

# 國立交通大學

機械工程系所

碩士論文

金屬奈米陣列結構於塑膠基材上光學性質研究



**The study of metal nano-structure array's optical  
properties on plastic**

研究生：涂正中

指導教授：周長彬 教授

中華民國九十七年六月

金屬奈米陣列結構於塑膠基材上光學性質研究

The study of metal nano-structure array's optical properties on  
plastic

研究生：涂正中

Student：Cheng-Chung Tu

指導教授：周長彬

Advisor：Chang-Ping Chou

國立交通大學  
機械工程學系  
碩士論文



Submitted to Institute of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Mechanical Engineering

June 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年六月

# 金屬奈米陣列結構於塑膠基材上光學性質研究

學生:涂正中

指導教授:周長彬 教授

國立交通大學機械工程學系碩士班

## 摘要

隨著科技的演進發展，人類對於視覺的享受要求越來越高，而光線特性的展現顯然成為一門重要的課題，抗反射膜大多常利用鍍多層膜的方式來實現，而有別於過去近年來一種採用3D次波長結構製作抗反射層，以增進材料表面光線穿透並降低反射率之研究頗受重視。本論文採用時域有限差分(finite difference time domain, FDTD)之數值方法分析模擬可見光波段3D次波長結構之抗反射光學特性。繼之於塑膠基材表面以奈米壓印方式製作圓錐形蛾眼3D次波長結構，並檢驗其光學性質。最後於次波長結構表面鍍製金屬薄膜，製作完成一種具備可見光低反射率及紅外光低穿透率效果之隔熱膜片。於奈米光學模擬研究，當高寬比 $\geq 0.8$ 時，在波長250nm~800nm範圍內其反射率均小於1%。實際之結構製作係於PMMA、PC及PET等塑膠材料表面以熱壓印及紫外光固化成型結構。經驗證實作結構之光學性質與FDTD數值模擬結果相當一致。在此類次波長結構表面鍍製金、銀兩種具備

3D次波長形狀之金屬薄膜，展現了與一般平面金屬薄膜的不同光學性質。以25nm厚度之銀薄膜為例，3D銀薄膜其反射率由平面薄膜之47.6%大幅降低為10.6%(於入射光波長550nm時)，此結果得以實際對應於隔熱膜產品需求。



# **Optical Properties of 3-D Nanostructure-arrayed Polymer Surfaces**

Student: Cheng-Chung Tu

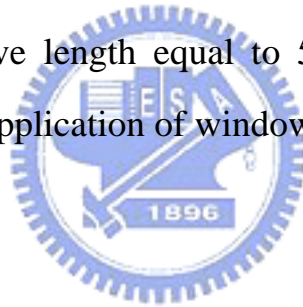
Advisor: Professor Chang-Ping Chou

Institute of Mechanical Engineering  
National Chiao Tung University

## **ABSTRACT**

With the improvement of technology, the demand for entertainment by human beings becomes higher and higher, therefore, the characteristics of light obviously become the important topic. Anti-reflection film is usually manufactured by coating method. However, recently the use of anti-reflection (AR) structured surface has been proposed as an applicable alternative based on both the theoretical and the experimental study. In this article, antireflection structured surface was analyzed by the finite difference time domain (FDTD) method in the visible light spectrum and has been successfully fabricated on plastic substrate by nano-imprint process. The optical properties, include transmittance and reflectance were inspected. In addition, two kinds of metal thin films (gold and silver) were coated on the 3-D sub-wavelength nanostructure surface to examine their optical properties. It was found that the metal-coated AR structures perform well with very low reflectance in visible range and low transmittance in infrared range. This special optical property can be applied in window film to reduce the heat caused by IR absorption. The FDTD numerical calculation was used to

analyze the AR structured surface by the designed profile 3-D conical structure(moth-eye structure). It showed the antireflection (AR) effect (reflectance<1%) when the aspect ratio of the 3D structure was larger than 0.8. In the nano-imprint process, hot embossing and UV curing process were applied to generate 3D nano-structure on plastic substrate as PMMA,PC and PET. The optical property of the fabricated polymer film showed good agreement with the simulation result. In addition, the metal thin films on 3D nano-structure showed much better optical reflection performance compared with the films coating on the flat PET substrate. It also showed that the reflectance of 25 nm-thick silver film on the moth-eye structure can be decreased from 47.6% ( the reflectance of flat silver film with 25nm-thick ) to 10.6% at the entrance wave length equal to 550 nm. The results are very useful for the commercial application of window film product.



## 誌 謝

感謝指導教授交通大學機械所 周長彬教授、工研院機械所 丁嘉仁博士，在學生碩士生涯中給予實驗研究上指導與日常生活上的照顧，教導許多專業知識以及做人處事的態度。另外要感謝諸位口試委員，對此論文的指正與教導，使本論文更加完備與正確。

在工研院機械所的日子，最要感謝的是丁嘉仁博士、沁如學姊，不論是在學業研究、生活休閒方面的關心與照顧，都幫助我很多，感謝丁博有時會帶我散心，以及人超好、超體貼的沁如學姊吃飯時都借我卡刷，平常有東西都會分給我吃，也很高興能幸運的在這個部門當中做事情，讓我學習到了不僅是專業的部分，也結交了很多很好的朋友，真的。企桓學長、葉董、小鮑學長、家瑋學長、文勛學長、盈秀學姊、翊庭學長、張博、聶博、BLUE等，在我工研院裡頭的日子裡給我很多喜樂以及教導，整個就像一個家一樣。

還要感謝實驗室的所有同學，哲瑋學長、柏青、碩宇、涼麵、家豪等，雖平時無法常去實驗室，但還是給予我很多協助。

最後，也是最重要的，我要感謝 神，在我各個人生關卡當中幫助我，也讓我有幸福的家庭，父母還有姊姊，支持且幫助我完成學業，也感謝教會所有的弟兄姊妹幫我禱告，陪我一起度過這時光！

# 目 錄

頁 次

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| 中文摘要.....               | I         |
| 英文摘要.....               | III       |
| 誌謝.....                 | V         |
| 目錄.....                 | VI        |
| 表目錄.....                | X         |
| 圖目錄.....                | X I       |
| <b>第一章 諸論</b> .....     | <b>1</b>  |
| 1-1前言 .....             | 1         |
| 1-2塑膠光學膜片之發展現況.....     | 9         |
| 1-2-1製程技術的種類 .....      | 11        |
| 1-2-2塑膠膜片塗佈技術問題 .....   | 13        |
| 1-3 研究動機.....           | 15        |
| 1-4 研究目的.....           | 16        |
| <b>第二章 文獻回顧</b> .....   | <b>17</b> |
| 2-1次波長結構應用於抗反射發展歷史..... | 17        |
| 2-1-1次波長結構之光學理論探討.....  | 19        |



|                                |           |
|--------------------------------|-----------|
| 2-1-2次波長結構之製程技術.....           | 20        |
| 2-2抗反射之光學原理概述.....             | 27        |
| 2-2-1等效介質理論 (EMT).....         | 27        |
| 2-2-2嚴格耦合波理論 (RCWA).....       | 28        |
| 2-2-3有限時域差分法(FDTD).....        | 30        |
| 2-3金屬薄膜光學性質.....               | 31        |
| <b>第三章 三維奈米陣列結構光學模擬分析.....</b> | <b>40</b> |
| 3-1FullWAVE光學模擬軟體簡介.....       | 40        |
| 3-2奈米結構形狀設計.....               | 41        |
| 3-3光學模擬分析結果與討論.....            | 42        |
| 3-3-1 模擬結果.....                | 42        |
| 3-4金屬奈米薄膜光學模擬分析.....           | 43        |
| <b>第四章 實驗設置.....</b>           | <b>47</b> |
| 4-1研究流程.....                   | 48        |
| 4-2實驗設備.....                   | 49        |
| 4-2-1奈米轉印-微熱壓成形機.....          | 49        |
| 4-2-2金屬薄膜濺鍍設備.....             | 50        |
| 4-2-3紫外光固化設備.....              | 52        |

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| 4-2-4大氣電漿製程設備.....            | 54        |
| 4-3分析儀器.....                  | 56        |
| 4-3-1接觸角量測儀.....              | 56        |
| 4-3-2紫外光/可見光/紅外光分光光譜儀.....    | 58        |
| 4-3-3掃描式電子顯微鏡.....            | 59        |
| 4-4實驗步驟.....                  | 60        |
| 4-4-1 奈米蛾眼陣列結構備製.....         | 60        |
| 4-4-2 模仁抗沾黏處理.....            | 61        |
| 4-4-3塑膠基板表面奈米結構壓印.....        | 63        |
| 4-4-4塑膠基板表面奈米結構金屬鍍膜.....      | 65        |
| 4-4-5塑膠基材表面紫外光固化成形.....       | 66        |
| <b>第五章 實驗結果與討論.....</b>       | <b>68</b> |
| 5-1蛾眼模具抗沾黏常壓電漿處理.....         | 68        |
| 5-2奈米結構壓印成型及分析.....           | 69        |
| 5-2-1 PMMA奈米圓錐結構熱壓印結果及分析..... | 69        |
| 5-2-2 PC奈米圓錐結構熱壓印結果及分析.....   | 77        |
| 5-2-3紫外光固化成型奈米結構結果及分析.....    | 80        |
| 5-4奈米結構FDTD光學模擬與實驗結果比較.....   | 84        |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 5-5 塑膠膜片上金屬奈米結構光學性質分析 ..... | 86  |
| 5-5-1 Au 薄膜鍍於蛾眼結構表面 .....   | 86  |
| 5-5-2 Ag 薄膜鍍於蛾眼結構表面 .....   | 91  |
| 第六章 總結與未來研究 .....           | 97  |
| 參考文獻 .....                  | 100 |

# 表 目 錄

頁 次

|  |    |
|--|----|
| 表1.1 熱塑性材料的性質 .....                      | 11 |
| 表3.1 圓錐狀結構參數設定值 .....                    | 41 |
| 表4.1 奈米轉印設備(SB8E)細項規格 .....              | 50 |
| 表4.2 接觸角量測儀FTA125細目功能與規格 .....           | 57 |
| 表4.3 紫外光/可見光/紅外光分光光譜儀Model V-570規格 ..... | 69 |
| 表5.1 PMMA基板壓印蛾眼結構光學性質檢驗 .....            | 69 |
| 表5.2 蛾眼結構鍍銀光學性質檢驗 .....                  | 95 |



# 圖 目 錄

## 頁 次

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 圖1.1 入射光通過不同介質所產生的反射與穿透 .....     | 2  |
| 圖1.2 抗反射膜(AR film)使用效果 .....      | 3  |
| 圖1.3 抗反射(AR)塑膠膜片結構 .....          | 5  |
| 圖1.4 非均質層之結構示意圖 .....             | 6  |
| 圖1.5 太陽光能量分佈 .....                | 8  |
| 圖1.6 成長薄膜之間所引起的熱膨脹破裂 .....        | 14 |
| 圖1.7 塗層壓力不均勻產生蠕蟲狀的痕跡 .....        | 15 |
| 圖2.1 人造蛾眼結構 .....                 | 18 |
| 圖2.2 漸變折射率示意圖 .....               | 19 |
| 圖2.3 週期性的矽次波長結構 .....             | 21 |
| 圖2.4 矽基板表面的圓柱狀奈米結構之AFM影像圖 .....   | 21 |
| 圖2.5 不同深度的奈米結構在不同波長範圍的反射率情形 ..... | 22 |
| 圖2.6 陽極氧化鋁模版微影技術製作次波長結構流程圖 .....  | 22 |
| 圖2.7 以氧化鋁模版製作矽次波長結構 .....         | 23 |
| 圖2.8 奈米轉印製作矽次波長抗反射結構 .....        | 24 |
| 圖2.9 次波長抗反射結構之反射率光譜圖 .....        | 24 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 圖2.10 | 以全像曝光技術製作母模版流程 .....                          | 25 |
| 圖2.11 | 全像曝光技術的AR結構之SEM影像圖 .....                      | 26 |
| 圖2.12 | 在PMMA基材表面製作抗反射膜結構所得反射率光譜圖 .....               | 26 |
| 圖2.13 | 等效介質理論之表面結構分割圖 .....                          | 27 |
| 圖2.14 | 表面浮雕結構的等效陣列之設計圖 .....                         | 29 |
| 圖2.15 | 二維陣列結構之幾何定義分佈圖 .....                          | 29 |
| 圖2.16 | RCWA與EMT兩種理論對二維結構不同入射角度之反射<br>率分析圖 .....      | 30 |
| 圖2.17 | 二維Yee 晶格只考慮E場極化 .....                         | 30 |
| 圖2.18 | 三維Yee 晶格 .....                                | 31 |
| 圖2.19 | 常見金屬材質之反射率 .....                              | 32 |
| 圖2.20 | 波長121.6nm氧化層計算與測量值比較 .....                    | 33 |
| 圖2.21 | Al加上MgF <sub>2</sub> 層(25nm~38nm)之反射率量測 ..... | 34 |
| 圖2.22 | 非連續金薄膜之穿透率 .....                              | 36 |
| 圖2.23 | 銀薄膜膜厚與吸收特性關係 .....                            | 36 |
| 圖2.23 | 在PET之銀薄膜的(a)反射率(b)穿透率 .....                   | 37 |
| 圖3.1  | Rsoft CAD視窗建立2D模式 .....                       | 40 |
| 圖3.2  | 圓錐狀結構示意圖 .....                                | 41 |

|   |    |
|---|----|
| 圖3.3 連續型之圓錐狀結構 .....                    | 42 |
| 圖3.4 不同週期尺寸圓錐狀結構穿透率模擬結果 .....           | 43 |
| 圖3.5 不同週期尺寸圓錐狀結構反射率模擬結果 .....           | 43 |
| 圖3.6 奈米結構金屬薄膜示意圖 .....                  | 44 |
| 圖3.7 平面金屬薄膜(25nm與50nm金層)光學性質實驗結果 .....  | 44 |
| 圖3.25平面金屬薄膜(25nm~100nm金層)光學性質模擬結果 ..... | 46 |
| 圖3.26平面金屬薄膜(50nm金層)光學性質模擬與實驗結果比較 .....  | 46 |
| 圖3.27平面金屬薄膜(25nm金層)光學性質模擬與實驗結果比較 .....  | 46 |
| 圖4.1 實驗流程圖 .....                        | 48 |
| 圖4.2 奈米壓印機台 .....                       | 49 |
| 圖4.3 載具及固定架 .....                       | 50 |
| 圖4.4 真空濺鍍設備 .....                       | 51 |
| 圖4.5 濺鍍原理 .....                         | 52 |
| 圖4.6 薄膜堆疊過程 .....                       | 52 |
| 圖4.7 UV固化設備 .....                       | 54 |
| 圖4.8 大氣電漿設備 .....                       | 55 |
| 圖4.9大氣電漿源種類 .....                       | 55 |
| 圖4.10常壓大氣電漿裝置 .....                     | 56 |

|  |    |
|--|----|
| 圖4.11 接觸角量測儀系統 .....                                   | 57 |
| 圖4.12 紫外光/可見光/紅外光分光光譜儀 .....                           | 58 |
| 圖4.13 場發射掃描式電子顯微鏡 .....                                | 59 |
| 圖4.14 穿透式電子顯微鏡(TEM) .....                              | 60 |
| 圖4.15 蛾眼結構電鑄模具SEM圖 .....                               | 61 |
| 圖4.16 大氣電漿處理程序圖 .....                                  | 62 |
| 圖4.17 接觸角測量 .....                                      | 63 |
| 圖4.18 溫度與力量關係變化圖 .....                                 | 65 |
| 圖4.19 流量控制器 .....                                      | 66 |
| 圖5.1 全像干涉大面積蛾眼結構模具 .....                               | 68 |
| 圖5.2 全像干涉曝光蛾眼模具SEM檢驗 .....                             | 68 |
| 圖5.3 蛾眼結構模具常壓電漿處理前後接觸角量測 .....                         | 69 |
| 圖5.4 PMMA 單面壓印微奈米結構SEM影像 .....                         | 70 |
| 圖5.5 PMMA表面蛾眼結構壓印結果光譜檢測(壓力27kg/cm <sup>2</sup> ) ..... | 71 |
| 圖5.6 PMMA表面蛾眼結構壓印結果光譜檢測(壓力13kg/cm <sup>2</sup> ) ..... | 72 |
| 圖5.7 PMMA表面蛾眼結構壓印結果光譜檢測(溫度120°C) .....                 | 73 |
| 圖5.8 PMMA表面蛾眼結構壓印結果光譜檢測(溫度130°C) .....                 | 74 |
| 圖5.9 雙面壓印結果 .....                                      | 75 |



|        |  |    |
|--------|--|----|
| 圖 5.10 | PMMA 雙面壓印微奈米結構SEM影像 .....                          | 76 |
| 圖 5.11 | PMMA基板上奈米圓錐蛾眼結構之接觸角 .....                          | 76 |
| 圖 5.12 | PC表面壓力77kg/cm <sup>2</sup> 壓印結果穿透率檢測 .....         | 77 |
| 圖 5.13 | 溫度150°C 壓印結果穿透率檢測 .....                            | 78 |
| 圖 5.14 | PC 單面壓印奈米結構SEM影像 .....                             | 78 |
| 圖 5.15 | 溫度150°C 壓力77Kg/cm <sup>2</sup> PC基板壓印結果反射率檢測 ..... | 79 |
| 圖 5.16 | PC基板上奈米圓錐結構接觸角 .....                               | 79 |
| 圖 5.17 | 紫外光固化壓印成型光學檢測結果 .....                              | 81 |
| 圖 5.18 | PET膜單面壓印奈米結構SEM影像 .....                            | 81 |
| 圖 5.19 | 大面積UV curing 成型奈米蛾眼結構膜片 .....                      | 82 |
| 圖 5.20 | 奈米蛾眼結構膜片視覺效果 .....                                 | 82 |
| 圖 5.21 | PET膜片表面奈米圓錐結構接觸角 .....                             | 83 |
| 圖 5.22 | PET表面奈米連續圓錐結構 .....                                | 84 |
| 圖 5.23 | 次波長連續圓錐結構之光學性質與FDTD模擬結果比較 .....                    | 85 |
| 圖 5.24 | 金(Au)膜覆蓋於蛾眼結構之光學性質 .....                           | 87 |
| 圖 5.25 | 金屬( Au)薄膜試片外觀 .....                                | 87 |
| 圖 5.26 | 金屬( Au)薄膜TEM檢測 .....                               | 88 |
| 圖 5.27 | 金屬( Au)薄膜試片外景實拍測試比較 .....                          | 88 |

|   |    |
|---|----|
| 圖5.28 金(Au)膜平面金屬膜與結構金屬膜之光譜量測比較 .....      | 90 |
| 圖5.29 銀(Ag)膜覆蓋於蛾眼結構之光學性質 .....            | 92 |
| 圖5.30 金屬(Ag)薄膜試片外觀 .....                  | 92 |
| 圖5.31 金屬(Ag)薄膜試片外景實拍測試比較 .....            | 92 |
| 圖5.32 蛾眼結構與金屬膜覆蓋於蛾眼結構膜片光學性質比較 .....       | 93 |
| 圖5.33 銀(Ag)膜平面金屬膜與結構金屬膜之光譜量測比較 .....      | 95 |
| 圖5.34 市售隔熱膜產品(SunMark K100SR)光學性質檢測 ..... | 96 |



# 第一章 緒論

## 1.1 前言

隨著科技的日新月異，知識以及技術不斷的累積及進步，人們對於物質享受的要求層級越來越高，從過去古人點蠟燭照明，到後來愛迪生發明了電燈，開啟了里程碑，而後為了各種的需求不斷的改進與創新，從夜晚路上照明的夜燈、電影院中燈光對視覺上的要求，到現在許多在家庭中建築設計時燈光的擺設與配置，生活中處處充斥著透過光所傳達視覺上的感受，而現代人越來越要求視覺的品質時，光所帶來的舒適度開始成為人們所重視的課題，市面上開始出現許多產品，如標榜防眩光的 3M 檯燈、具抗 UV 及隔熱效果的隔熱膜，及應用於各種電器產品顯示螢幕上的抗反射膜等，如何能有效的控制光的表現，國內外廠商目前正為了兵家必爭這一龐大的藍海商機而無不絞盡力的爭相投入研究中。

本研究主要針對三維次波長陣列結構之光學性質予以模擬分析與驗證，與在其上鍍上金屬薄膜後之對於其光學特性作探討，而目前三維次波長結構主要應用於塑膠基材上，是故大面積化與降低製作成本為發展光學膜片之重要課題。而對於當今次波長結構光學膜片之主要應用是朝向具有抗反射及疏水性功能兩種，隨著液晶平面顯示產品的快速發展與普及，抗反射膜片 (anti-reflection film; AR film)

已成為追求更高視覺效果之必備產品。舉凡需透過視窗螢幕讓眼睛接收訊息的所有尺寸的顯示產品，包括液晶顯示器之偏光膜（基材為三醋酸纖維素；簡稱 TAC）、觸控面板之上板（基材為聚乙烯對苯二甲酸酯；簡稱 PET）、投影電視之前板（基材為聚碳酸酯；簡稱 PC）、電漿顯示器（PDP）及映像管之前板（基材為玻璃）及光學鏡片…等，應用範圍可謂相當廣泛。分析光線在不同介質間傳遞時，在界面會有部分穿透、反射的現象[1]，如圖 1.1 所示。

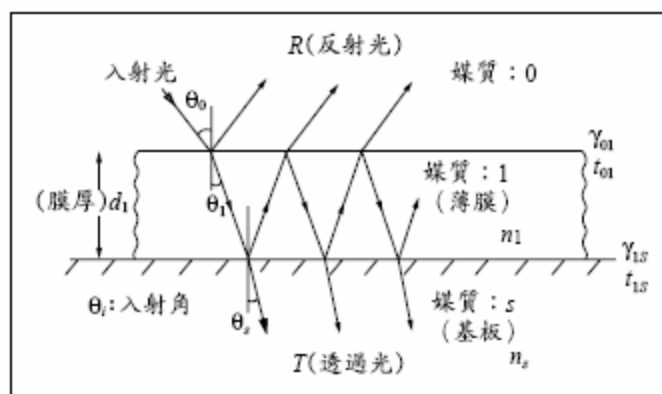


圖 1.1 入射光通過不同介質所產生的反射與穿透

所以在一個光學系統中，若未經抗反射的處理時，則入射光會在系統中各個界面間來回反射，造成許多迷光、眩光及降低整個系統的影像清晰度；若有進行抗反射處理，則可減少反射並且增加光學系統的穿透率[2]，圖 1.2 顯示有無抗反射的處理情況比較。



圖 1.2 抗反射膜(AR film)使用效果 (左上：無 AR，右下：有 AR)

由於外界的光線並無法全部進入顯示器，一般塑膠膜材 (PET or PMMA) 單面會有約 4%左右的反射，反射的光線將影響人眼觀看影像的品質。減少反射可以提高顯示器的對比與色彩鮮明度，所以不論是在 CRT、LCD 或是 PDA 等顯示器的各種資訊、通訊產品及電視都會使用降低反射的抗反射膜來提高影像品質。在光學領域中利用鍍膜來改善光穿透率的方法，已超過百年，亦是現今工業界中經常運用的技術。抗反射層 (anti-reflection layer) 的處理，除了可以提高光學系統的穿透率，對提升顯示器之影像清晰度、以及太陽能電池集光效能之改善亦效果顯著。因此，各種抗反射層的製作方法紛紛被開發出來，包括傳統鍍膜來達成抗反射功能，利用乾式多層膜鍍膜方式或是濕式塗佈高分子及無機材料，但此種方式經常面臨製程成本太高或大面積生產困難，及鍍膜後與基材之間附著性等問題，這些將在後面做探討。

除了傳統的乾式製程（蒸鍍、濺鍍）與濕式製程（塗佈）外，奈米技術在此抗反射上也展現了絕佳的效果，例如：次波長結構（subwavelength-structure）、奈米孔隙薄膜（nano-porous film）、表面奈米結構（nano-corrugation surface）…等等[3-5]，不同抗反射之技術，也在眾多文獻中被發表與探討。

目前常見的降低反射率之方法有兩種：

(1) 利用多層膜光學干涉[6]：

此方法是利用入射波通過塗層表面時，有穿透及反射產生，而穿透的光線抵達另一界面時，亦會有部分穿透與反射。若控制膜層的光學厚度（膜層折射率與膜層厚度相乘值）為入射波波長的  $1/4$  的奇數倍，讓反射波形成破壞性干涉，即可得在某設計波長處的反射率趨近為零之抗反射效果，但對其他波長處反射率不一定為零。理論上此類的抗反射膜，能夠使某一處波長的反射率降低至零，但是由於目前材料沒有足夠低折射率的材料存在。且特定波長的光在入射時進入的角度不同時，在介質中行徑與垂直入射不同，因此仍有部分的光會再次反射，為了增加不同入射角度時濾光性更完整，且不同波長時膜厚需改變的情況下，會鍍上多層膜以確保能在寬廣波域內得到很低的反射率，此即帶通濾光片，透過鍍多層膜的方式，來達到特定波段、不同入射角時更完整的抗反射效果。一般的乾式製程、濕式製程皆是運

用此原理，所衍生出來的技術。

AR鍍膜可使反射率降低至 $< 1\%$ ，常用真空蒸鍍的方式是於基板上蒸鍍多層高低折射率不同的物質，高折射率的材料以 $TiO_2$ 為主，因為它的折射率在硬膜中為最高者，也有人選擇 $ZnS$ ，或因製程上的考量而選用 $SnO_2$ ，低折射率的材料以 $SiO_2$ 、 $MgF_2$ 為代表，經設計鍍上二層、四層或更多層的交替多層薄膜，即可將反射率降至 $1\%$ 以內，因不是連續式生產，其單價較高且尺寸受限，主要應用於戶外使用的攜帶式產品；另一種low reflection film (LR) 單價較低，主要是塗佈具有抗反射之材料，可以連續式生產，但僅可將反射率降低至 $2\%$ ，多使用在大尺寸的顯示器上。一般顯示器用光學抗反射膜片結構如圖 1.3 所示。

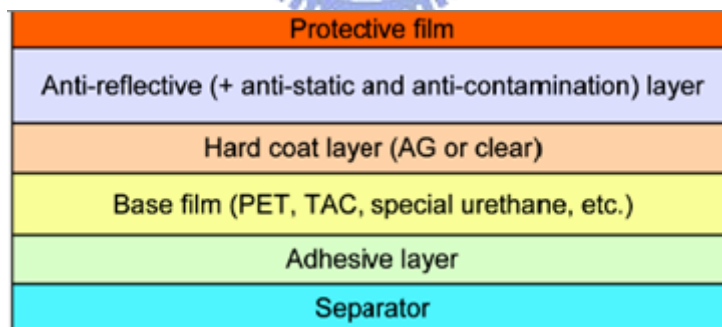


圖 1.3 抗反射(AR)塑膠膜片結構

(2) 非均質層 (Inhomogeneous layer) [7]：

非均質層法是基材表面有一非均質層材料，此結構的設計是使得折射率能從空氣介質連續漸變到基板的情形，而且在基板上的這些結構大小尺度，必須小於光之波長，以減少光通過此結構所產生的散射，而

達到降低反射率的效果。表面結構的光學特性解釋如下，如果是連續的表面結構變化，就像是漸變或是梯度的折射率變化，可藉由等效膜層的梯度折射率，呈現出有效的趨勢變化，如同鍍上多層膜的方式，便可以在一段非常寬廣的波段達到最佳的抗反射效果。另外，此非均質結構擁有對入射角度不敏感的特性，對於在設計寬廣入射角的抗反射膜地方是另一特點。相關的製作技術如：次波長結構

(sub-wavelength structure)、表面奈米結構 (surface nano-corrugation) 及奈米孔隙薄膜 (nano-porous film) 皆屬於此類。如圖 1.4 所示。

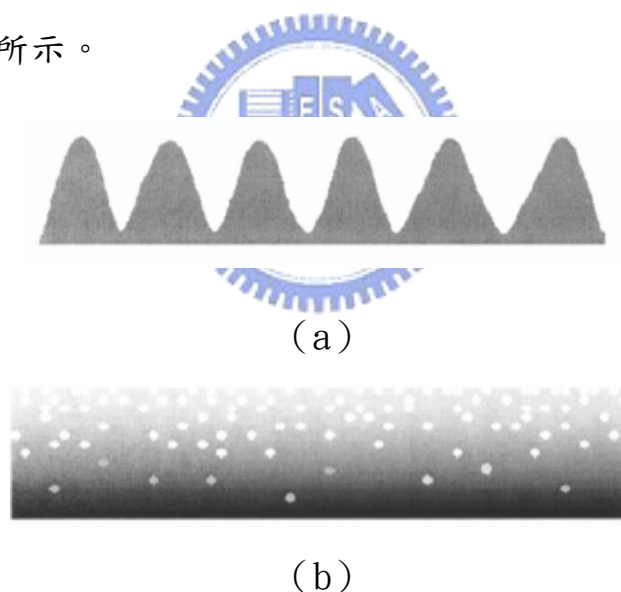



圖 1.4 非均質層之結構示意圖(a)次波長結構、(b)多孔性的膜層

除了上述抗反射用在許多平面顯示面板上，就太陽能電池而言近年來因應全球節省能源之發展趨勢，科學家們不斷的研究，再加上半導體產業技術的進步，太陽能電池的使用也越來越普遍，例如手錶、計算機、汽車、飛機等，我國太陽光電產值也從 2005 年 70 億到預估



2008 年為止會有 220 億之產值的可能，市場預估 2007 到 2010 年將維持 30% 成長，因此如何增加在光學薄膜上處理使光的透射增加，降低反射，進而提高轉換效率成為了非常的重要的課題，目前最常見的技術為製作一抗反射層，傳統是利用鍍抗反射膜，效果良好，但在強光長久照射，及高溫高熱情況下，則薄膜的穩定度就有待觀察，目前開始有學術單位及廠商，如 Frensel Optics, Walheim 等，利用在光學薄膜在其上做抗反射結構來降低反射率，如透過塗佈高分子薄膜材料，再用特殊溶劑去除，使表面產生多孔特性，或是用反應離子蝕刻，在表面產生微米級的粗糙表面等來達成。



塑膠光學膜片除了抗反射膜應用外，居家與車輛窗戶所使用之節能隔熱膜片逐漸受到重視。根據經濟部能源局的統計，前年我國的能源消費量中，工業部門以 56.8% 的用量居冠，次為住商部門的 18.5%，而住商又為能源消費量成長最快之部門，相形之下建築節能技術的發展變得益顯重要。一般車輛、家庭或辦公場所由於採光之需要，窗戶的設計是不可避免，導致太陽光線直接進入室內，造成室內溫度的上升，最後的對策便只有提高空調運轉降低溫度，致使更多能源被大量消耗。分析太陽光的光譜從紫外線一直延伸到紅外線，最長波長約為 4,000nm。不過以能量分佈來說，主要是在狹窄的可見光線波段占 45%。其他則為紫外線占 2~5%，紅外線占 50%，如圖 1.5。隔熱膜片

