

國立交通大學

機械工程學系
碩士論文

摩爾弗蝶鱗片的結構性顏色技術開發

Development of the technology of structural color on the
Morpho butterfly's scale

研究生：駱思齊

指導教授：陳仁浩 教授

中華民國一百零一年七月

摩爾弗蝶鱗片的結構性顏色技術開發

Development of the technology of structural color on the
Morpho butterfly's scale

研究生：駱思齊

Student : Lo Si Chi

指導教授：陳仁浩

Advisor : Chen Ren-Haw



國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Mechanical Engineering

July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一百零一年七月

摩爾弗蝶鱗片的結構性顏色技術開發

研究生：駱思齊

指導教授：陳仁浩

國立交通大學機械工程學系碩士班

摘要

Morpho 蝴蝶的結構性顏色有著非常驚人的特性，能向廣泛的角度範圍均勻反射單一顏色、在非金屬材料上散發如金屬的光澤；有關結構性顏色的相關研究非常多樣，但在複製製作方面的研究並不多見。

本研究的目的是要開發 Morpho 蝴蝶的結構性顏色技術，嘗試不以半導體製程技術製作多層膜，而改以高分子材料取代 TiO_2 跟 SiO_2 為多層膜材料來完成微結構，期望使製出的薄膜重現結構性顏色。

研究中採用 Akira Satio 等人設計的“不連續多層微結構”，以旋轉塗佈的方式在設定好的微模板上堆疊多層膜，觀察製作出的成品，以光譜儀(spectrophotometer)測量成品反射出的色彩，並與先前的論文進行比較。

結果顯示高分子材料配合旋轉塗佈的方式，可以達到所需薄膜的厚度並進行堆疊，使成品達到類似 Morpho 蝴蝶的結構性顏色的特性，在大範圍內呈現單一顏色、向廣泛的角度範圍均勻反射單一顏色；要改變其顏色只需改變薄膜厚度即可達到效果，不過顏色受限於光線經過多層干涉後的波長曲線影響。本研究的結果證明，使用高分子材料亦可使用此種微結構製作結構性色彩，讓結構性顏色能受人控制並加以利用，且不需要過多的技術成本即能符合其應用的便利性。雖然薄膜的結構強度及產生的顏色波長組合會有限制，但材料較容易加工，在配合其它的製程技術上會有更多的變化。

Development of the technology of structural color on the Morpho butterfly's scale

Student : Lo Si Chi

Advisor : Ren Haw Chen

Institute of Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

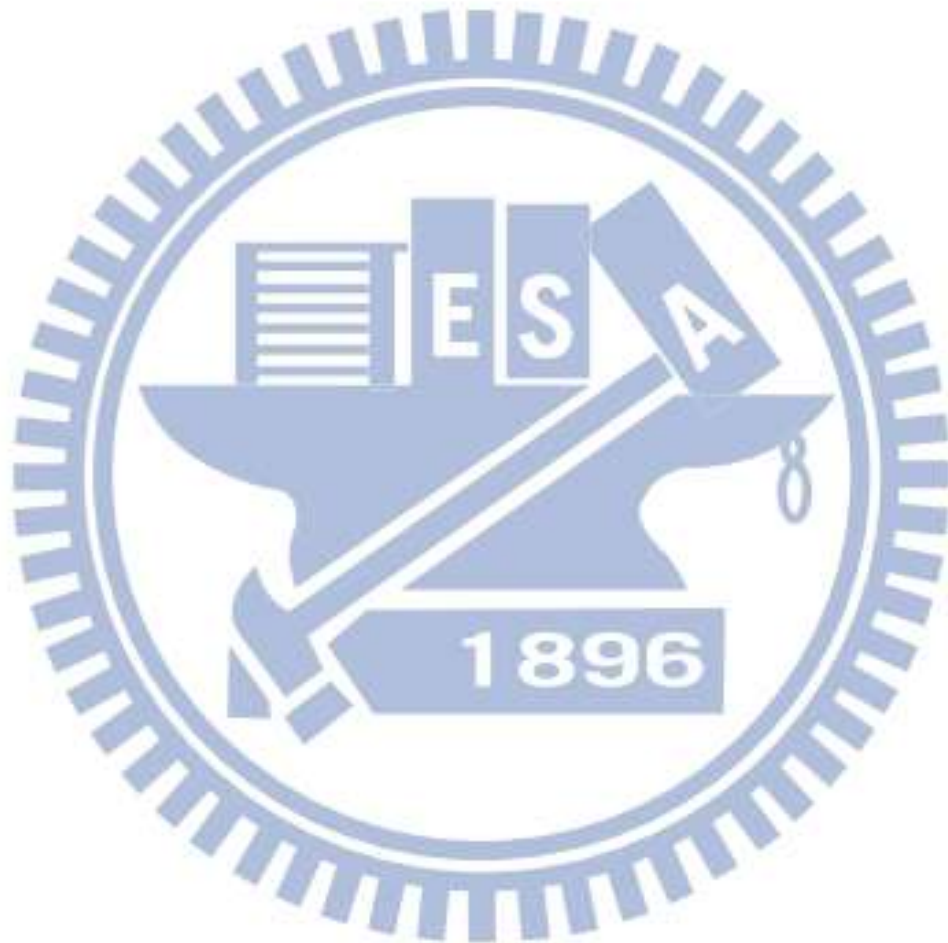
The structural color of Morpho butterflies has some amazing characteristics. It can reflect a single color in a wide angular range while maintaining high reflectivity. Additionally, it has a metallic luster despite being composed of non-metallic materials. There has been a lot of research on the structural color, but very few of them have focused on its reproduction and application.

This thesis focuses on the research of the reproduction of the structural color on the Morpho butterflies' scales. By substituting polymers for TiO_2 and SiO_2 on the multi-film material used to fabricate the micro-structural, it is expected to reproduce the same structural color as found in the Morpho butterfly.

This research applies "discrete multilayer microstructure" (designed by Akira Satio et al) in the experiment, and uses spin coating to produce a polymer multilayer. After the product is completed, the spectrophotometer is utilized to survey the reflected wavelength of the color.

The result shows that by using spin coating to produce a polymer multilayer and controlling the thickness of film on the multilayer, the product achieves the structural color characteristic of Morpho butterflies. Changing the thickness of the film will simply change the color reflected by the product, but the combination of the wavelength will be restricted within the wavelength curve of the multilayer interference.

This thesis proves that by using polymer material in this microstructure can reproduce structural color. It's much easier and more convenient to control and apply structural color without needing a lot of capitalized cost on manufacturing. Although the structural strength of the film is weak and the combination of the wavelength is restricted, the material is more easily processed. Therefore, there will be more possible variations in conjunction with other processing technology.



致謝

學生今日可以完成碩士論文，特要感謝學生的指導老師 陳仁浩教授，在兩年研究所求學時期的殷殷教誨與熱切指導，除了研究方向及論文寫作上的指引外，研究態度及學習觀念上的啟發，使學生得以順利完成論文。也感謝各位口試委員對學生論文不吝指正及寶貴建議，讓學生論文更加完美。

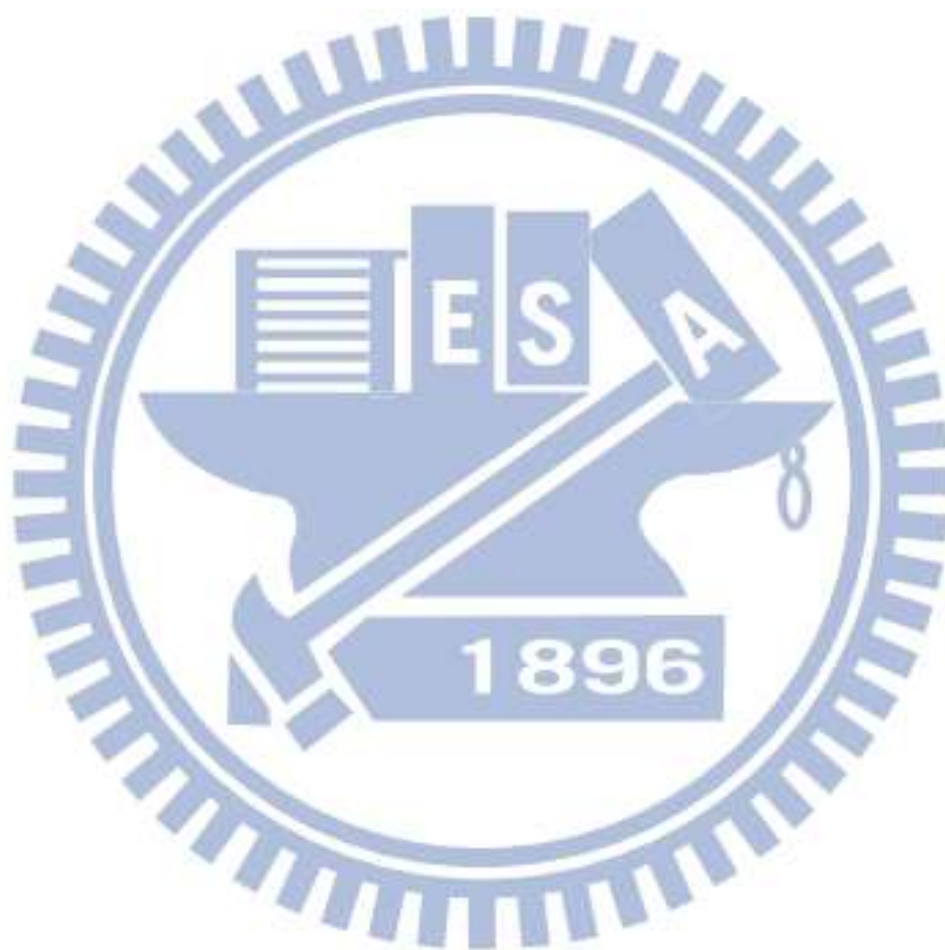
在這也感謝在實驗室中的每一個成員，曾國銓學長、陳亮瑜學長在生活上的照顧及研究上的指導，還有相伴的林育辰室友、莊汶諺室友、呂家豐同學、蘇忠誠同學、王墟同學、陳尚偉同學及學弟們的扶持及鼓勵，還有各時期的好友們。最後感謝家人在背後默默的支持和付出，使我在求學路上能無後顧之憂，專心於課業之上。有他們的關懷和鼓勵，使我失意沮喪時永不退縮的原動力。

最後謹以這篇論文獻給所有求學路上一路支持和陪伴我的所有人，沒有他們就沒有今天的我。

目錄

摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
致謝.....	IV
目錄.....	V
表目錄.....	VII
圖目錄.....	VIII
第一章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 文獻探討.....	1
1.3 研究動機與目的.....	5
1.4 研究方法.....	6
第二章 結構性顏色理論基礎.....	7
2.1 薄膜干涉.....	7
2.2 多層干涉.....	8
2.3 Morpho 蝴蝶.....	10
第三章 結構性顏色技術開發實驗.....	13
3.1 Morpho 色彩的表面微結構設計與分析.....	13
3.2 實驗材料與流程.....	15
3.3 實驗設備.....	17
3.3.1 微模板光罩設計.....	17
3.3.2 微模板製作.....	18
3.4 分析儀器.....	21
第四章 實驗結果與比較.....	22
4.1 實驗參數.....	22
4.2 實驗結果.....	25
4.3 成果探討與比較.....	29

第五章 結論與未來發展.....	32
5.1 結論.....	32
5.2 未來發展	33
參考文獻.....	34



表目錄

表 3.1 材料物性表	15
表 3.2 微模板製作流程	18
表 3.3 標準 RCA 清洗程序	19
表 3.4 微影步驟	20
表 4.1 材料目標厚度	22
表 4.2 單層膜製作實驗參數 – 固定轉速	22
表 4.3 單層膜製作實驗參數 – 固定濃度	23
表 4.4 多層膜製作實驗參數	24



