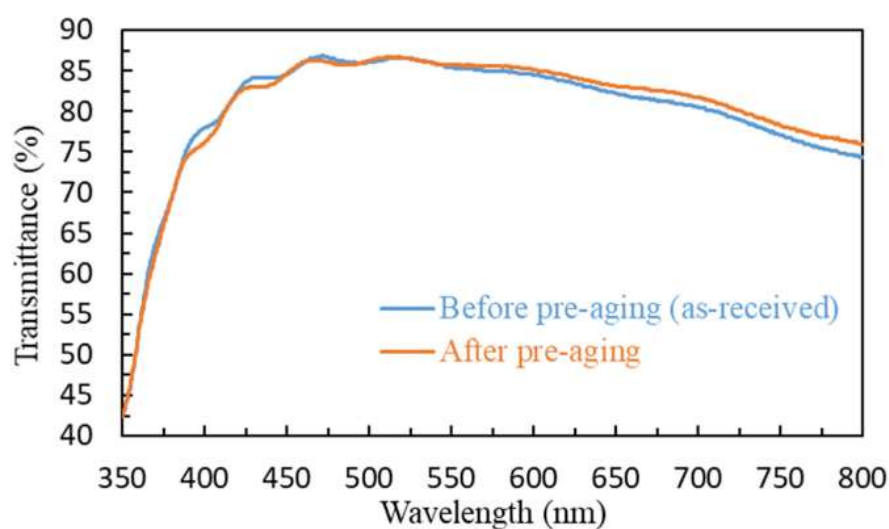


圖 3. OMO 樣品收到時和預老化後的紫外可見光光譜。

B. 裁切:

OMO 樣品片材上切出尺寸為 5 cm × 5 cm 的正方形樣品和 5 cm × 0.5 cm 和 10 cm × 1.0 cm 兩種尺寸的長方形條。所有樣品切割程序均使用旋轉修邊機進行，以減少邊緣缺陷並使樣品盡可能無缺口。

C. 老化測試:

OMO 面朝下，並用剪貼薄夾將其夾住，進行室內及室外耐候測試。



圖 4. 用於老化測試的樣品架的照片。

C-1. 室內加速老化:

在 UVA 紫外光測試儀中進行，UVA 輻照度參數為 $0.5 \text{ W/m}^2 \cdot \text{nm}$ (340 nm)，溫度設定 75°C 模擬中午的太陽。室內加速耐候性試驗，即持續陽光照射，進行了 23 天。

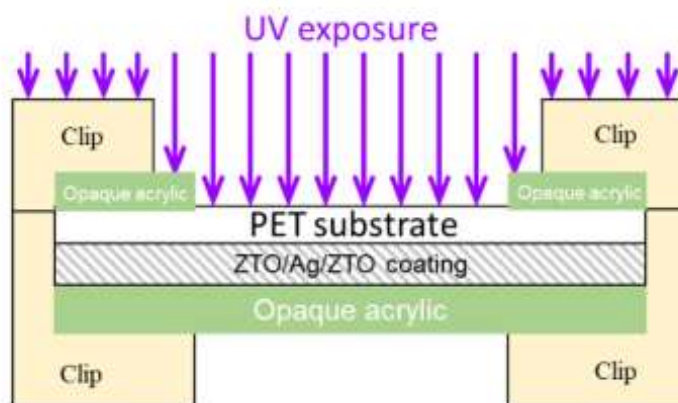


圖 5. 老化測試的實驗裝置。

C-2. 戶外耐候測試:

戶外耐候現場測試是使用符合 ASTM G24 和 G201 標準的玻璃下曝光箱進行的。

4.2.3 材料表徵:

A. 拉曼光譜儀:

使用雷射波長為 532 nm 的拉曼光譜儀分析 PET 基材的降解行為。拉曼測量的參數為功率 200 mW、積分時間 5 s，每個曝光時間至少有兩個 OMO 樣品被表徵，並且每個 OMO 樣品在兩個或多個位置進行檢測。

B. 拉伸試驗機:

使用標距為 3 cm 的萬能試驗機對 5 cm × 0.5 cm 矩形的 OMO 樣品進行拉伸測試，拉伸測試期間十字頭速度為 5 mm/min。

C. 掃描式電子顯微鏡:

掃描式電子顯微鏡觀察 OMO 塗層的表面形貌，在 SEM 觀察之前濺鍍鉑奈米層以避免高能電子在基底上的電荷累積，SEM 工作電壓為 4~10 kV，必要時也使用光學顯微鏡(OM)進行塗層表面觀察。

D. X 射線光電子能譜儀:

使用 X 射線光電子能譜儀進行定性化學成分分析，XPS 的光源為鋁靶， K_{α} 為 1486.6 eV，工作電壓為 15 kV。

4.2.4 循環彎曲下的實時電阻測量:

採用測量電阻的萬用電錶和具有伺服控制功能的萬能試驗機組合系統，在循環彎曲試驗過程中使用鱷魚夾將 OMO 樣品的兩端與數位萬用電錶進行連接進行即時電阻測量。

當 OMO 樣品彎曲時，導電塗層表面為樣品中心的凸側（即 PET 基材表面為凹側）。彎曲 OMO 樣品的最小曲率半徑保持在 1.0 cm。壓克力夾具的循環往復運動的行進速度為 300 mm/min，導致每個週期的彎曲週期約為 40 s。OMO 樣品在循環彎曲下的破壞準則設定為電阻值較原始電阻值增加 3 倍，當滿足該準則時終止循環彎曲測試。

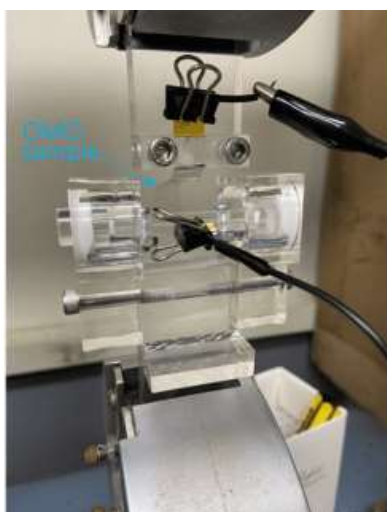


圖 6. 循環彎曲下的即時電阻測量。

第五章 結果與討論

5.1 未老化的 OMO 樣品:

