

多功能高穿透率薄膜設計及製作

劉厥揚, 朱家和, 連水養*

明道大學 太陽光電研究中心

(*: 通訊作者)

摘 要

本研究的目的是在於製備超親水自潔而且具備高穿透性質的薄膜。利用旋轉塗佈法在玻璃基板上沉積具不同功能性的TiO₂-SiO₂ 混成膜，並透過不同的轉速使薄膜具有不同的穿透率及厚度，而且可保持高的平均穿透度並具有好的親水性及紫外光催化自潔效果。藉由光學薄膜商用軟體的模擬設計與分析，得知當TiO₂-SiO₂薄膜的厚度約為150 nm時，平均穿透度較玻璃為高。此外，由橢圓儀的測定數據得知，當鍍上此薄膜時折射率約為1.83且平均穿透率較玻璃高，與模擬的結果符合。本研究也將此薄膜應用於太陽電池上。結果顯示，鍍上此薄膜後，太陽電池的效能可提高約2.6%。

關鍵詞： TiO₂-SiO₂，超親水性，自潔，太陽電池，薄膜

一、前言

早期因為光學儀器及相機鏡頭需大量使用透鏡，而每層之玻璃透鏡約會產生4%的反射光，即一片玻璃透鏡包含兩個面會產生約8%的反射光，此反射光在鏡片中來回會降低清晰度，造成影像模糊。而近幾年來，隨著平面顯示器以多元型態進入日常生活，對其品質的要求更是日益提高。舉凡LCD (Liquid Crystal Display)、PDP (Plasma Display Panel) 和DLP (Digital Light Processing) 等顯示器因面板面積朝大尺寸成長之趨勢，更易凸顯出反射光對於眼睛的視覺干擾。有鑑於此，相關產業紛紛針對可提升視覺效果的光學膜做改善，希冀能達到抗反射效果及提高光穿透率，增加視覺上的舒適度。再加上環保意識日漸升高，如何結合奈米光觸媒二氧化鈦的光催化特性，使薄膜同時具有自潔及抗反射的性質不能再是紙上談兵。Zhang et al. [1, 2] 提出利用聚電解質依序吸附上一層的SiO₂及TiO₂奈米粒子，並透過組裝條件 (pH值、濃度、奈米粒子的大小) 的控制，製備出具自潔及抗反射性質的多功能表面。隔年，Zhang et al.隨即提出以多層的TiO₂奈米薄片 (nanosheet) 取代TiO₂奈米粒子，以爭取更多的量加強自潔效果。本研究的目的亦在製備同時具有超親水自潔及抗反射性質的奈米粒子薄膜。以旋轉塗佈的方式在玻璃基板上製備出高穿透率的薄膜，並藉由調整轉速、時間等條件以控制薄膜厚度，製備

出透明的超親水自潔薄膜。另外，本研究也將此高穿透率的薄膜應用於太陽電池上，期望提升太陽電池的轉化效率。

二、研究方法

我們將SiO₂溶液混入不同濃度的TiO₂製備不同折射率且具不同功能的SiO₂-TiO₂混成膜，分別標記為LR-206及Σ X-05。當製備完成時以旋轉式塗佈 (spin coated) [3, 4]於綠玻璃上，搭配不同轉速製備高穿透率的薄膜，轉速由800 rpm到5500 rpm下旋轉30秒，塗佈完成之試片放入80° C烘箱中烘烤，再放入200° C高溫爐中退火30分後再進行後續分析檢測。實驗分析紫外線光譜分析儀 (UV-Vis)分析此薄膜的穿透率、全光譜橢圓儀(Ellipsometer)量測此薄膜的折射率及厚度，並以太陽光模擬器(Solar Cell Simulator)量測太陽電池的效率。

三、結果與討論

3-1 穿透測試

我們由橢圓儀量測此兩種薄膜的折射率並將其整理如表3-1及3-2所示。由結果得知，LR-206及Σ X-05薄膜之折射率約為1.83及1.81，推測此種溶液之成份應該為SiO₂-TiO₂混合膜。相較於綠玻璃的80.4%穿透率，不同轉速下製備的LR-206及Σ X-05薄膜，我們可以發現此兩種薄膜的穿透率均會隨著波長而降低，當波長為1000 nm可得到最低的穿透率，然而，當波長持續提高時，穿透率又隨著