圖目錄

圖 1.1 Morpho 蝴蝶	2
圖 1.2 模仿 Morpho 蝴蝶的纖維截面	4
圖 2.1 薄膜干涉示意圖	7
圖 2.2 多層干涉示意圖	8
圖 2.3 理想的交替多層膜光譜	9
圖 2.4 計算散射/反射於隔板狀結構的模型	12
圖 3.1 光罩設計圖	17
圖 4.1 實驗成品 – PVA-PC 堆疊	26
圖 4.2 可見光反射率	26
圖 4.3 反射率-角度	27
圖 4.4 可見光反射率(改變厚度)	27
圖 4.5 反射率-角度(改變厚度)	28
圖 4.6 摩爾弗蝶鱗片及仿製品光譜圖	30
圖 4.7 一般連續且平面的多層膜光譜圖	30
圖 4.8 實驗光譜圖	31
圖 4.9 實驗與其數據疊合比較	31

第一章 序論

1.1 研究背景

在自然界中，各式各樣的圖形和花紋自然的產生，讓環境充滿了趣味，而非常顯眼的結構性顏色就是原因之一。表面精細的結構讓生物煥發出引人入勝的光澤，可以向非常廣的角度散發出驚人的亮度，亦可以阻止任何光線的反射；這些都是因為光與表面結構之間的物理特性互相影響，來達到如此的效果。

目前科學定義的結構性顏色還沒有被準確的決定，其特性也常常跟染劑顏色相比較。當一個物體被白光照亮的時候，如果只反射固定的波長，眼睛所看到的就是特定的某種顏色。這時，有兩種方式可以改變反射的光線波長；一種是讓光線被材料所吸收，這發生在一般情況的著色機制上，如顏料、染料或金屬。入射光線激發材料中的電子到另一個能態，再以光的形式消耗；這種情況下產生的顏色全因為光和電子之間的能量轉換而造成。

另一種則是由於表面存在的結構而導致光線反射、偏轉到達眼睛；這種顏色的產生方式，是由光線的物理特性和多種空間的不均勻性交互影響所導致，它本質上並沒有涉及光能的消耗。因此，基本光學現象如反射、折射、干涉、繞射和散射就成為結構性顏色的主要成因。在一般情況，結構性顏色光學現象的物理成因可歸類為薄膜干涉、多層膜干涉、光柵繞射和晶體光學。儘管如此，大多數展現在自然界中的結構性顏色還是利用了某種方法來增強它的色彩。

1.2 文獻探討

生長在中南美洲，身上顯現輝煌藍色的 *Morpho butterflies* 就是一種結構性顏色的獨特實例，如圖 1.1。從物理的角度來看，*Morpho* 翅膀的特點可歸類為：特定波長下有非常高的反射率($> 60\%$)，向廣泛的角度範圍均勻反射單一顏色($> \pm 40^\circ$ 從垂直方向)，閃閃發亮如金屬光澤一般。

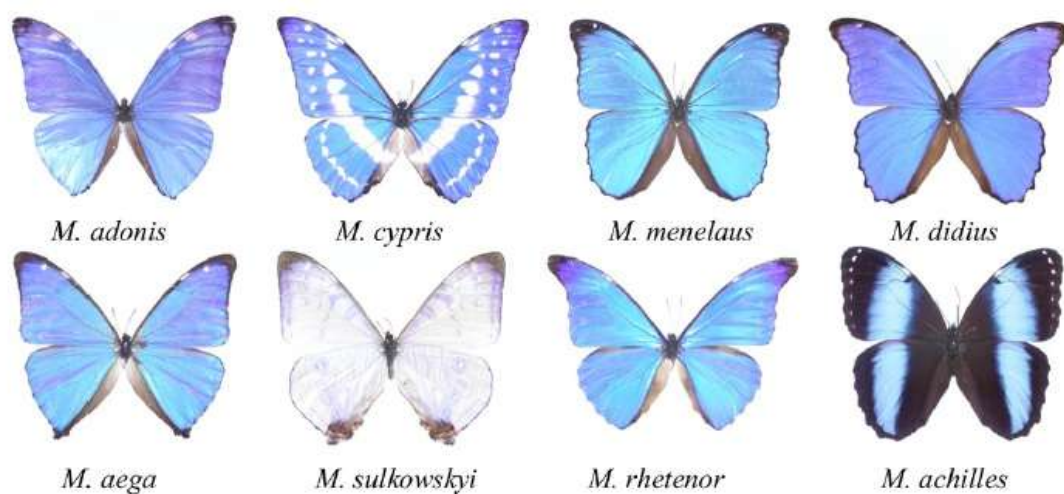


圖 1.1 Morpho 蝴蝶[20]

Mason 對 Morpho 蝴蝶進行了仔細的研究得出了結論，顏色的產生是由於鱗片上向著根部傾斜的葉片狀突起[1]，Anderson 和 Richards 以電子顯微鏡觀測 Morpho cypris，發現上百個 0.2mm 線寬的脊版分佈在鱗片上[2]，他們認為散射和多彩的反射是由於這先脊板的間格與寬度的變化。Ghiradella 對霓虹色彩的鱗翅目昆蟲鱗片進行結構及其發展的調查[3,4,5,6]，她將有霓虹色彩的鱗片成因歸因於層狀隔板的薄膜及晶格繞射；就彈性摺皺對霓虹鱗片的發展做了一番解釋。Vukusic et al. 在 2000 發表了在鳳蝶翅膀上一套新的顏色混合結構[7]。

對於 Morpho 翅膀的謎團已經找到解答，經由觀測鱗片的微結構並分析其反射光譜，2002 年 Shuichi Kinoshita 等人歸納出幾點[8]；層狀結構使得反射光在一定的波長範圍內產生建設性的干涉，不規則的層狀微結構高度消除了彼此之間所產生的干涉現象，這也造成廣泛的範圍內反射單一顏色。根據如此的論點，它們基於光波的繞射跟干涉原理，建立簡單的數學模型架構進行模擬分析，得到相似的答案[9]。

由於物理成因跟數學模型有初步的成果，不少人試圖複製出同樣的結構性顏色，近十年來有越來越多的研究在複製 Morpho 顏色上，

大都是利用先進的奈米技術來製造精細的結構。

在紡織界，一個模仿 Morpho 鱗片結構、相當複雜的纖維被 Iohara 等人發明[10]。如圖 1.2，這個纖維是一個 $15 - 17\mu\text{m}$ 的扁平形狀的聚酯材料，其中包括了 61 層的 nylon 6 和厚度 $70 - 90\text{nm}$ 的聚酯材料。因為是多層微結構，反射光的波長選擇性會隨著角度的變化而改變。除此之外，扁平形狀的纖維讓多層膜的方向能夠很容易的辨識，進而增加反射的效果。然而，因為它的設計只是典型的多層膜，因此跟 Morpho 蝴蝶的顏色和光澤比起來，還是有很大的不同。

Shinji Matsui 等人以 FIB-CVD(focused-ion-beam chemical-vapor-deposition)將立體的層狀微結構成形，完整的呈現 Morpho 鱗片上複雜的結構[11,12]。這方法是基於 Ga^+ 離子束可以 10nm 的大小聚焦於表面；這研究利用菲($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$)為前導材料，而沉積材料則是用非晶質類鑽碳；它們調整隔板結構的距離來符合 Morpho 顏色並重現脊版上隔板交錯排列的結構。透過顯微鏡可以觀察到，在白光的照射下顯示出閃閃發亮的藍紫色。

Akira Saito 等人認為，規則與不規則微結構之間的作用是 Morpho 色彩主要的成因[13]；它們以乾蝕刻在石英基板上製造可控制的粗糙度，以 $2\mu\text{m} \times 0.3\mu\text{m}$ 為基礎單位的隨機 2D 圖形，向下蝕刻 $0.11\mu\text{m}$ ，再以 TiO_2 跟 SiO_2 鍍上多層膜，得到了非常相近的結果；對複製 Morpho 翅膀的結構性顏色來說，是很大的進展。之後又將這模式套用於大量製造上[14]；他們利用 nanocasting lithography 並試用了很多的高分子材料來精細的複製圖案。這方法比傳統的奈米壓印能更完整的複製圖案而不破壞模具，而混入材料的氣泡也會因熱烘烤而消除。由於複製出的基板上圖案尺寸精細，經過薄膜處理後的成品顏色也前一個研究的成果一樣。

除此之外，他們還接續的改變製程跟基板的參數，試圖使複製品的光譜更接近 Morpho 翅膀[15]；2011 年以有限時域差分法(finite difference time domain)來模擬在 Morpho 鱗片上奈米等級的亂數長度

對光學的影響[16]。

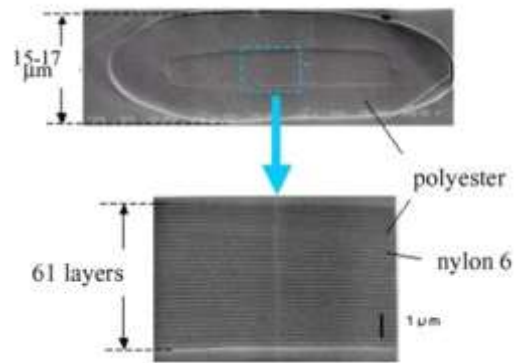


圖 1.2 模仿 Morpho 蝴蝶的纖維截面[10]



1.3 研究動機與目的

Morpho 蝴蝶的結構性顏色有著非常驚人的特性，能在大範圍內呈現單一顏色、向廣泛的角度範圍均勻反射單一顏色、在非金屬材料上散發如金屬的光澤。這也使得它應用在生活用品上的價值提高，不會隨意的依照角度的改變而變換顏色，不使用傳統的染劑以另一種方式為產品著色。有關結構性顏色的相關研究非常多樣，不同的顏色、不同的生物、不同的結構，但在複製並製作的研究上並不多見；Morpho 鱗片從顏色呈現的原理到以人工複製製程上都已經有了初步的成果。

Akira Satio 等人在 2009 年指出[17]，過去在複製結構性顏色的研究，還是需要依賴著底層基板為固定的框架，也因為基板製作上的困難，無法大面積的複製成品；因此下一個可行的研究方向，會朝著可脫離基板的著色薄膜以及大範圍製程技術上著手。

本研究嘗試開發 Morpho 蝴蝶的結構性顏色技術，藉由變更微結構製程的參數，期望能控制並改變反射出的顏色；並試圖不以半導體製程技術製作多層膜，而以高分子材料取代 TiO_2 跟 SiO_2 為多層膜材料來完成微結構。藉由高分子的性質，期望使複製出的著色薄膜能輕易的脫離基板並保有結構性顏色。

1.4 研究方法

本研究採用矽晶圓作為模板，以蝕刻的方式完成；每次實驗選定兩種高分子材料，之後以旋轉塗佈的方式逐層在矽晶模板上製作高分子薄膜，讓兩種不同材料交互堆疊形式多層膜，讓結構性顏色產生，並以光譜儀對成品測量可見光的反射率，與之前的論文比較。

微模板的圖案採用 Akira Saito 等人所實驗的數據，並將反射率最大的波長設定在 440 nm，讓結果與其它論文比較時較方便。高分子薄膜則以旋轉塗佈的方式逐層製作，材料選擇透光性高，各溶劑對其他材料不互溶的 PVA、PC 和 PMMA 為原則；這是為了製作時能使層與層之間不互相影響，降低需要控制的變因。依據溶液濃度、轉盤轉速、溶液與底板的附著情況，來控制薄膜製成的厚度，以達到多層膜干涉的現象。

會產生哪種波長的顏色主要決定於各層薄膜的厚度與材料的折射率。依據多層膜干涉的公式，兩種不同折射率的材料依照一定的厚度互相交疊，能加強特定的波長的反射率；因此實驗時，決定基版的圖案之後，就是決定薄膜的厚度並將之產出。本研究係以光譜儀 (spectrophotometer) 測量成品反射出的色彩，對不同的製作參數進行比較。

第二章 結構性顏色理論基礎

2.1 薄膜干涉

假設一平面光波射入厚度為 d 、折射係數為 n_b 的薄膜，入射角與折射角為 θ_a 和 θ_b ，如圖 2.1。光線在兩個表面各自反射光波會互相影響。一般來說，干涉的情形會因為薄膜是否與折射率較高的材料相連而有所不同。當薄膜與較高折射率的材料相連時 ($n_c > n_b$)，會有較高的透射率，當薄膜與較低折射率的材料相連時 ($n_c < n_b$)，會有較高的反射率。