之使用目的在於阻絕紅外線及紫外線波段的光線，並盡可能使可見光得以穿透。

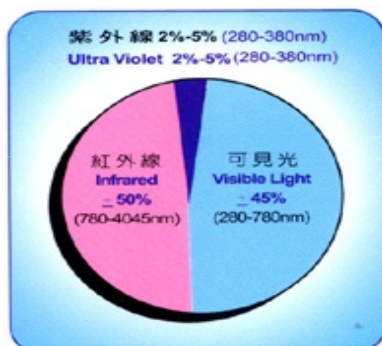


圖 1.5、太陽光能量分佈

一般隔熱膜片涵蓋汽車及建築用兩大類，其功能在於阻絕室外的紫外線及紅外線，避免此類有害人體或損害家具裝潢的光線進入室內，同時減少陽光所產生之熱量，以降低室內溫度，進而達成節約能源的目的。目前市售隔熱膜片能阻絕 99% 以上的紫外線，及阻絕 35%~97% 之紅外線，其製程一般採用多層光學薄膜鍍膜技術，產品薄膜層數常達數十甚至百層以上，其中並含有單層或多層金屬層塗佈，因此膜片在阻絕紫外線及紅外光線的同時，亦造成可見光約 30~80% 不等之阻隔，致使大部分可見光之遮蔽成為無法避免的負面效果。

一般膜片因於阻隔紅外線及紫外線波段的光線時，容易造成可見光穿透大幅降低，影響室內採光照明；同時因為造成窗戶表面成為高反射率性質，在光線藉由金屬表面反射後，便造成內反光現象，而易產生明顯反光倒影。於居家環境影響視覺美觀，於車輛駕駛則因為側窗玻

璃有明顯內反光造成後照鏡視線死角，無法看清後方來車的車況而困擾駕駛者。

在製程方面，傳統隔熱膜片主要採用多層光學薄膜鍍膜或金屬薄膜鍍膜來達成阻斷紫外線及紅外線的目的，傳統染色隔熱膜，製作原理是利用染料染上膠膜，在隔熱效果上不佳又很容易退色，經太陽光長時間曝曬顏色也會越來越淡，隔熱效果不好也不實用。新一代金屬隔熱膜，金屬隔熱膜乃是利用一層含金屬原料的薄膜與膠膜壓制而成的，在隔熱性能上比染料膜效果好很多，也較染色膜不易退色。

有鑑於此，本研究嘗試將 3D 次波長結構塑膠膜片表面再鍍製金屬薄膜，研究並探討是否使得膜片在阻絕大量熱輻射（紅外線）的前提下，能提升可見光穿透率，並減低內側之反光。以此作為一種具備金屬次波長結構表面以實現可見光高穿透低反射功能之帶通濾波膜片，進而提高其商業應用之參考價值。

## 1.2 塑膠光學膜片之發展現況

塑膠材料因為有優異特性與價格便宜的優點，使得射出成型或熱壓技術產生的塑膠元件將取代玻璃材質的光學元件。在塑膠表面上產生的抗反射塗層或減少反射效果，兩種方式都扮演著重要的角色。抗反射性質著重部分有增加光線穿透率、增進顯示對比；並且在成像和清晰系統中，避免眩光及鬼影的形成。抗反射（anti-reflection；AR）

塗層應用在玻璃光學上已經有多年的成效；而在塑膠材料上的塗層是目前迅速發展的領域，應用層面包括：眼鏡的塑膠鏡片和光學透鏡、行動電話的攝影鏡頭、以及用在保護顯示器或螢幕表面的護目裝置等。

對於熱塑性材料在光學上的一些重要特性[8]，如表 1.1 所示。

當使用電漿或化學製品時，不同化學成份會產生不同的反應。塗佈在塑膠材料上對於長期穩定性的考量，最顯著的环境威脅因素如：紫外光照射和多變的濕度環境，這些威脅將導致聚合物塗層產生體積形狀變化和結合面的影響。另外對於塗佈製程的容許溫度考量方面，塑膠基材在乾式製程上使用蒸鍍方式是困難的，而濕式製程則需考慮高溫硬化過程。因此，已制定於玻璃的塗佈技術並不能用在聚合物上，而且不同的聚合物需要不同的製程參數。

表 1.1 熱塑性材料的性質

| 材料        | 型號               | $n_D$<br>(587.6nm) | Abbc<br>VD 值 | 光的透射<br>度(%) 3mm | 抗拉強度<br>(MPa) | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 吸水性%<br>24h, 23°C | 撓度溫度<br>ASTM D648 |
|-----------|------------------|--------------------|--------------|------------------|---------------|----------------------------|-------------------|-------------------|
| 甲基丙烯酸     | 樹脂玻璃 7N          | 1.491              | 58           | 92               | 3200          | 1.19                       | 0.3               | 95                |
| 酸酯        |                  |                    |              |                  |               |                            |                   | 124               |
| 聚碳酸酯      | Markrolon LQ2647 | 1.585              | 30           | 91               | 2400          | 1.2                        | 0.12              | 173               |
|           | Apec HT9351      | 1.566              |              | 88               | 2300          | 1.15                       | 0.2               | 123               |
| 聚還烯煙      | Topas 5013       | 1.533              | 58           | 92               | 3100          | 1.02                       | < 0.01            | 122               |
|           | Zeonex E48R      | 1.53               | 56           | 92               | 2500          | 1.01                       | < 0.01            | 123               |
|           | Zeonex 480R      | 1.525              | 56           | 92               | 2200          | 1.01                       | < 0.01            | 101               |
|           | Zeonor 1020R     | 1.53               |              | 92               | 2100          | 1.01                       | < 0.01            | 110               |
|           | Arton FX4727     | 1.523              | 52           | 92               | 3000          | 1.08                       | 0.05              | 125               |
|           | Apel 5014DP      | 1.543              | 56           | 90               | 3200          | 1.04                       | 0.09              | 174               |
| 聚砜(PSU)   | Udel P-1700      | 1.634              | 23           | 84               | 2480          | 1.24                       | 0.3               | 208               |
| 聚醚砜 (PES) | Ultrason E2010   | 1.65               |              | 80               | 2700          | 1.37                       | 2.1               | 122               |
| 聚醯胺       | Trogamid CX7323  | 1.516              | 45           | 89               | 1400          | 1.02                       | 0.3               |                   |

### 1.2.1 製程技術的種類

#### (1) 真空式鍍膜：

以物理機制的蒸鍍 (evaporation) 或是濺鍍 (sputtering) 的方法，將一些金屬氧化物如： $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ ...等材料，附著在基板上，利用折射率的差異，加以設計並精確的控制厚度，可以得到較佳的抗反射效果，這屬於乾式製程；上述的方式是常見的鍍抗反射膜的技術。而製程溫度必需低於塑膠基材的熱變形溫度，其大部分塑膠材料的熱變形溫度在  $120^\circ\text{C}$  左右。可參照表 1.1 的說明。

現今塗層技術基於離子輔助於蒸鍍的應用處理或冷電漿式 (cold plasma) 的化學氣相沉積 (CVD) 製程[9-10]，使得製程溫度可以控

制在低溫。有關離子輔助製程的例子簡單介紹如下：電漿離子助鍍 (plasma ion assisted deposition) 技術，當充以氬氣則產生輝光放電，形成電漿，於是電子在強力磁場作用下環繞行進，離子跟著被吸向基板上，產生沉積效果；而通常離子能源在 60 到 180 eV 之間，但是對薄層塑膠製品來說只要在 120 eV 以下就可完成[11]。另外磁控濺鍍 (magnetron sputtering deposition) 製程也是一種在塑膠基材上做鍍膜的方式，因為它有較高的能量和濺射率，使得在熱塑性材料上也有很好的薄膜品質，而且密閉的反應室為低溫製程。電漿輔助化學氣相沉積法 (PECVD) 在塑膠基材上沉積薄膜，他的優點為使用微波 (microwave) 或射頻 (radio frequency) 式電漿提供能量，所以成長溫度可以較一般的 CVD 系統更低，但缺點是容易會有微粒的污染以及薄層的均勻性不易控制[12]。

## (2) 濕式化學塗佈 (溶膠-凝膠法；sol-gel)：

所謂溶膠 - 凝膠法製程 (sol-gel process) 係利用次微米膠體懸浮物 (submicron colloidal particles suspension) 來製備粉末或薄膜材料的方法。利用溶膠-凝膠法來製備奈米級材料是一種具有前瞻性的製備方法。這是因為它具有：在低溫合成可大幅降低製造成本、有機與無機物的比例可依材質所需而自由調整、薄膜容易達成均一性等等，因此可廣泛的應用在塑膠材料上，溶膠-凝膠法製程須控

制的變因甚多且過程較複雜，使得對產物的微結構大小皆有不同程度的影響。

### 1.2.2 塑膠膜片塗佈技術問題

#### (1) 塗層黏著之間的影響：

在真空式鍍膜製程中，通常不能避免塑膠會與電漿之間產生互相影響，因為電漿的放射物會影響塗層黏著性質、表面能與表面粗糙度、塗層介面之間的共價鍵組合。而目前已經有處理黏著效果的一些方法：表面交叉結合法、介面擴散法；來加強分界層的抗壓能力與黏著力。而波長能量也會對黏著性質產生影響，當低於波長 200nm 時，磁性輻射物有足夠的能量去破壞結合力；相對的低於波長 120nm 時，光子能量可解離有機物分子。不過我們可藉由選擇不同的塑膠材料，來減少輻射能產生的化學反應；而且輻射的穿透深度取決於材料本身的吸收係數[13]。

另外在分界層中若加入鉻和矽的氧化物，可增進塗層之間的黏著效果；對於塑膠材料的原子架構中，如果能讓材料本身的原子和一個金屬原子之間產生共價鍵結的能力時，那麼在分界層中就能形成高的黏著力。

#### (2) 機械性質與熱效應問題：

由於薄膜與基材之間有不協調的熱能與應力成長，使得塗層會產生殘

留應力的問題，而在塑膠基材上沉積薄膜時，因為基材與薄膜兩者之間的熱膨脹差別，更產生了熱應力的起源[14]。在許多的研究指出，殘留應力的產生取決於真空鍍膜製程的參數，可透過調整製程參數範圍，來降低問題的嚴重性。而控制製程溫度將是影響整個問題的所在。因為有殘留應力的產生，使得成長的薄膜會有脫落與裂痕的情形發生，如圖 1.6 所示，在PMMA基材上塗上  $1\ \mu\text{m}$  的  $\text{SiO}_2$  所觀察到的破壞裂痕。因為在高溫的沉積過程中，溫度所引發的熱張力大於薄膜的抗拉應力，使得裂痕成長。而不足的黏著也是另一種塗層產生的問題之一，如圖 1.7 所示。彎曲的痕跡是塗層壓力產生不均勻的關係。塗層壓力可透過限制薄膜厚度和沉積參數來達到最佳化的控制，以防範脫落的情形發生[15]。

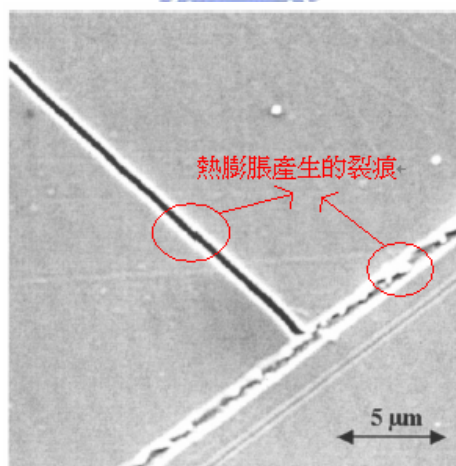


圖 1.6 成長薄膜之間所引起的熱膨脹破裂



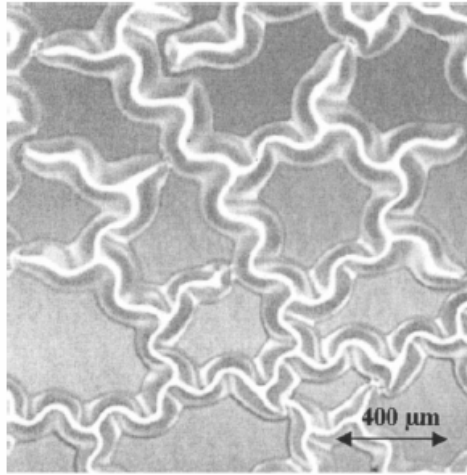


圖 1.7 塗層壓力不均勻產生蠕蟲狀的痕跡

### 1.3 研究動機

即便高分子塑膠材料作為基材雖然可以達成低成本及高生產效能之優異性，但在塑膠基材上鍍多層膜的方式，使得被鍍物與基板之間存在著一些問題，例如：黏著性、熱匹配、薄膜厚度的控制與鍍膜技術…等等。因此除了塗佈材料的方法外，另一種透過達到次波長等級的模具在基材上成型的方式為目前正在研究的部分，從夜行昆蟲的眼睛角膜上發現存在著一些尺寸小於波長的突起結構，此結構大小大約在 200~300nm，也就是這樣的結構使得夜行昆蟲在行進上，不受光線的干擾而能順利的飛行。其小於波長的突起結構本身就是一種自然界中的抗反射結構。

本研究利用次波長結構，週期為 230nm 的蛾眼模具製作於塑膠基材上來觀察其光學性質，目前在次波長結構成型的方式大部分都是使用微影製程為主，不論是使用電子束 (electron beam)、雷射刻寫等

儀器作用於光阻、矽、石英或其他材料上。而在 2003 年德國 Fraunhofer 研究中心的 V. Boerner 等人發表，利用全像曝光 (holographic exposure) 在鎳基板上製作週期性，且結構完整的大面積模具，而在 PMMA 基材上製作抗反射膜，此方法為正型光阻經全像曝光、顯影，得到表面浮雕結構 (surface-relief structure) 後，以電鑄 (electroforming) 方式將表面浮雕結構複製在金屬模具上。[16]。

本研究利用光學模擬軟體針對圓錐形次波長結構，探討不同深寬比時抗反射光學性質，並採用工研院從德國 Fraunhofer 研究中心購置的蛾眼模具，將模具的表面結構轉印至塑膠基材表面，並分析其光學性質。此外為了增強本研究對於商業應用的參考價值，創新於陣列結構表面鍍製金屬薄膜並分析光學性質，進一步了解 3D 奈米金屬薄膜陣列結構之光學物理性質，期望能進一步用在商業用途上。

## 1.4 研究目的

針對 3D 次波長陣列進行光學模擬與分析，期望利用此一單層結構能夠選擇性在可見光頻譜波長範圍達到抗反射效果。

並對次波長結構上加上一層金屬薄膜於進行光學模擬分析，探討是否使得膜片在阻隔大量熱輻射（阻隔紅外線）的同時，也能提升可見光穿透率，並減低內側之反光。

## 第二章 文獻回顧與基礎理論

利用鍍膜方式以增進光學元件之穿透率，首次於西元1817年由德國Fraunhofer研究院，利用酸蝕法成功的製造抗反射膜使透鏡之透光率增加[17]，而後演進至今，現今於光學鏡片上進行光學鍍膜衍然已成為光學系統設計與製作之標準製程。而關於探討次波長結構（sub-wavelength structure；SWS）之抗反射功能則於西元1967年由C. G. Bernhard 首先於文中描述，發現自然界許多昆蟲的眼睛，例如飛蛾的眼睛（moth-eye），即具有相同於人類所使用的鍍膜方式所產生之抗反射功能，觀察蛾眼的表面具有一些尺寸小於波長的突起結構，此結構本身就是一種自然界中的抗反射結構。

### 2.1 次波長結構應用於抗反射發展歷史

1973年P.B. Clapham、M. C.Hutley 兩人於Nature期刊一篇研究中首先製作仿自然界人造蛾眼結構[18]，製程利用全像干涉的方法在玻璃表面上塗佈光阻（photoresist），以人工方式製作出小於波長的圓錐形之規則陣列，尺寸大小約為200 nm左右，量測結果發現正如自然界蛾眼結構一樣，圓錐型光阻陣列結構具有降低反射率的效果，如圖2.1所示。

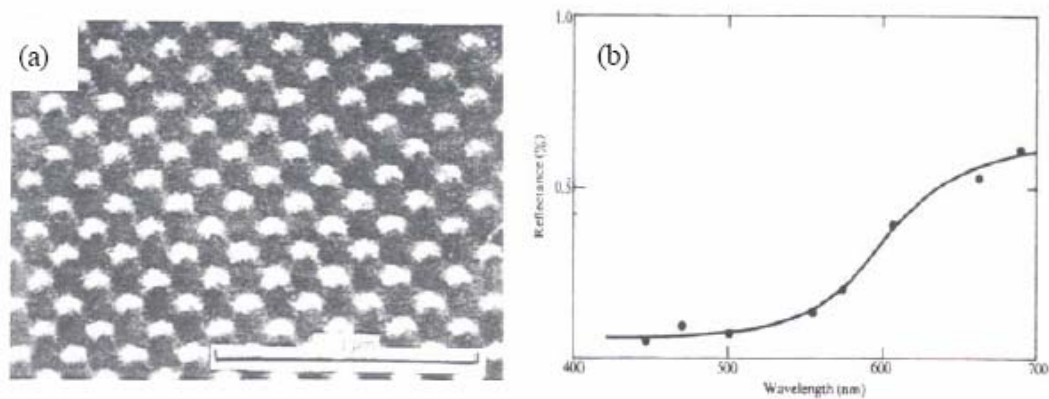


圖2.1人造蛾眼結構(a)Nature期刊中的仿蛾眼表面結構之電子顯微鏡影像(b)反射率光譜圖[18]

在1982年Wilson等人，嘗試進一步將蛾眼結構的光學抗反射特性加以分析[19]，發現抗反射隨著表面結構的形狀不同而改變，因此認為結構之所以造成抗反射特性，為材料表面因形貌造成材質折射率呈現梯度變化所致，並且隨著表面蛾眼結構深度的增加，反射率則呈現逐漸下降的趨勢，如圖2.2所示。意即當材料表面具有小於波長的突起結構，能夠在空氣與表面結構之間產生有效的梯度折射率（gradation of refractive index），能夠抑制反射並且光的散射可以忽略，後來稱之為蛾眼效應（moth-eye effect）。

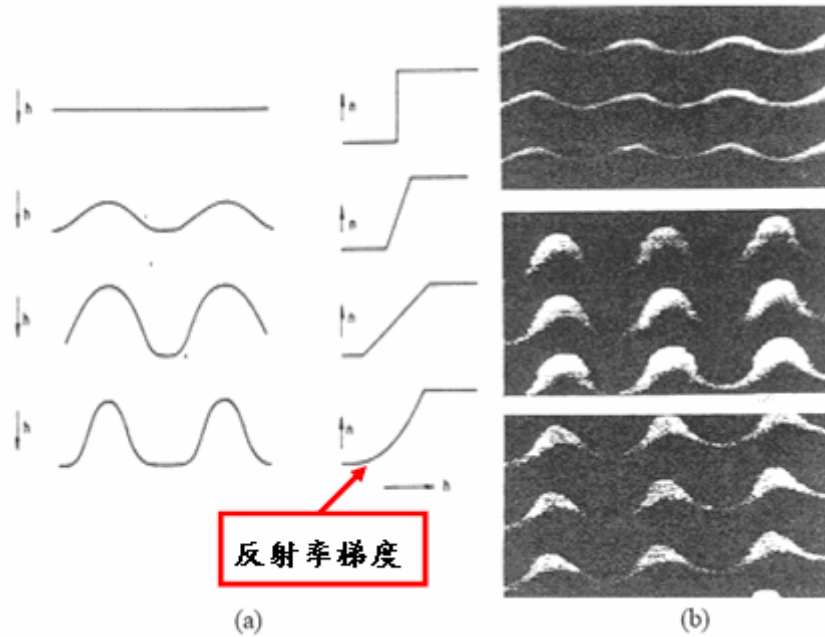


圖 2.2 (a)表面結構形式不同所相對應不同的漸變折射率之示意圖

(b)不同深度的蛾眼結構之電子顯微鏡影像圖[19]

### 2.1.1 次波長結構之光學理論探討

關於這樣定性的描述與發現，並不足以科學角度來解釋此一特殊的光學現象，於是後續便吸引更多包含次波長光學原理探討、奈米光學模擬分析及奈米結構製程之眾多學術研究投入與探討。其中光學原理探討方面M.G.Moharam與 T.K.Gaylord兩位大師自1981至1995陸續提出多篇論文，其中包含針對一維及二維光柵之次波長效應進行分析並建立理論模式，以準確提供光學模擬所需之模型。其分析方法主要為利用嚴格向量理論，或所謂之嚴格耦合波理論 (RCWA) 加以分析Maxwell波動方程式。然而針對三維之複雜空間模型，利用此分析方式無法順利求得解析解，亦即無法計算求得正確之光場傳遞結果。

因此後續理論模式之推導的相關研究便數量逐漸減少。另一方面，隨著半導體製程技術能夠製作出更小更精確的小尺度的結構，意即面積微奈米結構之製程技術日漸成熟，相關研究轉而投入製程之相關研究，其中包含1987年Yuzo Ono、1999及2001東北大學K. Hane教授、1992年M.E. Motamedi、1997年Philippe Lalanney、2000年K. Hadobas等，均成功利用曝光顯影或電子束顯影技術於矽晶圓上製作不同之奈米結構並驗證其抗反射效能。

### 2.1.2次波長結構之製程技術

上述日本東北藝術工科學校的K.Hane教授，首先在西元1999年同時利用電子束微影（electron beam lithography）以及迅速的原子束（SF<sub>6</sub> fast atom beam）兩種技術，先在結晶性的矽基板上定義出所要的圖形結構[20]，然後蝕刻出具有週期性排列的二維次波長結構陣列（two-dimensional sub-wavelength structure），如圖2.3所示。此次波長結構外觀形貌為錐狀、深度為350 nm、週期性距離為150 nm，在波長200~2500 nm範圍中，發現具有次波長結構的矽基板在波長400 nm處之反射率，可以從原本矽基板的57 %降低到0.5 %，印證了具有次波長結構的表面能夠降低原先基板的反射率。

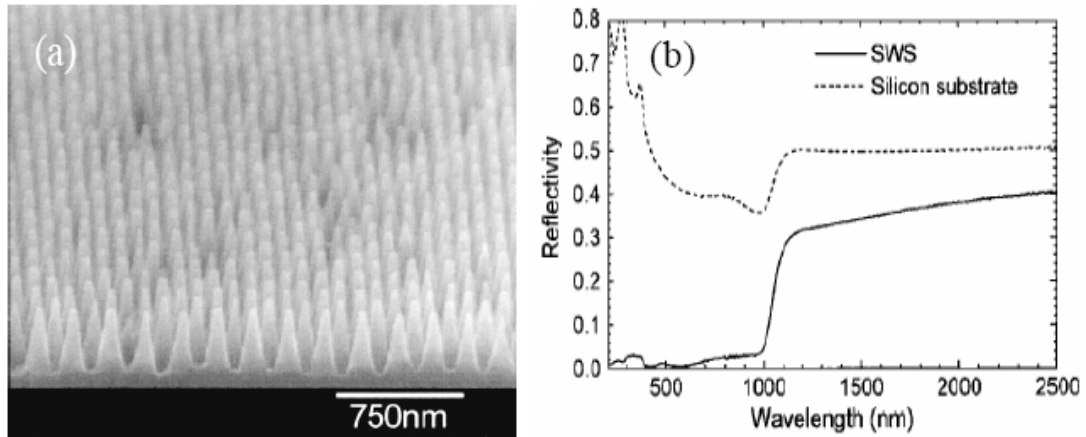


圖 2.3 (a)週期性的矽次波長結構之 SEM 影像圖 (b)矽基板與矽次波長結構之反射率光譜圖[20]

緊接著在西元 2000 年英國的 K.Hadobas 等人，也發表了利用光學干擾微影技術（optical interference lithography）製作的奈米結構陣列[21]，奈米結構外觀形貌為圓柱狀，週期約 200nm、深度 35~190nm，如圖 2.4 所示。進一步探討不同深度的奈米結構陣列對不同波長的反射率變化情形，如圖 2.5 所示。研究結果顯示，抗反射效果隨著矽基板表面奈米結構深度變深而更趨明顯。

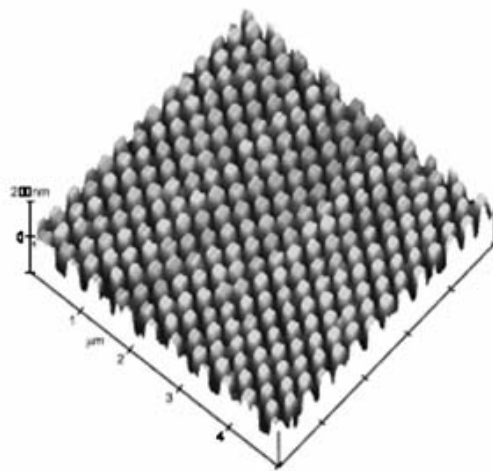


圖2.4 矽基板表面的圓柱狀奈米結構之AFM影像圖[21]

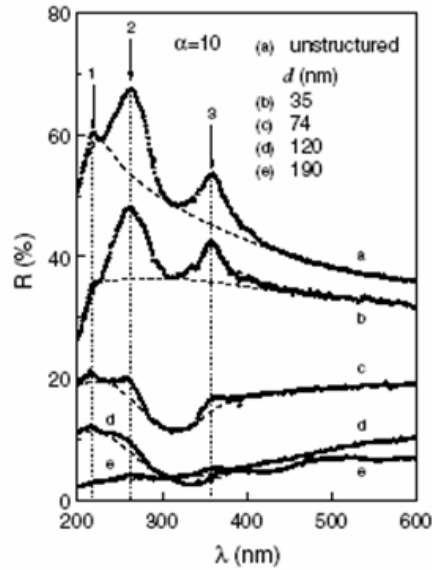


圖2.5 不同深度的奈米結構在不同波長範圍的反射率情形[21]

2001 年日本東北大學的K.Hane教授又利用具有規律性的陽極氧化鋁模版（ordered anodic porous alumina；OAPA）微影技術[22]，用轉印的方式來定義矽基板表面上的圖形結構，取代原先的電子束微影的昂貴製程，再用迅速的原子束（ $\text{SF}_6$  fast atom beam）來蝕刻出次波長的結構，如圖2.6所示。

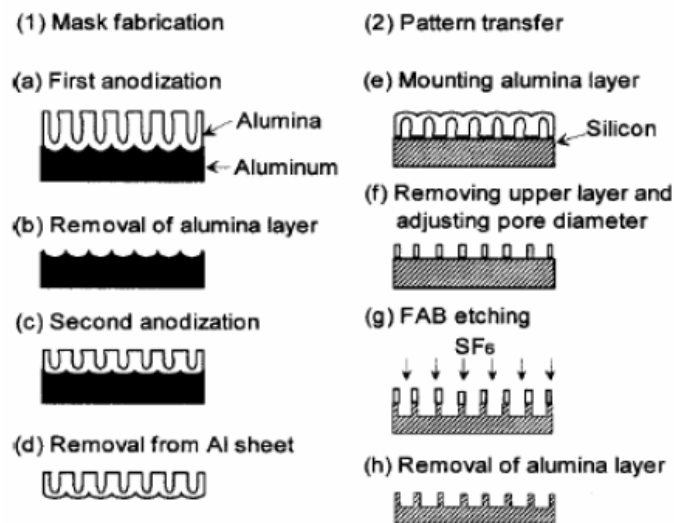


圖2.6 陽極氧化鋁模版微影技術製作次波長結構流程圖[22]



K.Hane教授所製作出來的抗反射結構一樣具有週期性約為100 nm、長徑比 = 12左右，在可見光的波段（ $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ ）內反射率可以從40%降低到1.6%左右，並且利用嚴格耦合波理論（rigorous coupled-wave analysis；RCWA）去模擬計算次波長結構的抗反射特性，如圖2.7所示。

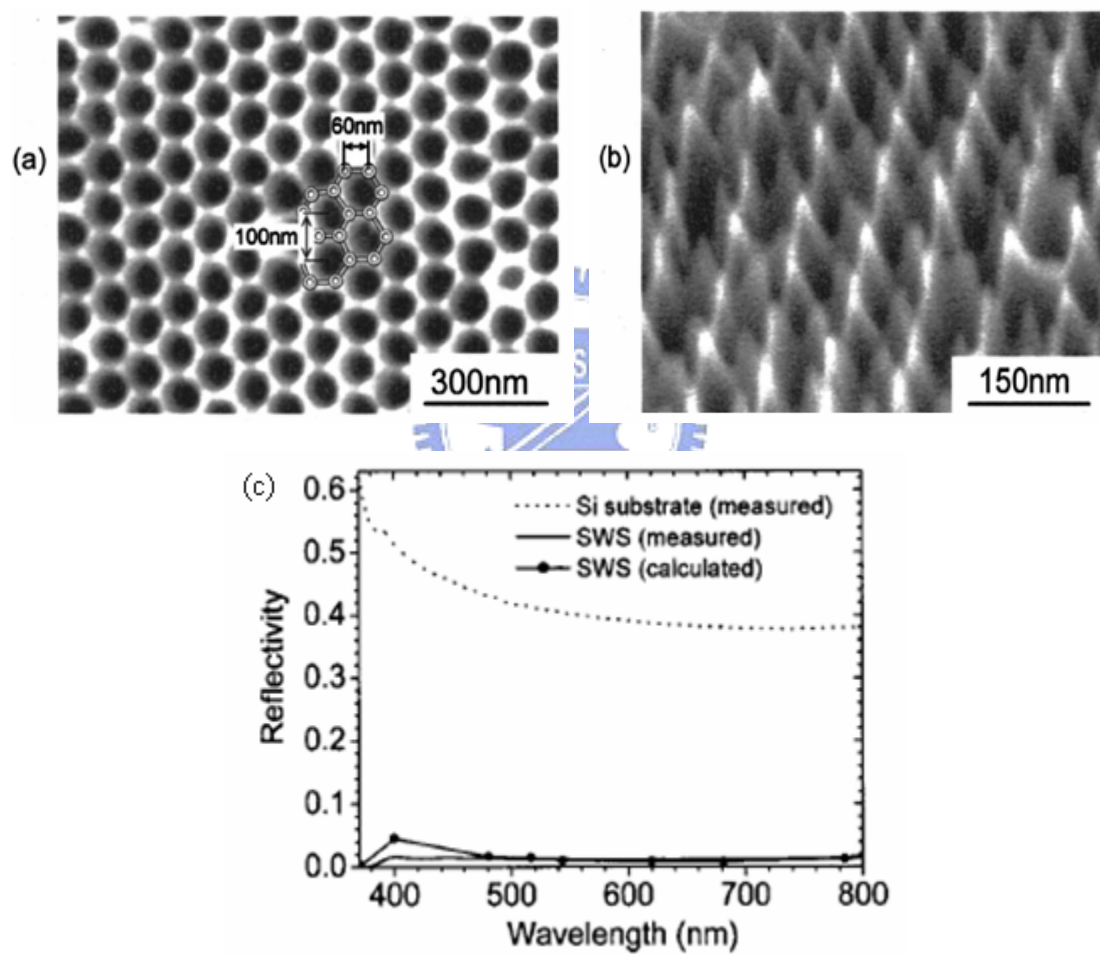


圖2.7 (a)週期性的陽極氧化鋁模版 (b)矽次波長結構之SEM影像圖  
(c)次波長結構反射率光譜圖[22]

西元2003年美國普林斯頓大學的Stephen Y. Chou教授，首度嘗試以新穎的奈米刻印蝕刻( nanoimprint lithography ; NIL )的方式 [23]，成功的在矽基板上製成了大面積的之矽奈米柱陣列結構，此二維的次波長抗反射結構外觀為錐狀，深度約為520 nm、週期200 nm，如圖2.8所示。在可見光的波段內的平均反射率可降低到 $< 5\%$ ，如圖2.9所示。