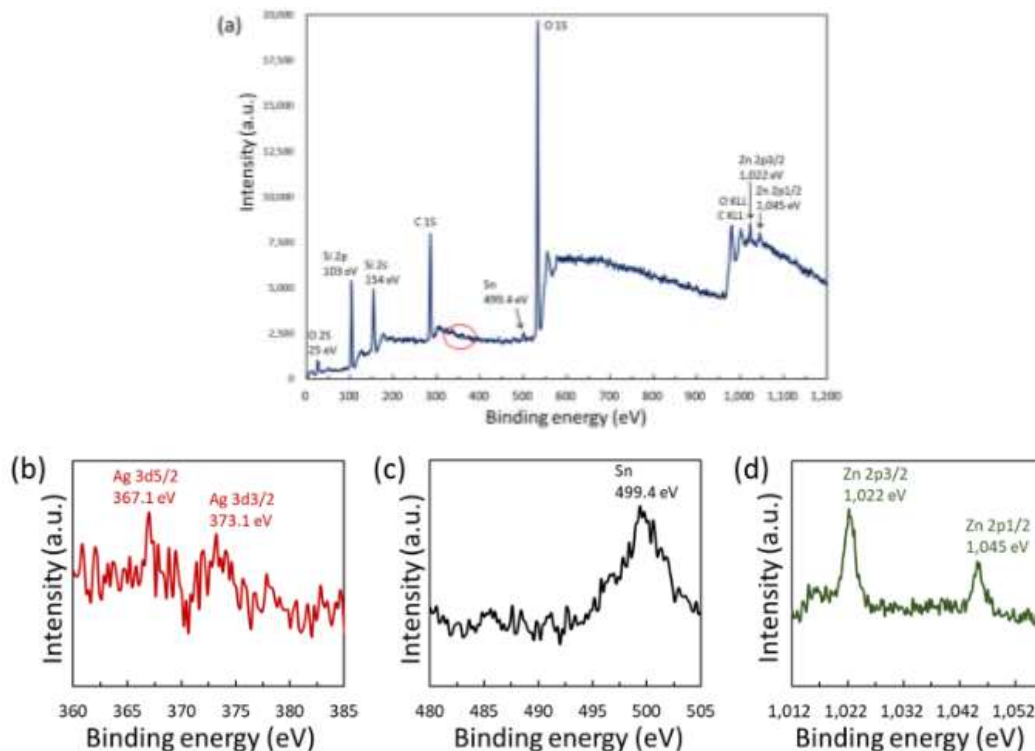


圖 7. ZTO/Ag/ZTO 塗層的 XPS 光譜：(a) 全光譜（紅色圓圈表示幾乎看不到銀訊號）；(b) Ag 的精細掃描光譜；(c) Sn 的精細掃描光譜；(d) Zn 的精細掃描光譜。

由圖 7 可知 OMO 塗層含有鋅、錫、氧、碳和矽的訊號成分，銀訊號不明顯是由於 OMO 的層狀結構和銀層的網狀格式而非常弱；金屬氧化物層是 Sn 摻雜在 ZnO (氧化鋅錫 (ZTO)) 中；碳和矽的訊號可能來自 OMO 塗層表面的保護層和塗層-基體界面處的硬化層。

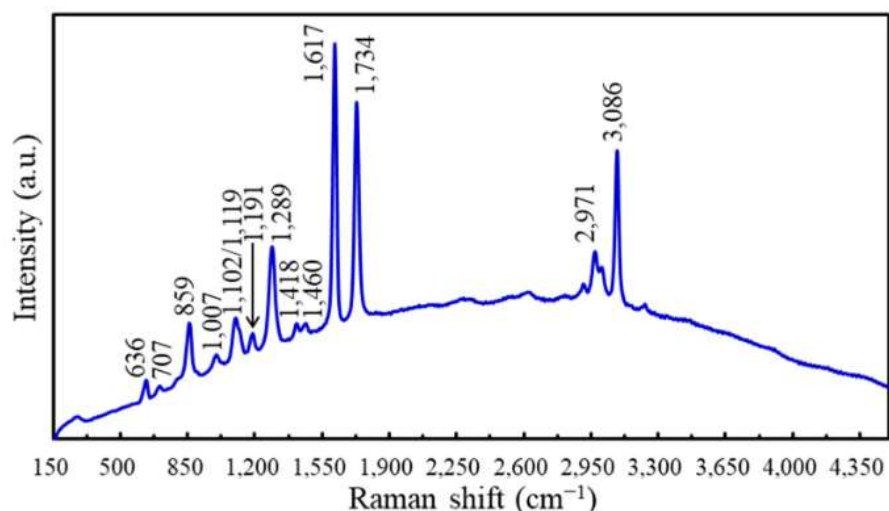


圖 8. OMO 樣品的拉曼光譜，主要顯示來自 PET 基材的訊號。

基材上層壓 OMO 塗層的柔性透明導電薄膜的拉曼光譜如圖 8 所示，可以清楚看到該光譜是典型的 PET 拉曼光譜。各拉曼峰位置對應的 PET 分子結構的振動模式對應於表 1，PET 的主要特徵譜帶是 1734 cm^{-1} 處羰基(C=O)的伸縮以及 1125 cm^{-1} 、 1102 cm^{-1} 和 1007 cm^{-1} 處的一組特徵譜帶。通常歸因於苯環 CH 的混合模式包括面內彎曲、乙二醇 CO 拉伸、COC 和 CCO 彎曲以及 PET 的 CC 鍵拉伸，由於氧化鋅錫的光子相互作用較弱且其奈米薄膜的採樣量不足，因此無法檢測到氧化鋅錫的拉曼訊號。

表 1. PET 基材拉曼光譜的譜帶分配。

Raman Shift (cm^{-1})	Assignment
636	Ring C-C-C in-plane bend
707	Ring C-C-C out-of-plane bend
859	Ring C-C breathing
1007	Glycol C-C stretch/O-CH ₂ stretch/ring torsion
1102	Ring CH in-plane bend/glycol C-O stretch/COC and CCO bending/C-C stretch
1191	Ring CH in plane bend