當 $n_c < n_b$ ，建設性干涉的條件為

$$2n_b d \cos \theta_b = (m - 1/2)\lambda, \quad m \in \mathbb{R} \quad (1)$$

為產生最高反射率的波長。相對的，當 $n_c > n_b$ ，其建設性干涉的條件為：

$$2n_b d \cos \theta_b = m\lambda, \quad m \in \mathbb{R} \quad (2)$$

一般的情況下，只考慮光線在兩個交界面各產生一次的反射；儘管如此，當材料在交界面有高反射率時，多重反射的情況對干涉有很大的影響。經由較精確計算，在考慮多重反射下，反射和透射係數為：

$$r = r_{ab} + t_{ab}r_{bc}t_{ba}e^{i\phi} + \dots = r_{ab} + t_{ab}r_{bc}t_{ba}e^{i\phi}\kappa$$

$$t = t_{ab}t_{bc}e^{i\phi/2} + t_{ab}r_{bc}r_{ba}t_{bc}e^{3i\phi/2} + \dots = t_{ab}t_{bc}e^{i\phi/2}\kappa$$

其中 $\kappa = 1/(1 - r_{bc}r_{ba}e^{i\phi})$ ， $\phi = 4\pi n_b d \cos \theta_b / \lambda$ 。

因此，反射率和透射率為：

$$R = |r|^2, \quad T = (n_c/n_a)|t|^2, \quad R + T = 1.$$

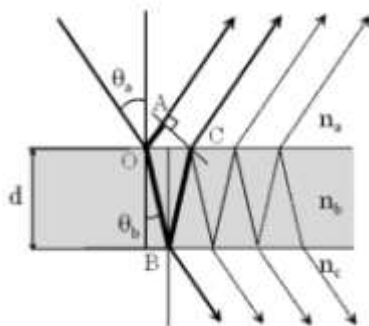


圖 2.1 薄膜干涉示意圖

2.2 多層干涉

多層干涉在週期性的多層膜堆疊已經得出定性的答案。如圖 2.2 中 A、B 兩層薄膜，厚度 d_A 、 d_B ，折射率 n_A 、 n_B ，並重複堆疊組成。假設 $n_A > n_B$ ，並且當光通過 B-A 介面時，反射光的向位均旋轉 180° ；其建設性干涉的條件為：

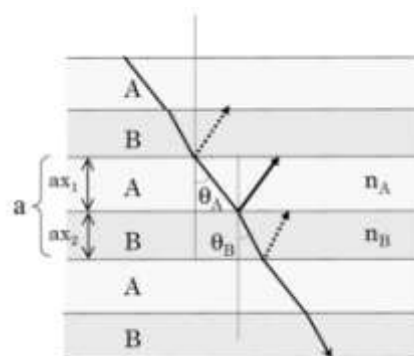


圖 2.2 多層干涉示意圖

$$2(n_A d_A \cos \theta_A + n_B d_B \cos \theta_B) = m \lambda$$

θ_A 、 θ_B 為在 A、B 層的折射角度。...

以上的解釋，對於實際上多層干涉的物理成因過於簡化。一般的情況下，要定量的估算反射後的波長是非常複雜的，但對了解結構性顏色卻是非常重要的。

多層膜反射率的推導在 1917 年由 Lord Rayleigh 發表之後就受到廣泛的重視[18]。現今，對任意折射率及厚度的多層膜，可以很容易計算出反射率和透射率[19]。以下直接利用以上方法來計算。

假設由兩種折射係數差很小的薄膜組成 ($\Delta n = 0.05$)，其干涉的光譜如圖 2.3.a。由於兩薄膜的厚度設為 $0.125 \mu\text{m}$ ，反射波長的峰值應該為 500nm 。隨著層數的增加，反射率的峰值增加，而峰值的帶寬越窄。因此，若要利用折射係數差異很小的多層膜來達到高反射率，必須要堆疊非常多層的薄膜，而犧牲到峰值的帶寬。

又假設以兩種折射係數差為 0.6 所組成的多層膜，其干涉的光譜如圖 2.3.b。由圖可以很直接的看出，只需要 11 層就幾乎能達到全反射，而這條件下的峰值帶寬也相當的廣。

對一個理想的多層膜來說，垂直的入射光在 $2n_A d_A = 2n_B d_B = (m' - 1/2)\lambda$ 有最大的反射率，而此波長的反射率振福可以用轉制矩陣法的方式得到如：

$$r = (1 - \gamma)/(1 + \gamma) \quad (3)$$

而 γ 滿足以下條件：

$$\gamma = (n_t/n_i) \cdot (n_A/n_B)^N \quad \text{當 } N \text{ 為偶數}$$

$$\gamma = n_A^2/(n_t n_i) \cdot (n_A/n_B)^{N-1} \quad \text{當 } N \text{ 為奇數}$$

N 為多層膜的層數， n_t 、 n_i 為透射和入射介質的折射係數。對於 n_A 、 n_B 差異較大的多層膜， N 不需要很大，反射率就能輕易的達到最大值。

相對的，當波長滿足 $2n_A d_A = 2n_B d_B = m\lambda$ 會有破壞性干涉。而此波長的反射率則為

$$r = (n_i - n_t)/(n_i + n_t) \quad (4)$$

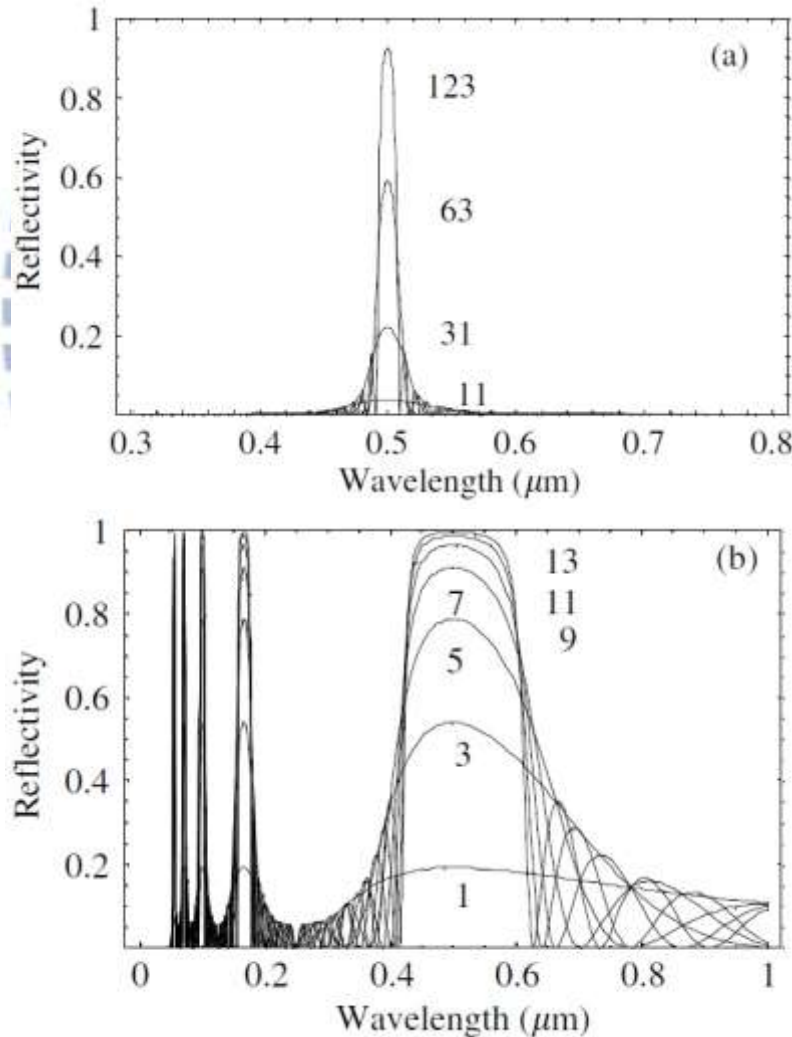


圖 2.3 理想的交替多層膜，於不同堆疊層數時的光譜圖，其折射係數分別為 (a)1.6 和 1.55 嵌入 1.55 折射係數的材料， (b)1.6 和 1.0 在空氣中[20]

2.3 Morpho 蝴蝶

雖然有很多研究運用非常複雜的計算來模擬 Morpho 翅膀的光學現象，但這些研究大都專注在重複性的微結構組成部分，很少對微結構不規則的部分加以著墨；然而這對自然光的擴散性是極為重要的部分。以下將以一個簡單的模型解釋 Morpho 翅膀的光學現象。

將鱗片結構假定成側面有隔板狀結構的多個脊版並列在一起[9]，如圖 2.4(a)。脊版的高度為隨機的排列，並使相鄰的隔板狀結構分開。我們利用這樣的結構來解釋繞射和干涉的效應。為了有效利用規則性的隔板狀結構，我們假定隔板結構的厚度為無限小，消除掉一些不必要的變因，相對的，這也忽視了微結構之間的多次反射。儘管如此，由於隔板結構是下寬上窄，多次反射造成的干涉效應就不那麼明顯。我們假設每個隔板結構的寬度為 a ，而上下隔板分隔的距離則是依據光程距離的需要來決定。 $0.3 \times 2\mu\text{m}^2$ 大小的隔板有助於非等向的光繞射；脊版高度的分布則是亂數決定。

先考慮單一隔板結構，假定他位於 2D 卡示座標上 (X, Y) ，隔板平行於 X 軸。如圖 2.4(a)，入射光與 Y 軸夾 θ ，繞射光夾 ϕ ；光的相位差在原始的與隔板之間的可表示為

$$k\{x(\sin\theta + \sin\phi) - y(\cos\theta + \cos\phi)\} = k(xu - yv) \quad (5)$$

其中 $k = 2\pi/\lambda$ ， λ 為波長， $u \equiv \sin\theta + \sin\phi$ ， $v \equiv \cos\theta + \cos\phi$ 。

繞射光的周期平均強度經計算可得出：

$$I_\phi = \frac{1}{2} |E|^2 = \frac{a^2}{2} \cdot \frac{\sin^2(kdu/2)}{\sin^2(kdv/2)} \cdot \frac{\sin^2(kau/2)}{(kau/2)^2} \cdot F_R \cdot I_0 \cos^2\theta \quad (6)$$

其中 $F_R = \left| \sum_{n=0}^{N-1} \exp [i(kbun - \psi_n)] \right|^2$ ， ψ_n 為脊版上第 n 階的光相位變化量 $\psi_n = ky_n v$ 。而 $\frac{\sin^2(kdu/2)}{\sin^2(kdv/2)}$ 、 $\frac{\sin^2(kau/2)}{(kau/2)^2}$ 、 F_R 分別表示脊版上的干涉、單一隔板的繞射、脊版之間的干涉。

如果脊版之間的高度沒有任何空間關聯性的話

$$F_R = N \langle |\exp [i(kbun - \psi_n)]|^2 \rangle = N \quad (7)$$

⟨...⟩為總體平均

脊版之間的干涉就會消除。

這表示說各個脊版產生的繞射光不會連續的互相干涉；因此，光經過微結構後的反射和繞射現象本質上可被視為從單一脊版結構所造成的；換句話說，如果脊版之間有連貫性的話，將會改變反射的效果。

考慮到鄰近脊版上，交互間隔的隔板之間會互相影響，光強可表現為：

$$I_\phi = \frac{a^2}{2} \cdot \frac{\sin^2(kduM/2)}{\sin^2(kdu/2)} \cdot \frac{\sin^2(kau/4)}{(kau/4)^2} \cdot \cos^2\{k(ua + 2v\Delta y)/4\} \cdot F_R \cdot I_0 \cos^2\theta$$

而 Δy 為左右隔板之間的高度差。

如圖 2.4(b)，反射光波長 480nm 時在垂直方向上會有一個峰值，而波長的峰值，則是波長越短出現在越大的角度。經由計算後的光譜圖，似乎跟 Morpho 蝴蝶鱗片的光譜圖非常相似。

如果視角接近平行於翅膀，翅膀最多呈現紫色；這樣的推算很清楚呈現 Morpho 翅膀顏色並不會非常容易隨視角變化而改變。光的干涉與繞射幾乎都是由隔板微結構來決定。

這個模型所產生的光譜圖是不能用簡單的多層干涉來解釋的。忽略脊版會產生多重反射出乎意料的得到了不錯的結果，一部分是因為有很強的繞射反應，另一部分是因為不連續的隔板結構而造成。