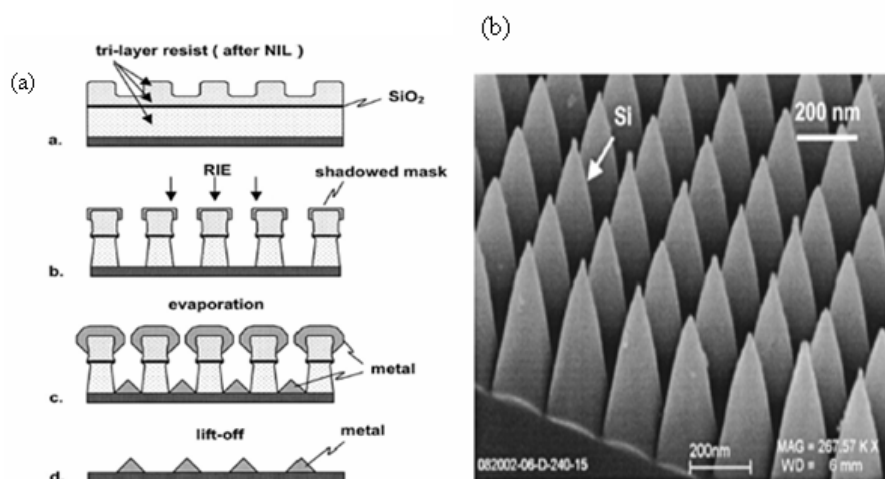


圖2.8 (a)奈米轉印蝕刻大面積的矽奈米柱陣列之製造流程

(b)矽的次波長抗反射結構之SEM影像圖[23]

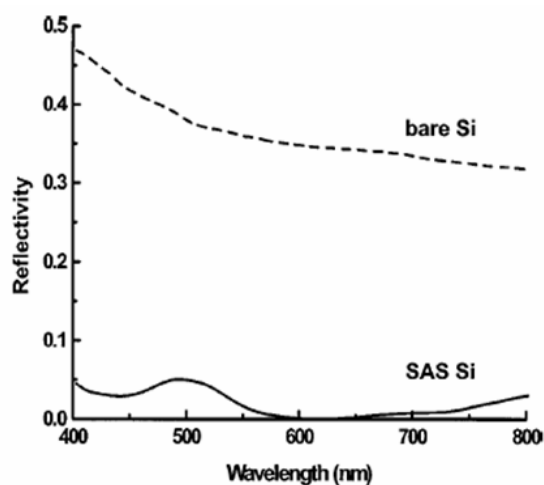


圖2.9 次波長抗反射結構之反射率光譜圖[23]

2003年德國Fraunhofer研究中心的V. Boerner 等利用全像曝光（holographic exposure）的方式來製作抗反射膜，則為實現大面積製作抗反射膜相關研究中最受注目的研究。其方法為正型光阻經全像曝光、顯影，得到表面浮雕結構（surface-relief structure），再鍍上一層金屬後，以電鑄（electroforming）方式將表面浮雕結構複製到金屬模具表面，作為母版（stamper），再以母版作大量複製生產，整個流程如圖2.10所示[24]。

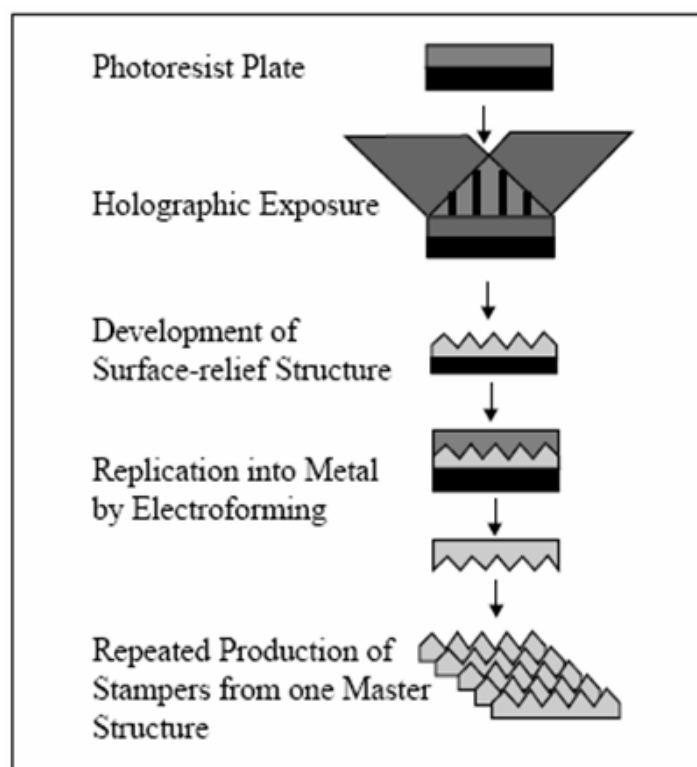


圖2.10 以全像曝光技術製作母模版流程[24]

圖 2.11 是以此法製作抗反射膜的 SEM 圖。圖 2.12 則是以此法在 PMMA 基材表面兩面製作抗反射膜結構所得反射率光譜圖，總反射

率可控制在 2% 以下（單面反射率在 1% 以下）。

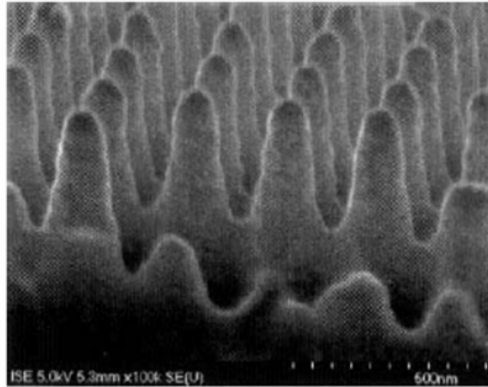


圖 2.11 全像曝光技術的 AR 結構之 SEM 影像圖[24]

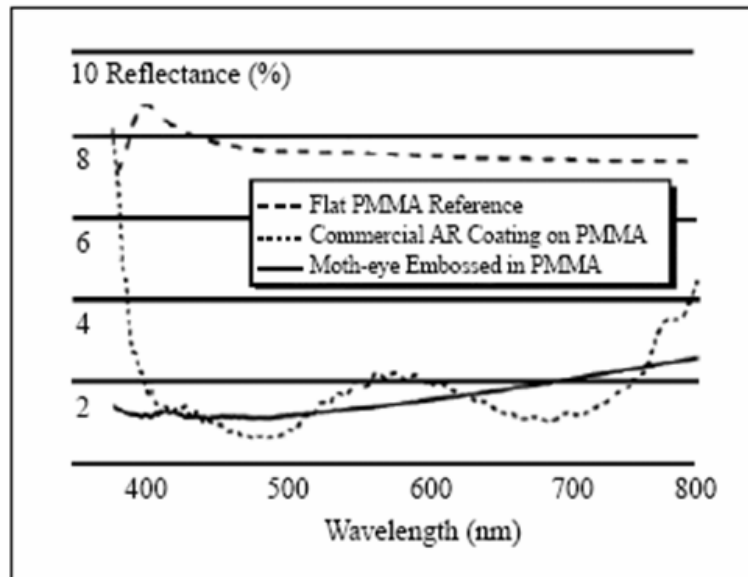


圖 2.12 在 PMMA 基材表面製作抗反射膜結構所得反射率光譜圖[24]

## 2.2 抗反射之光學理論概述

### 2.2.1 等效介質理論 (EMT)

西元1993年Raguin等人利用等效介質理論 (effective medium theory; EMT) 分析抗反射的表面結構[25]，分別從1D與2D的結構進行理論推導與設計分析，顯示出表面結構由上而下可以分割成許多層如同多層膜的方式。折射率則隨著層數不同而呈現由空氣介質等效變化至基板介質的折射率，如圖2.13(a)所示。那麼如果是連續的表面結構變化，就像是漸變或是梯度的折射率變化，藉由等效膜層的梯度折射率，呈現出有效的趨勢變化，便可以達到最佳的抗反射效果，如圖

2.13(b)所示。

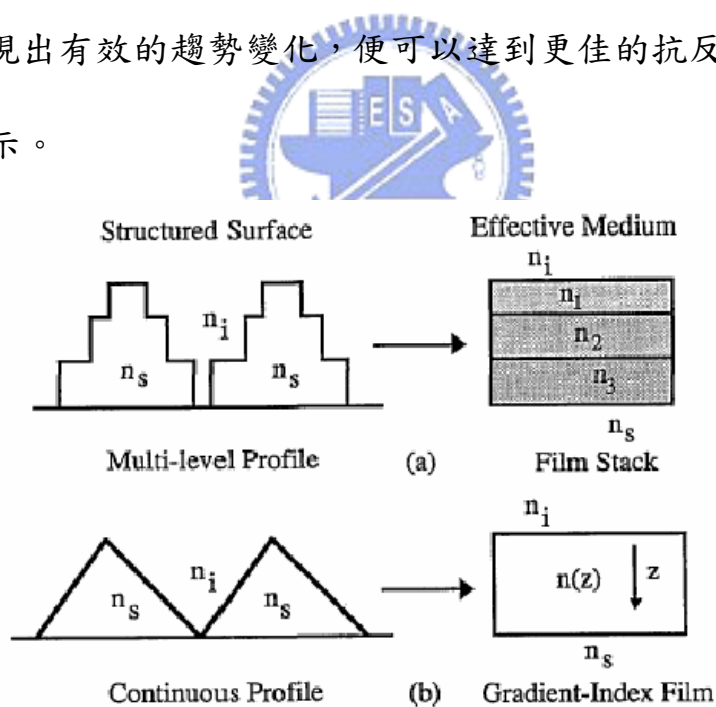


圖2.13 等效介質理論之表面結構分割圖(a)多層膜堆的折射率形式  
(b)連續的梯度折射率模式[25]

## 2.2.2 嚴格耦合波理論 (RCWA)

關於蛾眼結構或是表面浮雕 (surface-relief) 結構的理論部分，一般來說大都是以嚴格耦合波理論 (rigorous coupled-wave analysis; RCWA)，或是等效介質理論 (EMT) 來加以分析解釋。RCWA的計算方法被廣泛運用在繞射結構的分析和設計。這種方法是計算麥斯威爾方程式 (Maxwell's equations) 在光柵結構中的完整解。西元1981年Moharam以及Gaylord大師，首次以RCWA理論去分析平面光柵的繞射情形[26]，以及利用耦合波分析反射光柵之狀況。而後又在1982年就針對表面浮雕光柵 (surface-relief grating) 進行繞射理論分析[27]，奠定了表面光柵分析的理論基礎。然後在1983年Enger等人是第一個成功在石英基板上蝕刻出1-D的光柵 (grating) [28]。然後1986年Moharam大師又以RCWA理論對高空間頻率 (high spatial-frequency) 長方形溝槽 (rectangular-groove) 結構表面浮雕光柵 (surface-relief grating) 進行分析[29]，發現此光柵有能力顯現出零反射率 (zero reflectivity) 的重要性。以上的文獻都是在討論屬於1D的表面結構之特性。

直到1991年Southwell才進行2D結構的探討[30]，以蛾眼效應的原理設計出週期性表面浮雕抗反射陣列的折射率，不同體積的結構也具有不同的折射率，如圖2.14所示。次年，便以矽基板為例製作出表面

具有微米尺度的柱狀週期性陣列，如圖2.15所示。

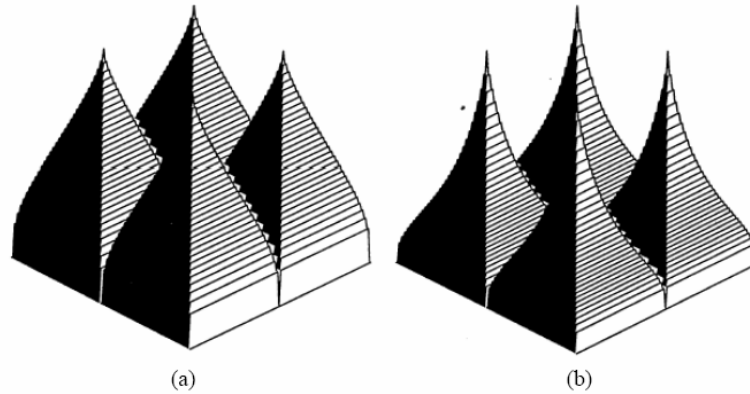


圖 2.14 表面浮雕結構的等效陣列之設計圖 (a)折射率為 1.45  
(b)折射率為3.42

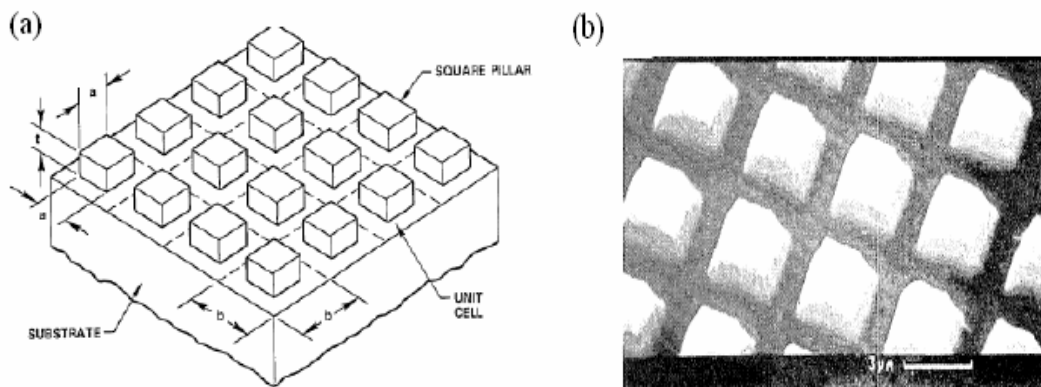


圖 2.15 (a)二維陣列結構之幾何定義分佈圖 (b)矽基板表面之二維抗  
反射結構之 SEM 影像圖[30]

到了1994年Moharam大師針對二維次波長（2D subwavelength）的二元光柵（binary grating）結構，分別以RCWA和EMT兩種理論進行比較[31]。分析在不同入射條件下（ $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ$ ），兩種理論所分析出來隨著傾斜角度的差異，其反射率的變化情形，結果發現兩種理論所得到的反射率曲線相同，奠定了RCWA與EMT都能分析二維的

光柵結構的理論基礎，如圖2.16所示。

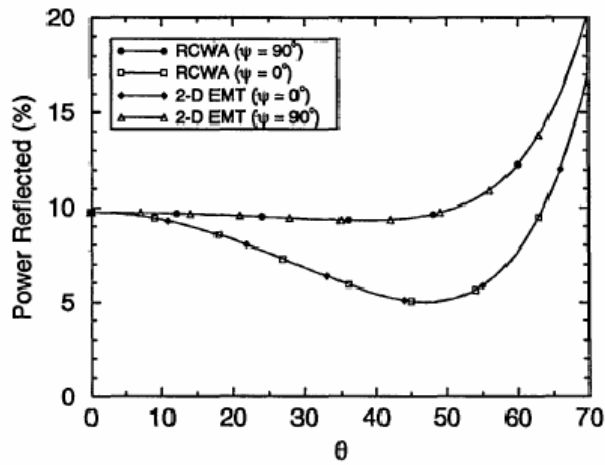


圖2.16 RCWA與EMT兩種理論對二維結構不同入射角度之反射率分析圖[31]

### 2.2.3 有限時域差分法 (FDTD)

有限時域差分法 (finite difference time domain ; FDTD) 是由Yee在1966年所提出，利用數值方法配合馬克斯威爾方程式與中央差分法，再加上空間的電磁場做網格切割配置來計算有限空間上時域的電磁場分佈與頻域的電磁場數值分析[32]。圖2.17是Yee描述的向量電磁波二維計算面積晶格，在時間網格上的電場所示。

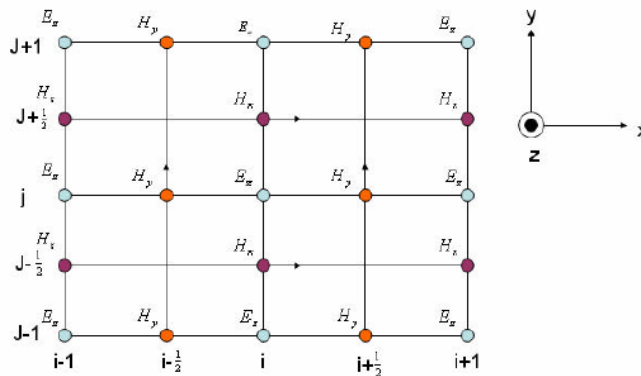


圖2.17 二維Yee 晶格只考慮E場極化



$i, j$  是空間坐標,  $t$  是時間。對於三維而言, Yee 的計算晶格體如圖 2.18 所示。

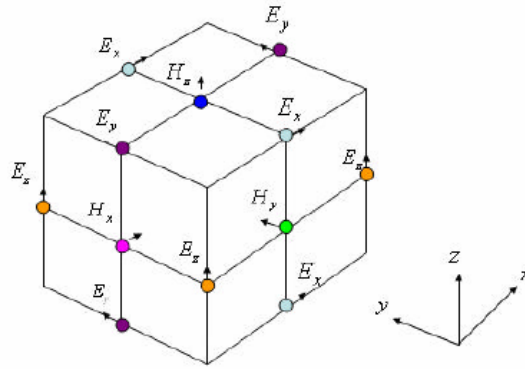


圖 2.18 三維 Yee 晶格

電場的下一時刻值能藉著磁場的時間間隔得到, 然後磁場能由所得到的電場求出, 所以電磁波的傳播能被模擬計算出來。對有限時域差分法的計算而言, 最初狀態的介電質和磁導率分佈必須是已知, 並且空間的切割大小 ( $\Delta x, \Delta y$ ) 和時間的切割大小 ( $\Delta t$ ) 是必需要被考慮的, 如公式 2.1。因為電磁波的傳播速度不能超過光速, 這將由所切割的空間和時間所限制。

$$\Delta t < \frac{1}{v} \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2}} \quad , \quad \text{而} \quad v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (2.1)$$

### 2.3 金屬薄膜之光學性質

一般市面上產品使用金屬薄膜的產品 [33], 如傳統的反光鏡, 一般會要求它在廣大的波域內都有高的反射值, 金屬面可以達成這種需求, 但由於塊狀金屬拋光不易, 表面不夠光滑, 因此都是以輕而堅固

且能做成好的光學面的基材當基板，然後在它的上面鍍上金屬膜，而由於金屬膜之機械性不強，化學性不穩，所以日常生活中所用的高反射鏡（如車子的反射鏡）多屬背面鏡，即在玻璃背面用化學方法或物理方法鍍上一層銀或鋁，在鍍（或塗）以保護層在其玻璃上，可見光區，銀膜的反射率很高，但波長小於 400nm 後以鋁膜為佳，如圖 2.19。

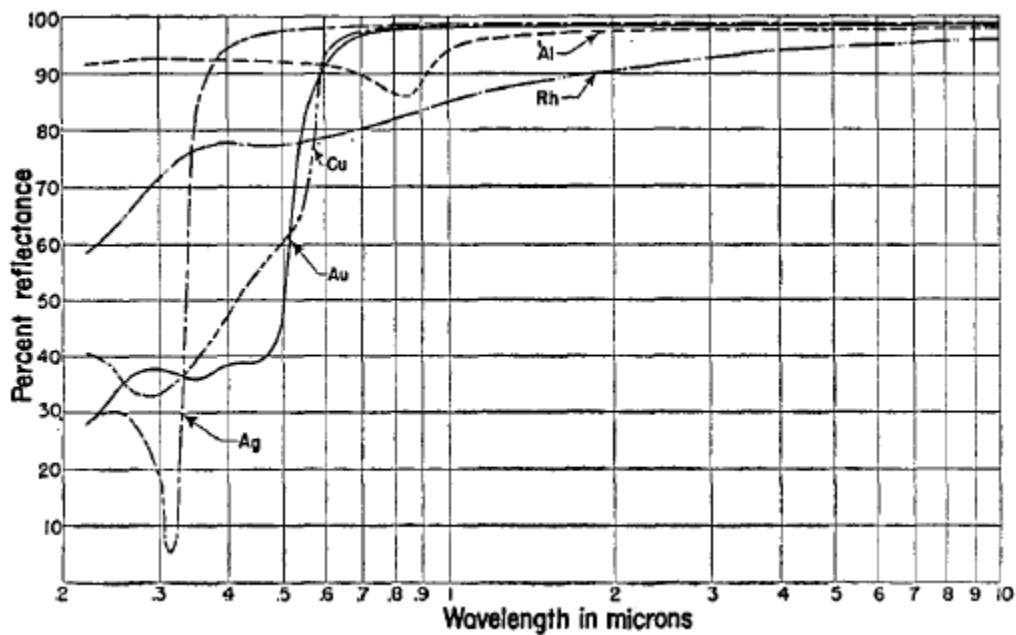


圖 2.19 常見金屬材質之反射率[38]

金屬薄膜的反射率在諸多的文獻中都曾提到，不同的金屬材料，除了與本身的特性有關之外，影響其光學性質的因素[34]，也與其製程有關，諸如基板的潔淨度、鍍膜原料的純度、鍍膜時之真空度、蒸鍍速率、基材溫度等、鍍膜膜厚等，都是影響結果的關鍵因素，基板的潔淨度低，則欲鍍物與基材的附著性降低，進而影響了沈積的緻密度，而鍍膜原料的高純度，才能保持薄膜的連續性，純度不夠會造成

膜層間鍍膜材料的不均勻性，形成缺陷，其雜質會嚴重的影響其性質，多篇論文也提到真空度[35]、蒸鍍的速率與基材溫度也直接影響了成膜光學性質的優劣[36]。

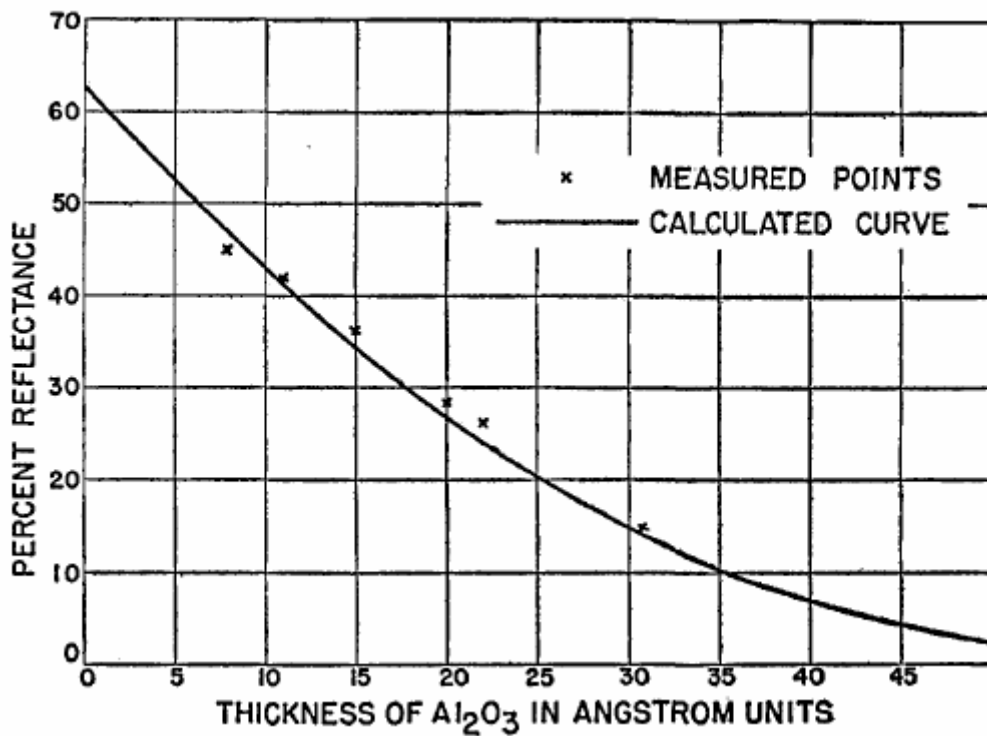


圖 2.20 在波長 121.6nm 氧化層計算與測量值比較[34]

一般而言，金屬裡頭鋁是唯一從紫外光區到紅外光區都擁有高反射的材料，是最常用的金屬反射鏡，而鋁膜在大氣中表面會因氧化而生成一層薄薄的氧化鋁[34]，如圖 2.20，隨著時間這層厚度約 20-30A，氧化鋁膜很硬，對化學侵蝕的抵抗力很強，但對於紫外光區而言，膜厚越厚其反射率越低，如圖 2.20，在波長在 121.6nm 時，剛鍍完時反射率為 63%，而在一小時候反射率在紫外光區即降至 41%，一天之後反射率只剩 36%，一月之後只剩 27%，而當波長超過

160nm 時，這層氧化層對於反射率只有很小的影響，SiO 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 都可以作為鋁膜的保護膜，但在紫外光區這兩種膜都有顯著吸收，必須以 MgF<sub>2</sub> 或 LiF 來代替，如圖 2.21，鍍上不同厚度的 MgF<sub>2</sub> 可以增加一定的反射率。

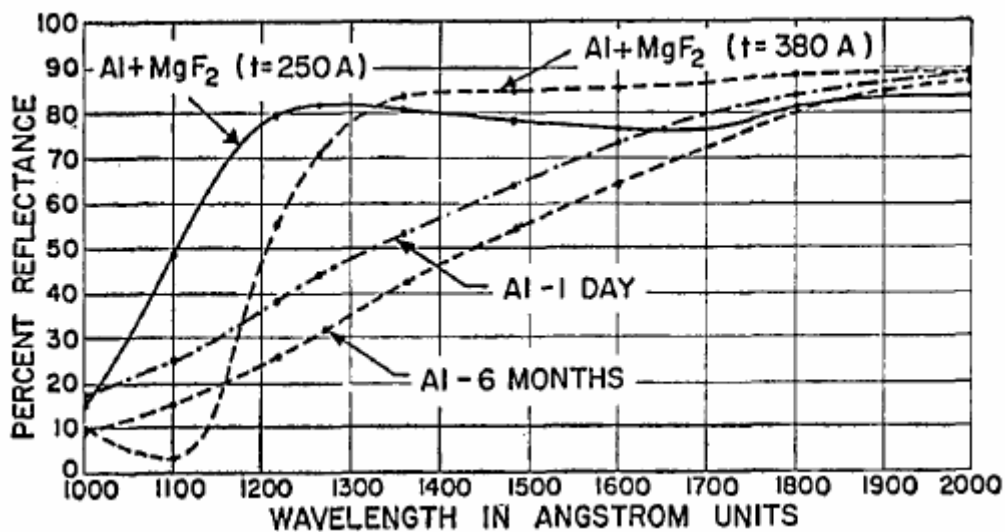


圖 2.21 Al 加上 MgF<sub>2</sub> 層(25nm~38nm)之反射率量測[34]

銅在 700nm 以上有高的反射率，而在紫外光區有低的反射率，是可作為抗紅外光區的材料之一，但銅容易在空氣中發生氧化，而使反射率驟降，與鋁不同的是，即便是 10 天過後，紫外光區反射率仍呈線性降低，這是由於鋁在空氣產生擴散障蔽層(diffusion barrier)優於在銅膜上的氧化層。這使得銅用在反射鏡鍍膜時較不理想。

銀從可見光一直到紅外光都有很高的反射率，平均 99%，比起鋁膜在可見光波段到紅外光波段的反射率都高，蒸鍍速率 5nm/sec 下鍍膜 30sec 所量測出的反射率表，在波長小於 340nm 的紫外光區，反射

率急速下降至 72.9%，如圖 2.19，而在波長 100nm~200nm 時，銀的反射率甚至小於銅[37]，與銅不同的是，銀在紫外光波段時銀膜的氧化層對反射率的影響遠小於銅膜，但易於氧化變黑與硫化變質的特性，且與基板之附著性較差，蒸鍍適當厚度的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以增加對基底的附著性，在適當蒸發速率下鍍膜可使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜不具吸收，也可以使用 Al、Cu、Cr、Ni-Cr 合金來增加附著性及間保護作用。

金在 600nm 以上 (Infrared Reflectance and Emittance of Silver and Gold) 有高的反射率[38]，平均 99%，蒸鍍速率 30Å/sec，蒸鍍時間 60sec，也可以用理論的方式從導電電子的延遲時間與導電度來計算銀與金的反射率，計算出來的值金與銀分別高於測量值 0.7%、1%，與銀同樣具有在紅外區反射率高於鋁的特性，由於其在可見光區之反射率低、紅外光區反射率高的特性，適合鍍於隔熱膜上，且在空氣不易發生化學反應，穩定性高，機械性和附著性也佳，且隨著時間增長而增加。

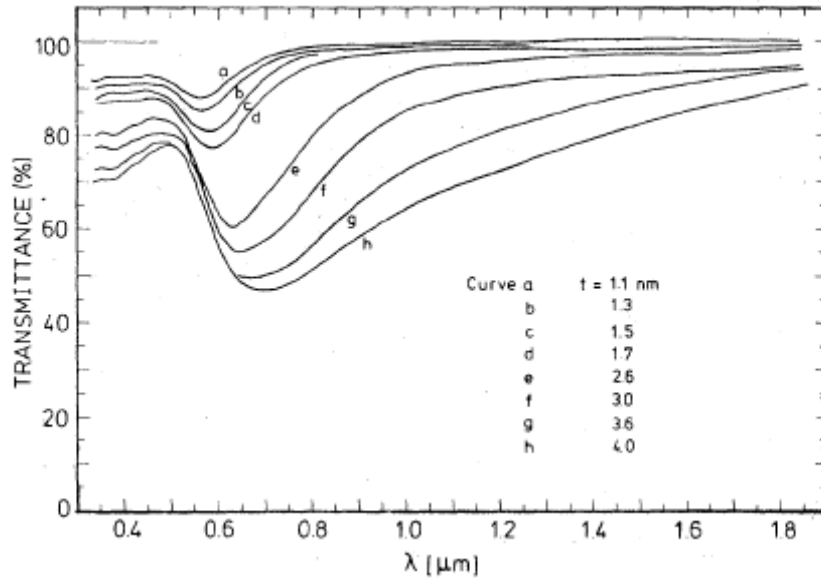


圖 2.22 非連續金薄膜之穿透率[39]