1289	Ring-carbonyl stretch/O-C stretch/ring CH in-plane bend
1418	Ring C-C stretch
1460	Glycol C-C deformation
1617	Ring C=C stretch
1734	C=O stretch
2971	Amorphous aliphatic CH ₂ stretching
3086	Aromatic C-H stretching

5.2. OMO 塗層和 PET 基材的降解

表 2. 室內加速老化試驗前後 OMO 樣品的薄層電阻值。

Indoor Accelerated Weathering						
Exposure Time(Day)	0	5	10	13	17	23
Rsqr(Ω/Square)	4.7±0.1	4.8±0.2	5.3±0.3	5.0±0.2	4.9±0.2	4.9±0.3

表 3. OMO 樣品戶外老化測試前後的薄層電阻值。

Outdoor Weathering					
Exposure Time(Day)	0	5	10	50	92
Rsqr(Ω/Square)	4.7±0.1	6.3±1.0	5.3±0.3	7.8±1.9	9.9±1.5

75°C UVA 加速老化後，柔性透明導電 OMO 薄膜的方塊電阻值沒有改變(如表 2 所示)，戶外耐候測試結果也發現了類似的結果(表 3)。隨著現場測試暴露時間的延長，薄層電阻值略有增加。室內和室外老化測試之間降解行為的差異是由於熱循環的存在，從早到晚的熱/冷循環引起的熱應力會逐漸損害層壓 OMO 結構的黏合力。總體而言，OMO 塗層的強大的熱穩定性歸因於 ZTO 層中氧化錫相的共存，此外氧化錫的共存相緻密了 ZTO 層的微觀結構，使得 ZTO/Ag/ZTO 層狀結構可以保護銀網狀層免受惡劣環境的影響，並防止銀氧化和硫化。

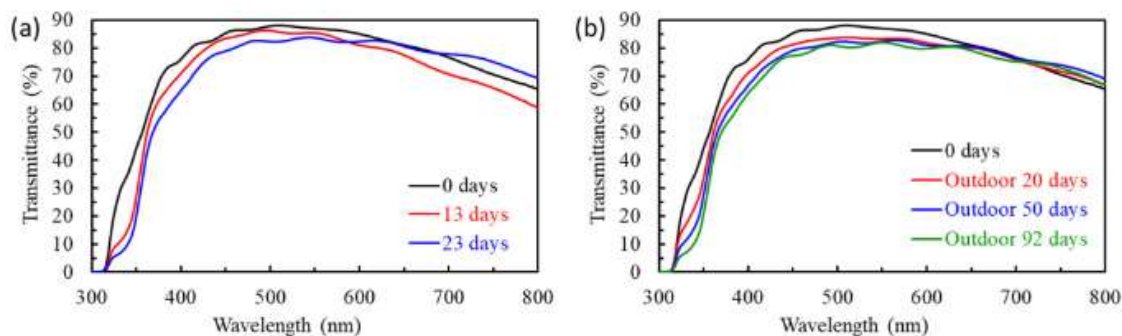


圖 9. 紫外-可見光光譜顯示 OMO 樣品在 (a) 室內加速測試和 (b) 室外老化測試 前後的光學透射率。

耐候試驗前後的光學性能見圖九，加速和室外耐候測試前後只有輕微的變化，可以推測 PET 基材的降解導致其表面和界面形態在奈米尺度上改變，因此 PET 基材的降解改變了銀網奈米結構所引起的表面/界面等離子體共振模式，這種 PET 降解在宏觀尺度上對可見光範圍內的光學透射率沒有太大影響。另一方面，隨著老化時間的增加，400 nm 波長附近波段的透射率降低，顯示室內和室外耐候測試均導致 PET 基材泛黃。室內和室外耐候測試由圖九結果顯示 OMO 樣品的降解行為相似，由此可見室內加速老化可有效模擬室外現場試驗對 OMO 樣品進行耐候性測試。

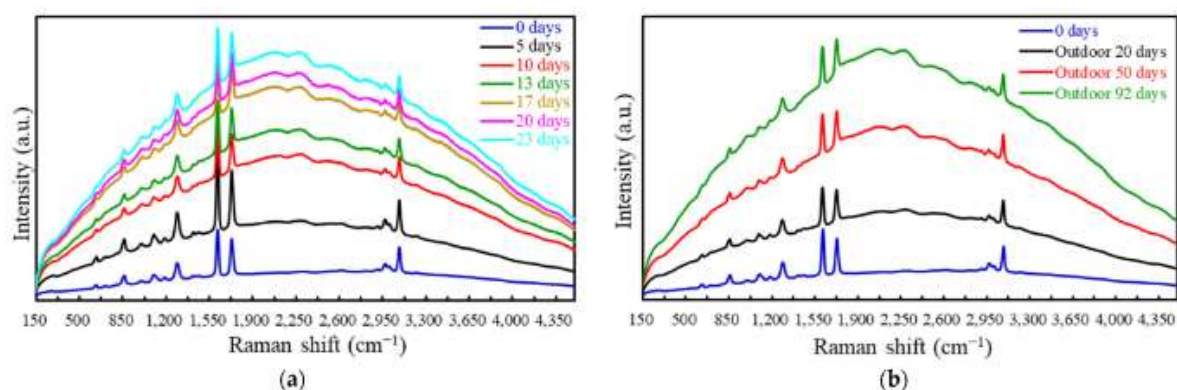


圖 10. (a) 室內加速測試和 (b) 室外老化測試 前後 OMO 樣本的拉曼光譜。

為了進一步了解 OMO 樣品的降解機制，加速老化測試前後 OMO 樣品的拉曼光譜分析結果如圖 10 所示。可以清楚看到，隨著加速老化測試時間的增加，OMO 樣品的螢光背景訊號也隨之增強。已證實 75°C 的 UVA 照射會導致 PET 聚合物分子斷鍵，形成自由基並進一步產生不飽和共軛鍵，因此拉曼光譜儀雷射的激發使老化的 PET 基材產生螢光現象。