表3-1 不同轉速之LR-206薄膜穿透率分析

Spin rate (rpm)	800	1500	2800	4000	5500	Glass
Refractive index (550 nm)	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.54
T _{visible} (%) (400-700nm)	88.9	89.6	89.4	90.3	89.6	88.4
Thickness (nm)	112	270	170	150	122	4.5 mm

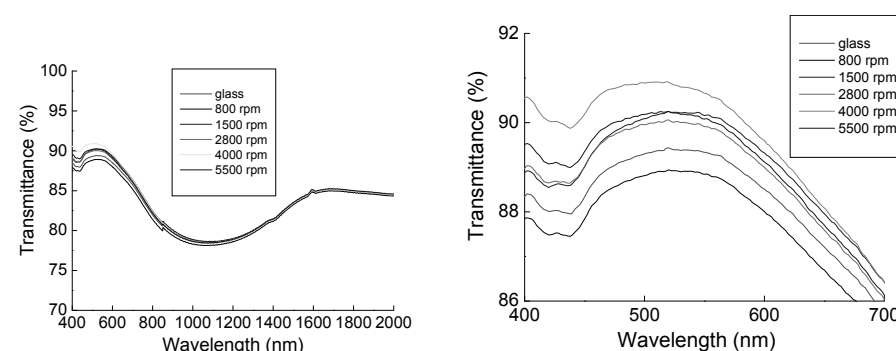


圖3-1 不同轉速之LR-206薄膜穿透率光譜(a)全波段範圍(400-2000 nm); (b)可見光波段(400-700 nm)

波長的上升而上升，當波長約1500 nm時才平緩。此薄膜的平均穿透率大約為82%，較玻璃的80.4%穿透率高約2%。

另外，我們製備不同膜厚的Σ X-05薄膜，此薄膜之穿透特性跟LR-206薄膜一樣有先降後升的趨勢，其穿透率平均值約為81.3%，較玻璃80.4%穿透率提升約1%。另外，不論是LR-206或是Σ X-05之溶液在可見光波段(400-700 nm)範圍內，平均穿透率約為89%，比全波段的

表3-2 不同轉速之Σ X-05薄膜穿透率分析

Spin rate (rpm)	800	1500	2800	4000	5500	Glass
Refractive index (550 nm)	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.54
T _{full} % (400-2000 nm)	80.5	81.0	81.2	81.6	81.5	80.4
T % (400-700 nm)	89.3	89.2	89.3	89.4	89.2	88.4
Thickness (nm)	150	130	125	135	170	4.5 mm

透率提升約7-8%，因為此種溶液近紅外光波段有吸收之特性，因此在近紅外光波段的範圍內穿透率會急速下降，造成平均穿透率較低之原因;另外，塗佈上溶液之玻璃可見光波段穿透率約為89%亦較未塗佈前之88%略有提升，因此塗佈此溶液確實具有使穿透率上升之功用。對於穿透率的測試而言，LR-206薄膜鍍著於玻璃上可得到較高的穿透率。

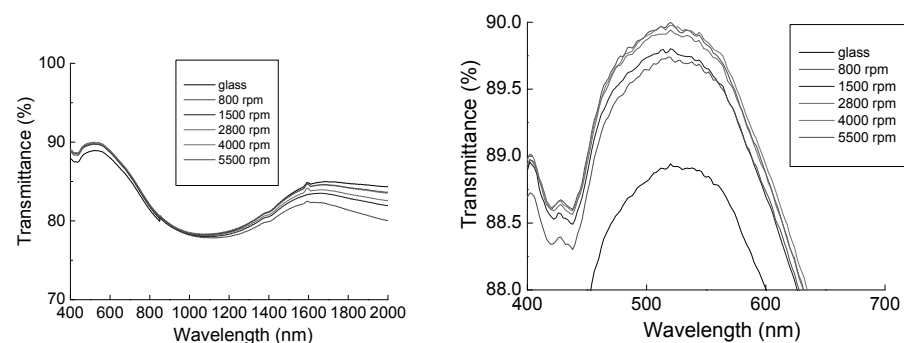


圖3-2 不同轉速之 Σ X-05 薄膜穿透率光譜 (a) 全波段範圍 (400-2000 nm); (b) 可見光波段 (400-700 nm)