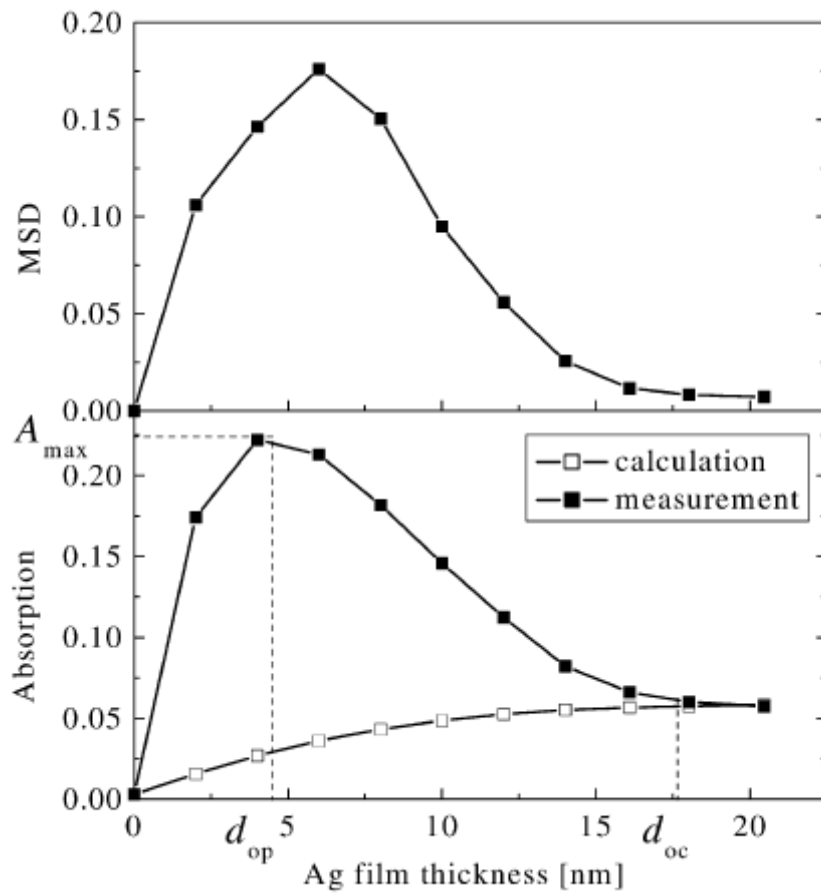


圖 2.23 銀薄膜膜厚與吸收特性關係[40]

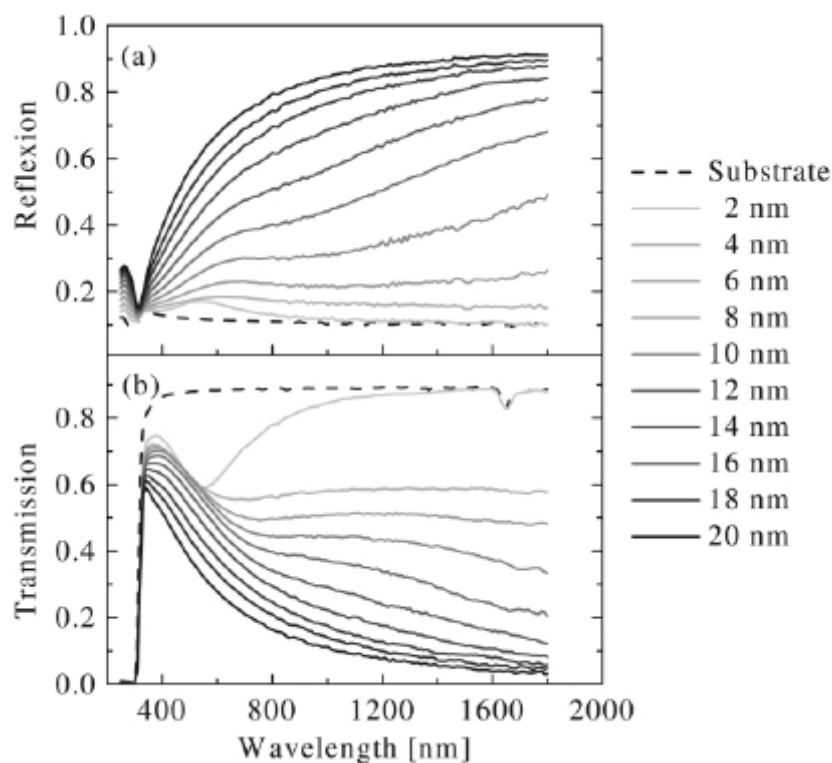


圖 2.24 在 PET 之銀薄膜的(a)反射率(b)穿透率[40]

而鍍膜厚度的微觀呈現非連續的結構時，其光學特性是由原子簇的形狀及分佈來決定，由微觀來看，在 PET 上鍍銀，其厚度從 2nm~20nm 觀察其光學性質[40]，未鍍前厚度 75um 的純 PET 膜片，UV 光譜顯示在 320nm 有吸收，在 1650nm 處有微量吸收，反射率增加及穿透率的減低隨著銀薄膜厚度增加，最薄的 2nm 膜片在紅外光時對穿透率及反射率都沒影響，550nm 處最大反射率的地方隨著膜厚的增加而使最大反射率波長處移至更高波長，這些現象在早期論文中對於金(Au)薄膜有出現[39]，如圖 2.22，其膜厚在 2.6nm 時紅外光區其穿透率及反射率都沒有影響，隨著膜厚漸增而其特性開始展現出來，由於在近紅外光處增加了大幅反射率。反射率圖表最後在厚度 10nm 形成了反曲

點 (knee)，而在更厚的膜片則此現象消失。反射率與穿透率在厚度 4nm 時在紅外光處時波長無關，Yahil 等人說明了這是因為薄膜有展透閾值 (percolation threshold) 的關係，這可以就 SEM 來分析，測量的光譜如圖 2.24，與從文獻得到的離散資料做比較，假設一個均質密閉膜片，約 20nm 厚度，發現只有小於 1% 的偏差，如果膜厚度減少這偏差量就會增加，介在測量及計算其均方差 (MSD) 如圖 2.23，在膜厚小的膜片上均方差圖出現了區段性最大，且在厚度 18nm 以上時降至 0.008，測量與計算的偏移量產生的原因是薄 Ag 在可見光區有強烈的吸收，在可見光波段平均吸收率如圖 2.23，更薄膜片時其吸收率會有區域極大的出現，及在膜厚 18nm 以上測量與計算的結果一致。



最大的吸收曲線與展透閾值一致，可以用 SEM 分析確認，理由是在表層鍍上金屬時，原子跟原子間先會互相附著而形成一團一團的原子簇，此時電子被困住在單獨的區域而無法在膜層內自由的移動，這入射光的電磁場會激發表面電漿子而導致吸收，分離原子簇其數目在展透閾值臨界值附近時最多，經實驗驗證在不連續的金屬層吸收率是非常高的，Robin 等人透過模型計算，最大的吸收率與展透閾值一致，增加膜厚基材表面包覆及吸收率會增加，當膜鍍越厚時，原子簇的數量夠多，超過展透閾值時這些分離的原子簇開始結合，此時電子將不



再只會陷在獨立的原子簇上，而能在膜層間自由的移動，減少了激發表面電漿子的可能性及吸收率。



### 第三章 三維奈米結構陣列的光學模擬分析

本章節透過FullWAVE 4.0商業光學模擬軟體的一種數值運算方法：時域有限差分法（FDTD）來分析連續型三維之抗反射表面結構，並且模擬不同的結構形狀與不同深寬比所造成的抗反射效果。

#### 3.1 FullWAVE光學模擬軟體簡介

本軟體係由美國Rsoft Design Group 公司所開發，它是一高度整合之複雜光子元件模擬設計分析軟體，它使用一有限差分時域（Finite Difference Time Domain）之模擬分析方法，藉以分析一般光束傳播法（Beam-Propagation-Method, BPM）所無法建立模型分析的光子元件。首先在Rsoft CAD視窗下建立2D的圖形結構，接著可針對每個圖形做週期性與非週期性的不同間距排列，如圖3.1所示。建立2D的圖形結構後，我們必須對每個元素設定它的高度，使模擬過程符合實際情形。

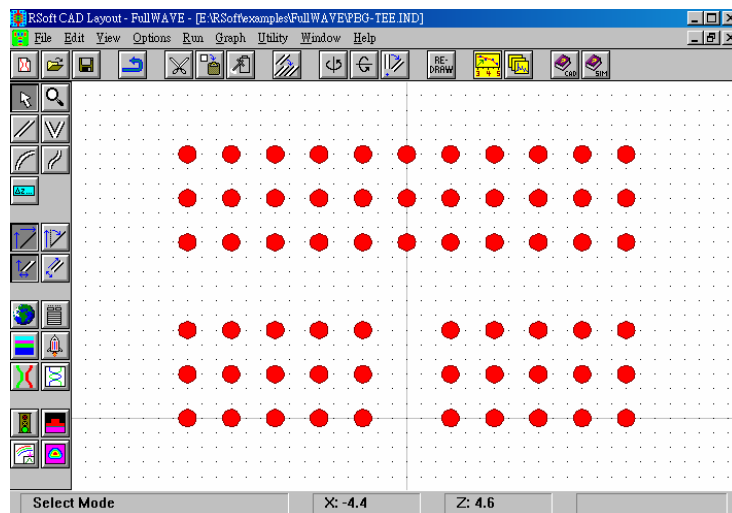


圖3.1 Rsoft CAD視窗建立2D模式

## 3.2 奈米結構形狀設計

### 半圓形柱結構設計

設計半圓形柱結構 (semicircular structure) 形狀，平面形狀如圖3.2(a)所示。定義圖形的符號週期為 $\Lambda$ 、高度為 $d$ 、空氣與基材折射率分別為 $n_0$ 與 $n_s$ 。而設定的參數值如表3.1所示。結構的深寬比 (aspect ratio) 為 $d/\Lambda$ 。而在光學軟體中搭配參數值所繪製的三維形狀如圖3.1(b)所示。

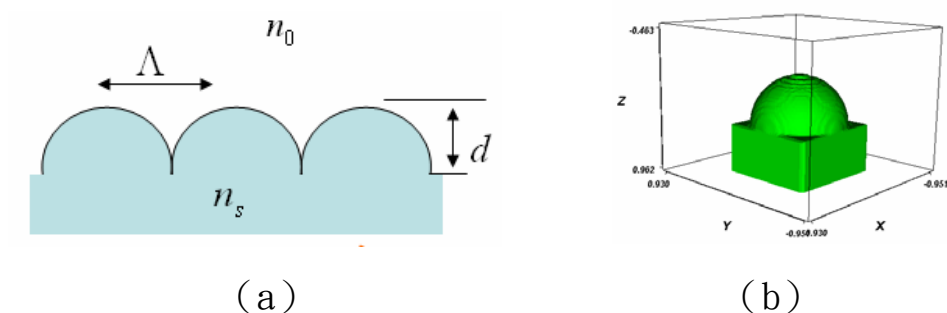


圖3.2 (a) 半圓形柱結構平面示意圖 (b) 半圓形柱結構三維示意圖

表3.1 半圓形柱結構參數設定值

| 項目        | 參數值(nm) |
|-----------|---------|
| $\Lambda$ | 300     |
| $d$       | 150~600 |
| $n_0$     | 1.0     |
| $n_s$     | 1.54    |

而上述是有關圖形單一結構之定義。為了與將來實驗製作半圓形柱結構陣列關係，我們將分析連續型之三維空間型態，如圖3.3所示。

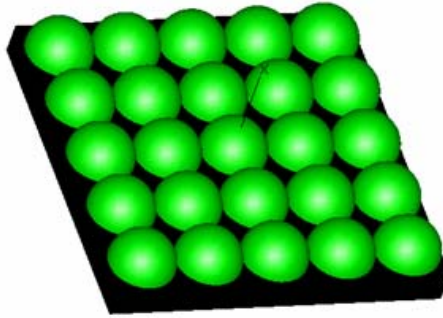
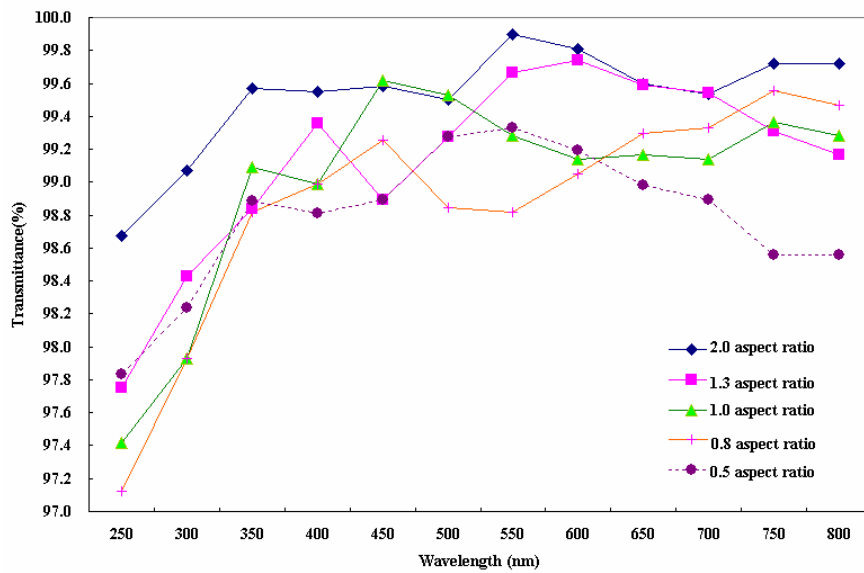


圖3.3 連續型之半圓形柱結構

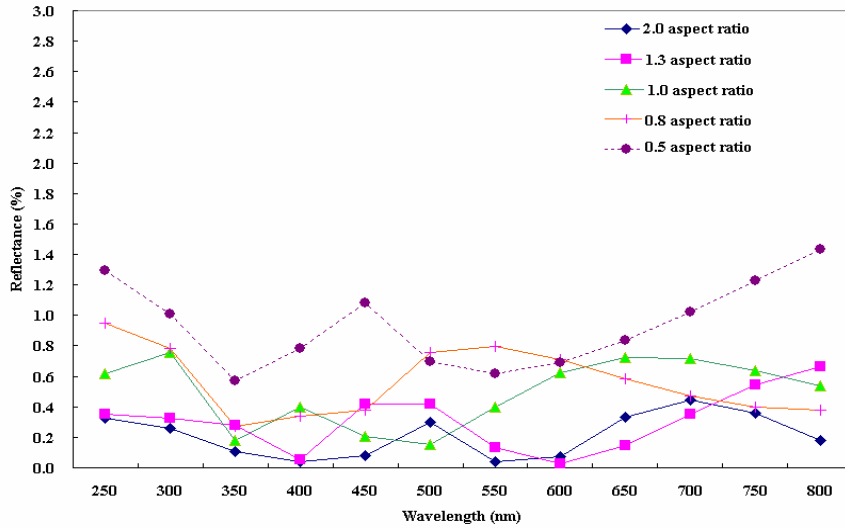
### 3.3 光學模擬分析結果與討論

#### 3.3.1 模擬結果

依照上述的方式對半圓形柱結構分析穿透率與反射率，其結果顯示如圖 3.4 所示。當深寬比 $\geq 0.8$ 時，反射率均小於 1%，但在可見光波段的光譜起伏多較不平順。



(a)



(b)

圖 3.4 不同週期尺寸圓錐狀結構穿透率模擬結果

(a) 穿透率光譜 (b) 反射率光譜

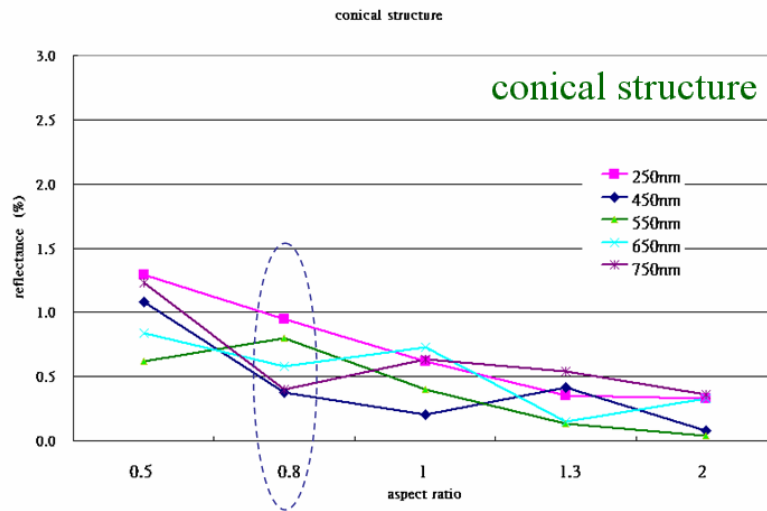


圖 3.5 不同週期尺寸圓錐狀結構反射率模擬結果

### 3.4 金屬奈米薄膜光學模擬分析

當金屬材質結構之薄膜，因同時兼具金屬薄膜光學吸收及次波長 3D 陣列結構之雙重特性，如圖 3.6，該奈米陣列金屬結構之光學模擬非常困難。

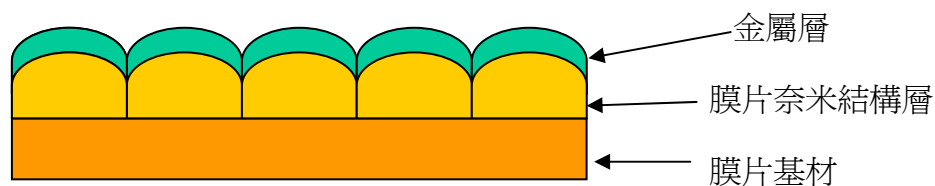
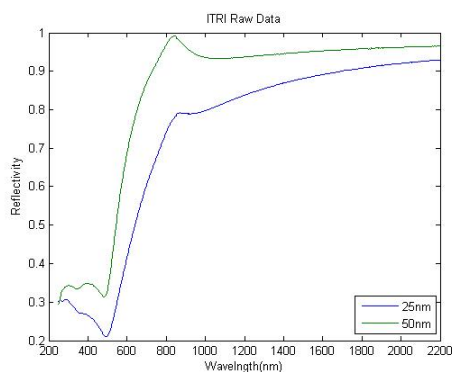
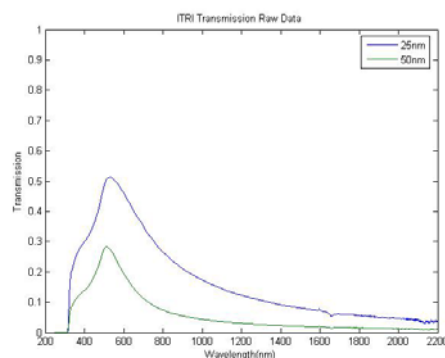


圖3.6 奈米結構金屬薄膜示意圖

故為簡化該模型，初步暫不考慮奈米結構，而以單純之金屬平面薄膜進行光學性質模擬，並與實驗結果加以驗證比對，以確認材料吸收係數。首先以光學級PET材質膜片(厚度0.18mm)分別濺鍍厚度為25nm與50nm之金(Au)材質薄膜，並檢測其光學反射與穿透性質。檢測結果如下圖3.7。



(a) 反射率光譜



(b) 穿透率光譜

圖3.7 平面金屬薄膜(25nm與50nm金屬)光學性質實驗結果

(a) 反射率光譜(b) 穿透率光譜

金屬薄膜光學模擬方面，初步採用Transfer matrix Method，我們可以算出其穿透率，反射率。在Physical Review vol.B6 page 4370(1972)之文章(“Optical Constants of the Noble Metals”以

下簡寫為PRB-6-4370)中, Table I, Johnson 和Christy提出了對18nm

~ 50nm金薄膜的折射率n, 吸收率k量測值。演算法如下：

$$\begin{array}{c} A_1 \longrightarrow \\ B_1 \longleftarrow \end{array} \left| \begin{array}{c} \eta_0 \\ \eta_1 \end{array} \right. \begin{array}{c} \longrightarrow A_2 \\ \longleftarrow B_2 \end{array}$$

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2 \eta_0} \begin{pmatrix} \eta_0 + \eta_1 & \eta_0 - \eta_1 \\ \eta_0 - \eta_1 & \eta_0 + \eta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{Exp}[-\dot{n} k_1 l_1] & 0 \\ 0 & \text{Exp}[+\dot{n} k_1 l_1] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}$$

$$T_A = \frac{1}{2 * \eta_0} \begin{pmatrix} \eta_0 + \eta_1 & \eta_0 - \eta_1 \\ \eta_0 - \eta_1 & \eta_0 + \eta_1 \end{pmatrix};$$

$$T_B = \begin{pmatrix} \text{Exp}[-\dot{n} k_1 l_1] & 0 \\ 0 & \text{Exp}[+\dot{n} k_1 l_1] \end{pmatrix};$$

$$T_C = \frac{1}{2 * \eta_1} \begin{pmatrix} \eta_1 + \eta_2 & \eta_1 - \eta_2 \\ \eta_1 - \eta_2 & \eta_1 + \eta_2 \end{pmatrix};$$

$$T_D = \begin{pmatrix} \text{Exp}[-\dot{n} k_2 l_2] & 0 \\ 0 & \text{Exp}[+\dot{n} k_2 l_2] \end{pmatrix};$$

$$T_E = \frac{1}{2 * \eta_2} \begin{pmatrix} \eta_2 + \eta_0 & \eta_2 - \eta_0 \\ \eta_2 - \eta_0 & \eta_2 + \eta_0 \end{pmatrix};$$

$$T = T_E \cdot T_D \cdot T_C \cdot T_B \cdot T_A;$$

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}$$

$$\text{Transmission Coefficient} = \left| \frac{T_{11} T_{22} - T_{12} T_{21}}{T_{22}} \right|^2$$

$$\text{Reflection Coefficient} = \left| -\frac{T_{21}}{T_{22}} \right|^2$$

根據以上法則計算不同厚度之理論光學反射率與穿透率如圖

3.8。

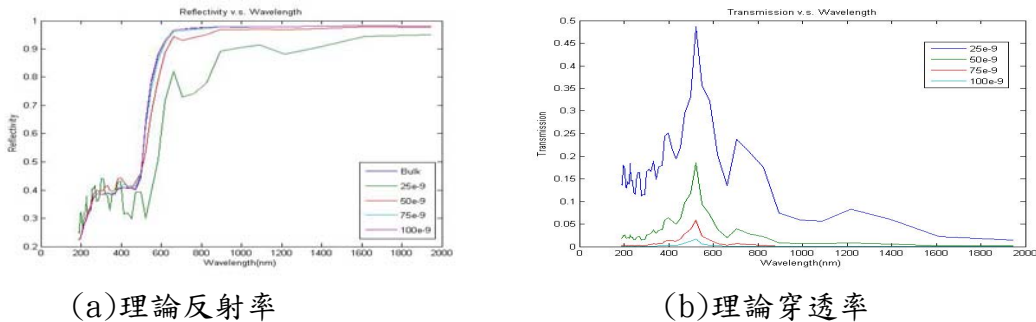


圖3.8 平面金屬薄膜(25nm~100nm金屬)光學性質模擬結果

(a) 反射率光譜(b) 穿透率光譜

將ITRI之實驗值與PRB-6-4370之理論值重合如3.9與3.10。

### 1. 薄膜厚度50nm：

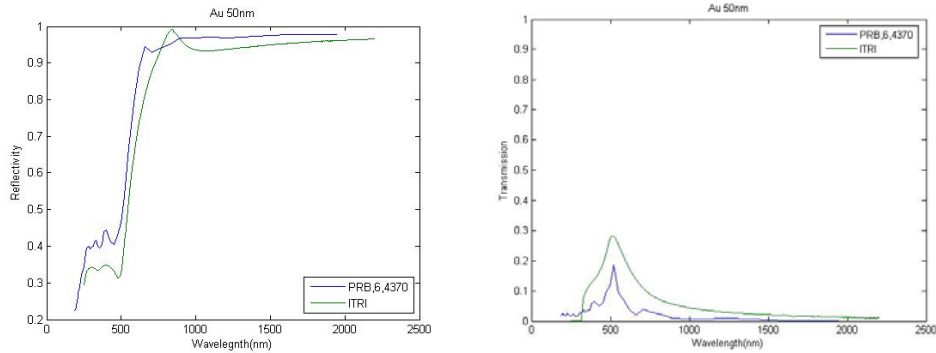
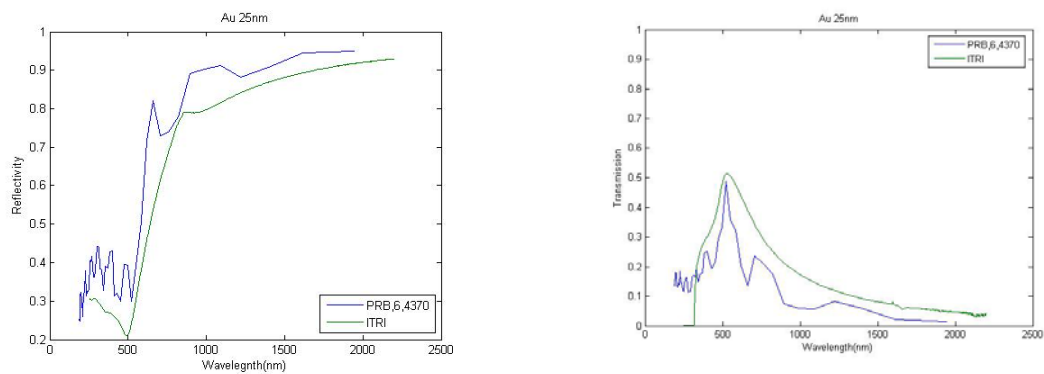


圖3.9 平面金屬薄膜(50nm金層)光學性質模擬與實驗結果比較

(a) 反射率光譜(b) 穿透率光譜

### 2. 薄膜厚度25nm：



(a) 反射率光譜

(b) 穿透率光譜

圖3.10平面金屬薄膜(25nm金層)光學性質模擬與實驗結果比較

(a) 反射率光譜(b) 穿透率光譜

根據上圖吻合程度，初步確認金屬材質於不同波長之的折射率 $n$ 與吸收率 $k$ ，後續將以此進一步結合FDTD演算法則進行奈米3D金屬結構之光學模擬。



## 第四章 實驗方法與步驟

### 4.1 實驗流程

整個研究流程架構如圖 4.1 所示，以 FDTD 時域有限差分法設計次波長週期性蛾眼結構來降低反射率，(搭配從德國 Fraunhofer 公司購置之模仁進行實驗)，藉由奈米轉印成型技術，先將 Ni 模仁進行前置處理後，將奈米蛾眼結構轉印於高分子塑膠基材上，再經由濺鍍一層金屬薄膜於奈米蛾眼結構後，進行光學性質分析與表面形貌及特性分析，此儀器可藉由光譜儀 (Spectrometer)、掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope; SEM)、穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscopy ;TEM)與接觸角檢測 (Contact angle)儀器檢測光學特性與形貌分析。

實驗流程主要分成四大步驟。其中分為 I. 光學模擬 II. 蛾眼金屬奈米壓印前置程序 III. 試片檢測分析 IV. 結果討論四個步驟。第一步驟藉由光學模擬軟體分析奈米金屬蛾眼結構的光學特性；第二步驟在轉印前將 Ni 模仁上做前置處理，在轉印完成後，再將具有結構的試片鍍上金屬；第三及第四步驟為試片檢測分析與結果，並在第五章節做說明。

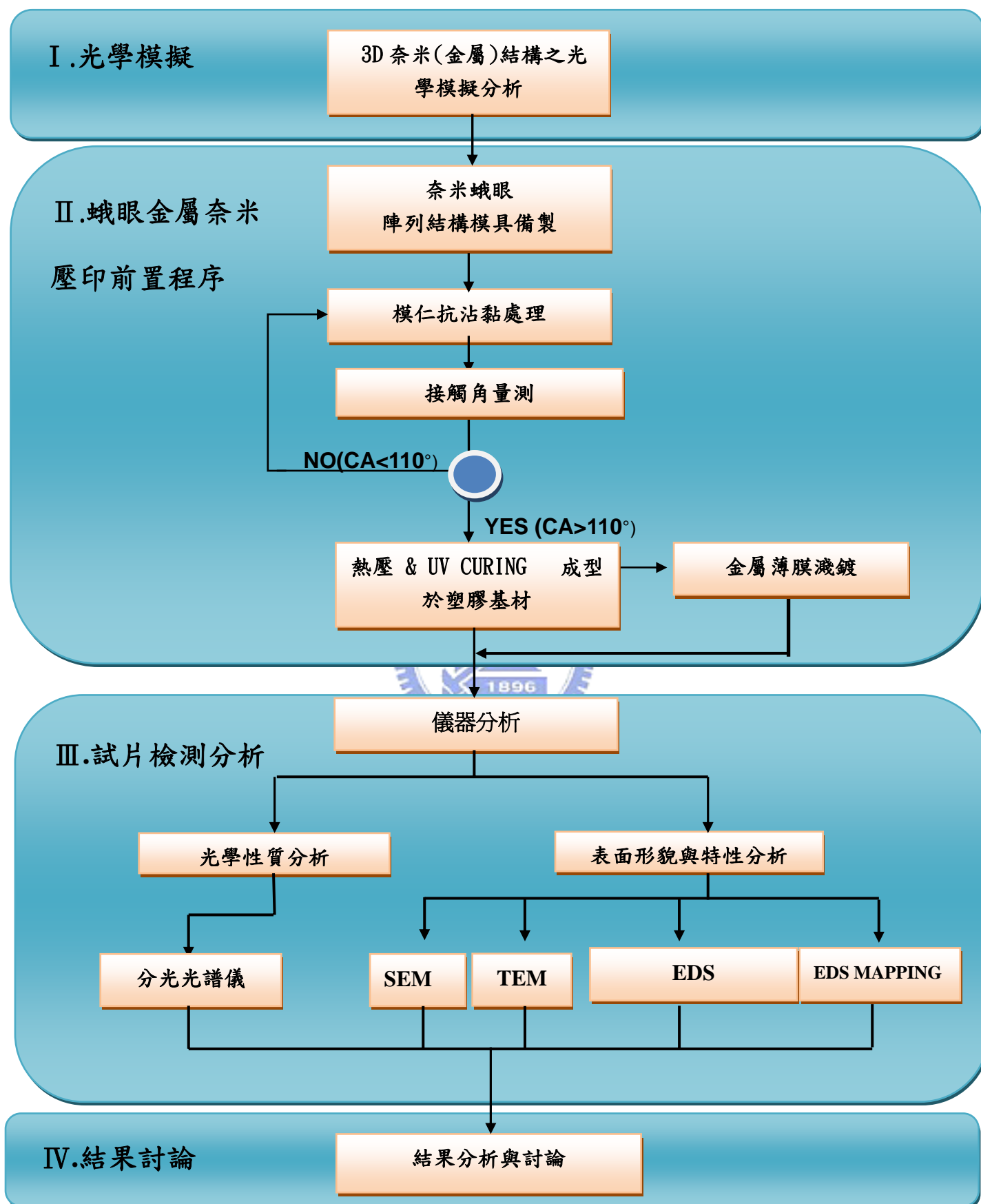


圖 4.1 實驗流程圖

## 4.2 實驗設備簡介

### 4.2.1 奈米轉印機台(Nano imprint system)

本文中奈米熱壓成型設備為由德國廠商 SUSS MICROTEC 所開發出來的 SB8E SUBSTRATE BONDER 來進行，實體機台如圖 4.2，整部設備可以用來進行多片晶圓或是基材的永久性或暫時性接合，晶圓的尺寸最大可至 8 吋。

欲處理件暴露於大氣中進行接合時會潮濕及污染的產生，它擁有過程中腔體真空及壓力控制的能力，而特殊設計的開閉閥門減少了腔體直接接觸周圍環境，且減低欲處理件由上方放置而導致的空氣污染。如圖 4.3，特殊設計的固定架提高了工作時之高精密對準，壓印時保持優異的恆溫溫控能力，在上下模具間裝置了碳化矽板加強了加熱的均勻性，壓印力的控制透過力回饋系統的方式來控制壓印力的一致。



