

國立交通大學

機械工程系所

博士論文

三維高分子奈米陣列結構之光學性質研究



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

研究生：丁嘉仁

指導教授：周長彬 教授

中華民國九十七年四月

三維高分子奈米陣列結構之光學性質研究

Optical Properties of 3-D Nanostructure-arrayed Polymer
Surfaces

研究生：丁嘉仁

Student : Chia-Jen Ting

指導教授：周長彬

Advisor : Chang-Ping Chou



Submitted to Institute of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Doctor of Philosophy

in

Mechanical Engineering

April 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年四月

國立交通大學

論文口試委員會審定書

本校 機械工程 學系博士班 丁嘉仁 君

所提論文(中文) 三維高分子奈米陣列結構之光學性質研究

(英文) Optical Properties of 3-D Nanostructure-arrayed Polymer Surface

合於博士資格水準、業經本委員會評審認可。

口試委員：

王星亮

蔡長營

徐瑞坤

陳仁浩

陳奇華

周敏傑

周長林

指導教授：

周長林

系主任：

周長林

教授

中華民國 97 年 3 月 26 日

三維高分子奈米陣列結構之光學性質研究

學生:丁嘉仁

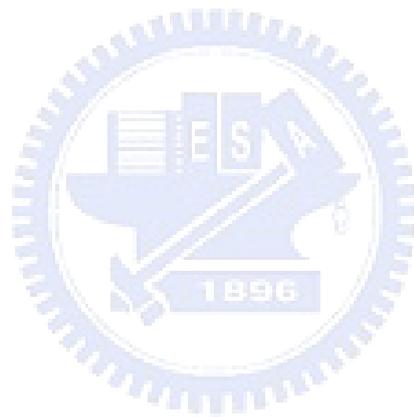
指導教授:周長彬 教授

國立交通大學機械工程學系博士班

摘要

在現代光學系統中如何降低元件表面光線反射並增進光學效率之相關製程技術，始終為研發上重要課題；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兩種不同形態之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中發現，結構採尖錐或蛾眼圓錐形狀，當高寬比 ≥ 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: Chia-Jen Ting

Advisor: Professor Chang-Ping Chou

Institute of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

The development of coating technique to lower the reflected light and increase the optical efficiency of an optical system is a very important topic for modern optical elements. 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 subwavelength 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 pyramid and conical structure. Both of the structures

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

歲值不惑之年，能有幸再回到學校體驗學習、成長的樂趣，心中滿懷感激。

過去四年中最是感謝指導教授 周長彬 教授的言教與身教，其和藹親切的氣質與處世態度，是我人生中學習效法的榜樣。此外特別要感謝的是推薦並提供在職進修機會的工研院機械所，吳所長東權先生每每親切的關懷與勉勵，使自己得以於工作與學業上兼顧。此外要感謝研究過程中提供協助的朋友，包括清華大學 蔡宏營老師及中央大學 陳奇峯老師於論文上的指導，我的好同事延瑜、丞聿、沁如以及學弟哲瑋、正中等於研究上的幫助。

更要感謝父母多年的養育、栽培以及岳父母的支持，沒有各位長輩辛苦無悔的付出，便不會有今日的我。

最後要感謝我的牽手馨怡，感謝妳一直對我默默的包容、支持與鼓勵，謝謝妳！

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
第一章 諸論.....	1
1-1前言.....	1
1-2塑膠光學膜片之發展現況.....	8
1-2-1製程技術的種類.....	9
1-2-2塑膠膜片塗佈技術問題.....	11
1-3 研究動機.....	13
1-4 研究目的.....	15
第二章 文獻回顧.....	16
2-1次波長結構應用於抗反射發展歷史.....	16
2-1-1次波長結構之光學理論探討.....	18
2-1-2次波長結構之製程技術.....	19
2-2抗反射之光學原理概述.....	26
2-2-1等效介質理論 (EMT).....	26
2-2-2嚴格耦合波理論 (RCWA).....	27
2-2-3有限時域差分法(FDTD).....	29
2-3奈米陣列結構及模具製作技術.....	30
2-3-1自組裝遮蔽物乾蝕刻機制.....	31

2-3-2 AAO模板製作	33
2-3-3金屬薄膜之光學性質	35
第三章 時域有限差分(FDTD)法三維奈米陣列結構光學模擬分析	41
3-1FullWAVE光學模擬軟體簡介	41
3-2奈米結構形狀設計	42
3-2-1三角錐結構設計	42
3-2-2半圓形柱結構設計	44
3-3光學模擬分析結果與討論	45
3-3-1 3D奈米結構尺寸影響	45
3-3-2 3D奈米結構高寬比影響	47
3-3-3 3D奈米結構非連續性影響	52
3-3-4 3D奈米結構複合影響	56
3-3-2結果比較與討論	58
3-4金屬奈米薄膜光學模擬分析	60
第四章 實驗設置	64
4-1研究流程	64
4-2實驗設備	66
4-2-1電子迴旋共振微波電漿化學氣相沈積系統	66
4-2-2微電鑄與AAO製作電解設備	68
4-2-3大氣電漿製程設備	70
4-2-4奈米轉印-微熱壓成形機	72
4-2-5紫外光固化設備	76
4-2-6金屬薄膜濺鍍設備	78
4-3分析儀器	79
4-3-1掃描式電子顯微鏡	79
4-3-2原子力顯微鏡AFM	80