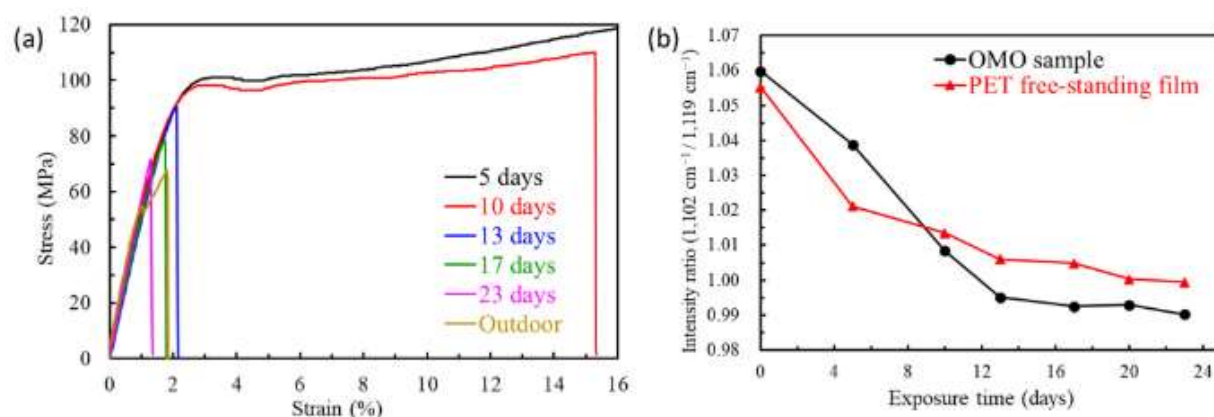


圖 11. (a) 老化測試後 OMO 樣品的應力-應變曲線。(b) 拉曼強度比作為加速風化時間的函數。

圖 11 顯示 OMO 樣品在老化測試前後的機械性質，圖 11(a)顯示拉伸試驗結果的應力-應變曲線。未老化的 OMO 樣本的機械性質如下：楊氏模量為 2.5 ± 0.2 GPa，斷裂應變為 $83.1 \pm 3.5\%$ ，極限拉伸強度為 174.7 ± 5.9 MPa (表 4)，經過 75°C UVA 老化 10 天的後，OMO 樣品的延展性顯著降低機械性質變脆，加速老化 10 天後，斷裂應變從 83%急遽下降至 17%，斷裂應力也降低了約一半，而當加速風化暴曬時間超過 13 天時，應力應變曲線無明顯屈服點。

透過拉曼光譜也可以清楚地解釋 OMO 樣品在老化測試前後的機械性質，PET 拉曼光譜的 $1102 \text{ cm}^{-1}/1119 \text{ cm}^{-1}$ 峰強度比 (圖 8) 代表結晶區長鏈分子的交

聯程度；此比率越高，PET 微結構的結晶度越大，當施加外部應力或應變時，結晶部分提供長鏈滑移的能力，即高度結晶的 PET 具有較高的斷裂應變。圖 11(b) 清楚地表明，隨著老化測試時間的增加，OMO 樣品的拉曼光譜的 $1102\text{ cm}^{-1}/1119\text{ cm}^{-1}$ 的強度比降低。經過 10 天的加速老化後， $1102\text{ cm}^{-1}/1119\text{ cm}^{-1}$ 的峰強度比達到恆定值，此結果與機械性質隨加速老化時間的變化相關（表 4）。

表 4. OMO 樣品在老化測試前後的拉伸測試結果。

Exposure Time (Days)	Ultimate Tensile Strength (Mpa)	Elongation at Break (%)	Yield Strength (Mpa)
0	174.7±5.9	83.1±3.5	110.2±4.4
5	170.2±10.1	66.0±8.5	105.9±4.4
10	112.8±6.9	17.0±3.1	99.0±3.4
13	91.6±6.0	2.2±0.1	N/A
17	79.7±7.8	1.7±0.1	N/A
20	71.9±7.9	1.5±0.1	N/A
23	72.8±6.4	1.4±0.2	N/A
Outdoor 50 days	71.3±9.0	2.0±0.2	N/A

圖 11(b)所示的分析結果表明， $1102\text{ cm}^{-1}/1119\text{ cm}^{-1}$ 強度比老化時間的變化在 OMO 樣品和 PET 基材之間是相同的，這說明老化後 OMO 樣品機械完整性的喪失主要是由於 PET 基材在紫外線照射下的老化降解所造成的。

表 5. OMO 樣品在 UV 測試中以室內 UVA 輻射以及相應的連續陽光(CS)和等

效室外條件(EOC)照射的天數(d)，以天為單位。

UV Testing (d)	Continuous Sun (d)	Equivalent Outdoor Conditions (d)
UVT	$CS = 1.5 \times UVT$	$EOC = 3 \times UVT$
5	7.5	15
10	15	30

13	19.5	39
17	25.5	51

由於 PET 降解的機制主要是紫外線照射，表 5 中提供的室內加速老化時間（以天為單位）與現場測試的暴露時間換算描述室內加速老化之間的相關性。根據氣象站所記錄的數據，自然光的紫外線輻照度約為 40 W/m^2 ，因此 1 天的 UVA 測試（UVT）相當於 1.5 天的連續陽光（CS）。為了關聯室內和室外老化，當現實世界中每天陽光照射時間少於 24 hr 時，採用代表 UVT 模擬自然天數的等效室外條件（EOC）。根據暴曬箱地點氣象站記錄的數據，夏季平均每天有 12 hr 的陽光照射，因此 EOC 轉換係數為 3（即 $1.5 \times 24 \text{ hr} / 12 \text{ hr} = 3$ ），因此就紫外線照射劑量而言，UVT 照射 1 天相當於戶外自然光照射 3 個自然天。OMO 樣品在室內老化到第 17 天發生的脆化行為大致相當於自然條件下室外暴露 51 天。