Morpho 顏色的理論已經經由實驗證實，結合規則的與不規則的微結構所產生的反射光干涉與繞射現象是很重要的成因；物理的特點為以下幾項。結構性顏色主要由隔板結構產生的似多層膜干涉效應；修長的隔板結構造成強烈的非等向性反射；不連續的脊版高度讓相鄰脊版反射出的光無法互相產生干涉，這使它產生廣角度的反射，結合

干涉和繞射是 Morpho 顏色的關鍵；較大的折射係數差和夠小的相鄰脊版距離，讓隔板結構只需要 6-10 層就能達到高反射率。

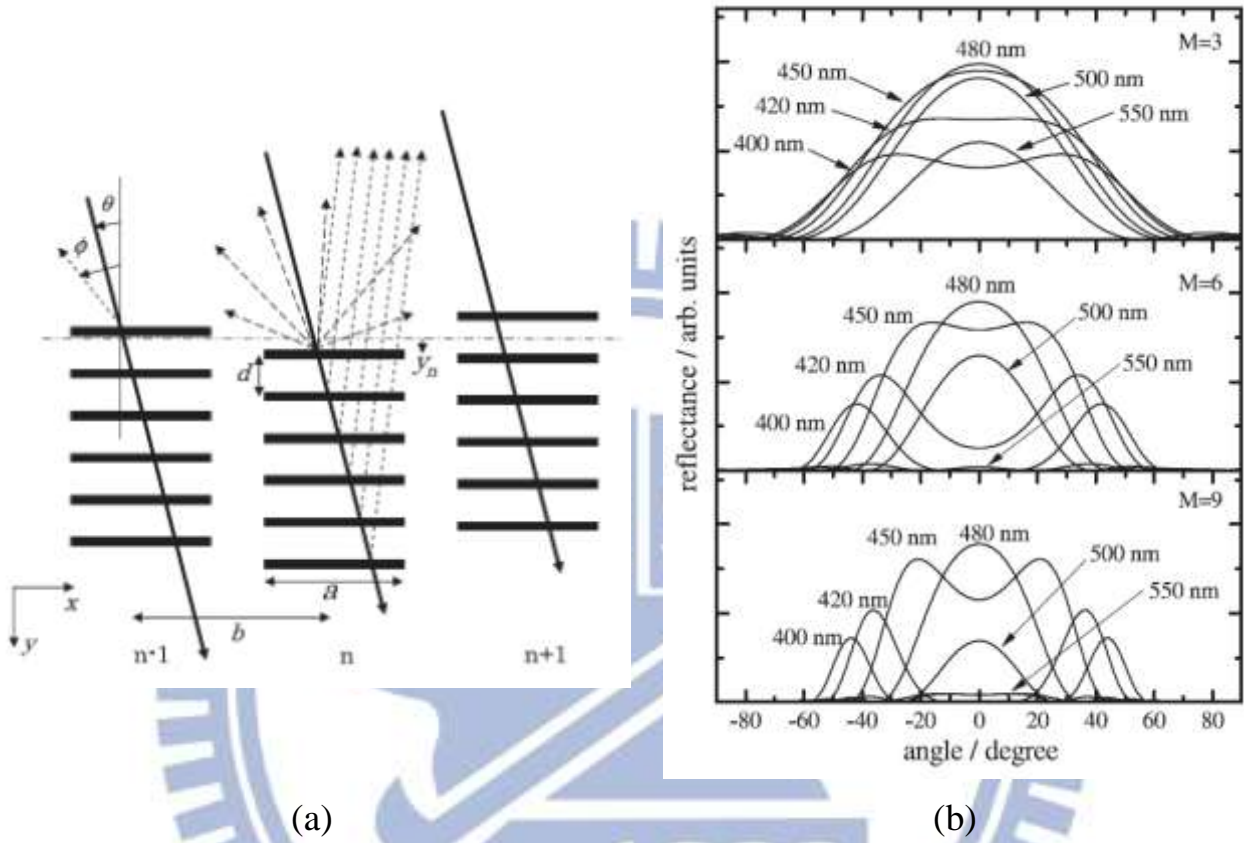


圖 2.4 (a)計算散射/反射於隔板狀結構的模型 (b)各個波長反射強度與角度的關係圖，假定平面波垂直入射於 3、6、9 層隔板寬 300nm，互相間隔 235nm，並於每一層都產生繞射。[16]

第三章 結構性顏色技術開發實驗

3.1 Morpho 色彩的表面微結構設計與分析

從研究來看，結構顏色的改變都是由光干涉現象來決定。以薄膜干涉為例，因材料、厚度、層數決定反射的色彩，但容易因角度而變換顏色，一般只利用其厚度與顏色的關係來簡單判斷大概的厚度；一般的多層干涉，都會增加薄膜的層數來要提高反射率，但是在增加薄膜的層數的同時，會壓縮到反射光的視角，越多層的情況，偏離垂直方向的反射率越小。

Morpho 的微結構特性剛好改善了這些問題，能使主要色彩不輕易的因角度而改變，偏離垂直方向的反射率也不會過於迅速的降低；不再這麼任意變化、可經控制的顏色，在商品上是可以加以利用並容易掌握品質。就其的功用性而言，Morpho 蝴蝶的顏色是有其商業的價值，由 Iohara 的纖維發明推斷，雖然其顏色並不像後來的研究可以如此地逼近 Morpho 蝴蝶的翅膀光澤，但這樣的色彩應該可以受到消費者的青睞。

目前相關研究中製程的方式，以 Akira Saito 等人的成品有最顯著的效果。以製程的方式上，只有在設計與製造微模仁時較為複雜；之後它們也提出用 nano-casting lithography 的方式，可以產生大量製造的效益。

除了 Iohara 的纖維多層膜是使用高分子材料外，其他都還是採用一般半導體製程的方式，材料也是選用 TiO_2 和 SiO_2 。這也是因為製造多層膜上，其方法算是簡便，可以輕易的控制薄膜厚度；而選用的材料，其折射係數差符合設計的需求，不需要過多的層數來提高反射率。

雖然有不錯的效果，但在使用上是受到了很大的限制；多層膜的材料是以 TiO_2 和 SiO_2 的薄膜堆疊而成，作成成品之後，其形狀就已經固定，不容易任意的改變來適應不同弧度的表面，雖然在之後的研究，

以 nanocasting lithography 的方式用高分子材料來代替基板，但是多層膜的部分還是使用 TiO_2 和 SiO_2 ，如果任意的彎曲，會破壞多層膜的結構。

考慮到功能性和加工方便性，我推斷出幾個結果。

為了能達到大範圍複製結構性顏色並方便在不同地方使用，巧妙利用高分子材料的特性是必不可少的；不論是快速且大量的複製，或是使成品可以自由的繞曲，在未來的研究上，一定脫不了關係。

為了兼顧製程上的便利，不考慮直接複製 Morpho 蝴蝶的微結構，而是以顯現出的色彩為主，採用 Akira Saito 等人的不連續的多層膜結構，並以高分子材料取代 TiO_2 和 SiO_2 來完成多層膜的製作。



3.2 實驗材料與流程

PC(Polycarbonate,聚碳酸酯):無色透明的熱塑性材料,和 PMMA 相比,耐衝擊性好,實驗材料中折射係數較高。

PMMA(Poly(methyl methacrylate),聚甲基丙烯酸甲酯):透光率高,機械强度高,經常當作玻璃的替代品。

PVA(Polyvinyl alcohol,聚乙烯醇):用途廣泛的水溶性高分子,加工方便,透光率高。

表 3.1 材料物性表

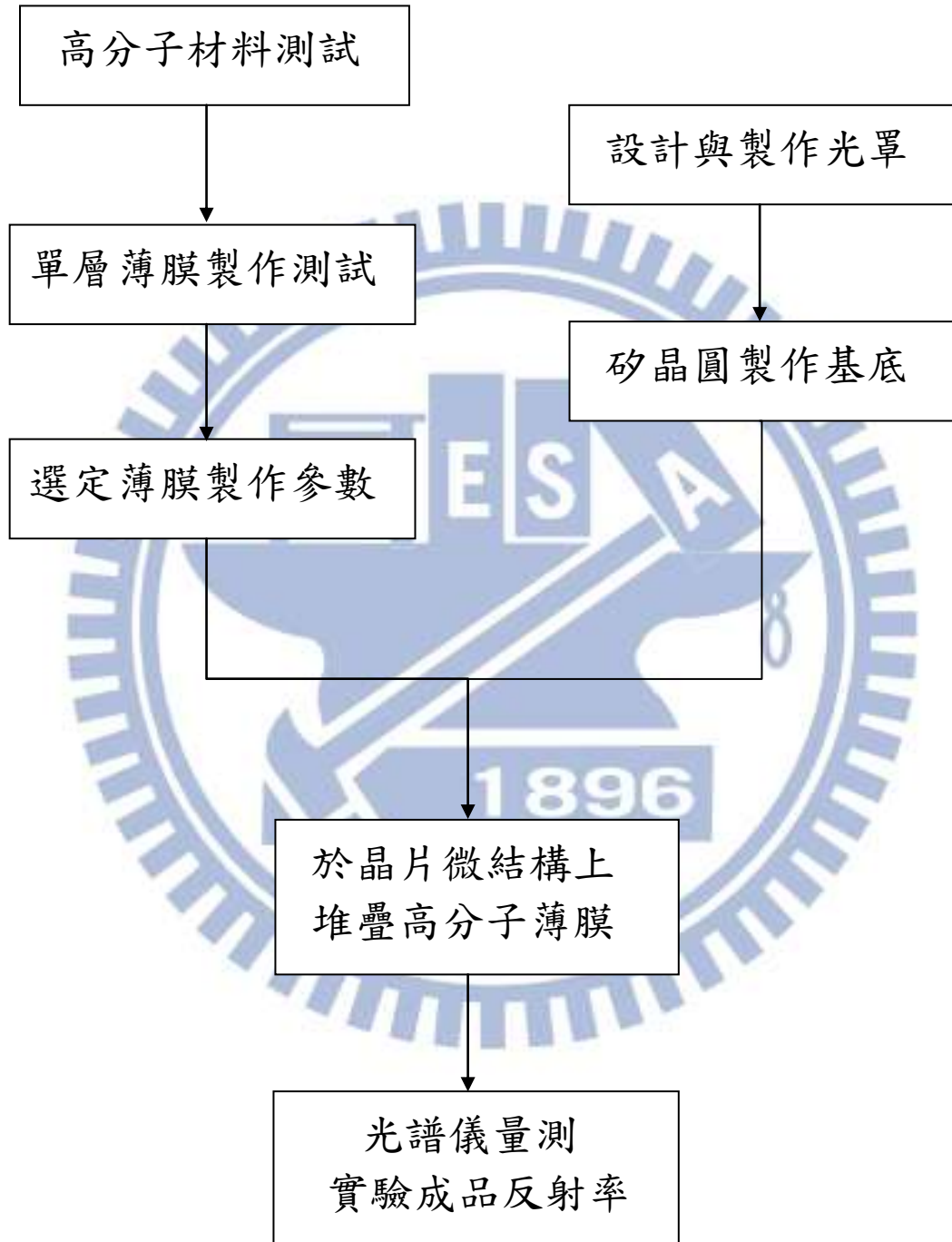
性質	單位	PC	PMMA	PVA
比重	g/cm^3	1.2	1.19	1.30
斷裂伸長率	%	≥ 50	5	7-15
熱變形溫度	$^{\circ}C$	130	90	230
折射率		1.59	1.49	1.51

溶劑的選擇上,PC 跟 PMMA 都可用四氫呋喃來溶解,而 PMMA 也可用丙酮,兩者都容易揮發,PVA 在 90 度左右可以很快溶解於水中。

實驗從薄膜製成測試開始,調製不同濃度的材料溶液,先以無加工過的晶圓為底,試驗材料濃度與轉速對於製作單層膜時的厚度的改變;到達實驗設計的厚度之後,測試兩種材料在逐層製作是否會互相影響,及薄膜是否保有干涉現象。

基板等設計好光罩圖形,選用 4 吋(110)晶圓並使用 KOH 蝕刻,蝕刻深度設定為反射波長的整數倍。以 PVA-PC、PVA-PMMA 兩種組合在基板上逐層製作高分子薄膜,觀測成品情況。將成品以光譜儀量測不同角度下各光波的反射率,與其它論文進行比較。