4-3-3紫外光/可見光/紅外光分光光譜儀.....	80
4-3-4接觸角量測儀.....	81
4-3-5表面輪廓儀.....	83
4-4實驗步驟.....	84
4-4-1自組裝乾蝕刻技術製作奈米尖針原型結構.....	84
4-4-2精密電鑄奈米針尖陣列模具.....	85
4-4-3模仁抗沾黏常壓電漿處理.....	87
4-4-4塑膠基板表面奈米結構壓印.....	89
4-4-5塑膠基材表面紫外光固化成形.....	92
4-4-6塑膠基板表面奈米結構金屬鍍膜.....	92
第五章 實驗結果與討論.....	95
5-1奈米原型結構製作.....	95
5-1-1矽奈米針尖之表面形貌分析.....	95
5-1-2矽奈米針尖陣列之反射率光譜分析.....	97
5-2奈米結構模具製作.....	99
5-2-1精密電鑄奈米尖錐模具.....	99
5-2-2 AAO模具.....	100
5-2-3蛾眼模具抗沾黏常壓電漿處理.....	101
5-3奈米結構壓印成型及分析.....	103
5-3-1 PMMA奈米尖錐結構熱壓印結果及分析.....	103
5-3-2 AAO模具熱壓印PMMA結果及分析.....	113
5-3-3 PMMA奈米圓錐結構熱壓印結果及分析.....	115
5-3-4 PC奈米圓錐結構熱壓印結果及分析.....	123
5-3-5紫外光固化成型奈米結構結果及分析.....	126
5-4奈米結構FDTD光學模擬與實驗結果比較.....	131
5-5塑膠膜片上金屬奈米結構光學性質分析.....	134

5-5-1 Au薄膜鍍於蛾眼結構表面.....	134
5-5-2 Ag薄膜鍍於蛾眼結構表面.....	140
第六章 總結與未來研究	145
參考文獻.....	148
附件	
Publication list	



表 目 錄

頁 次

表1.1 熱塑性材料的性.....	9
表2.1 AAO 模板孔洞密度對孔洞間距的換算表	34
表3.1 三角錐結構參數設定值	43
表3.2 圓錐狀結構參數設定值	44
表3.3 3D奈米尖錐陣列結構於不同高寬比之反射率值	50
表3.4 圓錐陣列結構於不同高寬比之反射率值	51
表3.5 不連續尖錐陣列光學反射率模擬結果.....	54
表3.6 不連續尖錐陣列光學反射率模擬結果.....	55
表4.1 奈米轉印設備細項規格	74
表4.2 奈米轉印設備(SB8E)細項規格.....	76
表4.3 紫外光/可見光/紅外光分光光譜儀Model V-570規格.....	81
表4.4 接觸角量測儀FTA125細目功能與規格	83
表4.5 製作矽奈米針尖之製程參數	85
表4.6 鎳-鈷電鑄浴組成與操作條件	86
表5.1 PMMA基板壓印蛾眼結構光學性質檢驗.....	115
表5.2 蛾眼結構鍍銀光學性質檢驗.....	143

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	2
圖1.3 抗反射(AR)塑膠膜片結構	4
圖1.4 非均質層之結構示意圖	5
圖1.5 太陽光能量分佈	6
圖1.6 成長薄膜之間所引起的熱膨脹破裂	13
圖1.7 塗層壓力不均勻產生蠕蟲狀的痕跡	13
圖2.1 人造蛾眼結構	17
圖2.2 漸變折射率示意圖	18
圖2.3 週期性的矽次波長結構	20
圖2.4 矽基板表面的圓柱狀奈米結構之AFM影像圖	20
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
圖2.6 陽極氧化鋁模版微影技術製作次波長結構流程圖	21
圖2.7 以氧化鋁模版製作矽次波長結構	22
圖2.8 奈米轉印製作矽次波長抗反射結構	23
圖2.9 次波長抗反射結構之反射率光譜圖	23