5.3. OMO 樣品的彎曲機械性質

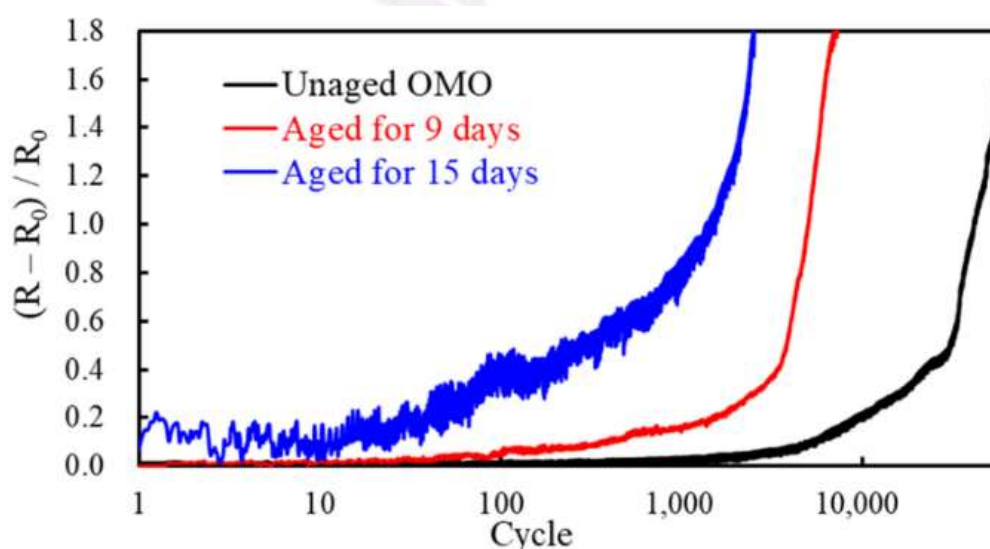


圖 12. 即時記錄經過和未經加速老化測試的 OMO 樣品歸一化電阻隨循環彎曲

次數的變化而增加的結果。

圖 12 顯示了經過和未經加速老化測試的 OMO 樣品歸一化電阻 $(R - R_0) / R_0$ 的增加結果，作為循環彎曲週期的函數。對於未老化和老化的 OMO 樣品，歸一化電阻的增加隨著循環彎曲週期的函數呈指數增長，然而由於 PET 基材在風化後脆化，老化的 OMO 樣品失效率高於未老化的樣品，且隨著老化暴露時間的延長，失效率相應增加。老化 15 天的 OMO 樣品完全失去了延展性，在相同的彎曲變形狀態下引起並傳遞了更大的應力，導致 OMO 樣品在循環彎曲時電阻出現明顯的波動（圖 12 中的藍色曲線）。

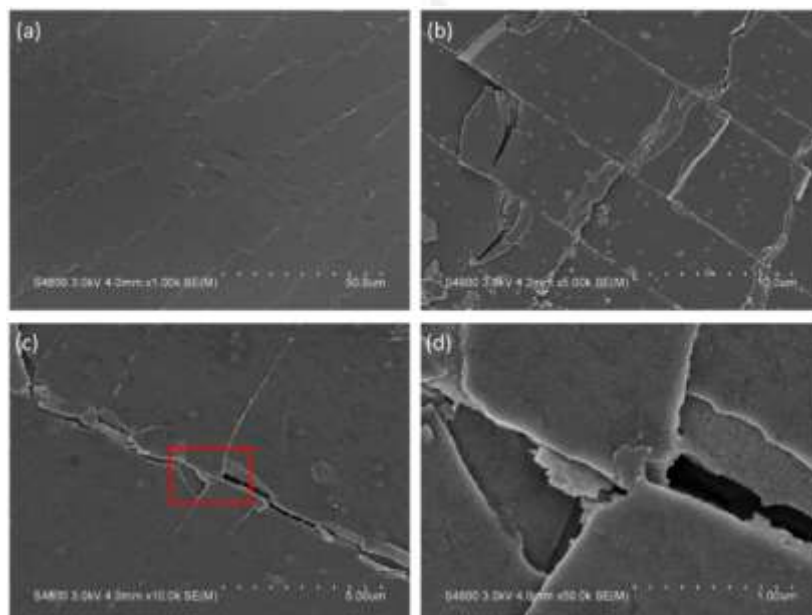


圖 13. SEM 圖顯示 OMO 樣品在循環彎曲後拉伸應力所造成的失效：(a)未老化的 OMO 樣品；(b) 老化 15 天的 OMO 樣品的低倍影像；(c)老化 15 天的 OMO 樣品的高倍放大影像；(d)放大(c)中的紅色矩形區域。

循環彎曲試驗後失效 OMO 樣品表面形貌的 SEM 顯微照片如圖 13 和圖 14 所示，週期性裂紋的方向始終垂直於施加正應力（無論是拉伸還是壓縮）的方向。未老化的 OMO 樣品具有規則的週期性裂紋，以及由泊松效應引起的輕微橫向裂

紋 (圖 13(a))，泊松效應對於老化 15 天的 OMO 樣品非常顯著 (圖 13(b))。由拉應力和壓應力引起的表面開裂行為可以說是不同的，屈曲較少的裂縫導致拉應力相關裂紋分層 (圖 13(b)、(c))，而壓應力相關裂紋則表現出明顯的屈曲，導致表面裂紋邊緣分層 (圖 13(a))。

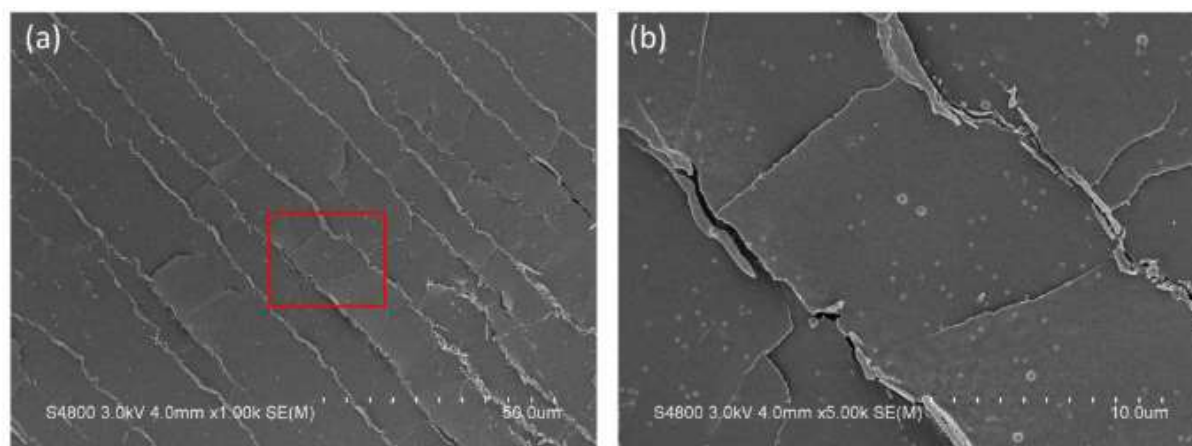


圖 14. SEM 圖像顯示 OMO 樣品在循環彎曲後因壓應力引起的失效：(a) 老化 15 天的 OMO 樣品低放大倍率圖像；(b) 放大(a)中的紅色矩形區域。