3-2 模擬測試

對於光學薄膜而言，當膜厚符合以下公式時會發生建設性干涉現象，使得薄膜會具有最小的反射率(Reflection)，亦即穿透率為最大值。

$$\lambda = 4 n d \quad (1)$$

其中 λ 為波長 (550 nm)， n 為材料的折射率， d 為材料的厚度。表3-3為模擬單層、雙層及四層薄膜鍍著於玻璃上之穿

透率測試，此處SiO₂、TiO₂及SiO₂-TiO₂混成膜之折射率分別設定為1.4及 2.3，帶入上述公式可得到SiO₂及TiO₂之厚度分別為100 nm 及 60 nm。由表3-3可知，光透過純玻璃層時穿透率為92.1%，當SiO₂鍍著於玻璃上時，穿透率約為93.8%，比玻璃高約1.7%。但當TiO₂層鍍著於玻璃上時，穿透率約為65.7%，比純玻璃層的穿透率低。

表3-3 單層與多層抗反射膜之模擬分析表

Sample	Transmittance (%)
Glass	92.1
SiO ₂ /glass	93.8
TiO ₂ /glass	65.7
SiO ₂ /TiO ₂ /glass	86.6
TiO ₂ /SiO ₂ /glass	60.7
SiO ₂ /TiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂ /glass	52.8
TiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂ /SiO ₂ /glass	30.0

(nSiO₂: 1.4; nTiO₂: 2.3; nSiO₂-TiO₂: 1.9, nglass: 1.5)

SiO₂之折射率約為1.4，玻璃的折射率約為1.5，因SiO₂的折射率小於玻璃的折射率，光折射的量較少，因此可得到較高的穿透率。但TiO₂的折射率均高於玻璃，光折射的量較大，因此穿透率會較玻璃低。對於雙層膜而言，不論是SiO₂/TiO₂/glass或TiO₂/SiO₂/glass之穿透率均會小於純玻璃的穿透率。對於四層膜而言，穿透率也會較純玻璃為低。四層膜的情況與兩層膜相似，SiO₂/TiO₂/SiO₂/TiO₂/glass、TiO₂/SiO₂/TiO₂/SiO₂/glass之穿透率分別為52.8% 及30.0%。我們發現當膜層疊越多層，穿透率會隨之降低，我們可由Snell's law ($n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$)來解釋此現象。光入射的角度 θ 會隨著折射率的提升而會越來越小，其餘的光不是被反射就是被吸收掉，剩餘小於 θ 的光可被收集，因此當光進入

多層介質內時，光衰減的量亦會隨之提升，進而造成穿透率的下降。因此，由結果可得知，SiO₂單層膜會具有最高的穿透特性。

3-3 溫差測試

LR-206及 Σ X-05的薄膜，以不同轉速下製備之薄膜溫差測試結果如圖3-3所示。由圖中可觀察到以不同轉速 (800-5500 rpm) 製備LR-206薄膜時，溫差範圍約為1.2-1.4 °C，當轉速為5500 rpm時，溫差最高可達到1.4 °C，而未鍍著溶液之綠玻璃溫差約為1.1 °C，由此可知鍍上薄膜後確實具有隔熱的效果。另外，以不同轉速製備SIT Chem.之薄膜時，其溫差範圍約為2.0-2.3 °C，當轉速為4000 rpm時，溫差最高可達到2.3 °C，並將此結果整理如表3-4。

表3-4 不同轉速之薄膜耐溫測試

		800 rpm	1500 rpm	2800 rpm	4000 rpm	5500 rpm	Ave.
Temp. Diff. (°C)	glass	1.3	1.3	1.2	1.2	1.4	1.3
	Σ X-05	2.1	2.2	2.0	2.3	2.0	2.0