圖 4.2 奈米壓印機台

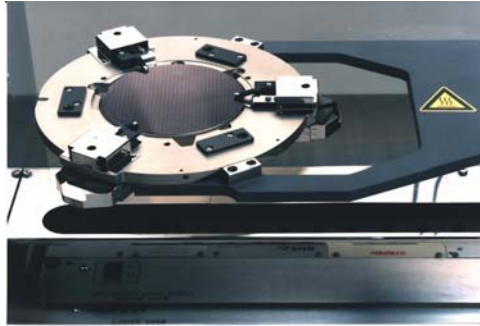


圖 4.3 載具及固定架

表 4.1 奈米轉印設備(SB8E)細項規格

| 規格項目 |         | 數值        | 單位            |
|------|---------|-----------|---------------|
| 壓印單元 | 最大轉印力   | 20        | KN            |
|      | 最大轉印尺寸  | 200(8")   | mm            |
| 溫控單元 | 溫度範圍    | 50~550    | °C            |
|      | 最大溫度變異量 | 1.5       | %             |
|      | 加熱速率    | 100       | °C/min        |
|      | 冷卻速率    | 50        | °C/min        |
| 壓力單位 | 腔體最大壓力  | 3         | bar           |
|      | 最小壓力    | $10^{-5}$ | mabr          |
| 定位單元 | 定位行程    | 3         | $\mu\text{m}$ |

#### 4.2.2 金屬濺鍍設備(Sputter)

金屬薄膜濺鍍採用真空濺鍍設備製作，如圖 4.4，將欲鍍的金屬裝置於靶材上，將金屬濺鍍於基材試片上，濺鍍之原理介紹如下：利用經電場加速的高能粒子轟擊固態靶表面，靶原子與這些高能粒子做能量交換後，脫離表面的現象稱之為『濺射』，濺鍍則是根據此原理來進行鍍膜的工作。

首先，如圖 4.5，將靶材與基板分別置於電場中的陰極與陽極，

在兩個相對應的金屬極板上施予電壓，產生之電子與在電漿中的惰性氣體碰撞產生正電離子，這些正電離子受到電壓加速脫離電漿並往陰極板移動，經過加速的粒子轟擊固態靶材，靶原子與高能粒子交換能量後，撞擊靶材表面的原子，被擊出的電極板原子會進入電漿內，傳到另一個放置有試片的電極版表面，經由成核、晶粒成長、晶粒聚結、縫道填補與沈積膜成長等順序完成薄膜的沈積，如圖 4.6，在金屬濺鍍前，通常會以一片檔板把金屬靶與預鍍試片隔開，讓初期濺鍍成分不穩定的沈積在檔板上，等打出的靶材原子穩定後再將檔板移開，開始進行沈積。



圖 4.4 真空濺鍍設備

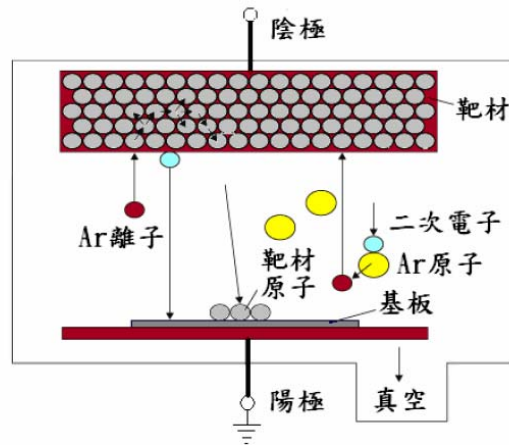


圖 4.5 濺鍍原理

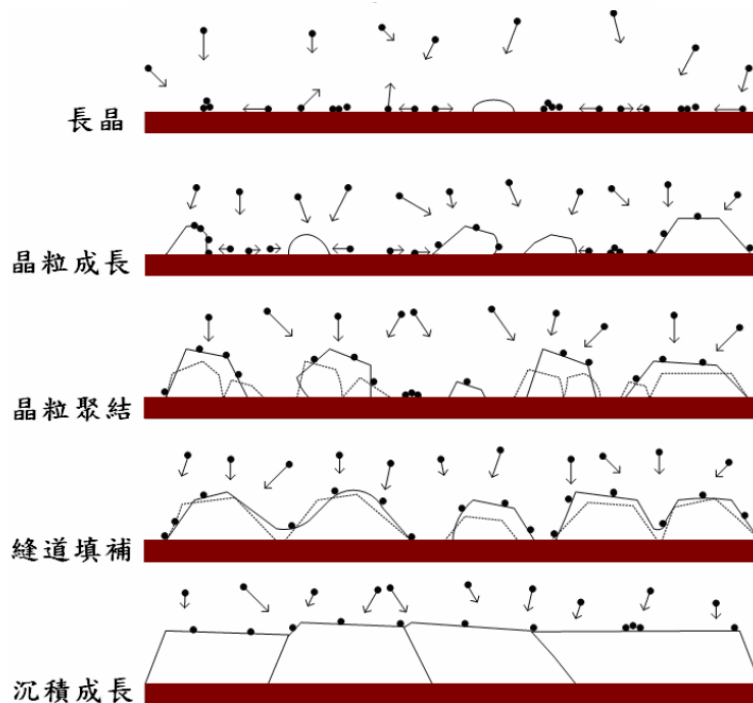


圖 4.6 薄膜堆疊過程

### 4.2.3 紫外光固化設備

奈米轉印是一種先進、低成本量產微奈米結構元件的方法，除了當做微影製程外，也可以用於元件的生產，常見的奈米轉印製程有：

- (1) 熱壓奈米轉印(Hot Embossing Nanoimprint Lithography ， HE-NIL);
- (2) 紫外光硬化奈米轉印(UV-Cured Nanoimprint

Lithography，UV-NIL)，以及 (3)軟微影技術(Soft Lithography)。

微奈米結構成形技術結合滾筒壓印製程技術，發展而成的

Roll-to-Roll 生產技術，具有低成本、大面積、低設備費用、低耗能、高產能…等多項優點，整部機台如圖 4.7。

光硬化樹脂俗稱 UV 膠，為單液型且完全不含溶劑之接著劑，其固化原理如下：光硬化樹脂中含有特定比例之光起始劑，當光硬化樹脂接受到特定波長(265nm & 365nm)的紫外光，樹脂中的光起始劑便會被觸發而造成連鎖反應，樹脂會在數秒間快速由液態變成固態，進而達到接著物件之效果，目前普遍應用於工業及電子業之接著、密封、充填、固定、披覆等應用。



UV 膠有以下特點：

- (1)快速固化
- (2)完全透明
- (3)具有優異的接著效能
- (4)具有優異的耐候性
- (5)適合自動化生產線製程



圖 4.7 UV 固化設備

#### 4.2.4 大氣電漿製程設備 (Atmospheric Plasma equipment)

電漿技術目前以廣泛地應用於各產業，如在 3C、汽車產業、電鍍工業、生醫材料產業等，特別於光電產業之製程應用為最廣，諸如多層鍍膜、材料表面改質、疏水性表面製作等，然而技術需於真空環境下進行，對於欲處理之工件也受限於真空腔體形式與其尺寸大小，故間接提高了產品製造成本，近年來，大氣電漿逐漸地發展與研究，相較於低氣壓電漿，除了操作環境處於常壓之外，它與欲處理物間的效應如同低壓真空電漿，也同時存在著鍍膜、蝕刻及表面機能化等程序，對於設備與產品成本而言，大氣電漿技術具有相當大的優勢。

一般大氣電漿源分成四種，如圖 4.9，包括電漿火炬(plasma torch)、暈光放電(corona discharge)、介質屏蔽放電(dielectric barrier discharge; DBD)、以及本實驗即將要探討的大氣電漿束(atmospheric pressure plasma jet; APPJ)，如圖 4.10，就電漿火



炬而言，由於會產生高溫的限制，電漿主要應用於金屬冶煉與材料改質上，暈光放電及介質屏蔽放電雖然可產生較低溫氣體(50~400 度)，但兩者皆屬於非均勻性輝光放電 (Non-thermal plasma)，因此在材料處理上有許多限制。

本實驗設備係以大氣電漿源之大氣電漿束(APPJ)的方法來製備電漿，主體示意如圖 4.8，此種大氣電漿源的氣體溫度較低(50~300 度)，可避免處理中對基板的熱破壞，且具有低溫、穩定、均勻性良好之電漿，因此在基材表面處理，如表面材料改質、鍍膜是很有利的。

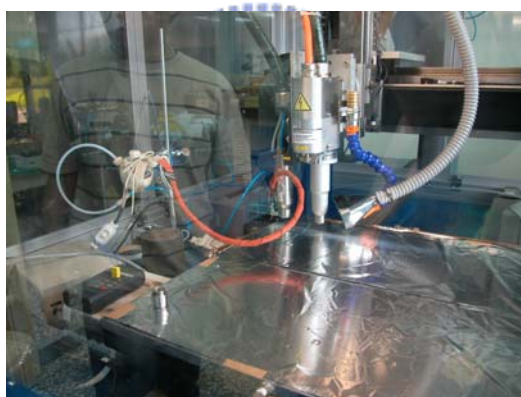


圖 4.8 大氣電漿設備

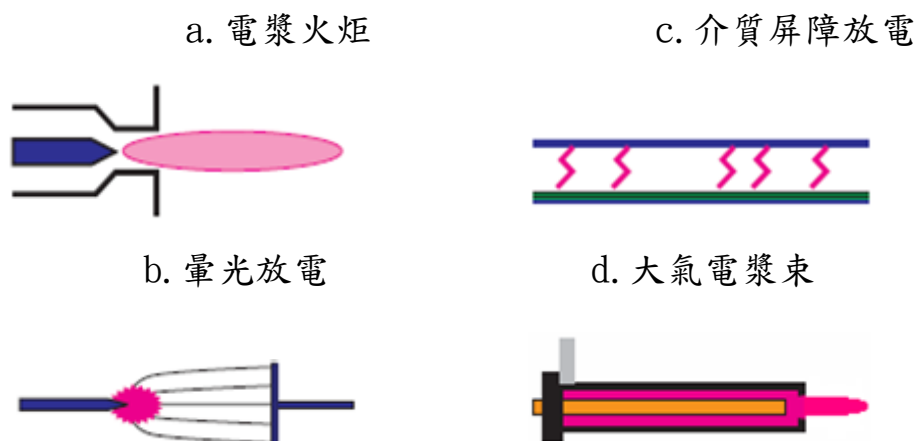


圖 4.9 大氣電漿源種類

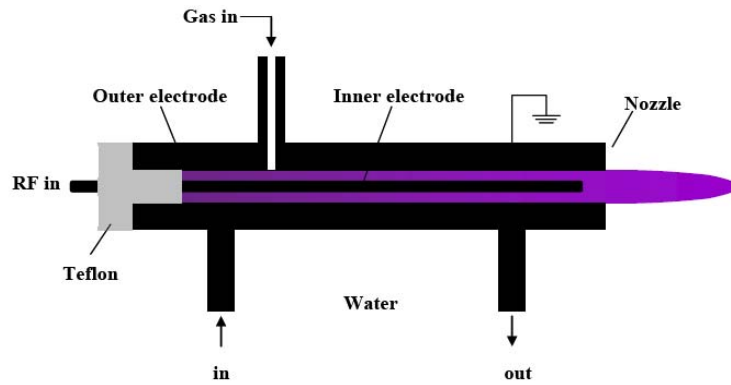
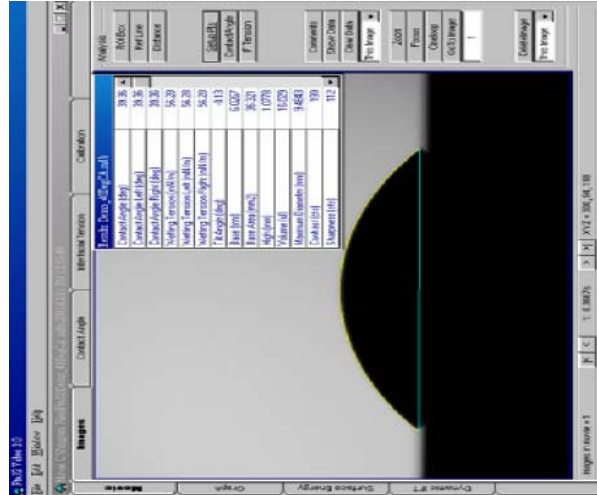


圖 4.10 常壓大氣電漿裝置

## 4-3 分析儀器

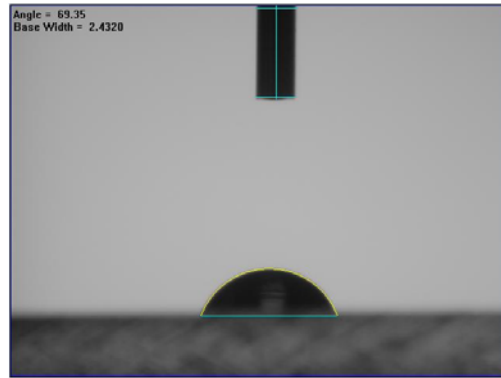
### 4.3.1 接觸角量測儀 (Contact Angle System ;CAS)

主要功能為量測液滴滴落在基材表面上形成的接觸角，一般而言，以水當量測液體測出之接觸角大於 90 度就可認作為疏水，大於 150 度稱為超疏水性(super-hydrophobic)，最後可透過接觸量測軟體計算出接觸角、表面張力與表面自由能。此設備為汎達科技型號 FTA125，如圖 4.10 所示。量測樣品的尺寸範圍最大寬度為 135mm 而高度為 25mm，樣品定位在 Z 軸可手動上昇下降(行程 25mm)，Y 軸也採手動式移動定位(行程 100mm)。其規格與詳細功能如表 4.2 所示。



(a)

(b)



(c)

圖4.11 接觸角量測儀系統 (a) FTA125設備 (b)軟體操作介面  
(c)分析量測角度

表 4.2 接觸角測量儀規格

| 系統規格    | 功能與規格說明   |
|---------|---|
| 定量滴定    | 容量：2.0mL<br>最小刻度：0.002mL  |
| 量測功能    | 1. 接觸角(Contact Angle)<br>2. 液體表面張力(Surface Tension)<br>3. 固體表面能(Surface Energy)<br>以上功能可調成手動/自動模式 |
| 接觸角量測範圍 | 量測範圍 0-180°；精度範圍± 0.1°  |

|             |   |
|-------------|---|
| 模擬運算模式      | 可選擇球型/非球型模擬同時顯示左邊接觸角(Left)、右邊接觸角(Right)、平均接觸角(Mean) 及滴液之直徑(Base Width)、體積(Drop Volume)。                                 |
| 表面張力量測範圍    | 量測範圍：0-2000mN/m<br>精度：±0.5%，<br>解析度：0.1%  |
| 電腦控制 CCD 相機 | 1. 取像速度至少達 60 像/秒<br>2. 可將實驗結果轉換為影像檔，可儲存圖檔格式 JPG、BMP、AVI。<br>3. 對比(Contrast)、亮度(Brightness)可依樣品感光程度自動調整。<br>4. 即時動態體積量測 |

#### 4.3.2 紫外光/可見光/紅外光分光光譜儀( UV / VIS / NIR Spectrometer )

用來量測穿透率與反射率的儀器，常用於分析材料試片的光學性質。本論文中使用光譜儀為日本 JASCO 公司之 MODELV-570，儀器設備如圖 4.12 所示。光源採用氬氣燈(190 ~ 350 nm) / 鎢絲燈(330~2500nm)，光波段量測範圍可從 190~2500 nm，其規格如表 4.3 所示。

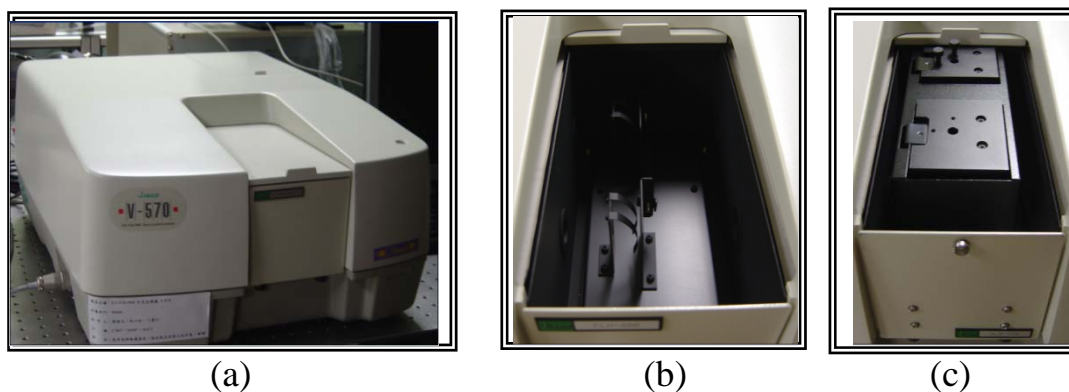


圖 4.12 紫外光/可見光/紅外光分光光譜儀 (a) MODELV-570  
(b)量測穿透率模組 (c) 量測反射率模組

| 系統規格   | 規格說明                                       |
|--------|--|
| 量測波長範圍 | 190~2500nm                                 |
| 圖譜頻寬   | 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 and 10nm            |
| 波長準確度  | ± 0.3 nm                                   |
| 檢知器    | R928 光電倍增管及 PbS photocell                  |
| 掃描速度   | 10, 20, 40, 100, 200, 400, 1000, 2000, and |
| 解析度    | 0.1nm in UV/VIS 範圍                         |
| 測量模式   | Abs, %T, %R, SAM, REF                      |
| 光源     | 氬氣燈(190 ~ 350 nm) / 鎢絲燈(330~2500nm)        |

表4.3 紫外光/可見光/紅外光分光光譜儀Model V-570規格

#### 4.3.3 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope; SEM)

本研究使用 Hitachi S4200 場放射型掃描式電子顯微鏡(Field emission SEM, FE-SEM)來觀察樣品表面及截面，主要的原理是利用電子槍產生電子束，並由約 0.2~ 40 KeV 的加速電壓。再經由電磁透鏡所組成的電子光學系統，使電子束聚集成一微小的電子束而照射至試片表面。而在電子束與試片相互作用，激發出二次電子與反射電子，這些電子被偵測器偵測到後，經過訊號處理放大後以形成影像再傳送到螢光幕中，如圖 4.13 所示。最高的解析度達 1.5nm ( 15 kV )



圖 4.13 場發射掃描式電子顯微鏡

#### 4.3.4 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy;TEM)

如圖 4.14，本設備是 JEOL JEM-2100F 場發射穿透式電子顯微鏡，除了能在比 SEM 更高的放大倍率獲得影像來進行微結構分析外，亦可藉由電子繞射圖案來判斷材料屬於單晶、多晶或非晶相，而 TEM 儀器若再加裝可進行化學元素分析之儀器如：EDS，更可對材料進行定量及定性的分析。對奈米材料研究及晶體結構分析是一功能強大的儀器。



圖 4.14 穿透式電子顯微鏡(TEM)

### 4.4 實驗步驟

#### 4.4.1 奈米蛾眼陣列結構模具備製

其製程方式為先以全像雷射干涉曝光的方式，對塗佈之光阻劑進行曝光，再以蝕刻方式製作蛾眼結構。後續再將此阻劑材質之蛾眼結構以電鑄方式翻鑄模具如圖 4.15，本研究之模具購自於德國 Holotool 公司。

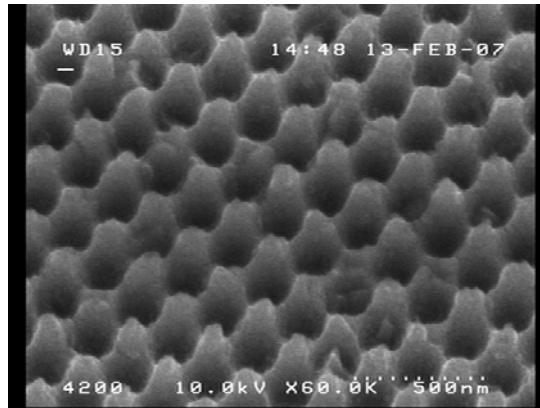


圖4.15 蛾眼結構電鑄模具SEM圖

#### 4.4.2 模仁抗沾黏處理

模仁在進行熱壓或 UV CURING 時，由於熱壓是在膜片於高溫(TG 點)下進行壓印，此時模仁可能在壓印過程中，由於基材表面材料的流動而黏附到模仁本身，或是在進行金屬壓印時，金屬的材料填到模仁結構導致模仁上的結構損毀，因此在進行壓印前，需要先對模仁進行抗沾黏的處理。

其實驗設備由德國 Plasmacreat 所開發之 Plasma Plus jet 常壓電漿機台，電源供應器為輸出電壓約 8~10KV，工作頻率約 16~20KHz。移載平台長寬約 60cmx60cm。

1. 進行鍍膜前，模仁先以 CDA 電漿進行表面處理已增加表面附著力。
2. 以 FAS(fluoroalkyl silanes)作為鍍膜單體，放置於單體瓶並以加熱裝置維持溫度於約 150 度。
3. 產生電漿，通入氬氣 (Ar) 經過流量控制器(MFC)控制其流量。
4. 無誤後，確認設定電漿掃瞄速度與工作高度，開啟電漿電源供應

器進行鍍膜。

通入氬氣產生輝光放電，經過單體瓶帶出單體蒸氣，為了避免單體蒸氣在通入電漿反應腔體前即因冷卻而凝結，所有的氣體管路皆以加熱設備維持於高溫狀態。實驗設備如圖 4.16

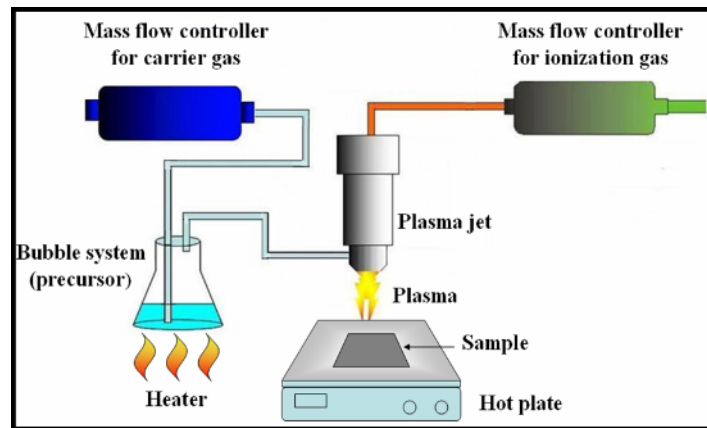


圖 4.16 大氣電漿處理程序圖

抗沾黏處理完後，為確保其模仁表面的疏水性，必須進行接觸角 (contact angle) 量測，接觸角越大，表示親水性越差，越具疏水的功能，而當接觸角小於 90 度時為親水性，大於 90 度為疏水性，而超過於 160 度時我們稱為超疏水性，此研究需求為測量的接觸角必須超過 110 度，經由大氣電漿設備所長出的 FAS 薄膜隨著電漿功率的變化會獲得不同的分子結構與粗糙度，若無法達到要求，再重覆進行抗沾黏處理。如圖 4.17，接觸角之量測程序如下：

1. 以乾燥壓縮空氣(CDA)清淨處理過後的模仁表面。



2. 先將處理過後之模仁置於固定架上
3. 利用裝填去離子水 (D. I. Water) 之微量針筒注射定量水滴於模仁上
4. 經由 CCD 擷取水滴影像，電腦軟體計算得出接觸角，記錄下資料。

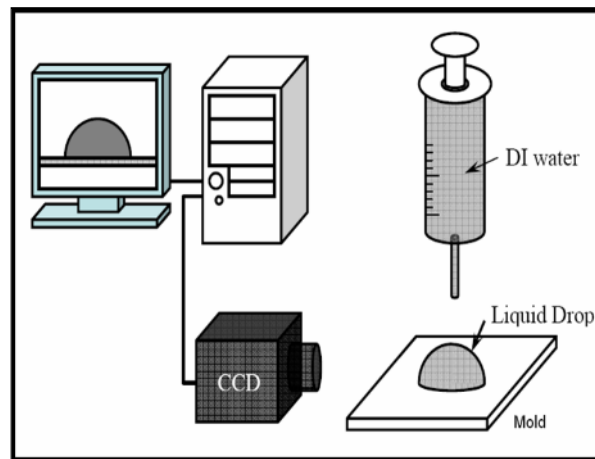


圖 4.17 接觸角測量

#### 4.4.3 塑膠基板表面奈米結構壓印

整個熱壓實驗於無塵環境下進行，而熱壓成形之過程主要是由力量、溫度與時間的控制軟體執行，在熱壓成形過程中可以規劃成4個階段，而這些過程與參數的設定對於往後壓出成形品的好壞極為重要，有關各階段的目的與細部內容在此做一個簡單說明：

- a. **初始階段(Initial)**：當載具放進去時，中心栓 (center pin) 頂至上部晶圓，不讓壓印過程中壓印模仁與膜片間位移，接著開始抽真空，到一定真空度時碳化矽板開始加熱：上方熱源供應器(heater)下降至晶圓表面，上下兩塊碳化矽板加熱，熱能均勻傳至膜片開始升溫，直到

溫度升到工作溫度開始進行增壓。

**b.熱壓階段(Hot embossing)：**以設定固定力量參數在塑膠薄材與模仁上進行壓印，此過程是持壓持溫之狀態，力量與溫度皆由軟體程式做監控，以確定此階段之壓力、溫度與初使設定值相同。

**c.保壓階段(Holding)：**當進入冷卻保壓階段時，必需設定切斷加熱源，以空冷方式進行降溫，此階段成形品會因冷卻而開始發生收縮與翹曲，這時我們必須在模板與塑膠薄材之間保持一定壓力，使其冷卻到室溫，以減少過度的收縮與翹曲現象。

**d.開模階段(Mold open)：**當保壓冷卻到室溫後，破完真空後可以進行開模並取出熱壓完成的塑膠試片做日後檢測用。

#### 4.4.3.1 熱壓成形之參數

最直接影響熱壓成形條件分別為熱壓之溫度、壓力、時間與冷卻保壓時間等四項，如圖4.18所示為溫度、力量與時間的變化關係。此變化關係圖是本文中的實驗模式，藉由不同的參數設定找出最佳成形條件。

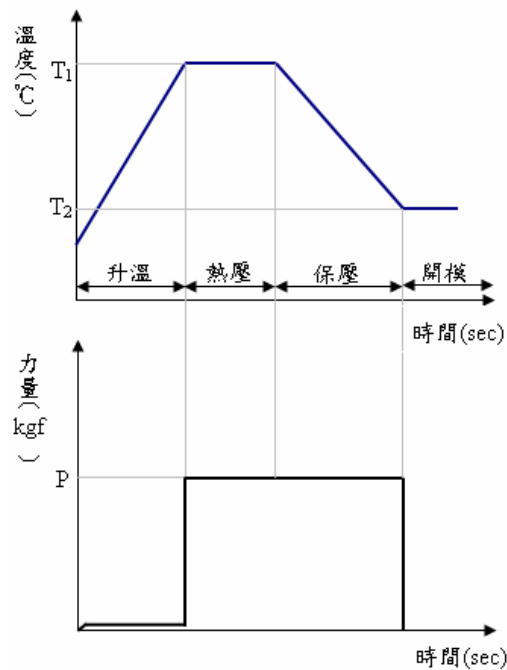


圖4.18 溫度與力量關係變化圖

#### 4.4.4 塑膠基板表面奈米結構金屬鍍膜

壓印完成後，再於具蛾眼結構之光學膜片表面鍍製金屬薄膜。如4.2.4節所介紹，金屬薄膜濺鍍採倍強真空濺度設備製作。主要控制製程參數為濺鍍功率及製程時間。本製程採用100watts濺度功率，製程時間為1~5分鐘。有關進行濺鍍之實驗步驟如下所述：

1. 破真空，用壓縮氣體先將腔體內吹已保持腔體之乾淨。
2. 換上欲鍍之不同靶材，把試片置於腔體底部，之後關上上腔門。
3. 抽真空，按下 AUTO，以避免蒸鍍過程中環境的乾淨度造成結果的誤差，抽至  $8 \times 10^{-6}$  torr
4. 到達工作之真空度時，透過進氣流量控制器調整流量，使進氣速度至 32KRPM 左右。

5. 開啟電壓源，DC POWER 或 RF POWER，前者可使用金屬之靶材，後者可使用金屬及非金屬的靶材，此實驗使用 100 伏特之直流電。
6. 在開始鍍膜前，為了防止靶材因時間而產生的氧化層鍍於膜片上，先進行預鍍的程序，大約 30 秒。
7. 預鍍結束，移開擋盤，開啟腔底之轉盤，依鍍膜之厚度而調整鍍膜所需時間。
8. 鍍膜結束，破真空至  $9 \times 10^2$  torr 後按控制鈕使上腔門打開。
9. 取出鍍好膜片，再重複一之步驟，用壓縮氣體先把腔體內吹乾淨，關上上腔門後進行抽真空。
10. 鍍好之膜片做試片檢測分析。



圖 4.19 流量控制器

#### 4.4.5 塑膠基材表面紫外光固化成形

利用在 UV 膠受紫外光後固化之特性，於塑膠基材表面塗佈一層 UV 膠，之後用模具在 UV 膠上滾壓成形後，受紫外光曝光後固化成形，

整個過程需在黃光下進行以避免膠受光而固化，整個實驗流程如下：

1. 為防止轉印時 UV 膠沾黏至模具本身，模具使用前仍須做抗沾黏處理，使模具於滾壓轉印後易於脫模，UV 膠不會沾黏在模具上。
2. 將厚度為 100um 的大面積模仁裝載於滾筒，利用適當方法將金屬薄膜包覆在滾筒上，製成滾筒模具。在包覆過程中必須避免產生氣泡、皺摺等不完全黏貼現象，或是損傷金屬薄膜模具的情形。
3. 調整捲桶轉速來控制膜片速度，以及調整滾筒與膜片之距離控制 UV 膠膜厚。
4. 倒 UV 膠，過程中膠的補充需注意。
5. 成形後捲成筒狀以利於攜帶。



## 第五章 實驗結果與討論

### 5.1 蛾眼模具抗沾黏常壓電漿處理

為因應圓錐狀結構之製作，除上述不同種類之模具備製外，本研究亦採用以全像干涉曝光(如圖 2.10[24])所製作之大面積蛾眼結構模具(電鑄鎳鈷材質)見圖 5.1，此模具為工研院機械所合作並購自於德國HOLOTOOL 公司(技術來自Fraunhofer研究中心)。再將該模具以4.4.2節所述進行常壓電漿之抗沾黏處理，處理前後之接觸角檢