實驗流程



3.3 實驗設備

3.3.1 微模板光罩設計

實驗以波長440nm的反射率為最大來設計，由之前文獻可知[6]，為了讓繞射現象可以有較寬的角度，其基底的圖形寬度需要配合波長的倍數，圖形設計需要在側視圖及上視圖均成亂數分布會有最佳的效果，亂數的分布避免鄰近部分反射的光波在改變角度時互相抵銷，也避免散射光造成的干擾，高低分佈則以設定波長的整數倍決定。

光罩參考 Akira Saito 等人的設計方式，為隨機分布的矩形圖案，尺寸以 $2000\text{nm} \times 15000 \pm \sigma \text{ nm}$ ， σ 為3000nm的標準差，如圖3.1；於晶圓上每區塊面積為 $6\text{mm} \times 6\text{mm}$ ，蝕刻深度設定在1200nm；將原本的尺寸放大一方面是光罩及蝕刻會較容易製作，另一方面是希望在薄膜製作時，不會因溝槽尺寸過小而使溶液在旋塗時不易進入，使材料過於分散不均。

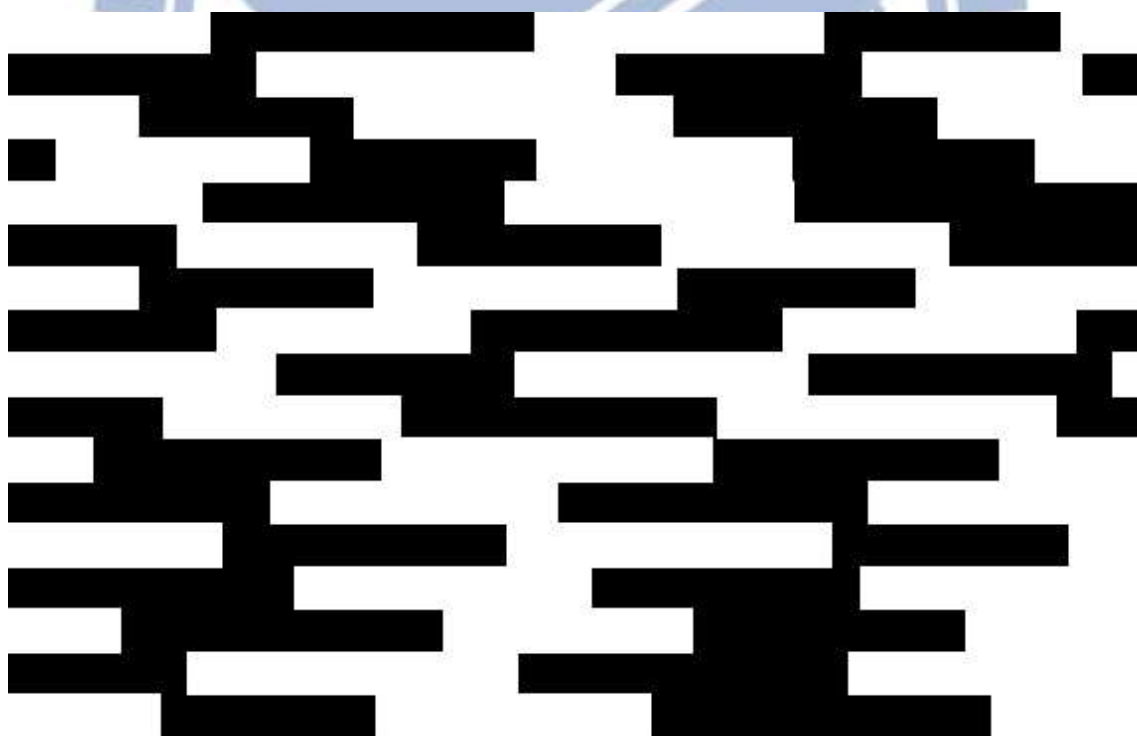


圖 3.1 光罩設計圖，尺寸為 $2000\text{nm} \times 15000 \pm \sigma \text{ nm}$ ， σ 為0~3000nm的亂數決定

3.3.2 微模板製作

實驗使用的晶片是晶格(110)的矽晶圓，搭配氫氧化鉀(KOH)造成非等向性的詩蝕刻，可以製造垂直性較佳的微結構，各製程及使用儀器可參見表 3.2。

表 3.2 微模板製作流程

流程與步驟	設備與方法	目的
晶圓清洗	Wet bench	洗清晶圓表面微小粒子，使製成有較好品質
氧化層沉積	高溫爐管	做為晶圓以及氮化層之間的緩衝層
氮化層沉積	LPCVD 爐管	做為濕式蝕刻時的保護層
微影製程	黃光室	將圖形由光罩轉印到光阻
乾式蝕刻	Poly-Si RIE	以蝕刻方式，將光阻上的圖案轉印到氮化層上
去除光阻	Wet bench	用丙酮將光阻洗掉
濕式蝕刻	Wet bench	以氮化矽為保護層，蝕刻下方氧化層及矽，讓圖案印到晶圓上
乾式蝕刻	Poly-Si RIE	去除剩餘的氮化層及氧化層

晶圓清洗程序

晶圓清洗目的為去除晶圓表面之污染物，在微/奈米尺度的半導體製程中，任何微小粒子、離子等沾附在晶圓表面上都會造成成品良率下降、增加實驗成本，因此在步驟繁雜的半導體製程中，每一步都必須經過晶圓清洗的步驟。

本實驗採用 RCA(Radio Corporation of America)CLEAN 標準清洗

程序清潔晶圓，詳細流程參考表 3.3，製程內容主要為大顆微粒、有機物、微小粒子，鹼金族離子及氧化層的去除，並於製程最後除去殘留化學藥劑及水分，達到晶圓表面清潔的目的。

表 3.3 標準 RCA 清洗程序

製程步驟	時間、溫度	目的
DI Water	室溫、5min	去除大顆微粒
$H_2SO_4:H_2O_2 = 3:1$	85°C、10min	分解及氧化有機物
DI Water	室溫、5min	去除殘留化學藥劑
$HF: H_2O = 1:100$	室溫、10sec	去除化學氧化層
DI Water	室溫、5min	去除殘留化學藥劑
$NH_4OH: H_2O_2: H_2O = 1:4:20$	80°C、10min	去除微小粒子
DI Water	室溫、5min	去除殘留化學藥劑
$HCl: H_2O_2: H_2O = 1:1:6$	80°C、10min	去除鹼金族離子
DI Water	室溫、5min	去除殘留化學藥劑
$HF: H_2O = 1:100$	室溫、10sec	去除化學氧化層
DI Water	室溫、5min	去除殘留化學藥劑
Spinner	1min	旋乾晶圓表面水分

氧化層沉積

在沉積氮化層之前先沉積一層氧化層，主要的目的在於氧化層對晶圓表面有比較好附著性，且對氮化層的附著性也較優秀，避免氮化層剝離，減少氮化層造成的收縮應力過大使得晶圓翹曲或破裂。

氮化層沉積

氮化矽對 KOH 的蝕刻有優秀的抵抗力，本實驗的作用為 KOH 濕蝕刻的阻擋層。

微影(Lithography)

本實驗之微影製程步驟依表 3.4，微影製程的目的是將光罩上的微結構圖案轉印至晶圓表面的光阻。

表 3.4 微影步驟

製程步驟	時間	溫度	目的
預烤(pre-bake)	30min	150°C	去除晶片上的水氣
塗佈 HMDS	30min	150°C	增加表面和光阻的附著性
塗佈光阻(spinner)	5min	室溫	10sec 1000 20sec 4000
軟烤(soft bake)	90sec	90°C	去除光阻中的有機溶劑
曝光(exposure)	45sec	室溫	將光罩圖形定義在光阻上
顯影(development)	經驗	室溫	將光阻上的圖案顯影出來
定影(rinse)	1min	室溫	洗掉剩下的有機溶劑
圖形檢查		室溫	確定圖形是否正確
硬烤(hard bake)	3min	120°C	增加光阻抵抗蝕刻的能力

乾式蝕刻

乾式蝕刻的原理是利用氣態化學蝕刻劑與材料反應，藉由反應去除晶圓表面材料。晶圓在經過微影製程後，表面留下具微結構圖案的光阻層，未被光阻覆蓋處為二氧化矽層，實驗以反應性離子蝕刻(Reaction Ion Etch；RIE)進行分等向性乾式蝕刻，除去晶圓表面的氧化層。

濕式蝕刻

濕式蝕刻的原理是利用化學溶液侵蝕晶圓表面的基材，主要步驟為蝕刻、沖洗、乾燥。濕式蝕刻速率較乾式蝕刻快。晶圓經過前一步 RIE 蝕刻後，微結構圖形由光阻轉印至氧化層，接著以氫氧化鉀(KOH)進行濕式蝕刻，以較快的時間蝕刻未被氧化層覆蓋的晶圓表面，將圖形轉印至晶圓上。

3.4 分析儀器

光譜儀

光譜儀依適用的波長可區分為不同種類不同用途，本次實驗需要用到可見光譜儀作為顏色量測。光譜分析的特點包括非破壞性、具波長變通性、靈敏度高及分析速度快。

光譜儀的主要功用是將成分複雜的光分解為光譜線，由稜鏡或繞射光柵等構成，當複色光通過分光元件（如光柵、稜鏡）進行分光後，依照光的波長（或頻率）的大小順次排列形成的圖案。利用光譜儀可測量物體表面反射的光線、穿透物體的穿透光和物體的吸收光。

光譜儀簡單結構示意圖如圖 3.2 所示，待測光經狹縫（或光纖）後，再由聚焦鏡變成平行光到分光元件分光後，再經聚焦鏡聚光於狹縫，最後到偵測器，即可量測出待測光光譜和強度。

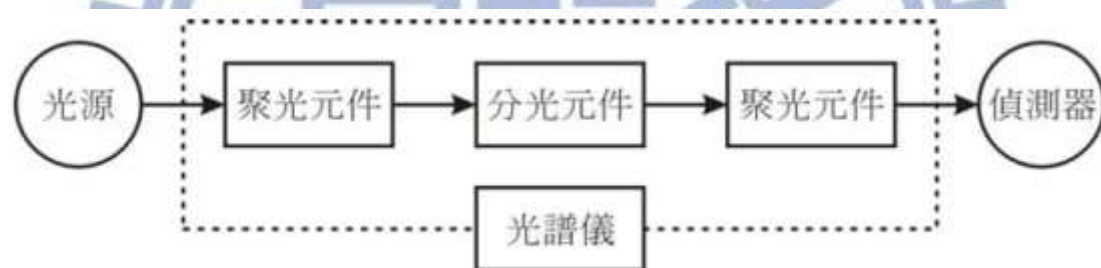


圖 3.2 光譜儀結構示意圖

第四章 實驗結果與比較

4.1 實驗參數

溶液濃度調整

本實驗的高分子薄膜採用旋轉塗佈方法製作，預定光波有最大的反射率為 440nm，以多層薄膜干涉在垂直方向的公式推算，各種材料需要的厚度如下表 4.1。

表 4.1 材料目標厚度

材料	PVA	PC	PMMA
厚度(nm)	800	761	812

在逐層堆疊之前，先以無蝕刻過的晶圓底，製作單層高分子薄膜，厚度以達到推算值為目標。單層高分子薄膜試驗用溶液濃度如下表 4.2。

表 4.2 單層膜製作實驗參數-固定轉速

材料：PVA，溶液：DI water，混合溫度：90°C，轉速：1000(rpm)

	1	2	3	4	5
濃度(wt%)	10	5	2.5	2	1
薄膜成形狀況	材料不易平均分散	材料不易平均分散	離目標厚度過厚	有些許干涉條紋	局部無法成形

材料：PC，溶液：四氫呋喃，混合溫度：25°C(常溫)，轉速：1000(rpm)

	1	2	3	4	5
濃度(wt%)	10	5	4	3	2.5
薄膜成形狀況	離目標厚度過厚	離目標厚度過厚	膜厚需要調整	過多孔洞	無法成形

材料：PMMA，溶液：丙酮，混合溫度：25°C(常溫)，轉速：1000(rpm)

	1	2	3	4	5
濃度(wt%)	10	5	4	3	2.5
薄膜成形狀況	離目標厚度過厚	離目標厚度過厚	膜厚需要調整	過多孔洞	無法成形

表 4.3 單層膜製作實驗參數-固定濃度

材料：PC，溶液：四氫呋喃，混合溫度：25°C(常溫)，濃度：4(wt%)