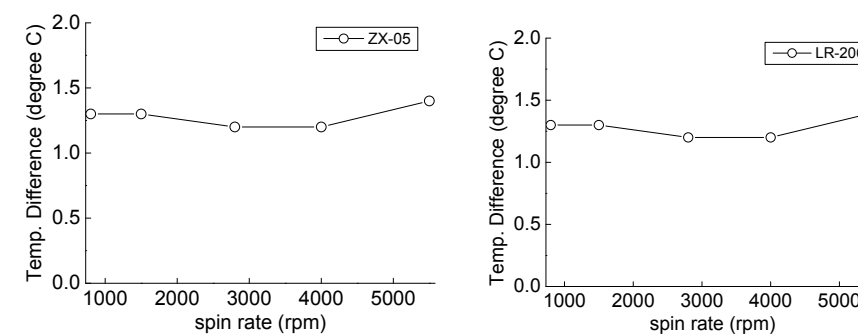


圖3-3 不同轉速之LR-206與 Σ X-05 薄膜溫差測試關係圖

由上述說明可知，由於 Σ X-05 之薄膜溫差特性較 LR-206 薄膜高約 1°C 左右，因此在溫差功能性而言 Σ X-05 之薄膜較佔優勢。

3-4 效率測試

不同種類薄膜之太陽電池效率之開路電位 (V_{oc})、短路電流 (J_{sc})、轉換因子 (F.F.) 及效率 (η) 等特性整理如表 3-5 所示。

由表 3-5 可觀察到原始多晶矽薄膜其 V_{oc} , J_{sc} , F.F. 及 η 分別為 0.55 V、 J_{sc} 為 32.9 mA/cm³、FF 為 71.4%，效率為 13.1%。當蓋上未鍍著任何薄膜的玻璃時，其特性會衰減， V_{oc} , J_{sc} , F.F. 及 η 分別為 0.54 V、 J_{sc} 為 29.0 mA/cm³、FF 為 70.7%，效率為 11.0%。由穿透分析可得知，未鍍著薄膜的的穿透率約為 87.4%，比未覆蓋玻璃的 100% 穿透來的小，因此效率由 13.1% 降低為 11.0%。然而，蓋上

LR-206 薄膜之玻璃，其 V_{oc} , J_{sc} , F.F. 及 η 分別為 0.54 V、29.2 mA/cm³、70.8% 及 11.3%；然而蓋上 Σ X-05 薄膜之玻璃，其 V_{oc} , J_{sc} , F.F. 及 η 分別為 0.54 V、28.9 mA/cm³、70.5% 及 11.2%。覆蓋上 LR-206 及 Σ X-05 薄膜之玻璃與未鍍著之玻璃相比，其太陽電池效率約分別為 11.3% 及 11.2%，效率約可提升 2.6% 及 1.8%。

對於我們自製四疊層薄膜而言，其 V_{oc} , J_{sc} , F.F. 及 η 範圍分別為 0.54 - 0.55 V、 J_{sc} 為 26.1 - 27.8 mA/cm³、FF 為 70.7 - 71.4%，效率為 10.1 - 10.7% 間。太陽電池效率亦會隨著穿透率的高低而有不同的變化，效率大小分別為 TiO₂/SiO₂/TiO₂/SiO₂/glass (10.7%) > TiO₂-SiO₂/SiO₂/TiO₂-SiO₂/SiO₂/glass (10.6%) > SiO₂/TiO₂-SiO₂/SiO₂/TiO₂-SiO₂/glass (10.6%) > TiO₂-SiO₂/SiO₂/TiO₂-SiO₂/SiO₂/glass (10.1%)。最後並將 I-V 曲線整理如上圖。另外，LR-206 及 Σ X-05 的薄

表 3-5 鍍著不同薄膜之太陽電池效率測試

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ³)	FF (%)	η (%)	Improved (%)
Bare solar cell	0.55	32.9	71.4	13.1	
glass	0.54	29.0	70.7	11.0	
LR-206	0.54	29.2	70.8	11.3	2.6
Σ X-05	0.54	28.9	70.5	11.2	1.8
TiO ₂ /SiO ₂ /glass	0.54	25.8	71.2	10.0	
SiO ₂ /TiO ₂ /glass	0.55	25.3	71.8	9.92	
TiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂ /SiO ₂ /glass	0.54	27.8	71.0	10.7	
SiO ₂ /TiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂ /glass	0.54	26.1	71.4	10.1	
TiO ₂ -SiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂ -SiO ₂	0.54	27.5	70.7	10.6	
/SiO ₂ /glass					
SiO ₂ /TiO ₂ -SiO ₂ /SiO ₂ /	0.54	26.3	74.0	10.6	
TiO ₂ -SiO ₂ /glass					

膜與空白綠玻璃比較，其效率分別高 0.3 及 0.2%。LR-206 的薄膜具有較高的輸出效率。

一般來說，太陽電池效率會因照光時間過久而衰減，因此溫度對太陽電池來說也是一個重要因素之一 [5, 6]。然而 LR-206 及 Σ X-05 溶液具有溫差的特性，因此我們將塗佈 LR-206 及 Σ X-05 薄膜之溶液蓋在試片上量測溫度對效率的效應。表 3-6 為不同溫度下薄膜之太陽電池效率測試。由圖中得知蓋上未鍍膜玻璃之效率衰減約 23.7%，而 LR-206 及 Σ X-05 薄膜之太陽電池效率衰減約 14.9% 及 13.9%，與溫差結果相呼應，因此也證實了此種薄膜對於效率的衰減確實有抵禦的效果。