驗結果如圖 5.3 所示。

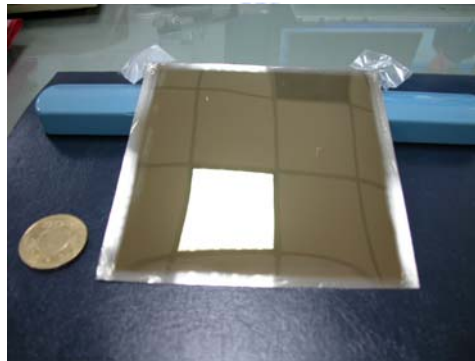


圖 5.1 全像干涉大面積蛾眼結構模具

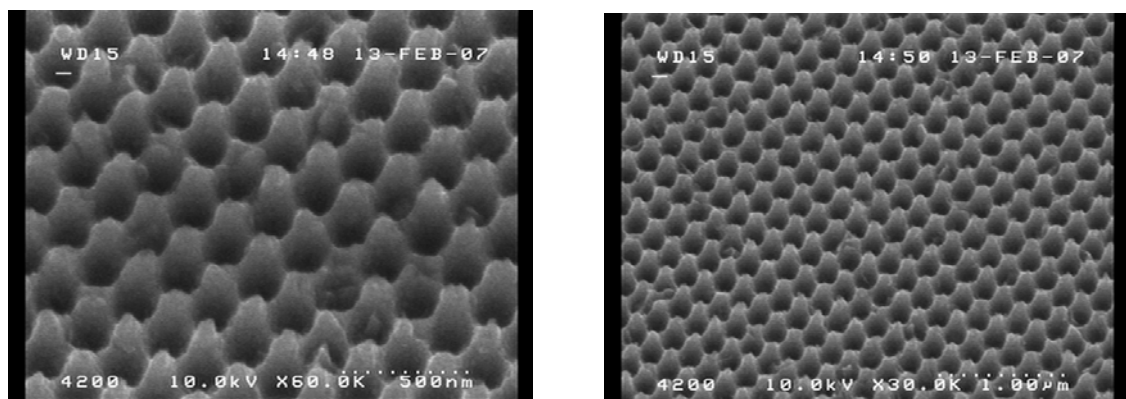
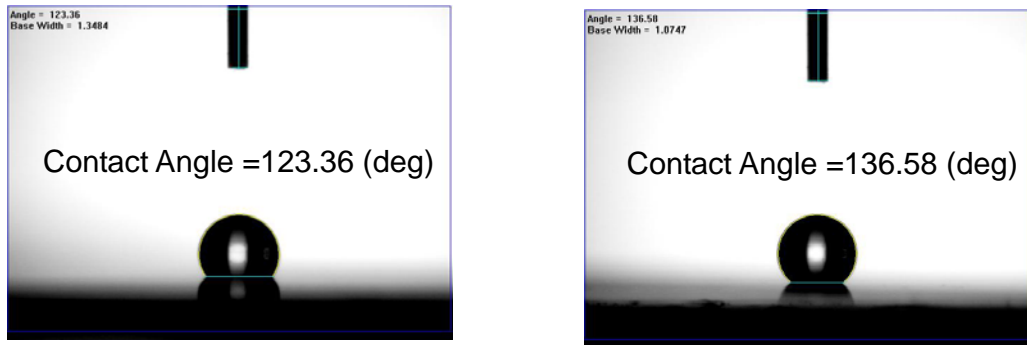


圖5.2 全像干涉曝光蛾眼模具SEM檢驗(pitch 200~300nm, 高寬比1)



(a) (b)  
圖 5.3 蛾眼結構模具常壓電漿處理前後接觸角量測

(a)處理前 (b)處理後

## 5.2 塑膠膜片上奈米結構壓印成型及分析

### 5.2.1 PMMA 奈米圓錐結構熱壓印結果及分析

為製作出大面積圓錐陣列結構，本研究採用 5.1 節所述之奈米蛾眼陣列模具，將模具結構於 PMMA 基材上進行奈米熱壓製程，並進行光學性質檢測。Suss MicroTEC 機台熱壓主要參數包括：a. 壓力：13 及 27Kg/cm<sup>2</sup> b. 溫度：120 及 130 °C。將上述參數配對進行壓印實驗並進行光學性質檢測，結果針對入射光波長 550nm 之穿透及反射率如表 5.1。其中 130 °C 壓力 27Kg/cm<sup>2</sup> 可獲致最低反射率，以 SEM 檢測其結構如圖 5.4

表 5.1 PMMA 基板壓印蛾眼結構光學性質檢驗

|                      | 120°C               | 130°C               |
|----------------------|---------------------|---------------------|
| 13kg/cm <sup>2</sup> | R:4.61%<br>T:94.75% | R:5.24%<br>T:93.40% |
| 27Kg/cm <sup>2</sup> | R:4.91%<br>T:95.03% | R:4.54%<br>T:94.42% |

@550nm

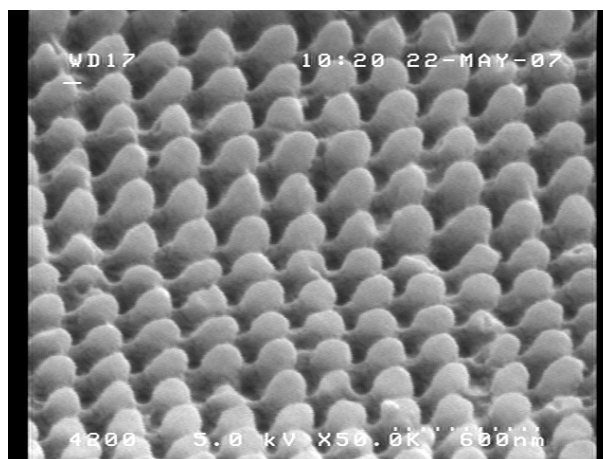
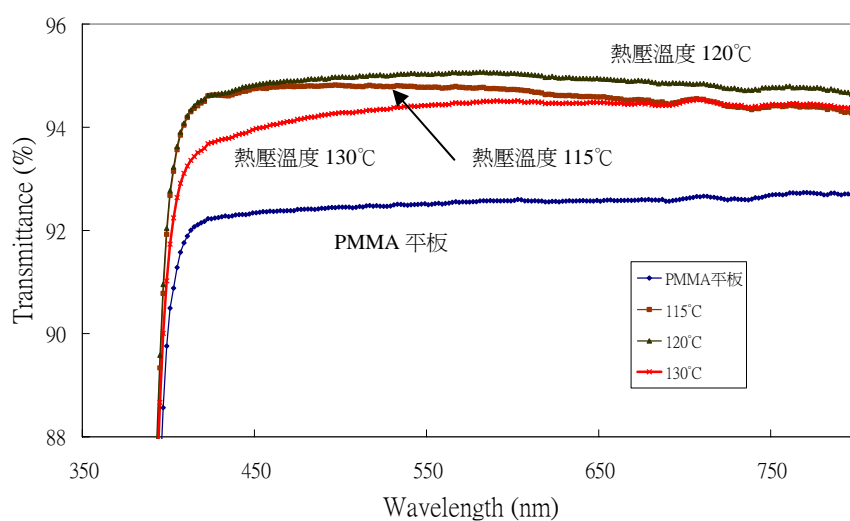


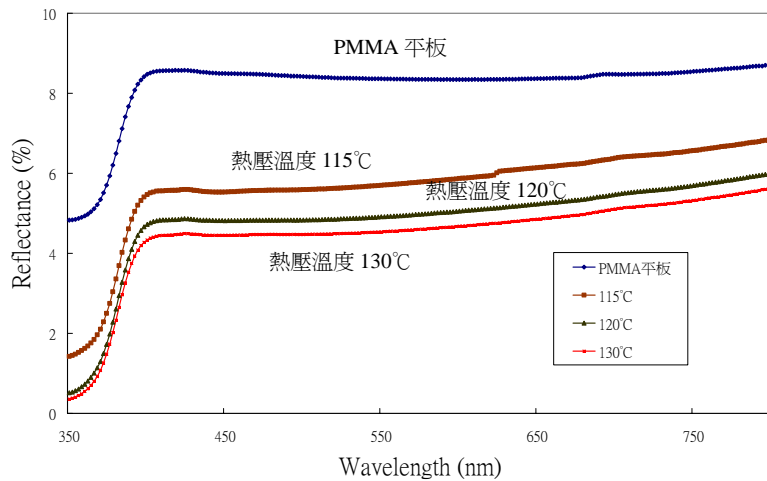
圖5.4 PMMA 單面壓印微奈米結構SEM影像

分析光學性質檢測結果發現，在高壓力( $27\text{Kg/cm}^2$ )情況下， $130^\circ\text{C}$ 之溫度條件可獲得最低之反射率，如圖 5.5 所示。此結果為單面壓印，量測時則同時量得結構面及反面第二平面之綜合反射率。若扣除 PMMA 板材試片第二平面之材料反射率(約 4%)，單面反射率已可達成 $<1\%$ 。



(a)





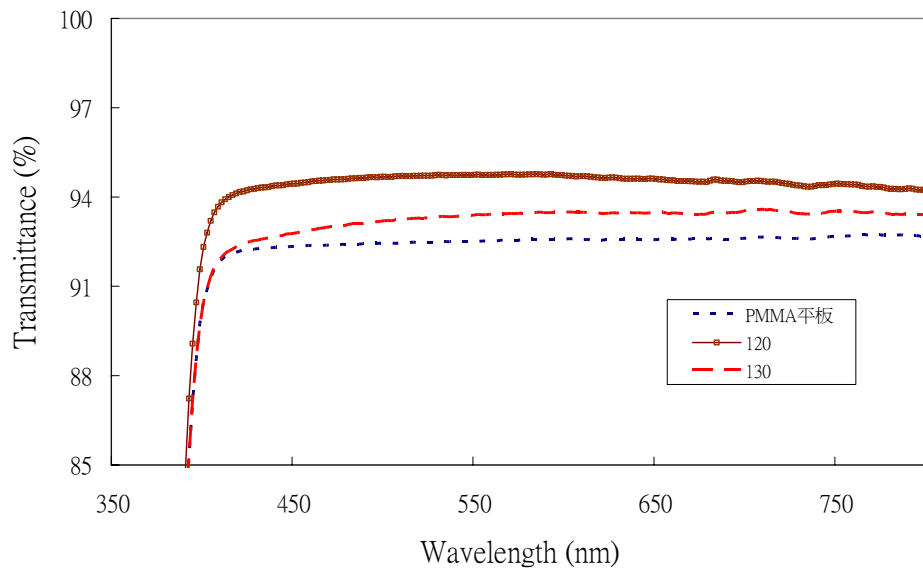
(b)

圖 5.5 PMMA表面蛾眼結構壓印結果光譜檢測(壓力 27kg/cm<sup>2</sup>)

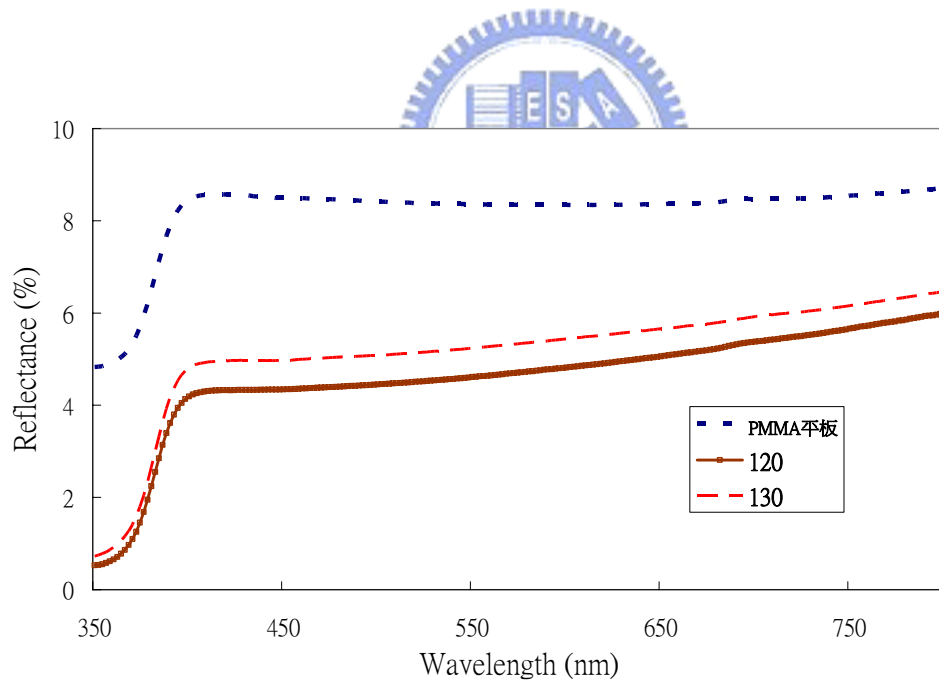
(a)穿透率檢測(b)反射率檢測結果

在低壓(13Kg/cm<sup>2</sup>)的情況，120°C之溫度條件可獲得最低之反射率，如圖 5.6 所示。同樣因此結果為單面壓印，量測時扣除PMMA板材試片第二平面之材料反射率(約 4%)，單面反射率亦已可達成<1%。

圖 5.7 及圖 5.8 則為分別於低溫及高溫時探討壓力影響之檢測結果。可見於 120°C 時壓力影響並不明顯，而於 130°C 時，高壓(27Kg/cm<sup>2</sup>)可獲得最佳結果。然而由於當進一步嘗試提高溫度及加大壓力時，PMMA 板材試片即發生嚴重翹曲，故針對 PMMA 材質基板，溫度 130°C 及壓力 27Kg/cm<sup>2</sup>是較佳之成型參數。



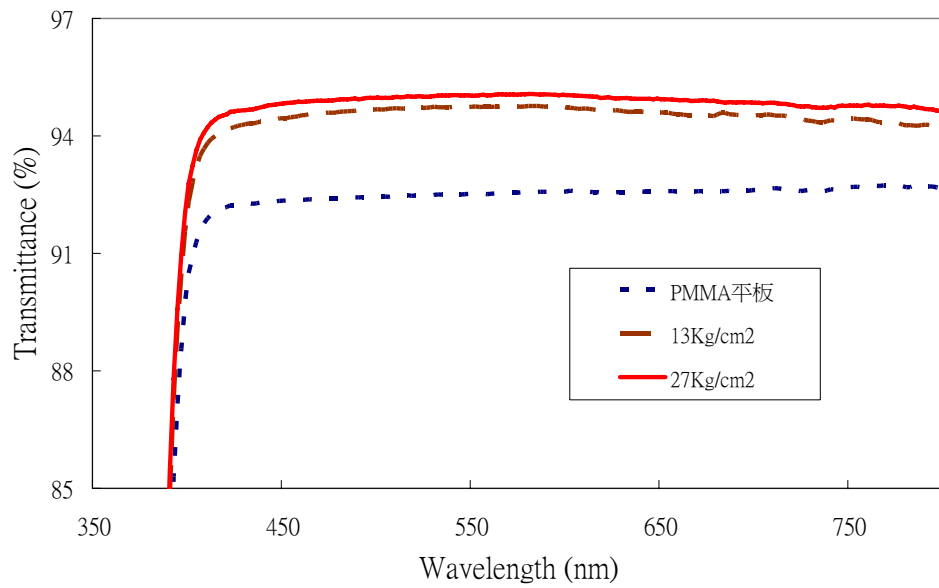
(a)



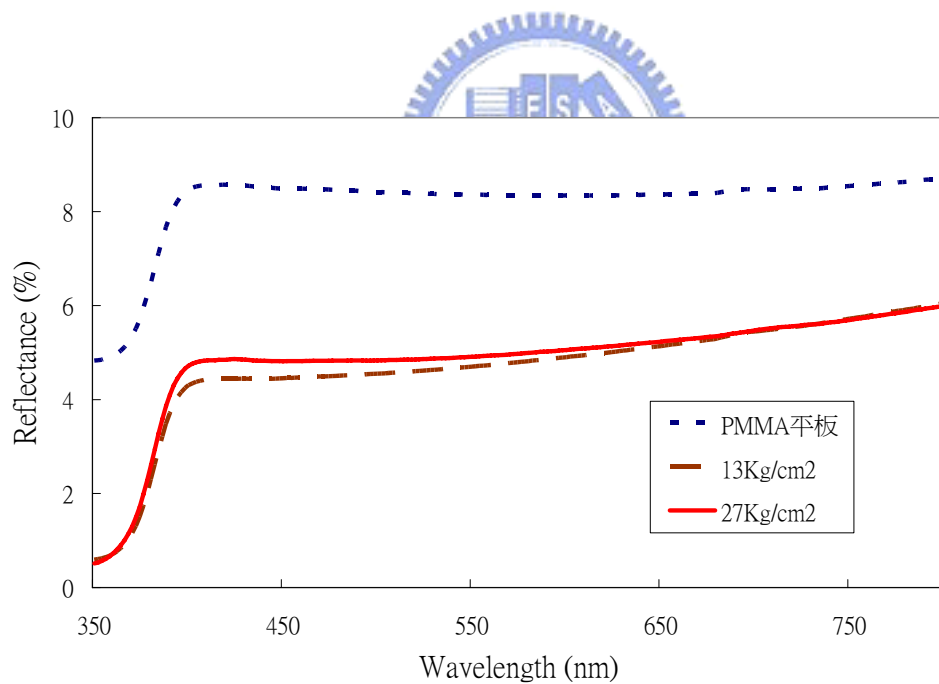
(b)

圖 5.6 PMMA表面蛾眼結構壓印結果光譜檢測(壓力  $13\text{kg/cm}^2$ )

(a)穿透率檢測(b)反射率檢測結果

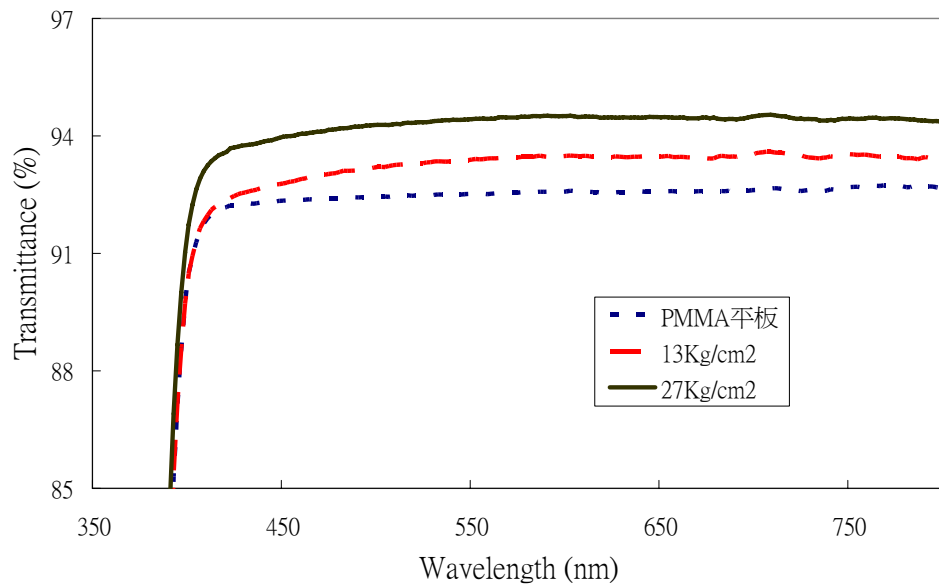


(a)

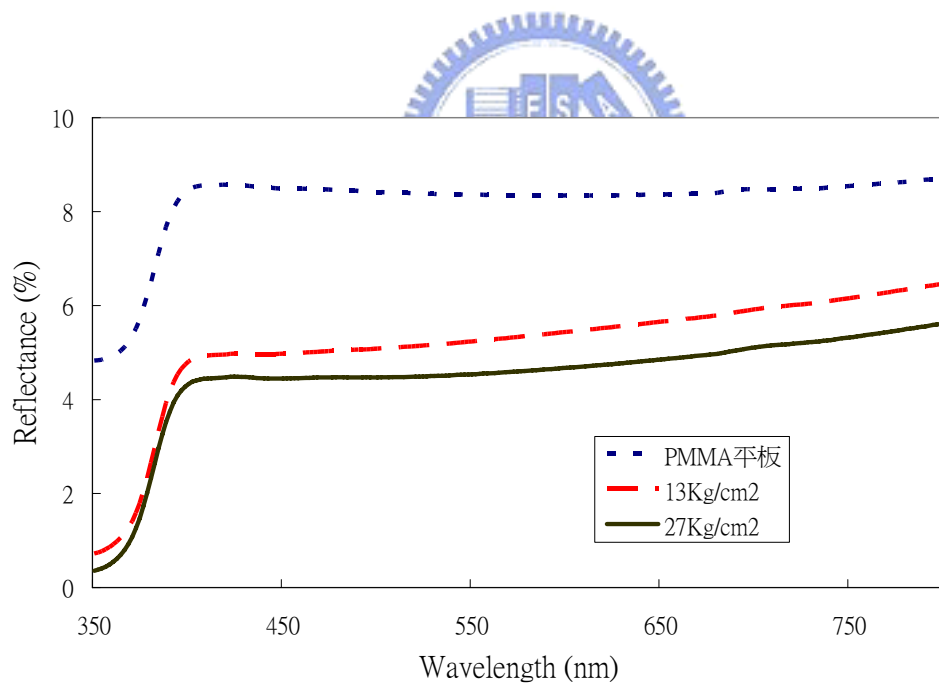


(b)

圖 5.7 PMMA 表面蛾眼結構壓印結果光譜檢測(溫度 120°C) (a)穿透率  
檢測(b)反射率檢測結果



(a)

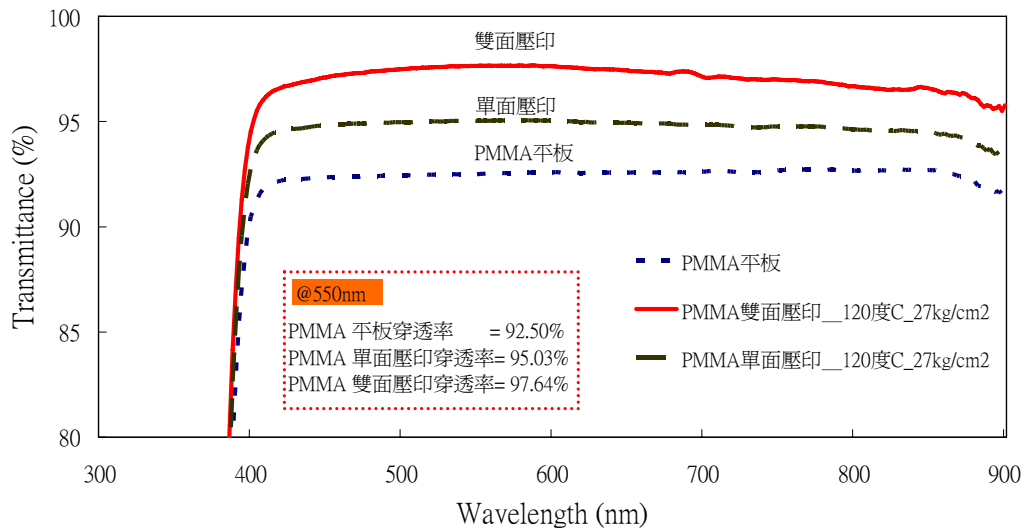


(b)

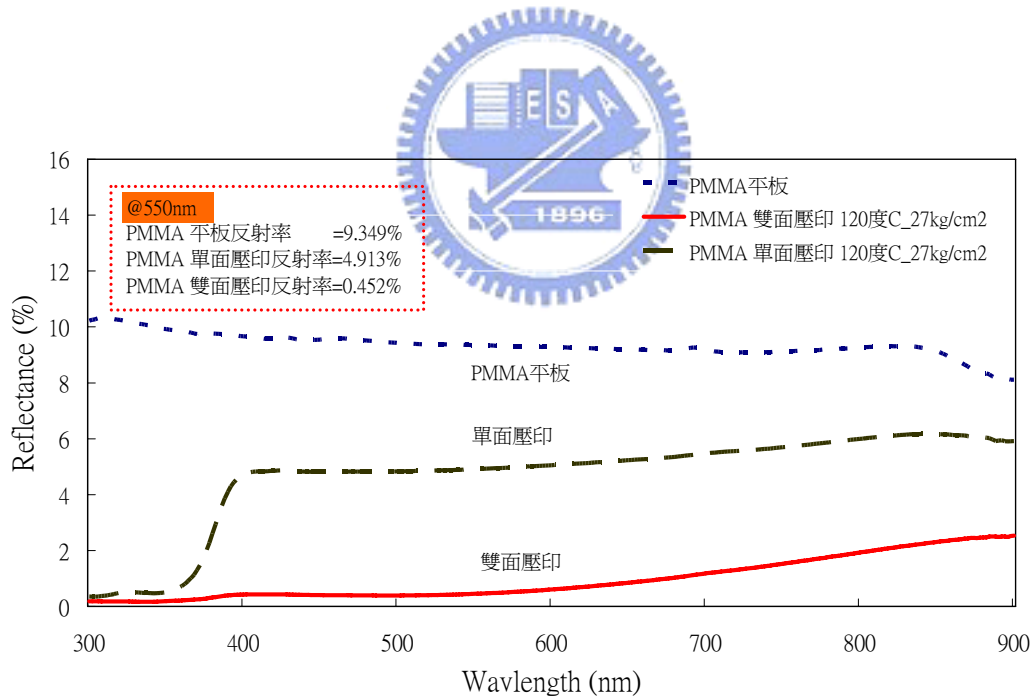
圖 5.8 PMMA 表面蛾眼結構壓印結果光譜檢測(溫度 130°C)

(a) 穿透率檢測 (b) 反射率檢測結果

後續又嘗試進行雙面壓印以驗證反射率，其結果如圖 5.9 所示。



(a)



(b)

圖 5.9 雙面壓印結果(a)穿透率檢測(b)反射率檢測結果

由光學特性結果可以得知 PMMA 裸片雙面的反射率在波長 550 nm 時約為 9.4%，當單面壓印微奈米蛾眼結構後雙面的反射率在波長

550nm 時已降至 4.91%。當壓印雙面微奈米蛾眼結構後雙面的反射率在波長 550nm 時可降至 0.45%。符合蛾眼結構的反射率小於 1 % 的研究目標。雙面壓印之結構經 SEM 檢測如圖 5.10 所示。

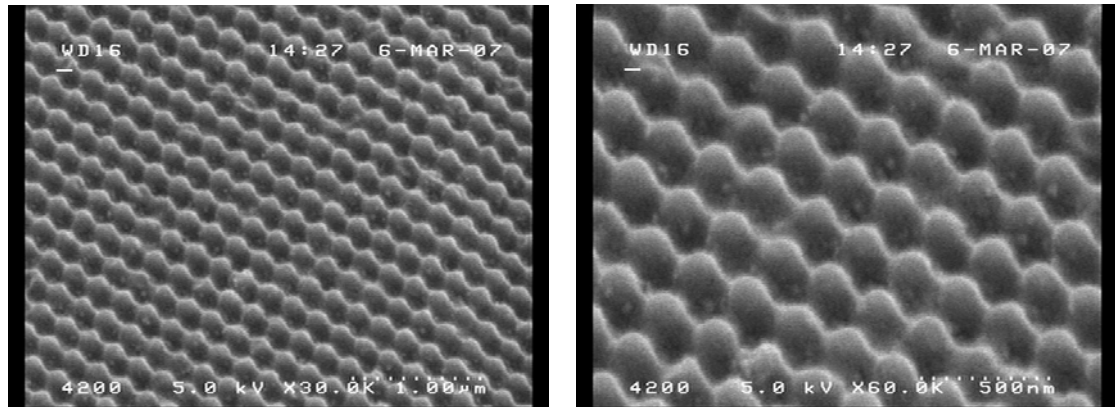
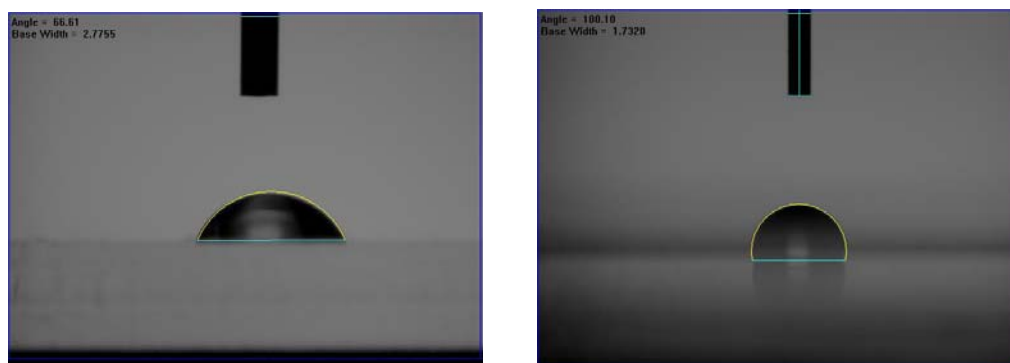


圖 5.10 PMMA 雙面壓印微奈米結構 SEM 影像

針對 PMMA 表面之蛾眼結構進行表面親疏水性檢測，首先測量 PMMA 平板之接觸角為 66.6 度，如圖 5.11(a)，壓印蛾眼結構後增加成為 100.1 度，見圖 5.11(b)。表面形狀有明顯改變，但仍未達超疏水性標準。



(a) PMMA 基板

(b) PMMA 上奈米圓錐蛾眼結構

圖 5.11 PMMA 基板上奈米圓錐蛾眼結構之接觸角

## 5.2.2 PC奈米圓錐結構熱壓印結果及分析

PC材質為另一種常用以製作光學元件之塑膠材料，尤其如顯示器背光模組之導光板等。本研究嘗試將圓錐陣列結構熱壓於PC基材，並進行光學性質檢測。熱壓主要參數包括：壓力為  $30\sim 77\text{Kg/cm}^2$ ；溫度為  $130\sim 160^\circ\text{C}$ 。光學性質之檢測主要探討光線之穿透情況，以符合光學元件(如導光板)實際應用情況。圖 5.12 為壓力  $77\text{Kg/cm}^2$ 時，不同溫度壓印之光學穿透率檢測結果。一般PC材質之Tg溫度約 150 度，可見當溫度高達  $150\sim 160^\circ\text{C}$ 時，PC基板可見光穿透明顯提升，驗證於PC基板上之次波長效應。

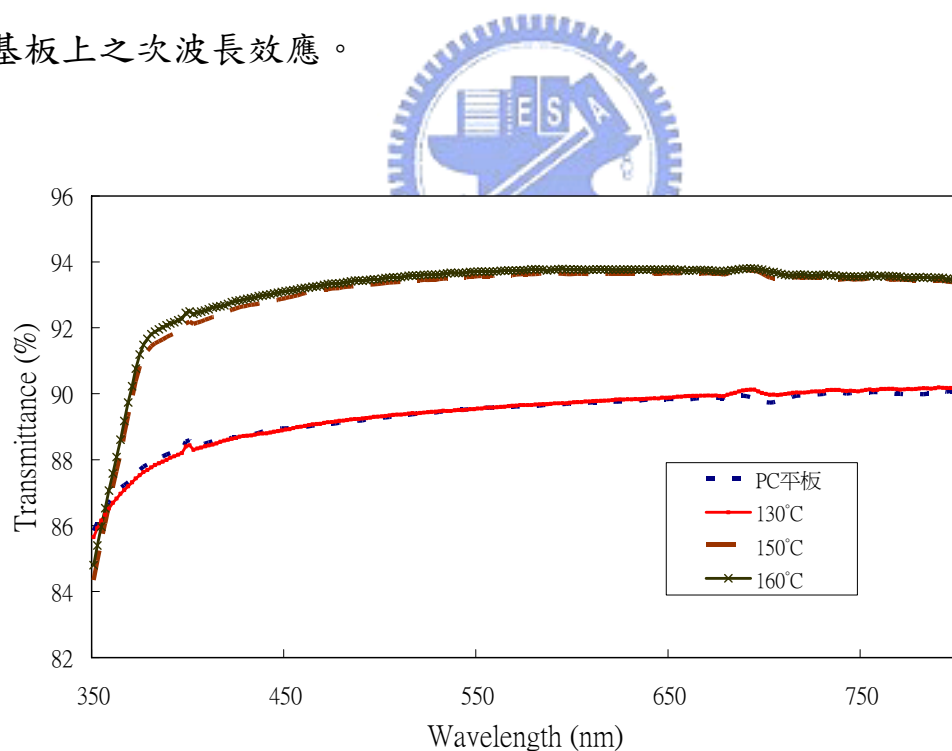


圖 5.12 PC表面壓力  $77\text{kg/cm}^2$ 壓印結果穿透率檢測

繼之於  $150^\circ\text{C}$ 之溫度條件下，嘗試不同壓力條件之熱壓結果如圖

5.13 所示。

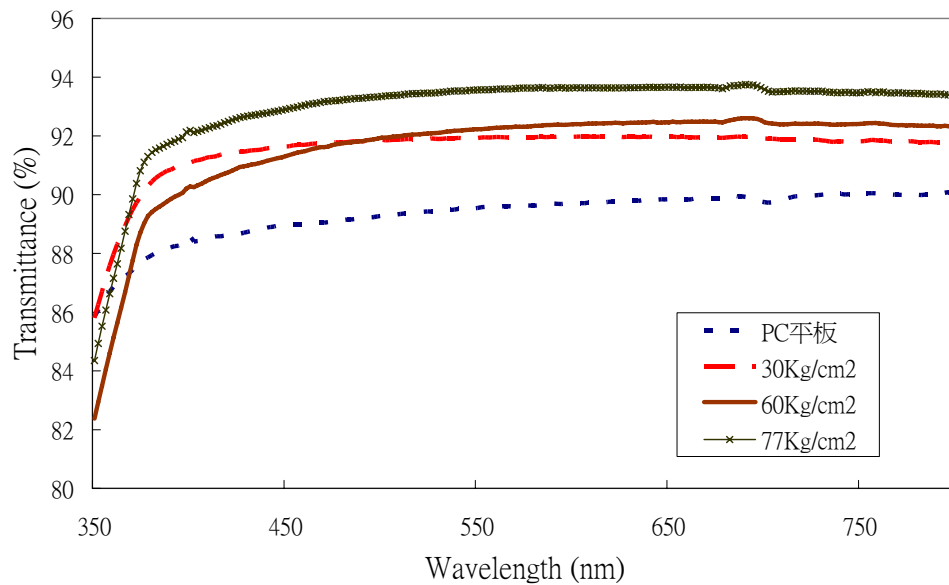


圖 5.13 溫度 150°C 壓印結果穿透率檢測

可見於 77Kg/cm<sup>2</sup>時可獲得最佳之光線穿透。將此試片同樣以 SEM 進行檢測，結果如圖 5.14 所示。而該試片之反射率檢測結果則如圖 5.15 所示。同樣發現表面具有結構之PC基板其反射率較PC平板大幅降低。