	1	2	3	4	5
轉速(rpm)	1000	2000	3000	4000	5000
薄膜成形狀況	離目標厚度過厚	離目標厚度過厚	接近目標厚度	接近目標厚度、局部產生孔洞	局部無法成形

材料：PMMA，溶液：丙酮，混合溫度：25°C(常溫)，濃度：4(wt%)

	1	2	3	4	5
轉速(rpm)	1000	2000	3000	4000	5000
薄膜成形狀況	離目標厚度過厚	離目標厚度過厚	離目標厚度過厚	接近目標厚度	接近目標厚度

三種高分子材料需要用到的濃度及轉速各有不同，先以固定轉速調整濃度測試；PVA 在 3%(重量百分比)以下就能很平均的成形，並產生單層干涉的條紋，經做測量大概在 1.5um 左右；為了要達到所需厚度，持續降低濃度重試，經過測試到達 1.5~2%，才能穩定的有大面積的干涉現象。

PC 在成形方面則不好控制，厚度 2um 左右的 PC 薄膜可以很輕易的辦到，但試圖降低濃度時就遇到困難；濃度過低時，PC 無法在

表面形成平均分佈的薄膜，呈現圓孔網狀的結構或是根本無法成形的粉狀，經觀察並推估後，選定固定濃度並改變轉速，如表 4.2。改變後薄膜成形變得較為平均，但當高於一定轉速時，又會呈現粉狀。

PMMA 遇到得情況與 PC 類似，同樣改變濃度觀測後再改變轉速，如表 4.3。在單層薄膜成功成形於基板後，重新加熱至結晶點，為了使 PC 及 PMMA 分子間的鍵結更加穩定，以肉眼觀測有時也可直接看出，如加熱前薄膜呈現不透明的白色，加熱後，薄膜呈現透明或是條紋。

經多次實驗後，選定 PVA-PC、PVA-PMMA 組合，基底改成表面有微結構的晶圓，在其表面交替材料逐層製作堆疊上去，並觀察其反射光波，使用材料如下表 4.4。

表 4.4 多層膜實驗材料參數

	PVA	PC	PMMA
濃度(wt%)	1.5	4	4
轉速(rpm)	1000	3000	5000
成膜後再次加熱 溫度(°C)	100	100	100

由於實驗時 PVA 在製成薄膜時較容易控制，所以實驗都是從 PVA 開始堆疊；初步評估薄膜的品質是以肉眼觀測反射光的情形，再決定是否繼續堆疊，測量成品堆疊的層數到 3 層，超過 3 層時因為控制技術的問題，無法讓薄膜很均勻堆疊其上，使其產生的顏色因此開始改變而不規則。

4.2 實驗結果

實驗成品如圖 4.1，以肉眼觀察，表面有微結構的晶圓經高分子薄膜於表面堆疊後產生明顯的顏色，也因為表面微結構的關係，就算改變角度，反射的顏色並不會如一般薄膜干涉一樣改變劇烈。

篩選成品之後以光譜儀測量，波段為 350~800nm 之間，改變角度則是由水平面向上 10、20、30、40、50、60 度，測量光波的反射率並將其整理並比較，成果如圖 4.2。

由圖 4.2 可以看出，角度的改變並不會讓反射光光波的組成比例有巨大的改變，最主要的改變是在反射率的大小，測量結果與肉眼觀測相當符合，改變角度並不會產生過多的顏色變化；將圖 4.2 整理，改成角度-反射率，如圖 4.3 可以清楚的發現各種光波曲線的起伏大致上是一致的，並不會有太多曲線交錯；實驗選用的高分子材料本身都是透明的，成品反射出的顏色即是結構性顏色所造成。

由之前的文獻可得知，主要影響成品顏色的因素在於薄膜厚度的控制；除了實驗一開始設定的波長 440nm 之外，在不改變基板微結構圖形的情況下，試圖將膜厚加大，改變反射率最大的波長(肉眼觀測的顏色)，以光譜儀測量並整理，如圖 4.4、圖 4.5。

使最大反射率的波長提高到 630nm 左右，由圖可以發現，曲線的波峰向右移，而波形的寬度也加大，相較於之前的實驗，更多的波長有更高的反射率，也使產生出的顏色較淡，肉眼觀察不在是很明顯的單色，較接近於淡黃帶紅。

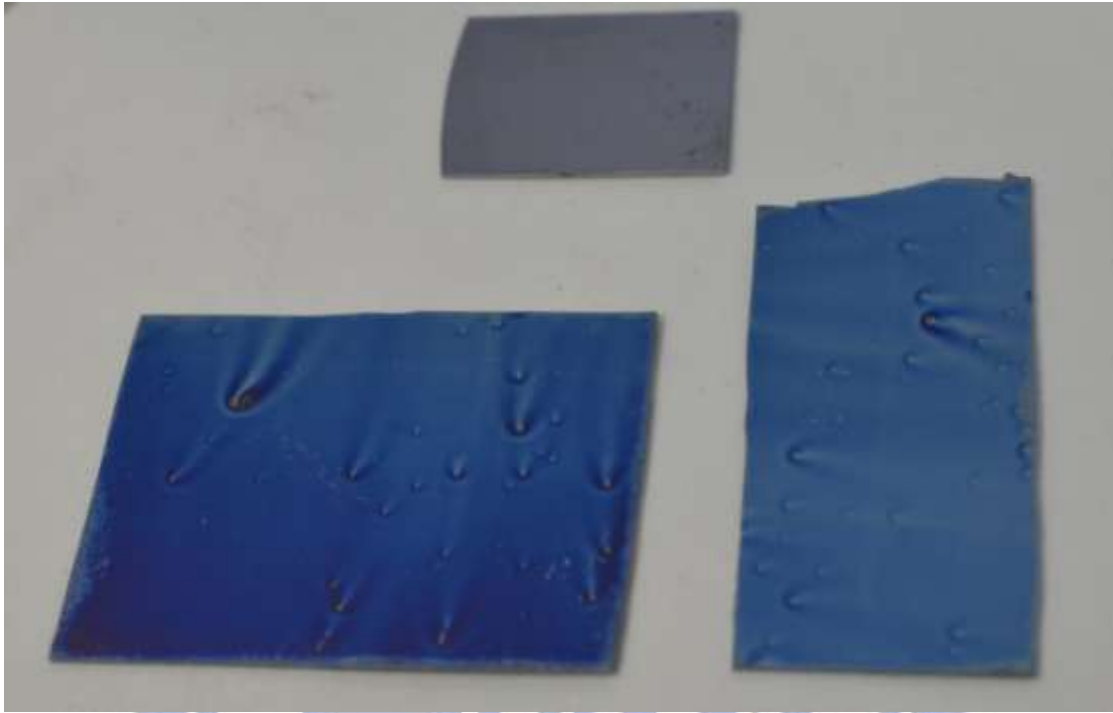


圖 4.1 實驗成品 - PVA-PC 堆疊

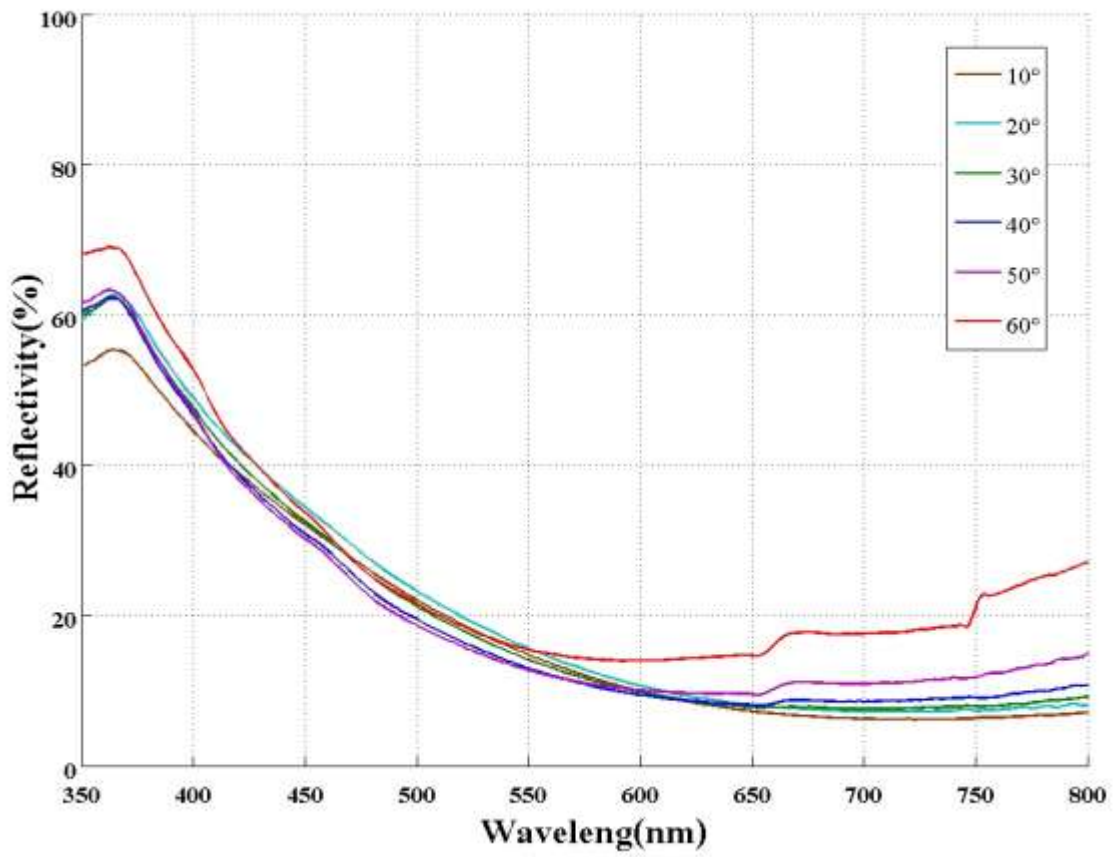


圖 4.2 可見光反射率

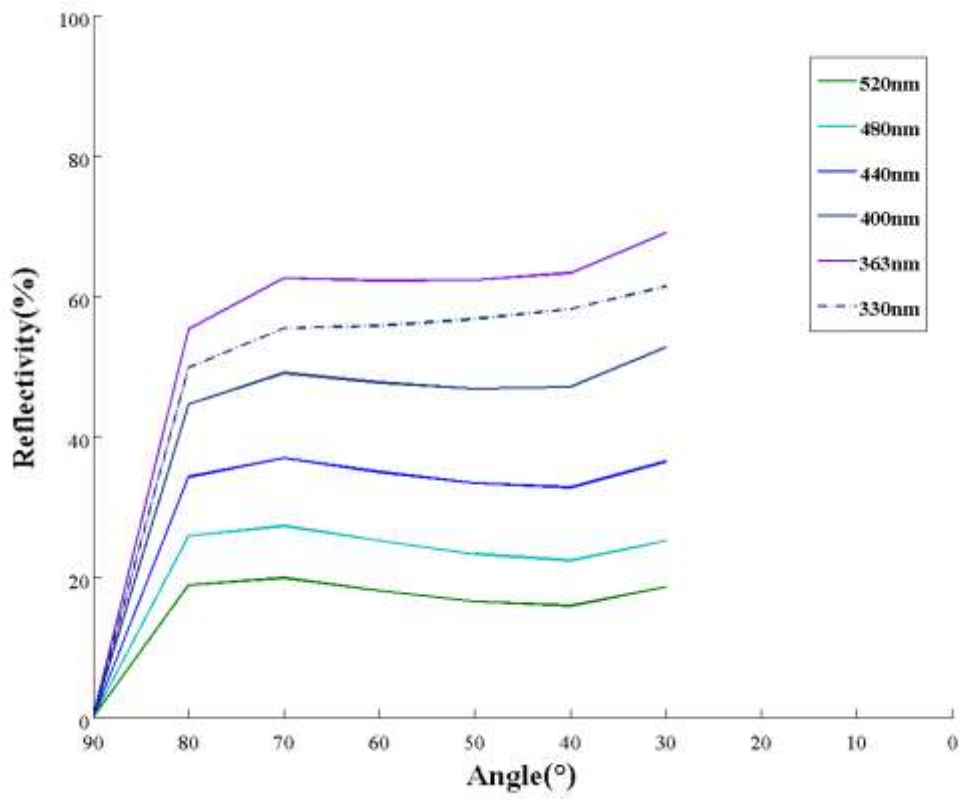


圖 4.3 反射率-角度(波長 330~520nm)