由於機械性能惡化和 OMO 塗層附著力降低，降解的 PET 基材很容易促進分層。結果證實，OMO 樣品在循環彎曲下的動態電性深受 PET 基材老化降解的影響。除了彎曲引起的表面裂紋外，OMO 塗層的微觀結構保持完整，提供良好的導電性，儘管表層存在均勻分佈的表面裂縫 (圖 13(d)和圖 14(b))。此外，PET 基材越脆循環彎曲所產生的裂紋密度越高。

第六章 本研究的應用潛力與未來發展

柔性透明導電塗層已被用於能源相關應用的許多新型光電裝置，例如有機發光二極體、有機光伏、能量收集天線和自供電可穿戴式電子產品。近年來，氧化物/金屬/氧化物（簡稱 OMO）層組成的層壓塗層技術已達到商業化水平，可大規模生產和商業化應用，以滿足柔性透明導電薄膜的需求。然而，這些材料（包括具有透明導電金屬氧化物/銀網/金屬氧化物結構的層壓奈米膜和聚合物基材）的耐久性和耐候性會影響其性能，所製成的光電器件和裝置的可靠性受到相應影響，因此柔性和可印刷光電器件廣泛商業化的可行性受到阻礙，為了解決裝置設計和製造中的潛在缺陷，值得透過耐候性測試來研究 OMO 柔性透明導體在光電和機械性能方面的退化機制。常見傳統的柔性透明導電塗層為氧化銦錫（ITO），由於氧化銦錫的高成本漸漸發展研究出許多替代材料，本篇由氧化物/金屬/氧化物（縮寫為 OMO）層組成的層壓塗層是有前景的氧化銦錫替代材料。因此研究 OMO 樣品（包括層壓 OMO 塗層和聚合物基材）的耐用性和耐候性對相關光電元件和裝置的性能進行測試，對於透光率和導電率方面都有不錯的表現，在製程方面不需高成本，透過研究所得到的表現，彎曲完整性和導電性的提高對於改善 OMO 塗層的層壓設計至關重要，同時也要考慮關鍵性能、耐候性和成本來選擇合適的基材材料才能使此材料有望成為光電裝置上之明日之星。

第七章 對本篇論文的觀察與學習心得

在閱讀相關論文時有提及到樣品的切割及裁切對於樣品本身影響重大，而本篇樣品切割程序所使用的是旋轉修邊機進行，以減少邊緣缺陷修復樣品缺口，而內文也有對因應力應變施加所在表面產生的裂紋進行研究，因此可以先確認樣品的裁切對樣品本身是否有造成缺陷或裂紋先進行說明或證明。透過這點也讓我學習到看似簡單的步驟越是要小心謹慎，可能會因為這個小步驟而影響後續的實驗，因此在對樣品進行處理時要隨時想到此步驟是否會對樣品造成影響。

本篇論文在實驗前後使用多種儀器對材料微觀結構進行分析，不論是基本的分析或是之前沒有讀過的方法都有見到，這使我能更加認識到使用儀器的目的和儀器本身的原理外，也了解到不同的儀器的功用。同時在介紹的部分也進行了仔細的說明，讓我在不熟悉此領域時，能透過深入淺出的介紹進行全方面的了解，就像老師上課常說的，要吸引台下觀眾的目光，就要先花一些時間進行整體的介紹，使觀眾產生興趣再開始介紹實驗一樣，讓我學習到寫作論文時的技巧。

第八章 結論

這項研究深入了解聚合物 PET 基材上層壓 ZTO/Ag/ZTO 塗層的老化降解和老化行為，作為用於能源相關光電子應用的柔性透明導電薄膜。由於氧化錫的摻雜，ZTO 奈米層的微觀結構緻密，層壓的 ZTO/Ag/ZTO 奈米結構可以在惡劣環境下保護金屬 Ag 網的導電層，然而 PET 基材容易受到環境化學物質（例如氧氣、硫化物以及製程和環境條件中的微量雜質）、濕氣、熱和 UVA 光的損害，尤其是在增強紫外線和高溫下會加速 PET 的降解行為。老化和降解的 PET 基材直接影響其與導電 OMO 塗層之間界面的形態，但僅影響銀網奈米結構的等離子體共振模式，因此在長期曝曬老化後，可見光範圍內的光學透過率在宏觀尺度上不會受到太明顯的影響，而 PET 基材的黃變可能會對最終產品造成美觀影響。

儘管文獻中已經報導幾種提高 OMO 塗層金屬氧化物層和導電金屬層之間穩定性的方法，但 PET 基材穩定性本質上易受風化影響的根本問題仍然無法完全解決。如果加上彎曲應力和彎曲應變的時就會促進失效，並且隨著風化的進行更容易發生失效，因此彎曲完整性和導電性的提高對於改善 OMO 塗層的層壓設計至關重要，同時也要考慮關鍵性能、耐候性和成本來選擇合適的基材材料。

室內加速老化試驗和室外現場試驗的結果是一致的，這驗證層壓 OMO 塗層的材料和結構的設計和製造柔性材料的重要性，這項研究的結果對提高層壓 OMO 塗層在能源應用中應對惡劣戶外天氣的穩定性、耐久性和耐候性做出了重大貢獻。

第九章 Q&A 問答集

Q 1 : p.9 四點探針的原理是什麼為何能測量電阻？

四點探針法，也叫四探針測量，是測量薄膜電阻最常用的方法之一，電阻測量在電子材料檢測中是最基本且最重要的，透過測量電阻我們可以推算出材料的電阻係數，如果材料的電阻係數已知，還可以透過測量電阻來推知其厚度。