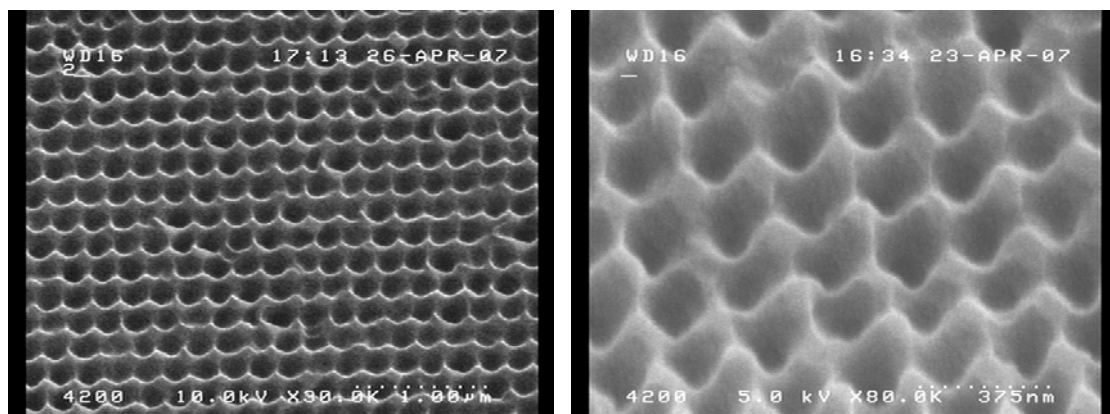


圖 5.14 PC 單面壓印奈米結構SEM影像(150°C ; 77kg/cm<sup>2</sup>)



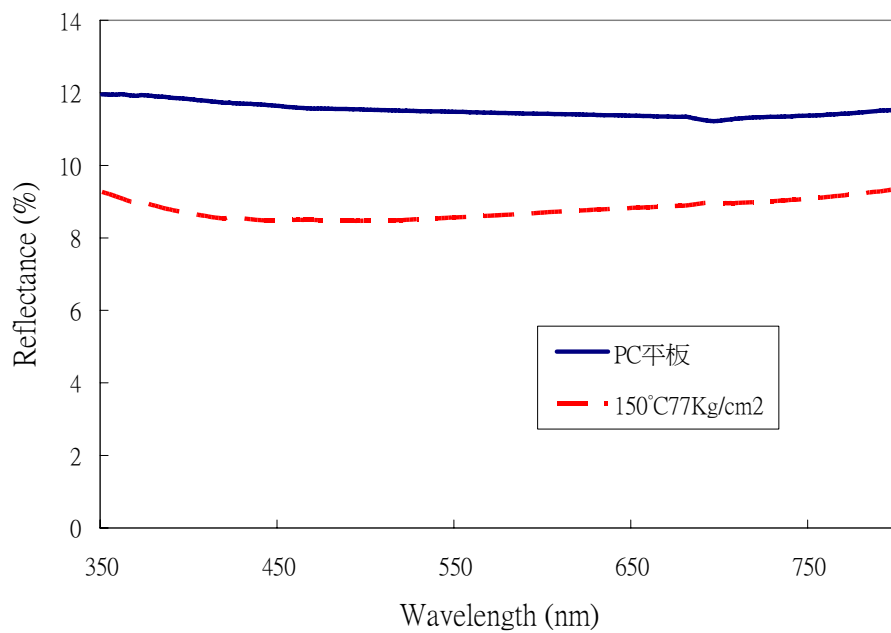
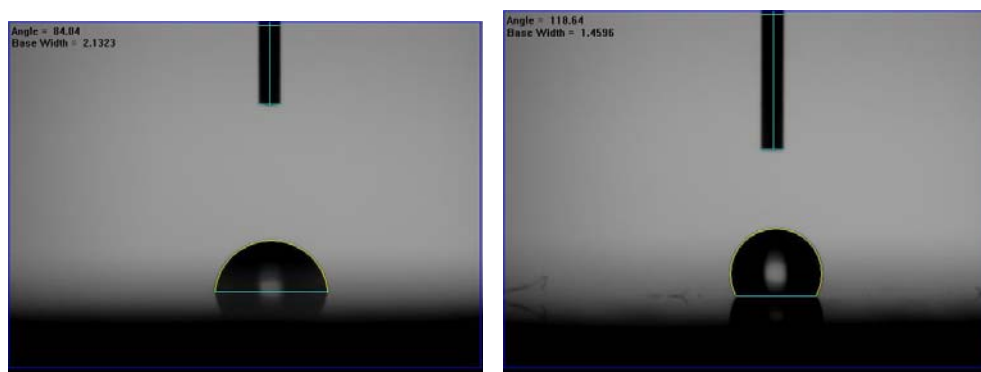


圖 5.15 溫度 150°C 壓力 77Kg/cm<sup>2</sup> PC基板壓印結果反射率檢測

進一步檢測試片之親疏水性，首先檢測PC平板之接觸角為84度，壓印之後接觸角為118.6度，如圖5.16所示。接觸角同樣明顯增加，驗證結構存在會影響塑膠材料之表面親疏水性質。



(a)

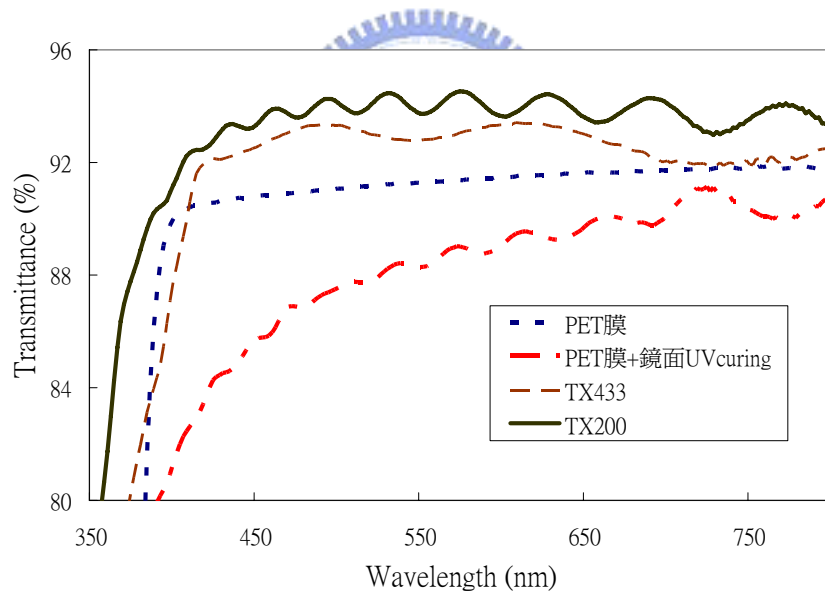
(b)

圖5.16 PC基板上奈米圓錐結構接觸角

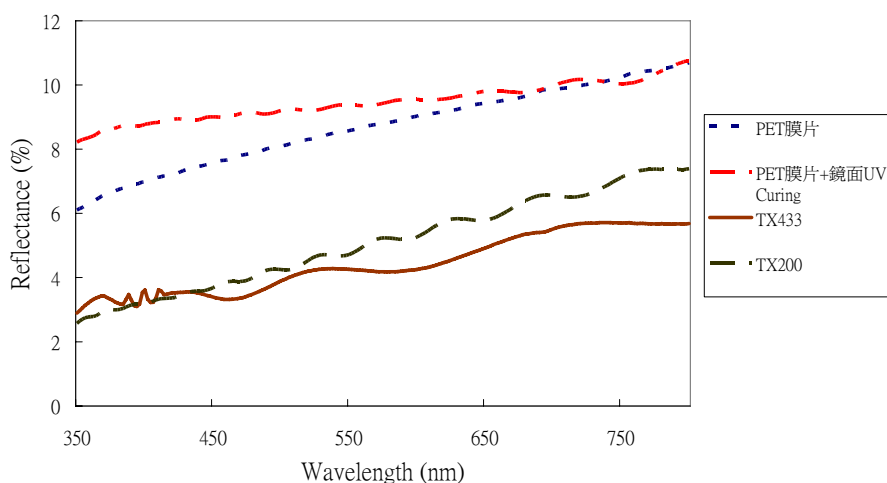
(a)平板無結構接觸角84度 (b)有壓印結構接觸角118.6度

### 5.2.3 紫外光固化成型奈米結構結果及分析

將奈米陣列蛾眼模具之結構於PET基材上進行紫外光固化 ( UV curing )製程，並進行光學性質檢測。本實驗採用之UV膠為穎台科技股份有限公司生產之市售產品TX-433 ( 折射率 1.53，黏度 80cps，硬化紫外光能量  $880\text{mJ}/\text{cm}^2$  ) 與TX-200 ( 折射率 1.53，黏度 400cps，硬化紫外光能量  $400\text{mJ}/\text{cm}^2$  ) 兩種。主要成型參數之滾壓線速度為 2~5 M/ min 。膜片實驗成型完畢光學檢測結果如圖 5.17 所示。



(a)

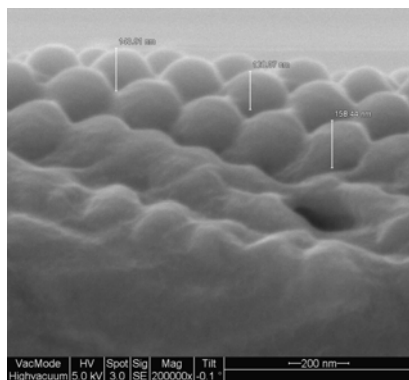


(b)

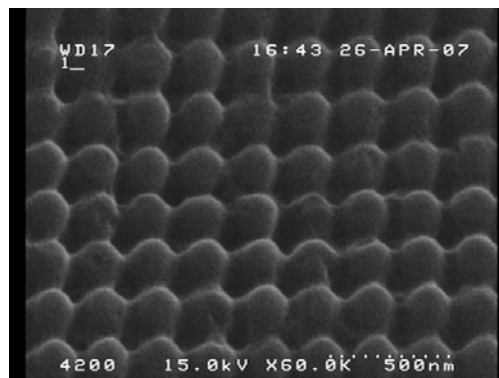
圖 5.17 PET 膜片表面紫外光固化壓印成型光學檢測結果

(a) 穿透率檢測 (b) 反射率檢測結果

由檢驗結果可得知成型前後光線穿透提升與反射下降之情況。已知一般 PET 膜材之反射率在波長 550nm 時約為 8~10%，當單面奈米蛾眼結構製作完成，反射率在波長 550nm 時降至 4.37%(TX-200)。將試片進行 SEM 檢測，TX-433 與 TX-200 兩種膠料分別成型見圖 5.18。



(a)



(b)

圖 5.18 PET 膜單面壓印奈米結構 SEM 影像(a)TX-433(b)TX-200

本研究以紫外光固化滾壓成型之膜片尺寸達 400mm(對角尺寸)，如圖 5.19 所示。此大面積壓印成型結果已能符合顯示器產業之需求，且該大面積奈米壓印成型成果為國內目前較領先之研究結果。實際應用之視覺效果如圖 5.20，左側為不具抗反射效果，文字受背景燈管影響而不易辨識，右側為具抗反射效果而較不受燈管影響。

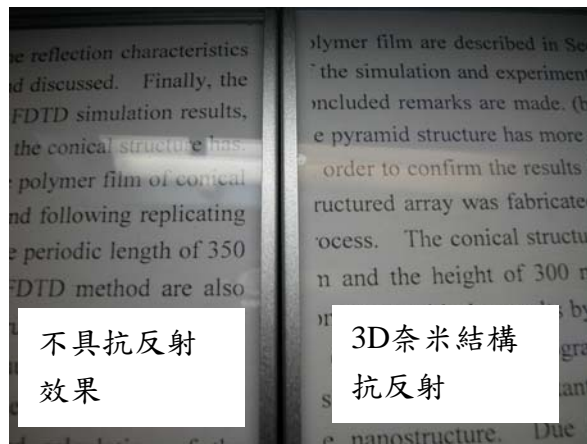


圖 5.19 大面積 UV curing 成型奈米蛾眼結構膜片

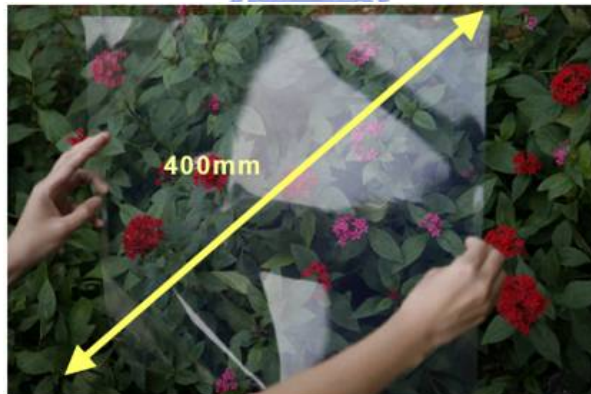
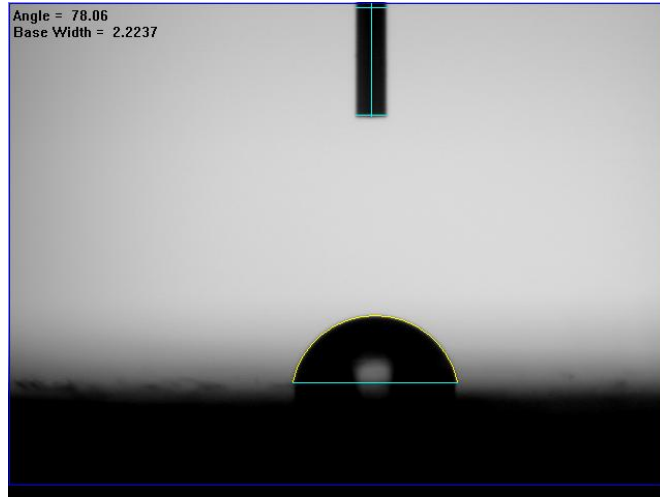
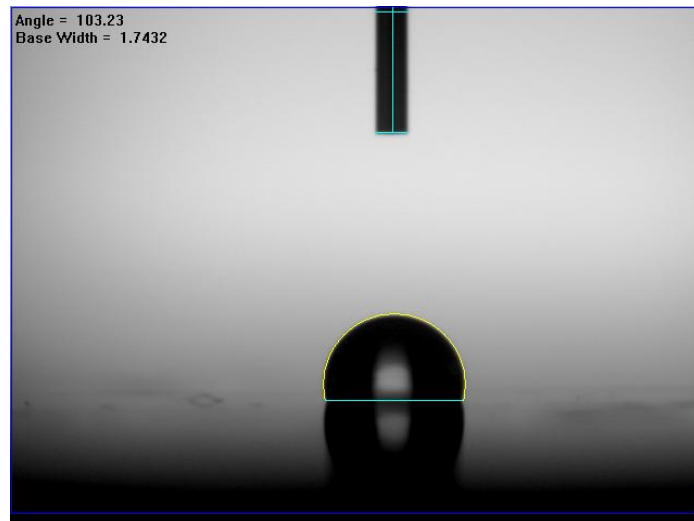


圖 5.20 奈米蛾眼結構膜片視覺效果

同樣進一步檢測試片之親疏水性，首先檢測PET膜之接觸角為78度，壓印之後接觸角為103.2度，如圖5.21。接觸角同樣明顯增加。



(a)



(b)

圖5.21 PET膜片表面奈米圓錐結構接觸角

(a)平板無結構接觸角為78度(b)有壓印結構接觸角為103.2度

## 5.4 奈米結構 FDTD 光學模擬與實驗結果比較

回顧第三章之奈米光學模擬結果，本節將就兩種塑膠表面製作之奈米結構進行模擬與實作光學性質之比對。其一為圖 5.22 所示，該結構由 UV curing 製作於 PET 膜片上，結構週期 350nm，高度 300nm，為連續蛾眼近似圓錐結構

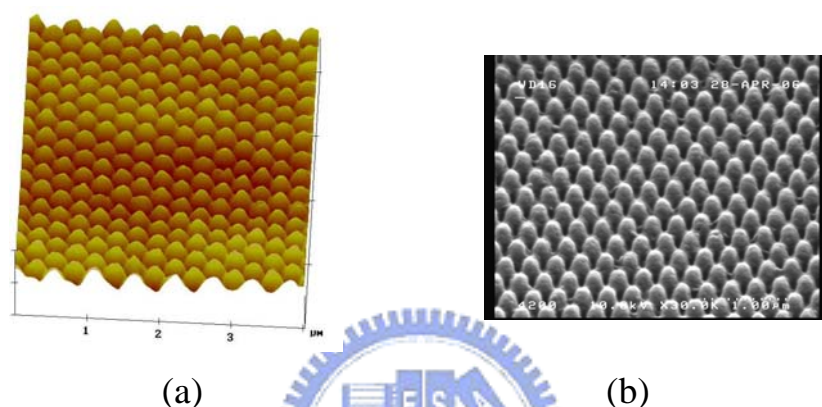
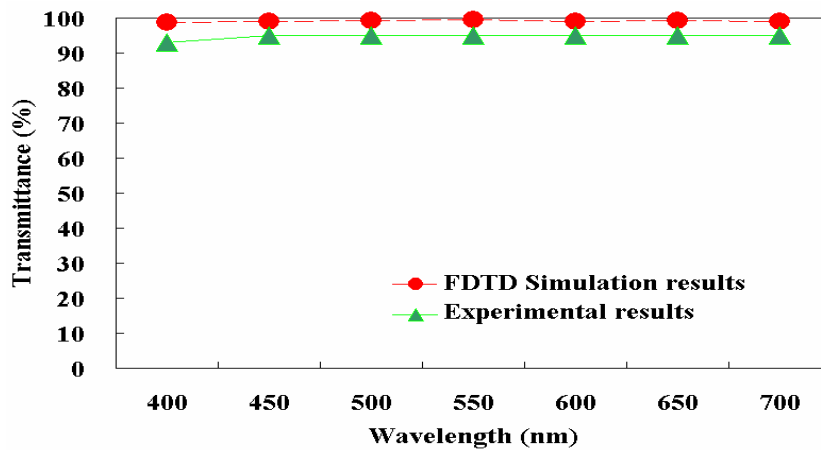
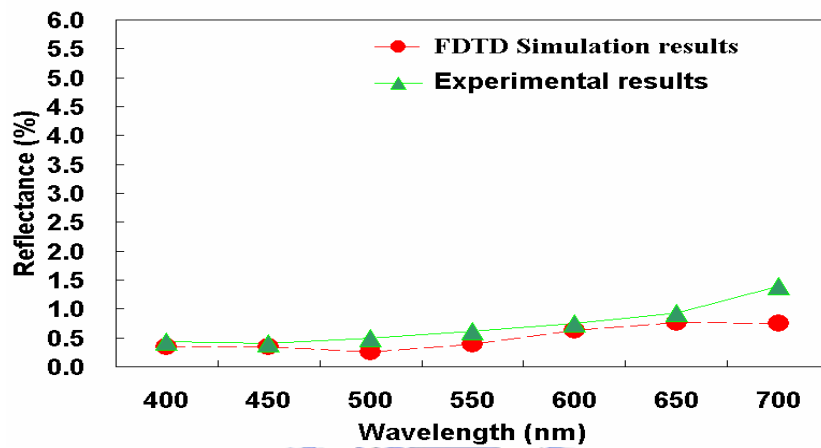


圖5.22 PET表面奈米連續圓錐結構 (a)AFM量測(b)SEM檢測

圖 5.23 為 FDTD 數值模擬運算結果與結構製作完畢之光學性質比較圖。圖 5.23(a) 穿透率測量結果與數值運算結果比較，數值模擬平均穿透率約為 99.1%，而其測量之結果為 94.7%，其中模擬僅考量單面，膜片實際量測則為雙面量測結果，故若將模擬結果扣除約 4~5% 單面反射率，兩者結果相當一致。圖 5.23(b) 顯示數值模擬平均反射率約為 0.49%，而高分子膜片測量之結果為 0.72%。



(a)



(b)

圖5.23 次波長連續圓錐結構之光學性質與FDTD模擬結果比較

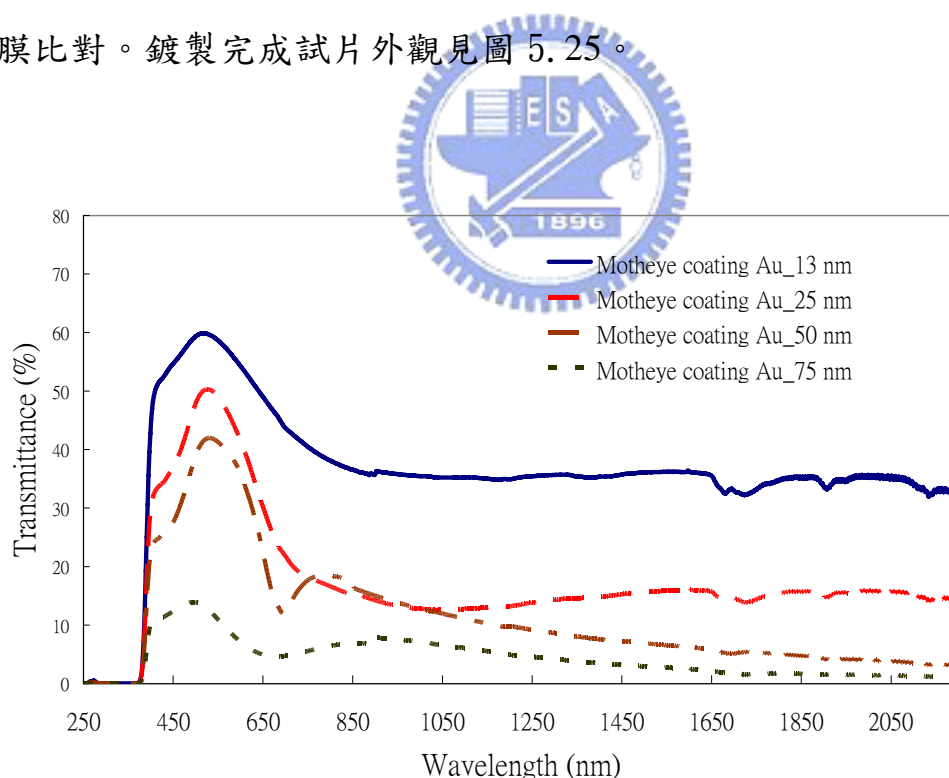
綜合上述比較可驗證模擬結果與實際量測結果相當一致，全像曝光法之次波長圓錐結構，其數值模擬的平均反射率為 0.49%，膜片量測值為 0.72%。未來可利用模擬預測次波長效應之理想結構，進一步發展最適當之結構設計。

## 5.5 塑膠膜片上金屬奈米結構光學性質分析

完成 3D 奈米結構光學模擬，並於塑膠材質基板表面製作出 3D 陣列結構並加以驗證光學性質後，進一步於結構表面鍍製金屬薄膜。鍍製之金屬薄膜為金(Au)、銀(Ag)材質，厚度為 13~75nm。

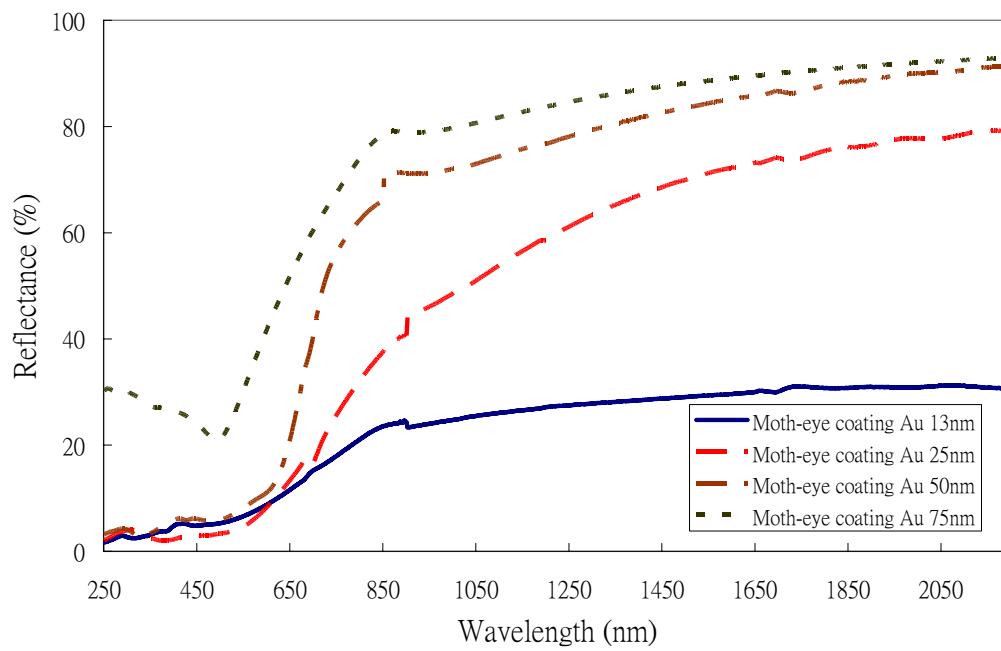
### 5.5.1 Au 薄膜鍍於蛾眼結構表面

首先於壓印製作完成之蛾眼結構膜片上鍍製 13~75nm 厚度之金膜並檢測其光學性質如圖 5.24 所示。為對照比較蛾眼金屬結構之光學特性，同時於光學級 PET 材質平面膜片鍍製相同材質與厚度之金薄膜比對。鍍製完成試片外觀見圖 5.25。



(a) 穿透率





(b) 反射率

圖5.24 金(Au)膜覆蓋於蛾眼結構之光學性質



平面PET膜  
金屬鍍膜(Au)

3D奈米結構  
金屬鍍膜

圖5.25 金屬(Au)薄膜試片外觀(膜厚25nm)

嘗試鍍製金薄膜厚度50nm之試片，經TEM檢測其厚度略小於設定厚度如圖5.26所示。

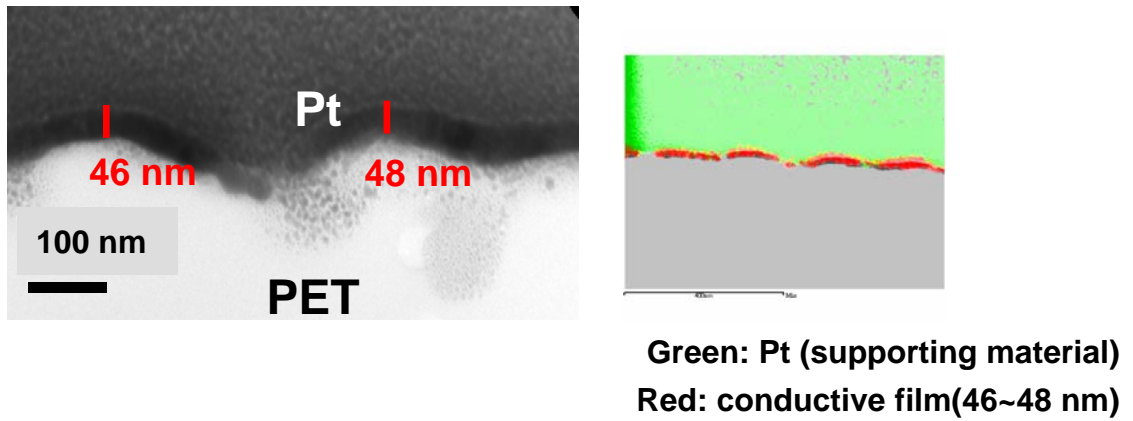


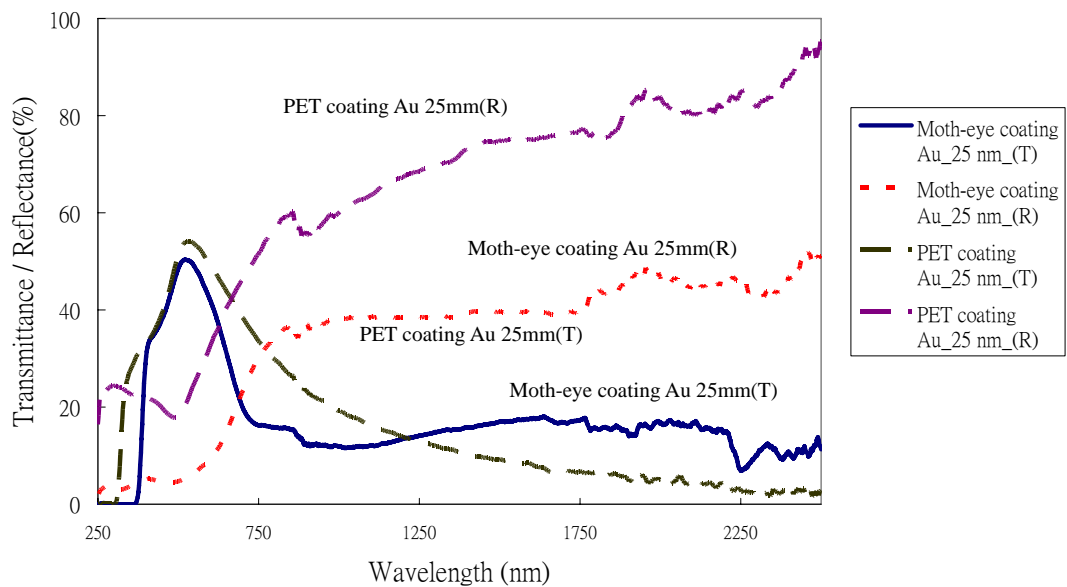
圖 5.26 金屬(Au)薄膜 TEM 檢測

由 5.25 圖左方試片，於相同條件下拍攝，視覺上反射率明顯大於右方具奈米結構之金屬膜試片。進一步於外景實拍實，亦可得到相同效果見圖 5.27。

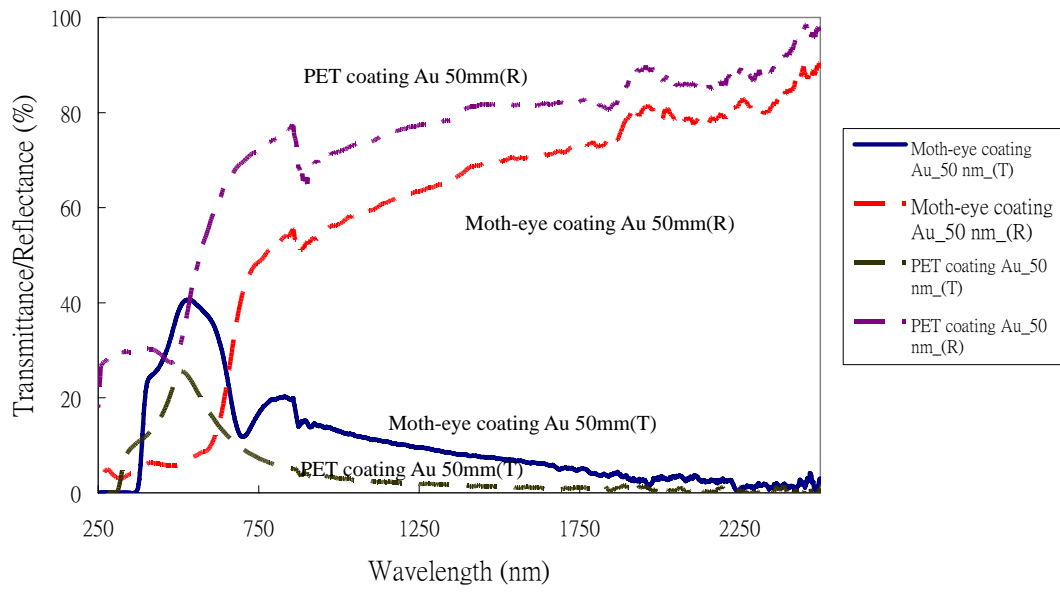


圖5.27 金屬(Au)薄膜試片外景實拍測試比較(膜厚25nm)