3-5 親水性測試 [7, 8]

接觸角是一隻在液體/氣體界面接觸固體表面而形成的夾角。接觸角是由三個不同界面相互作用的一個系統。最常見的概念解說是，一個小液滴在一單位橫向的固體表面，由楊格-拉普拉斯方

程所定義的水滴的形狀，接觸角扮演了約束條件。接觸角測量可由接觸角量角器所測得。接觸角並不限於液體/氣體界面；它同樣適用於兩種液體界面或兩種蒸氣界面。在固體表面上的一液滴，若此液體受到固體表面之作用力甚強（例如水與一種強親水的固體的表面），液滴將會完全地平在固體表面上，而其接觸角約為 0（超親水性）。而非強親水性之固體，則接觸角則會較大，到約 90。在許多高親水性的表面上，水滴所表現自 0 到 30（親水性）。若是固體表面為疏水，則接觸角將大於 90（疏水性）。對於高疏水性的表面，其對水的接觸角可高達 150 或甚至近 180（超疏水性）。在這種的表面上，水滴僅是停留在其上，而非真正對其表面浸潤，可稱之為超疏水性。接觸角因而也提供了表面與液體間作用力的資訊。

因此，我們以自製的薄膜 SiO₂-TiO₂/Glass 進行親水性及光自潔的測試研究。我們將製備好的薄膜經過 550 $^\circ\text{C}$ 高溫退火後，玻璃會有碎裂及變形的情形

表 3-6 不同溫度下薄膜之太陽電池效率測試

	glass		LR-206		Σ X-05	
	初始值	照光 10 min	初始值	照光 10min	初始值	照光 10min
V_{oc} (V)	0.54	0.48	0.55	0.50	0.54	0.49
J_{sc} (mA/cm ³)	61.8	56.8	62.6	62.6	61.7	63.9
FF (%)	65.9	62.0	65.4	61.9	67.0	62.2
η (%)	22.3	17.0	22.8	19.4	22.6	19.5
Effi. difference (%)	23.7		14.9		13.9	

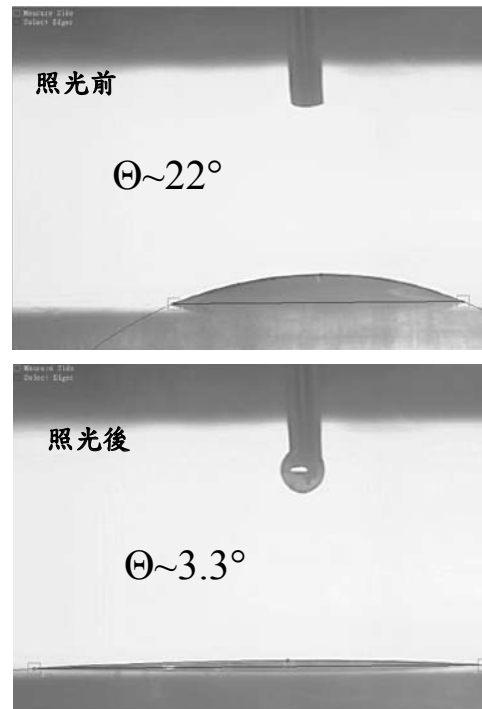


圖3-4 SiO₂-TiO₂之接觸角測試

發生，因此我們將退火溫度降低為500°C，避免上述情況再發生。因此，我們將薄膜在500°C高溫下退火30 min，並針對其親水性進行測試。未鍍膜之玻璃及薄膜照射UV光前後的接觸角如圖3-4所示。

由圖中我們可以發現玻璃照射UV光後，其接觸角並未有顯著的變化；然而，鍍著薄膜後的玻璃經過10 min UV照射，其接觸角會由22度降低為3.3度左右，也證明了此種薄膜的確存在親水性的效能。另外，我們並實際測試薄膜自潔效果的測試，由圖3.5可以發現未鍍著薄膜的玻璃，具有許多的髒汙，但鍍著SiO₂-TiO₂之玻璃之髒汙較少，由此也可證明SiO₂-TiO₂具有光自潔的效果。