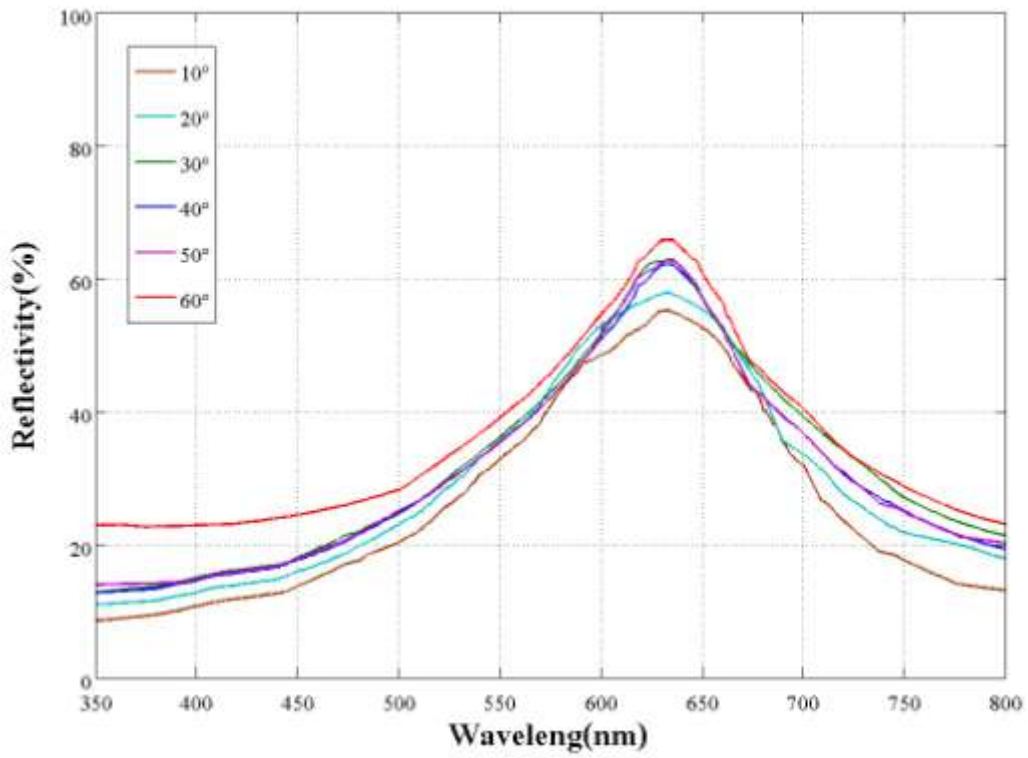


圖 4.4 可見光反射率(改變厚度)

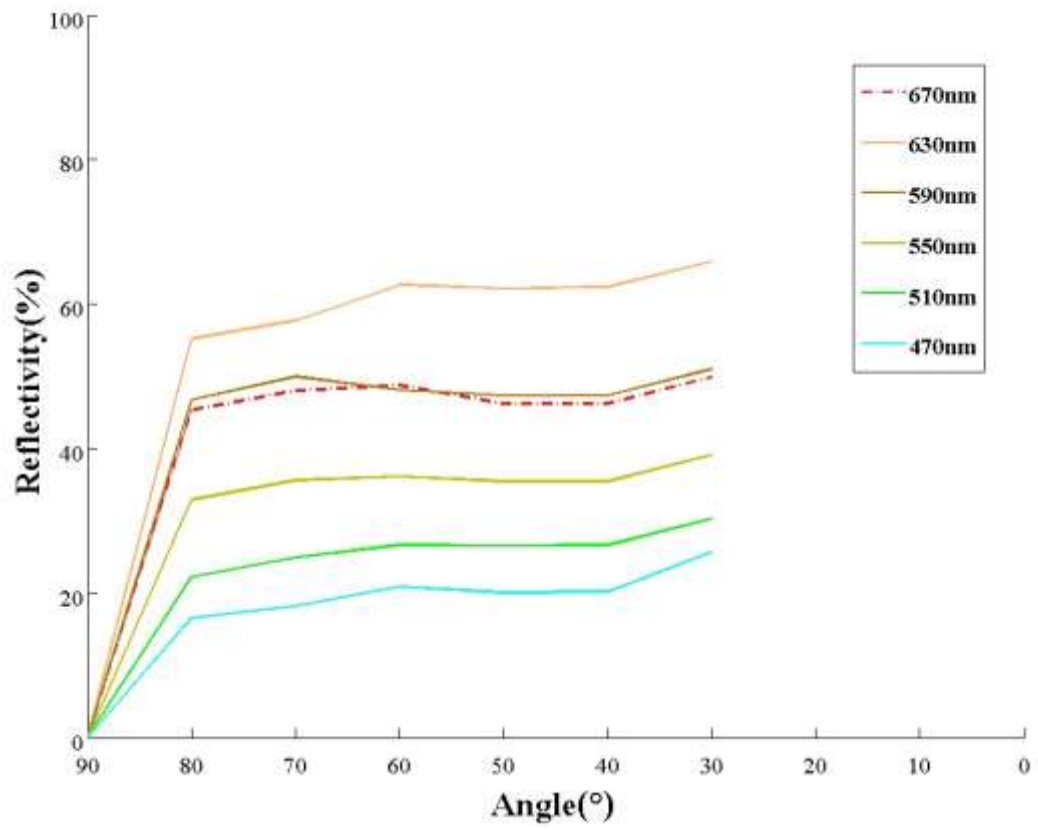


圖 4.5 反射率-角度(改變厚度)



4.3 成果探討與比較

由實驗可知，以 Akira Saito 等人設計的多層膜微結構，薄膜材料選用高分子製作一樣能達到設定的效果，使大角度下都可反射同樣的顏色。雖然在製作上之前實驗使用 SiO₂、TiO₂ 沉積製程的方式對於薄膜厚度的控制較為準確，材料分佈較為平均，能使顏色更為精準且飽和，但是製作成本較高，大面積製作會受限於製程的機器，如果製作的目的只在結構性顏色，對任何產品來說都是過大的花費。

拿光譜儀測量出的數據與先前文獻裡的圖表進行比較(圖 4.6、圖 4.8、圖 4.9)，可以發現曲線是有相似之處，角度的改變並不影響不同光波曲線的上下互換，是實驗目的想要達成的效果；與一般多層膜干涉圖比較(圖 4.7)，角度變得只影響曲線的幅度，薄膜的厚薄成為決定光波組成的主要因素。

從改變顏色的實驗，觀察光譜儀測出的結果(圖 4.4)，反射率的曲線越往高波長偏移，主要反射波長越大時，單一波長在反射光中佔有的比例越少；就肉眼觀察，產生的顏色越不飽和，顏色越淡。這是在製作之前會忽略的問題，如果從單層薄膜干涉圖形觀察，會發現和這情形很相似。

本實驗是以旋轉塗佈的方式製作，薄膜的厚薄由高分子溶液的濃度及轉速決定，有時薄膜會因為溶質分散不均產生顆粒狀的聚集，最能輕易觀測到的就是顏色的不同，因為薄膜干涉是造成結構性顏色的主因；這項製作上的因素使得前期實驗不斷的進行改善溶液的調配與製程，因為只要有些許雜質，或是在旋塗的時候溶液的流向改變，都會影響到顏色的產生，而且是非常明顯的改變，在實驗成品也可以看到(圖 4.1)，這樣的變數也使得在薄膜堆疊時發生困難，堆疊超過三層後會產生顏色明顯不規則的區塊，目前還沒克服這困難。

薄膜在製程上還有一項困難，在薄膜厚度達到會產生明顯結構性顏色的時候，它的機械強度非常的低，無法進行測量，以實驗中 PC、PMMA、PVA 製作的薄膜來說，會因為外力而脫落變形、顏色產生

改變；與之前 SiO₂、TiO₂ 的薄膜比起來，容易受到破壞是最大的問題，不過在成品表面加一層較厚且透明的保護層，例如讓堆疊的薄膜在最上層時加厚到 2~3um 左右，就可以達到效果且不破壞產生的顏色。

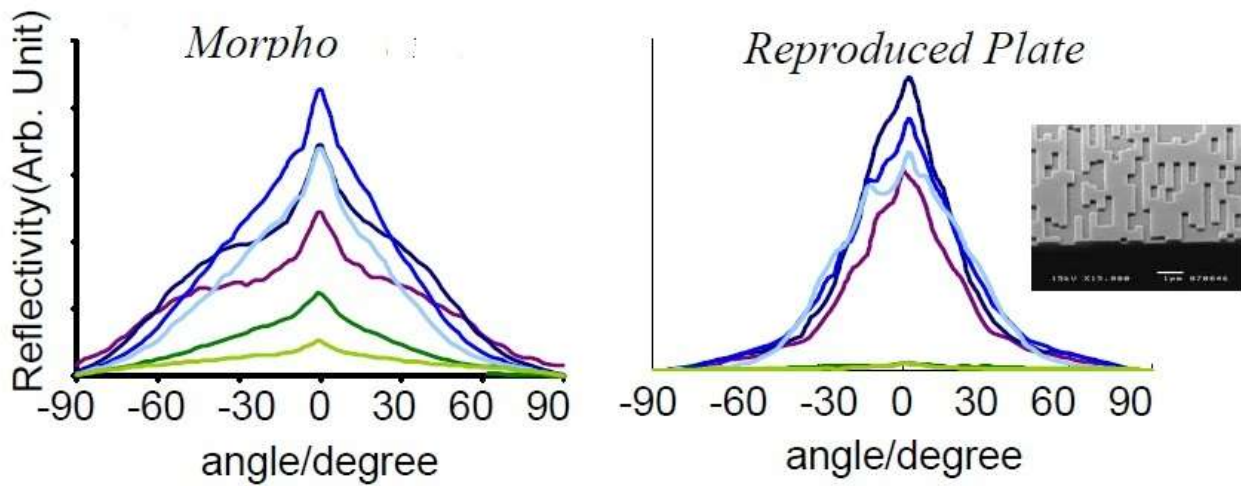


圖 4.6 摩爾弗蝶鱗片及仿製品光譜圖[13]

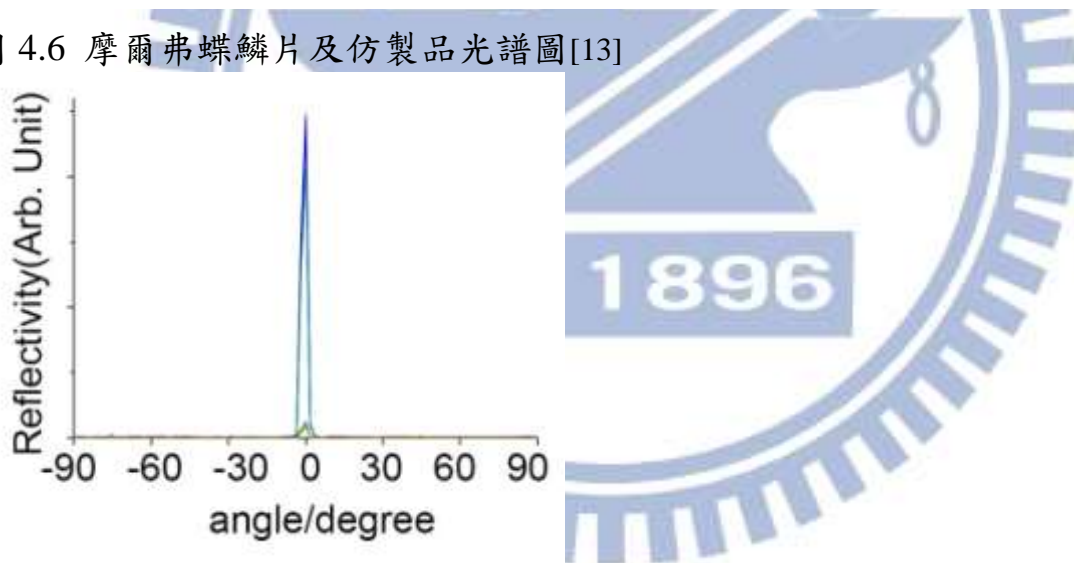


圖 4.7 一般連續且平面的多層膜光譜圖[13]