如圖 5.28(a)(b)分別為鍍製金薄膜厚度為 25nm 及 50nm 之平面金屬薄膜與覆蓋於蛾眼結構表面之金屬薄膜其反射與穿透率比較。由光譜儀分析結果可以實際驗證，覆蓋於奈米結構表面之金薄膜，比較相同厚度之平面金薄膜，於可見光波段之反射率具有大幅降低之效果，說明圖 5.25 及圖 5.27 視覺上差異。而於長波長之紅外光波段則兩者均表現出低穿透率之理想阻隔紅外線之隔熱性質。



(a) 金層薄膜厚度 25nm



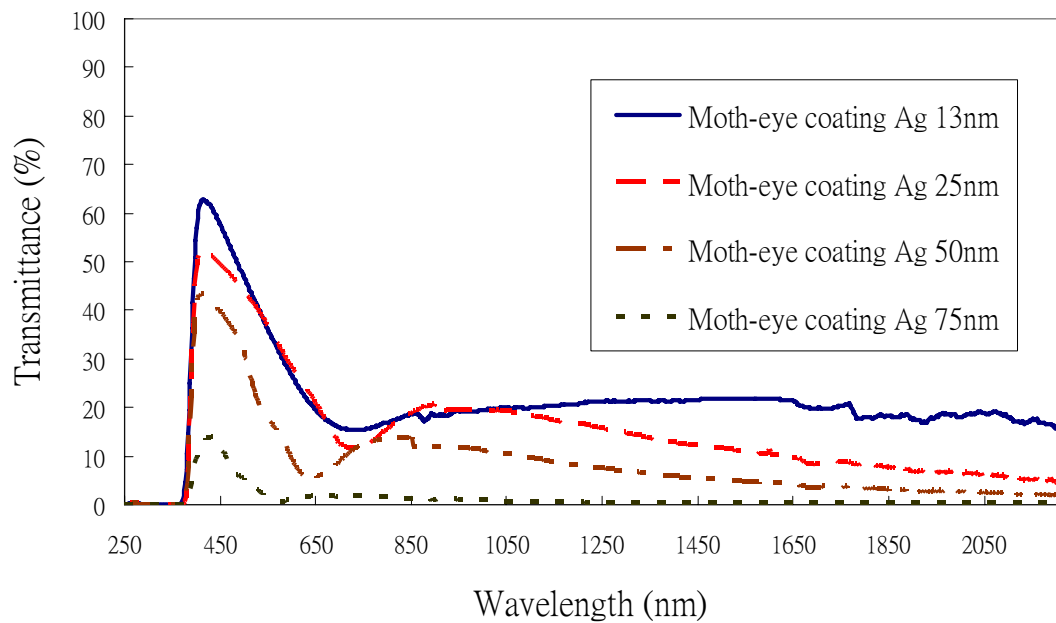
(b) 金層薄膜厚度 50nm

圖5.28 金(Au)膜平面金屬膜與結構金屬膜之光譜量測比較

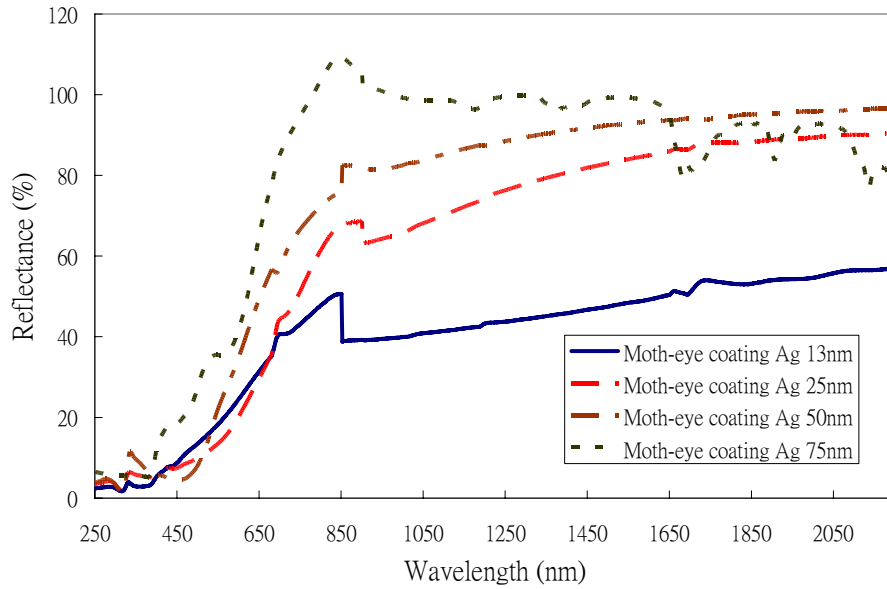


### 5-5-2 Ag 薄膜鍍於蛾眼結構表面

後續於壓印製作完成之蛾眼結構膜片上鍍製 13~75nm 厚度之銀薄膜並檢測其光學性質如圖 5.29 所示。為對照比較蛾眼金屬結構之光學特性，同時於光學級 PET 材質平面膜片鍍製相同材質與厚度之金薄膜比對。鍍製完成試片外觀見圖 5.30。圖 5.31 則為平面金屬膜試片與結構金屬膜試片之外景視覺比較。



(a)



(b)

圖5.29 銀(Ag)膜覆蓋於蛾眼結構之光學性質

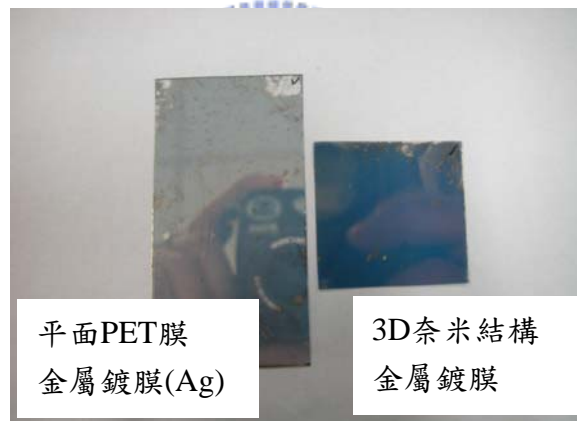
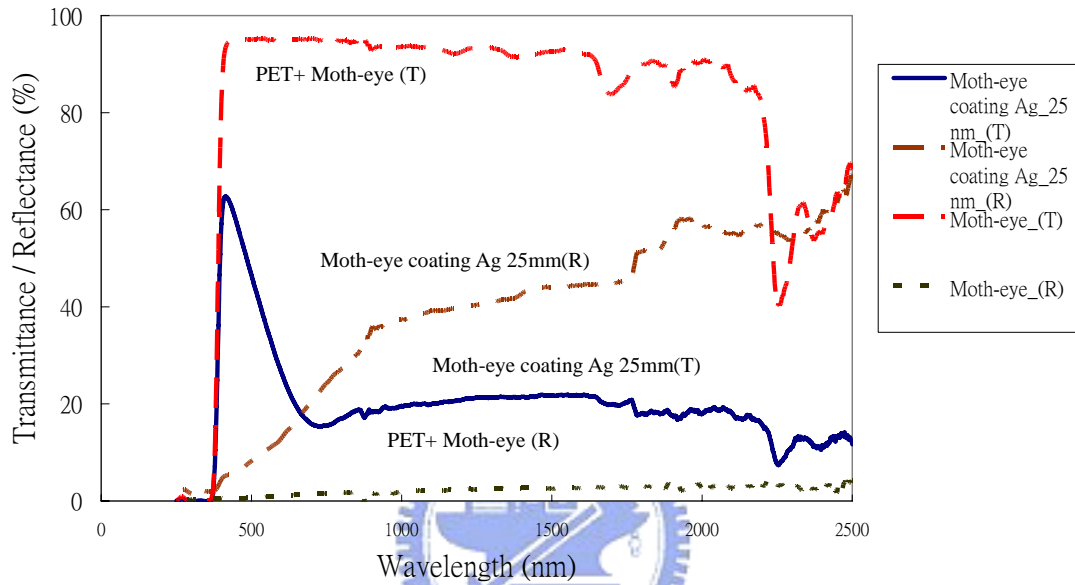


圖 5.30 金屬 (Ag) 薄膜試片外觀(膜厚 25nm)

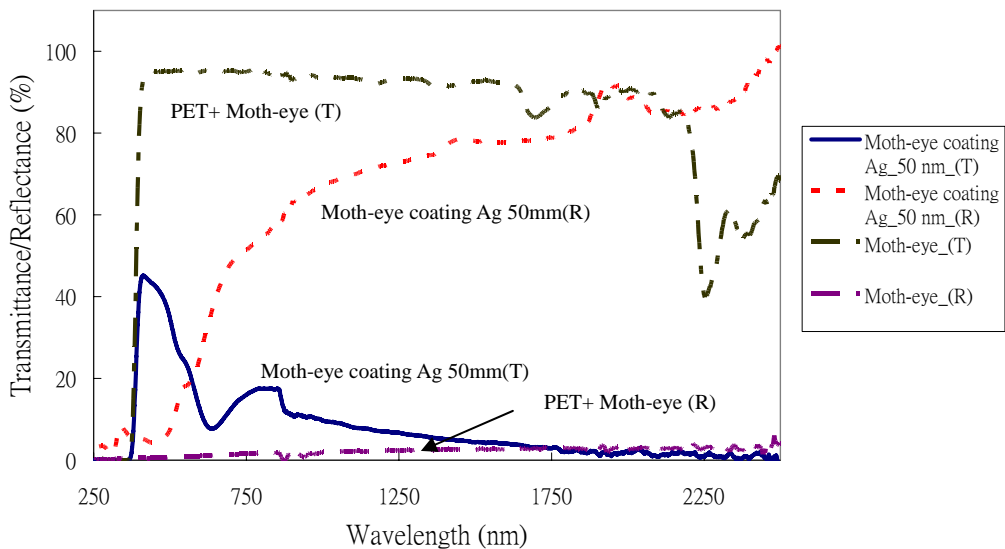


圖 5.31 金屬 (Ag) 薄膜試片外景實拍測試比較(膜厚 25nm)

圖 5.32 為蛾眼結構膜片與金屬膜覆蓋於蛾眼結構膜片之光學性質比較，由結果發現鍍製銀薄膜後之蛾眼膜片於紅外光長波長波段展現低穿透、高反射之理想隔熱特性，此特性有助於隔熱效果之應用。



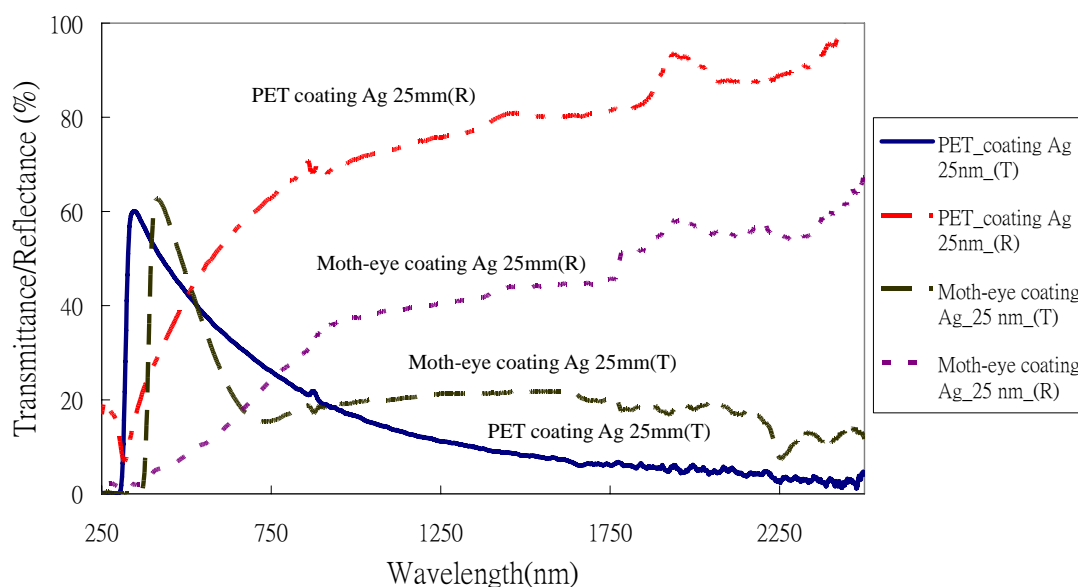
(a) 銀層薄膜厚度 25nm



(b) 銀層薄膜厚度 50nm

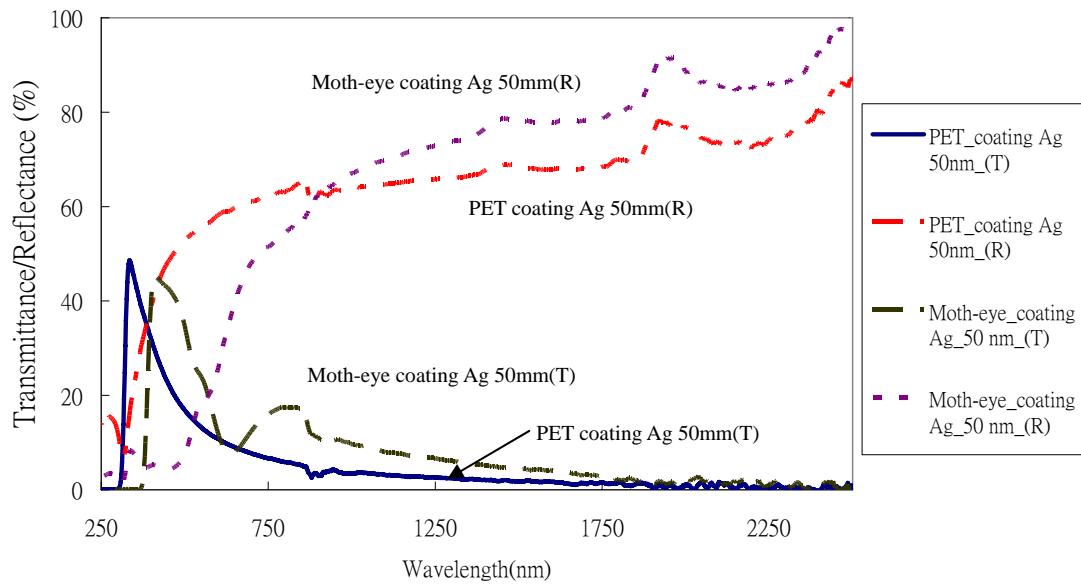
圖 5.32 蛾眼結構膜片與金屬膜覆蓋於蛾眼結構膜片之光學性質比較

圖 5.33(a)(b)則分別顯示為鍍製銀薄膜，厚度為 25nm 及 50nm 時，平面金屬薄膜與覆蓋於蛾眼結構表面之金屬薄膜其反射與穿透率比較。由結果同樣可以實際驗證，覆蓋於奈米結構表面之銀薄膜，比較相同厚度的平面銀薄膜，於可見光波段之反射率同樣具有大幅降低之效果，說明圖 5.30 及圖 5.31 視覺上差異。而於長波長之紅外光波段則兩者亦均表現出低穿透率之理想阻隔紅外線之隔熱性質。



(a) 銀層薄膜厚度 25nm





(b) 銀層薄膜厚度50nm

圖 5.33 銀(Ag)膜平面金屬膜與結構金屬膜之光譜量測比較

表 5.2 則將上述單純蛾眼結構、覆蓋銀金屬之蛾眼結構及銀平面金屬膜之可見光波段光學性質整理比較。顯示出覆蓋銀金屬之蛾眼結構膜片明顯較銀平面金屬膜大幅降低，符合製作低反射金屬膜之產品需求。

表 5.2 蛾眼結構鍍銀光學性質檢驗

| Film                              |    | Transmittance (%) |      |      | Reflectance (%) |      |      |
|-----------------------------------|----|-------------------|------|------|-----------------|------|------|
|                                   |    | 400               | 550  | 700  | 400             | 550  | 700  |
| Wavelength(nm)                    |    | 400               | 550  | 700  | 400             | 550  | 700  |
| Moth-eye structure                |    | 82.2              | 95.1 | 95.2 | 0.58            | 0.68 | 1.40 |
| Silver film on moth-eye structure | 25 | 57.1              | 35.9 | 15.9 | 4.52            | 10.6 | 20.6 |
|                                   | 50 | 41.0              | 23.9 | 12.5 | 5.21            | 18.1 | 48.2 |
| Silver film on PET substrate      | 25 | 53.2              | 38.3 | 28.6 | 26.8            | 47.6 | 59.9 |
|                                   | 50 | 31.8              | 13.2 | 7.7  | 39.1            | 55.3 | 61.1 |

圖 5.34 為 25nm 銀層奈米結構薄膜之光譜檢測結果與市售汽車前擋隔熱膜產品(SunMark K100SR)之光學特性比較。可發現本研究之奈米金屬膜片於可見光波段反射率較市售產品為低，而於紅外光波段則較市售產品為高，已達成理想隔熱膜之需求。此外，本研究之奈米金屬膜片於可見光波段之穿透率與市售產品相當，而於紅外光波段則較市售產品為低，亦符合理想隔熱膜之需求。

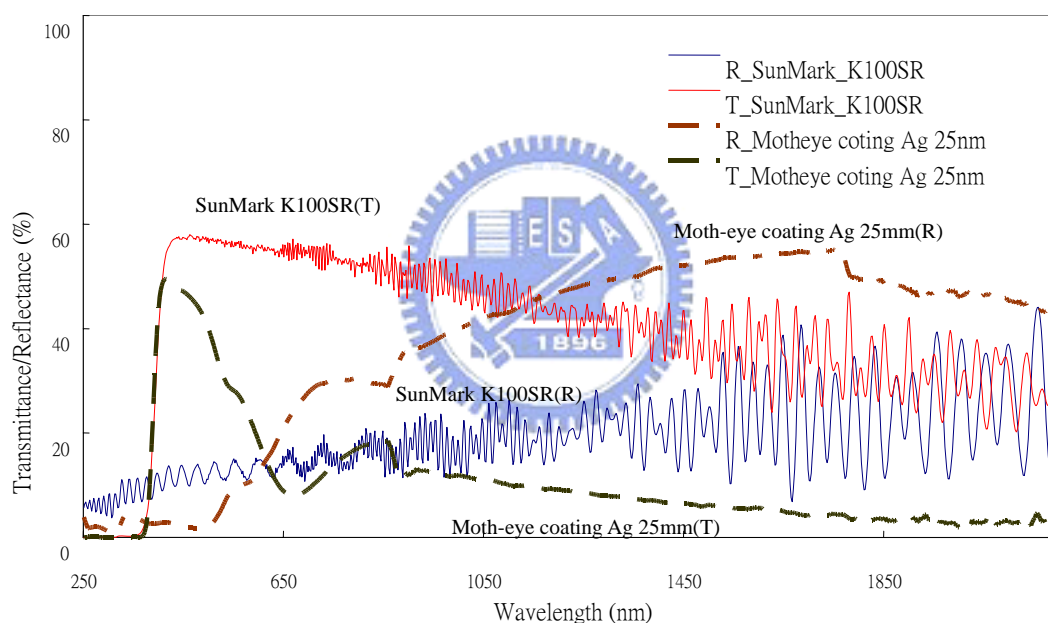


圖5.34 奈米結構銀(Ag)層薄膜(50 nm)與市售隔熱膜(SunMark K100SR)光譜量測比較

## 第六章 總結與未來研究

本研究利用 FDTD 數值方法針對 3D 奈米結構進行奈米光學模擬，同時利用奈米壓印方式於塑膠基材表面製作奈米結構，並於結構表面鍍製金屬薄膜檢驗其光學性質。由實驗結果獲致之重要結論整理如下：

### I . FDTD 奈米光學模擬

- (1)若依照降低可見光波段之反射率為目的，根據 FDTD 奈米光學模擬結果，週期 200~400nm 為理想結構尺寸範圍。
- (2)根據 FDTD 奈米光學模擬結果，圓錐基本結構型態模擬，以圓錐結構(高寬比=1) 模擬結果反射率 $< 0.75\%$  (@ 350 ~ 750 nm)。而同樣週期結構，高度越高反射率越低。

### II . 奈米結構壓印

- (1) 3D 次波長奈米結構圓錐蛾眼模具於 PMMA 基板壓印奈米蛾眼結構，結構週期尺寸 200~400nm，高寬比約為 1)，反射率 $<1\%$ 。
- (2) 3D 次波長奈米結構圓錐蛾眼模具於 PC 基板壓印奈米蛾眼結構，結構週期尺寸 200~400nm，高寬比約為 1)，反射率 1~2%。
- (3) 3D 次波長奈米結構圓錐蛾眼模具 PET 膜片 UV curing 方式壓印奈米蛾眼結構，結構週期尺寸 200~400nm，高寬比約為 1)，反射率 $<1\%$ 。

(4)隨著奈米壓印結構製作，PMMA、PC 及 PET 等塑膠材料表面之接觸角均有增加之趨勢，且由 65~85 度提升至大於 100 度。

(5)兩種奈米結構之 FDTD 模擬與製作結果被比較，驗證兩者相當一致。

### III . 奈米金屬結構

(1)金、銀薄膜金屬奈米結構膜片，已驗證具備可見光波段低反射、紅外光波段高反射之理想特性，具備應用於製作隔熱膜片產品之發展潛力。

(2)與市售部份產品比較，本研究結果已具備較低可見光反射與較低之紅外光穿透之特性。

在本論文研究內容中，尚有一些需要改進檢討之處以及未來研究的方向，歸納幾點列舉如下：

1. 本文內容雖然有針對3D奈米結構陣列對光波的特性做模擬，但因現階段金屬材質之奈米結構光學模擬是困難的，未來可進一步發展金屬奈米結構之光學模擬與設計。
2. 長高寬比奈米尖結構有不錯的抗反射效果，但考量結構機械強度，個人認為蛾眼結構為較理想之結構設計，而為強化結構之強度與表面硬度，可嘗試於蛾眼結構表面鍍製硬膜(Hard coating)改善。

3. 本研究於塑膠基材表面製作奈米結構，其材料表面之接觸角均能提升，然而距離140度之超疏水性仍有很大改善空間；可嘗試結合常壓電漿之表面改質技術進一步提升疏水蓮花效應。
4. 本研究於奈米結構表面鍍製不同厚鍍之金屬薄膜，其中當膜厚逐漸降低(變薄)，至小於50nm之情況時，其穿透檢測出現第二高度波峰之檢測結果，推測發生表面電漿子效應(surface plasmon)，實際上是否如此則值得進一步探討。



## 參考文獻

- [1] 朱文彬、吳平耀，"抗反射膜技術解析"，工業材料，第 195 期，92 年 3 月 號，pp.148–155
- [2] 葉仰哲，"抗反射膜市場潛力調查"，IEK 市調，94 年 9 月號
- [3] Y. Kanamori, *et al*, "Broadband antireflection gratings fabricated upon silicon substrates," *Opt. Lett.*, 24, 1999, pp.1422–1424
- [4] J. Hiller, *et al*, "Reversibly erasable nanoporous antireflection coating from polyelectrolyte multilayers," *Nature Materials*, 1, 2002, pp.59–63
- [5] M. Ibn-Elhaj, *et al*, "Optical polymer thin films with isotropic and anisotropic nano-corrugated surface topologies," *Nature*, 410, 2001, pp.796–799
- [6] H. A. Macleod, *Thin-film Optical Filters*, 2nd edition, McGraw-Hill, York, 1989, pp.5–156
- [7] D. Chen, *et al*, "Anti-reflection (AR) coating made by sol-gel process: A review," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68, 2001, pp.313–336
- [8] S. Bäumer, "Handbook of Plastic Optics "
- [9] J. E. Green, "Low energy ion bombardment during film deposition from the vapor phase: effects on microstructure and microchemistry," *Solid State Technol.* 14, 1987, pp.115–122
- [10] S. Mohan, *et al*, "A review of ion beam assisted deposition of optical thin films," *Vacuum* 46, 1995, pp.645–659
- [11] S. Pongratz, *et al*, "Plasma ion assisted deposition: a promising technique for optical coatings," *J. Vac. Sci. Technol. A* 10, 1992, pp.1897–1904
- [12] S. Schiller, *et al*, "PVD coating of plastic webs and sheets with high rates on large areas," *Surf. Coat. Technol.* 125, 2000, pp.354–360
- [13] V. Skurat, "Vacuum ultraviolet photochemistry of polymers," *Nucl. Instrum. Methods B* 208, 2003, pp.27–34
- [14] V. Teixeira, "Mechanical integrity in PVD coatings due to the

- presence of residual stresses," *Thin Solid Films* 392, 2003, pp.276–281.
- [15] U. Schulz, *et al*, "Review of modern techniques to generate antireflective properties on thermoplastic polymers," *Apl. Opt.* vol. 45, No. 7, 2006, pp.1608–1618
- [16] V. Boerner, *et al*, "Holographic antiglare and antireflection Films for flat panel display," *SID03 Digest*, 2003, pp.68–71
- [17] S. Walheim, *et al*, "Nanophase-Separated Polymer Films as High-Performance Antireflection Coatings," *Science*, 283, 1999, pp.520–522
- [18] P. B. Clapham, *et al*, "Reduction of lens reflexion by the moth eye principle," *Nature*, 244, 1973, pp.281–282
- [19] S. J. Wilson, *et al*, "The optical properties of moth eye antireflection surfaces," *Optica Acta*, 29, 1982, pp.993–1009
- [20] Y. Kanamori, *et al*, "Broadband antireflection gratings fabricated upon silicon substrates," *Opt. Lett.*, 24, 1999, pp.1422
- [21] K. Handobas, *et al*, "Reflection properties of nanostructure -arrayed silicon surfaces," *Nanotechnology*, 11, 2000, pp.161–164
- [22] Y. Kanamori, *et al*, "100 nm period silicon antireflection structures fabricated using a porous alumina membrane mask," *App. Phy. Lett.* 78, 2001, pp.142–143
- [23] Y. Zhaoning, *et al*, "Fabrication of large area subwavelength antireflection structures on Si using trilayer resist nanoimprint lithography and liftoff," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21, 2003, pp.2874–2877
- [24] 吳平耀, "抗反射膜製造方法介紹", *工業材料*, 第 206 期, 93 年 2 月號, pp.98–106
- [25] D. H. Raguin, *et al*, "Antireflection structured surfaces for the infrared spectral region," *Appl. Opt.* 32, 1993, pp.1154–1167
- [26] M. G. Moharam, *et al*, "Rigorous coupled-wave analysis of planar-grating diffraction," *J. Opt. Soc. Am.*, 71, 1981, pp.811–818
- [27] M. G. Moharam, *et al*, "Diffraction analysis of dielectric surface-relief

- gratings," J. Opt. Soc. Am., 72, 1982, pp.1385-1392
- [28]R. C. Enger,*et al*, "Optical elements with ultrahigh spatial-frequency surface corrugations," Appl. Opt., 22, 1983, pp.3220 –3228
- [29]T. K. Gaylord,*et al*,"Zero-reflectivity high spatial-frequency rectangular-groove dielectric surface-relief gratings," Appl. Opt., 25, 1986, pp.4562 –4567
- [30]W. H. Southwell,*et al*,"Pyramid-array surface-relief structures producing antireflection index matching on optical surfaces," J. Opt. Soc. Am. A, 8, 1991, pp.549
- [31]E. B. Granm,*et al*, "Artificial uniaxial and biaxial dielectrics with use of two-dimensional subwavelength binary gratings," J. Opt. Soc. Am. A, 11, 1994, pp.2695–2703
- [32]丁效強, "光子晶體抗反射膜研究", 國立中央大學光電科學研究所碩士論文, 94年6月, pp.9–12
- [33] 李正中, "薄膜光學與鍍膜技術", 藝軒圖書出版社 2004年第四版
- [34]Georg Hass,"Filmed Surfaces for Reflecting Optics," J. Opt. Soc. Am, vol 45, No.11,1955
- [35]G. Hass, *et al*,"Optical Constants and Reflectance and Transmittance of Evaporated Aluminum in the Visible and Ultraviolet," J. Opt. Soc. Am,vol 51, No.7,1961
- [36]P. H. Bering, *et al*,"Reflectance-Increasing Coatings for the Vacuum Ultraviolet and Their Applications," J. Opt. Soc. Am,vol50, No.6,1960
- [37]L. R. Canfieldt,*et al*,"Reflectance and Optical Constants of Evaporated Copper and Silver in the Vacuum Ultraviolet from 1000 to 2000 Å," J. Opt. Soc. Am,vol 55, No.1,1965



- [38]Jean M. Bennett,*et al*,"Infrared Reflectance and Emittance of Silver and Gold Evaporated in Ultrahigh Vacuum," *Applied Optics*,Vol. 4, No. 2, February 1965,pp.221–224
- [39]S. Norrman,*et al*,"Optical properties of discontinuous gold films," *Physical Review B*,vol. 18, No.2, 15,1978
- [40]C. Charton,*et al*,"Optical properties of thin Ag films deposited by magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology* 2003, pp.174 –175/ pp.181–186