最常見的電阻測量方法是使用萬用電表的兩個探針接觸被測物的兩端，然後從電表上讀取電阻值，這是我們經常用來測量電阻元件的電阻以及判斷電路是否短路或斷路的方法，這種方法通常稱為兩點探針測量，雖然簡便但在電子材料的電性檢測上並不適用，因為材料的電阻係數難以從兩點探針測得的電阻推算出來，主要是因為在兩點探針測量中，電流的供應和電壓的測量共用同一根探針所致，因此如果改用四根探針，利用其中兩根提供電流通路，另外兩根測量電壓，就可以解決這個問題，這種方法稱為四點探針測量。

四根探針接觸薄膜表面，施加電流並測量電壓的變化值，通常四根探針排列在同一直線上，使用直流電流 (I) 施加在外側兩根探針上，以誘發內側兩根探針之間產生電壓 (V)，薄膜電阻率 ρ 則可以由下列公式計算得出：

$$\rho = R_s \times T = [C.F. \times (V/I)] \times T$$

ρ 為薄膜電阻率 ($\mu\Omega\text{-cm}$)； R_s 為片電阻 (Ω/\square)； T 為鍍膜厚度 (cm)；而 C.F. 為校正因子 (=4.532)； V 為通過電壓探針之直流電壓； I 為通過電流探針之固定的直流電流。



Q2 : p.9 為什麼要預先老化？

在 150 °C 下進行預老化 30 分鐘，以穩定 OMO 樣品的初始幾何尺寸且由於 PET 表面上的硬塗層，預老化過程不會改變 OMO 塗層的電氣性能穩定 OMO 樣品內部結構。

微觀結構和微觀殘餘應力對 OMO 結構光電性能的影響非常重要，薩爾瑪等人以 X 射線衍射 (XRD) $\sin^2\psi$ 方法分析微觀晶粒應力，眾所周知，殘餘應力對 OMO 結構的光電性能有直接影響。溫克勒等人在沉積塗層後立即透過原子力顯微鏡 (AFM) 觀察證明了 ZTO (氧化鋅錫，即 Sn 摻雜 ZnO) /Ag/ZTO 表面奈米原子團聚體的表面擴散和遷移現象。因此，殘餘應力對層壓 OMO 結構的影響顯著，並且強調 OMO 材料的柔性透明導體在使用前預先穩定的重要性。

Q 3 : p.10 為何以設定三倍為他的失效值?

提供實驗的每一組相同好操作的**結束值**，也可設定其他。

Q 4 : p.15 的表中，降伏強度有 N/A 的數值顯示，是什麼意思？

因老化超過 5 天之後基板的機械性質脆化，應力應變曲線**就沒有降伏點**，因

此 N/A 表示無降伏點之數據如下表所示。

Exposure Time (Days)	Ultimate Tensile Strength (Mpa)	Elongation at Break (%)	Yield Strength (Mpa)
0	174.7±5.9	83.1±3.5	110.2±4.4
5	170.2±10.1	66.0±8.5	105.9±4.4
10	112.8±6.9	17.0±3.1	99.0±3.4
13	91.6±6.0	2.2±0.1	N/A
17	79.7±7.8	1.7±0.1	N/A
20	71.9±7.9	1.5±0.1	N/A
23	72.8±6.4	1.4±0.2	N/A
Outdoor 50 days	71.3±9.0	2.0±0.2	N/A

Q 5 : 為何以銀網作為導電層？

近年來，隨著大面積濺鍍金屬薄膜和銀奈米線 (AgNWs) 等新技術的興起，研究重心逐漸轉向 OMO 和氧化物/AgNWs/氧化物結構等新型奈米材料。OMO 電極的金屬通常選用**造幣金屬**，主要是銀和銅，這些金屬的固有電阻率比 ITO 低約兩個數量級。眾所周知，造幣金屬在可見光和近紅外光譜範圍內具有**較高的光學透光度**，光學損失相對較低。其中，銀的應用最為廣泛，因為它在所有已知金屬中在可見光譜範圍內具有**最低的電阻率和光學損耗**。

Q 6 :樣品的裁切方式有什麼影響?

刀片不夠鋒利使得產生裂紋或缺陷。在實驗過程中，隨著時間的增長和切割產品數量的增加，裁刀就會漸漸變得不夠鋒利，樣品還沒有完全切開時，壓痕會使得樣品產生拉力把樣品扯開進而在表面或邊緣產生缺陷和裂紋。

Q 7 :最後有提到樣品的裁切對樣品影響重大，那可以怎麼檢測呢？

可使用雷射掃描共軛焦顯微鏡、掃描式電子顯微鏡等能觀察表面微觀結構之精密儀器進行樣品表面（局部區域）切割的圖像，以確認是否產生裂紋或缺陷。

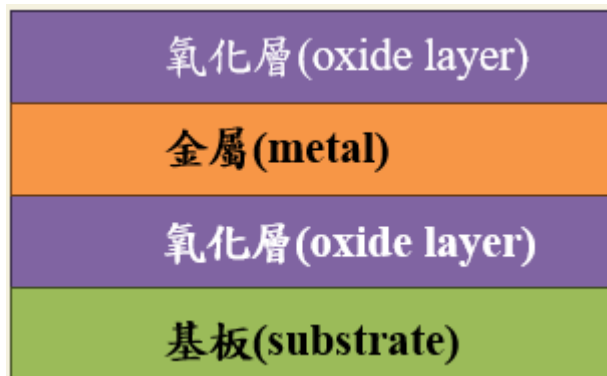
雷射掃描共軛焦顯微鏡利用共軛焦原理去除雜訊，獲取單點影像，並結合單波長雷射、掃描器和電腦影像處理，在不破壞樣品的情況下通過光切片觀察樣品的內部結構。這使得樣品的結構能夠在三維空間中以點、線、面和體的形式真實呈現。

雷射掃描共軛焦顯微鏡在生醫科學中主要用於觀察標記有螢光的樣本，它的特點包括高解析度、強訊號、低背景干擾、準確的立體定位和光學切片能力，因此雷射掃描共軛焦顯微鏡在生物醫學、組織工程和材料技術中的顯微評估技術上是一個非常重要的工具，因此可利用其檢測樣品表面及邊緣。