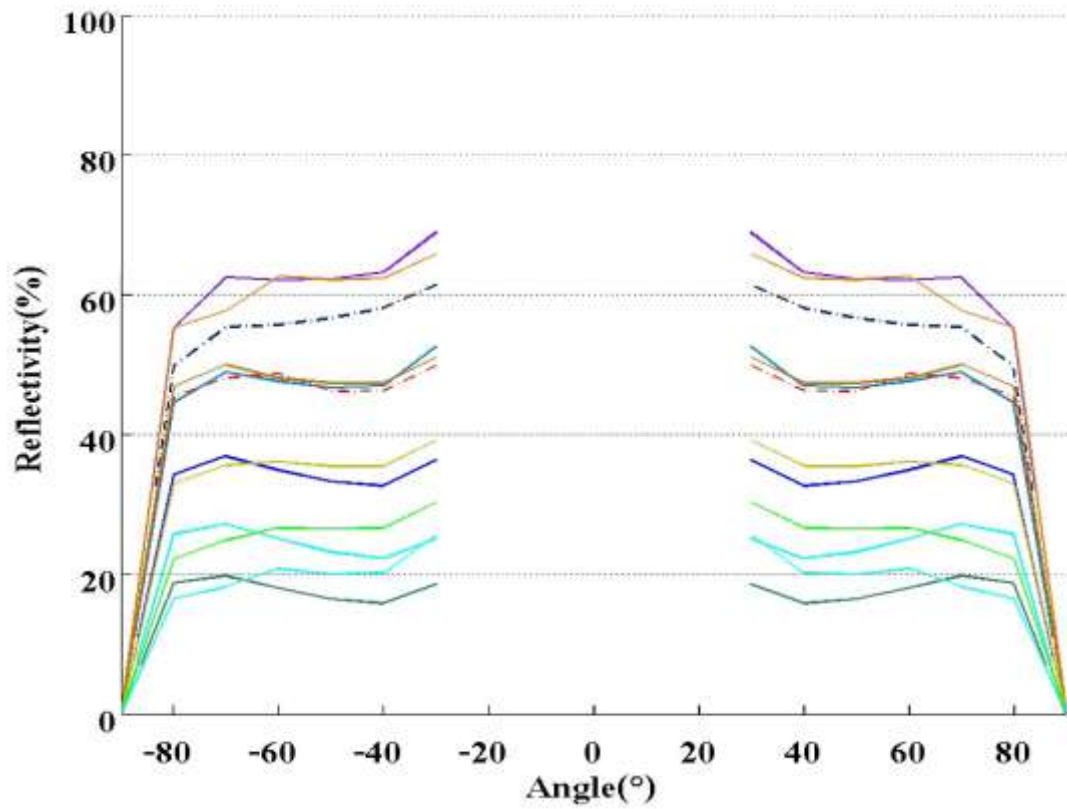


圖 4.8 實驗光譜圖

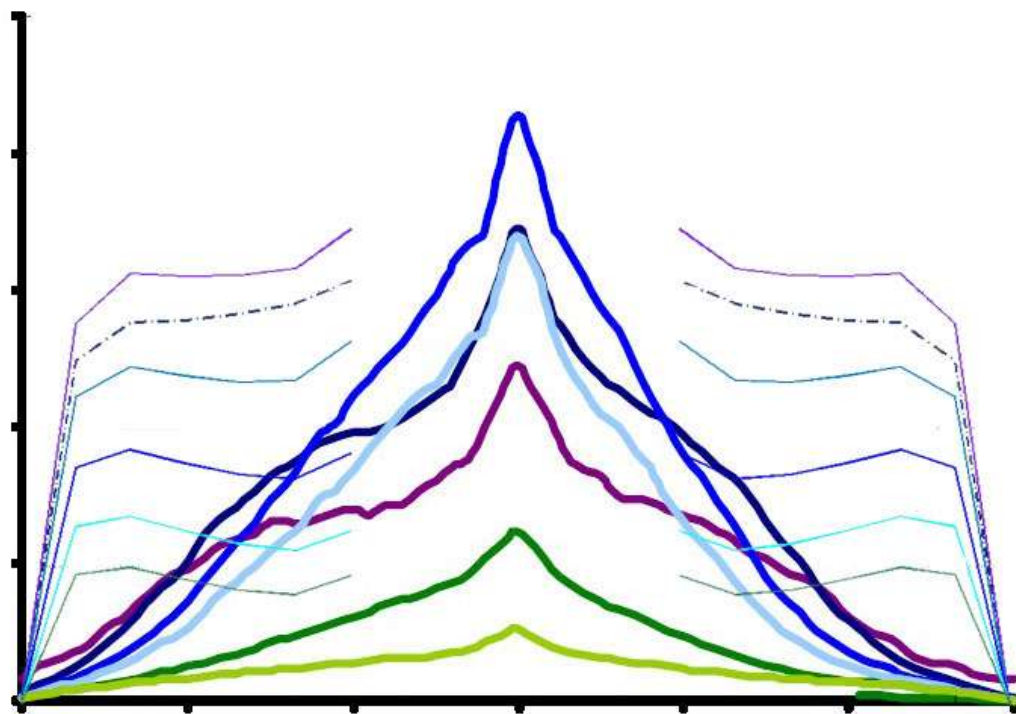


圖 4.9 實驗與 Morpho 蝴蝶數據疊合比較

第五章 結論與未來發展

5.1 結論

本研究嘗試以高分子薄膜來發展結構性顏色的創製技術，經由光譜儀測得的實驗數據與前人的論文結果比較之後，歸納得到以下結論：

1. 以 Akira Saito 等人設計的“不連續多層膜微結構”，改變薄膜材料，選用高分子薄膜一樣能達到設定的效果，使大角度下都可產生同樣的結構性顏色。
2. 可以藉改變薄膜厚度，改變最大反射率的波長，進而改變產生的顏色，但是比較同樣堆疊層數成品，較大的波長跟較小的波長比起來，從光譜儀測量出的結果來看，最大波長佔全部波長比例較低，若想让顏色更加飽和，可以利用增加層數的方式，使波長分佈曲線更加集中；以此種方法產生的顏色會受限於波長曲線的分布，因此顏色的改變是有極限的。
3. 利用旋轉塗佈的方式製作結構性色彩是非常的簡便且便宜，但是所製作的多層膜結構強度很差，在如此薄的程度之下，無法做到單獨將薄膜剝離基板。經實驗以製作底部犧牲層的方式，試圖將高分子薄膜取下，但可能由於層數不夠及薄膜分子間鍵結不完善，結果使薄膜損毀。
4. 此種微結構要讓結構性顏色很明顯的被看到，需要適當條件之配合；當薄膜後方有層反射層時，干涉現象可以很明顯的看出，但當薄膜後方不是反射層或是透光時，堆疊的層數需要非常多才能讓肉眼明顯的看出干涉現象，雖然以光譜儀測量可看到波長的改變，但若在自然環境下就不特別顯眼。

5.2 未來發展

旋轉塗佈雖然可以減少製作多層膜的費用及時間，但是對於薄膜厚度控制不易，且容易受到材料性質的限制及雜質的干擾，在堆疊薄膜時常會因為材料分佈不均使得某區塊成形不全或薄膜過厚，使實驗在堆疊多層數時效果不彰；改善材料佈置的方法及材料的配置會讓實驗成品的品質提升。

實驗雖然改用高分子材料來製作薄膜，但薄膜製作後的強度非常脆弱，使多層膜無法輕易脫離基板存在，實驗中嘗試用加熱促使分子重新排列，但在多層情形下容易破壞各層堆疊後的結構，尤其當兩種材料結晶溫度差距過大時，會讓某一種材料無法加強，使加強的目的失敗；以能使薄膜剝離為目標，或許要加上其他製程技術或是改變材料，例如 Free-standing-polymer nanosheet 等增加或引用其它的技術，應該是下一個改進的重點。



参考文献

- [1] C. W. Mason, “Structural colors in insects. II” , J. Phys. Chem., 31, pp.321–354 (1927).
- [2] T. F. Anderson, and A. G. Richards, “An electron microscope study of some structural colors in insects” , J. Appl. Phys., 13, pp.748–758(1942).
- [3] H. Ghiradella, “Development of ultraviolet-reflecting butterfly scales: how to make an interference filter” , J. Morphol., 142, pp.395–410 (1974).
- [4] H. Ghiradella, “Light and color on the wing: structural colors in butterflies and moths” , Appl. Optics, 30, pp.3492–3500(1991).
- [5] H. Ghiradella, Hairs, bristles, and scales, in Microscopic Anatomy of Invertebrates, Vol. 11A, pp. 257– 287(1998), Insecta, Wiley-Liss.
- [6] H. Ghiradella, D. Aneshansley, T. Eisner, R. E. Silberglied, and H. E. Hinton, “Ultraviolet reflection of a male butterfly: interference color caused by thin-layer elaboration of wing scales” , Science, 178, pp.1214–1217(1972).
- [7] P. Vukusic, J. R. Sambles, and C. R. Lawrence, “Colour mixing in wing scales of a butterfly” , Nature, 404, p. 457(2000).
- [8] S. Kinoshita, S. Yoshioka, and K. Kawagoe, "Mechanisms of structural colour in the Morpho butterfly : cooperation of regularity and irregularity in an iridescent scale.", Proc. R. Soc. Lond., B269, pp.1417-1421 (2002).
- [9] S. Kinoshita, S. Yoshioka , Y. Fuii and N. Okamoto , Forma 17 , pp.103–121 (2002).
- [10] K. Iohara , M. Yoshimura ,H. Tabata and S. Shimizu , “Structurally colored fibers” ,Chem. Fibers Int. 50, pp.38–39 (2000).
- [11] S. Matsui, T. Kaito , J. Fujita , M. Komuro , K. Kanda and Y. Haruyama , “Three-dimensional nanostructure fabrication by

- focused-ion-beam chemical vapor deposition”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18, pp.3181–3184 (2000).
- [12] K. Watanabe, T. Hoshino, K. Kanda, Y. Haruyama, T. Kaito and S. Matsui, “Optical measurement and fabrication from a Morpho-butterfly-scale quasistructure by focused ion beam chemical vapor deposition”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23, pp.570–574 (2005).
- [13] A. Saito, S. Yoshioka and S. Kinoshita, “Reproduction of the Morpho-butterfly’s blue : arbitration of contradicting factors”, *Proc. SPIE 5526*, pp.188–194 (2004)
- [14] A. Saito, Y. Miyamura, M. Nakajima, Y. Ishikawa, K. Sogo, Y. Kuwahara and Y. Hirai, “Reproduction of the Morpho Blue by Nano Casting Lithography”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 24, pp.3248–3251 (2006).
- [15] A. Saito, Y. Miyamura, M. Akai-Kasaya, Y. Ishikawa, Y. Kuwahara, “Optimization of Reproduced Morpho-Blue Coloration”, *Proc. SPIE 6767*, 676706, pp.1-8 (2007).
- [16] A. Saito, M. Yonezawa, J. Murase, S. Juodkai, V. Mizeikis, M. Akai-Kasaya, Y. Kuwahara, “Numerical Analysis on the Optical Role of Nano-Randomness on the Morpho Butterfly’s Scale”, *J. Nanosci. Nanotechnol. Vol. 11*, pp.2785-2792 (2011).
- [17] A. Saito, Y. Miyamura, Y. Ishikawa, J. Murase, M. Akai-Kasaya, Y. Kuwahara, “Reproduction, Mass-production, and Control of the Morpho-butterfly’s Blue”, *Proc. SPIE 7205*, 720506 (2009).
- [18] Lord Rayleigh, “On the Reflection of light from a Regularly Stratified Medium”, *Proc. R. Soc. Lond. A* 93, pp.565–577, (1917).
- [19] Huxley A F, “A theoretical treatment of the reflexion of light by multilayer structures”, *J. Exp. Biol.* 48, pp.227–245 (1968).
- [20] S. Kinoshita, S. Yoshioka, and J. Miyazaki, "Physics of structural colors" *Rep. Prog. Phys.* 71, 076401 (2008)