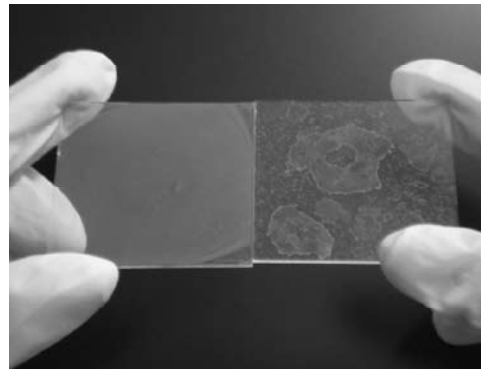


圖3-5 SiO₂-TiO₂之髒汙測試實體圖

四、結論

1. LR-206溶液塗佈於綠玻璃上，此薄膜的平均穿透率大約為82%，較綠玻璃的80.4%穿透率高約2%。也不同轉速下製備另一種ΣX-05薄膜，塗佈SIT chem. 溶液之薄膜，其穿透率平均值約為81.3%，較玻璃80.4%穿透率高約1%。由此可知Nissan chem.溶液之薄膜具有較高的穿透特性。
2. 由模擬結果可得知，欲得到較高的穿透率，需考慮材料的折射率搭配。對單層膜而言，所選擇的材料折射率需小於基材才可得到較大的穿透特性。然而對多層膜而言，折射率的搭配需逐漸變大以降低光損失的機會並利用光干涉的原理使穿透率提高。然而，若是材料的折射率大於基材的折射率，會損失較多的光進而造成穿透率下降。
3. 由溫差測試結果可得知，ΣX-05薄膜塗佈於綠玻璃上，其溫差可達2度左右；而LR-206的溶液塗佈於綠玻璃

上溫差只差1度。對於綠玻璃而言，ΣX-05的薄膜較LR-206薄膜更具有隔熱的效果。

4. 純單晶太陽電池，效率測試約為13.1%，當覆蓋上未塗佈薄膜的綠玻璃時效率會下降至11.0%，但當綠玻璃塗佈上LR-206薄膜時效率會提升至11.3%；而塗佈上ΣX-05薄膜時效率則會提升至11.2%，均較未塗覆之綠玻璃有提升0.2-0.3%。
5. TiO₂-SiO₂薄膜經高溫退火後，接觸角會從22°降為3°，也證明了TiO₂-SiO₂薄膜具有親水性的特性。

參考文獻

1. X. T. Zhang, O. Sato, M. Taguchi, Y. Einaga, T. Murakami., and A. Fujishima, Chem. Mater, 17 (2005) 696.
2. X. T. Zhang, A. Fujishima, M. Jin, A. V. Emeline, and T. Murakami, J. Phys. Chem. B., 110 (2006) 25142.
3. F .E. Ghodsi, F. Z. Tepehan, and G. G. Tepehan, Thin solid Films, 295 (1997) 11.
4. M. S. W. Vong, and P. A. Sermon, Thin Solid Films, 293 (1997) 185.
5. H. Anantha Krishna, N. K. Misra, and M. S. Suresh, Jl. of Instrum. Soc. of India, 39 (2009) 53.
6. Millman and Halkias, 'Integrated Electronics,' McGraw-Hill, (1971).
7. Y. Takata, S. Hidaka, M. Masuda, and T. Ito, Int. J. Energy Res, 27 (2003) 111.
8. 高濂、鄭珊、張青紅，”奈米光觸媒”，五南出版，2004。

Design and Fabrication of Functional High Transmittance Films

Abstract

In this study, the fabrication of super-hydrophilic self-cleaning and high transmittance thin films has been developed. These TiO₂-SiO₂ films deposited by spin-coated on the glass substrate, and the transmission and thickness were controlled by spin rate varied. These films proceed annealed exhibiting antireflection, super-hydrophilicity and self-cleaning properties.

The optical thin films software was used to design and analyze the TiO₂-SiO₂ thin films based on the fixed thickness of 150 nm and the average transmittance would higher than glass substrate. In addition, average refractive indices of the thin films about 1.83 and the average transmission would high than glass substrates were determined by ellipsometry. Furthermore, these films were used for the solar cell application. The results shows that the conversion efficient of the solar cell would enhance 2.6% by deposited the SiO₂-TiO₂ films.

Keywords : SiO₂-TiO₂, super-hydrophilic, self-cleaning, solar cell, thin films