Q 8 :OMO 是什麼？

樣品的膜層是由氧化層/銀網/氧化層(oxide/metal/oxide)的疊層結構所組成，故以 OMO 簡稱如下圖所示。



Q 9 :傳統的 ITO 層有什麼缺點？

一般 ITO 玻璃的光穿透率大約是 85%左右(也就是損失 15%)，其導電度雖佳但仍不如金屬，尚有改善空間且因為銦的價格高昂和供應受限，ITO 層的脆弱和柔韌性的缺乏以及昂貴的層沉積要求真空，因此正設法尋找其他替代物。

Q10 :紫外線為什麼會造成降解？

紫外線(UV)相對於可見光，光子能量更高，高能量光子可能對部分材料引起降解產生物理或化學的變化。UVA 容易分解和重組環境中的氧分子，氧分子會吸收紫外線而分解成氧原子，分解後的氧原子和臭氧進而損害層壓 OMO 結構和聚合物的柔性透明導體。

Q11：材料由韌性轉為脆性對結果有什麼影響？

實驗證明，經過 75 °C UVA 照射 10 天後，OMO 樣品的延展性顯著降低，機械性質變脆，斷裂應變從 83%急遽下降至 17%，斷裂應力也降低了約一半，而當加速老化曝曬時間超過 13 天時，應力應變曲線無明顯屈服點，延展性顯著降低機械性質變脆，因此當樣品受到輕微的應力或應變時容易在表面產生缺陷及裂紋，嚴重一點可能影響導電性。

Q12：樣品是否有較佳的裁切方法？

刀片更鋒利且能快速剪切樣品的裁刀，例如立銑刀是一種專門用於銑削加工的切削刀具，主要應用於金屬切削等工業領域。立銑刀通過旋轉在固定的工件表面或模具上進行加工，以實現高性能的銑削和修整。在高速切削加工中，立銑刀具有高效的切削能力和良好的切削效果，被廣泛應用於各種產業。可以嘗試使用立銑刀，並根據刀型分為以下六種類型：平頭立銑刀、球頭立銑刀、R 角立銑刀、複合材料用起槽刀、深溝立銑刀和倒角用立銑刀。每種立銑刀的外觀設計不同，適用的切削加工也有所區別。或者也可以委託專業加工廠進行處理。

Q13：這材料是否有可回收性？

樣品的基材為聚對苯二甲酸乙二醇酯 (PET)，這是一種熱塑性塑膠，可通過加熱後重新塑形再製。PET 是全球回收率最高的塑膠材質之一，甚至回收後可以進行抽絲用於製造紡織品，例如衣服、提袋、被毯等。

Q14：這類材料是否會有環境污染的可能性？

樣品的基材為聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET），是一種熱塑性塑膠，可通過加熱後重新塑形再製。PET 是全球回收率最高的塑膠材質之一，即使回收後也可以進行抽絲，用於製造紡織品，例如衣服、提袋、被毯等。然而儘管 PET 被廣泛回收利用，但實際轉化為商品的比例相對較低，即使將 PET 製成紡織品它仍然是塑膠，因此在洗滌過程中仍可能釋放塑膠微粒和纖維，對海洋和河川造成污染。

Q15：有什麼方法可以延緩 OMO 樣品的老化？

添加紫外線吸收劑或穩定劑：在導電薄膜中添加紫外線吸收劑（UV Absorbers）或光穩定劑（UV Stabilizers），如二苯甲酮類或苯並三唑類化合物，可以吸收紫外光並將其轉化為較低能量的光，減少對薄膜材料的破壞；或是在表面添加塗層：在導電薄膜表面塗覆一層抗紫外光的保護塗層，如聚合物塗層、奈米塗層或有機-無機混合塗層，這些塗層能夠有效阻擋紫外光，保護底層材料。

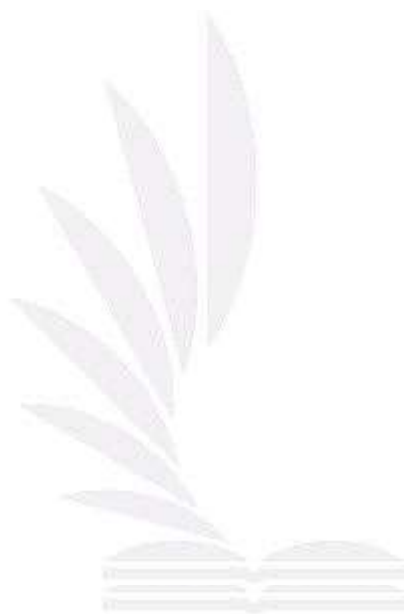
Q16：在室內用 UVA 測試，那如果在室外受到太陽額外的 UVC 照射是否會有差異？

經實驗證明同樣會對 OMO 樣品造成老化降解的作用，室內(UVA)和室外(UVA、UVB)的降解行為相似且隨著老化測試時間的延長，降解行為越加嚴重。而太陽所釋放的 UVC 在臭氧層會被吸收，不會到達地面，對樣品影響不大，而

紫外光對室內和室外的實驗結果表現類似。

Q17:氣候危機可能會使戶外的紫外光可能會越來越強，面對這種情況你有什麼應對方案？

提高材料的耐候性，研發更耐紫外光的材料，開發和應用具有更強紫外線耐受能力的材料，或是在材料中添加更有效的紫外線吸收劑和穩定劑，增強其抗紫外線能力，也可改進防護措施，並增進塗層技術像是在表面塗覆抗紫外線塗層，保護其免受紫外線損傷。



第十章 參考文獻

1. J L Ni, X F Zhu, Z L Pei, J Gong, C Sun, G P Zhang (2009). Comparative investigation of fracture behaviour of aluminium-doped ZnO films on a flexible substrate. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(17), 175404.
2. Mohammad M. Hamasha, Khalid Alzoubi, Mohammed Said Obeidat, Ehab HMasha, and Atif Alkhazali (2023). Effects of Cyclic Bending Parameters on Aluminum-Doped Zinc Oxide Thin Films for Flexible Device Applications. *IEEE transactions on components, packaging and manufacturing technology*, vol. 13, no. 11.
3. Hung-Shuo Chang, Yu-Han Kao, Chiao-Chi Lin (2022). Towards Outdoor Applications of Silver-Based Flexible Transparent Conductors. *IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference*.