圖2.10 以全像曝光技術製作母模版流程	24
圖2.11 全像曝光技術的AR結構之SEM影像圖	25
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	25
圖2.13 等效介質理論之表面結構分割圖	26
圖2.14 表面浮雕結構的等效陣列之設計圖	28
圖2.15 二維陣列結構之幾何定義分佈圖	28
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	29
圖2.17 二維Yee 晶格只考慮E場極化	29
圖2.18 三維Yee 晶格	30
圖2.19 自組裝奈米遮蔽乾蝕刻機制之示意圖	32
圖2.21不同孔徑的AAO模板	33
圖2.22氧化鋁模板合成示意圖	34
圖2.23 AAO 模板的立體示意圖	35
圖2.24常見金屬材質之反射率	36
圖2.25平面金薄膜光學穿透性質	38
圖2.26平面銀薄膜光學性質	38
圖2.27銀薄膜膜厚與吸收特性關係	39
圖3.1 Rsoft CAD視窗建立2D模式	41

圖3.2 Rsoft FDTD 模擬邊界條件設計模式	42
圖3.3 三角錐結構示意圖	43
圖3.4 連續型之三維三角錐結構.....	43
圖3.5 圓錐狀結構示意圖	44
圖3.6 連續型之圓錐狀結構	44
圖3.7 不同週期尺寸圓錐狀結構穿透率模擬結果	45
圖3.8 不同週期尺寸圓錐狀結構反射率模擬結果	46
圖3.9不同高寬比長度的三角錐結構在可見光波段光譜分析	48
圖3.10不同高寬比長度的圓錐結構在可見光波段光譜分析	49
圖3.11 3D奈米尖錐陣列結構之光學反射率模擬結果.....	50
圖3.12 3D圓錐陣列結構之光學反射率模擬結果	51
圖3.13 圓底尖錐結構示意圖	52
圖3.14 圓底尖錐與方底尖錐光學反射率比較.....	52
圖3.15 3D不連續結構示意圖	53
圖3.16不連續尖錐陣列光學反射率	54
圖3.17 連續與不連續尖錐陣列光學反射率模擬比較	54
圖3.18不連續圓錐陣列光學反射率	55
圖3.19 連續與不連續圓錐陣列光學反射率模擬比較	56

圖3.20 複合結構設計.....	57
圖3.22 結構高寬比與反射率關係.....	59
圖3.23 奈米結構金屬薄膜示意圖.....	60
圖3.24 平面金屬薄膜(25nm與50nm金屬)光學性質實驗結果.....	61
圖3.25平面金屬薄膜(25nm~100nm金屬)光學性質模擬結果.....	62
圖3.26平面金屬薄膜(50nm金屬)光學性質模擬與實驗結果比較.....	63
圖3.27平面金屬薄膜(25nm金屬)光學性質模擬與實驗結果比較.....	63
圖4.1實驗流程圖.....	65
圖4.2 電子迴旋共振微波電漿化學氣相沈積系統.....	67
圖4.3 精密電鑄設備.....	69
圖4.4 精密電鑄設備外部控制部分.....	69
圖4.5 電鑄槽內部裝置.....	70
圖4.6 大氣電漿設備.....	71
圖4.7大氣電漿源種類.....	72
圖4.8常壓大氣電漿裝置.....	72
圖4.9 微熱壓成形機.....	73
圖4.10 模溫機.....	73
圖4.11 LabView圖控式操作介面.....	74

圖4.12 奈米壓印機台	75
圖4.13 載具及固定架	76
圖4.14 UV固化設備	77
圖4.15 UV固化滾筒模具	77
圖4.16 倍強真空濺鍍設備	79
圖4.17 場發射掃描式電子顯微鏡	79
圖4.18 紫外光/可見光/紅外光分光光譜儀	80
圖4.19 接觸角量測儀系統	82
圖4.20 輪廓儀	84
圖4.21 大氣電漿處理示意圖	88
圖4.22 接觸角測量	89
圖4.23 溫度與力量關係變化圖	91
圖4.24 蛾眼結構電鑄模具	93
圖4.25 蛾眼結構膜片	93
圖5.1 各種不同長度的矽奈米針尖之SEM橫截面影像	96
圖5.2 各種不同長度的矽奈米針尖在可見光波段之反射率光譜	97
圖5.3 較低的高寬比矽奈米尖錐結構	98
圖5.4 低高寬比矽奈米尖錐結構分佈	98

圖5.5 翻鑄成高深寬比的奈米針尖孔洞狀之SEM影像	99
圖5.6 鏡面純鋁基板製做	100
圖5.7 AAO 基板製作完成外觀	101
圖5.8 AAO自組奈米孔洞檢測結果	101
圖5.9 全像干涉大面積蛾眼結構模具	102
圖5.10 全像干涉曝光蛾眼模具SEM檢驗	102
圖5.11 蛾眼結構模具常壓電漿處理前後接處角量測	102
圖5.12 PMMA基板熱壓成形溫度110°C之結構SEM圖	103
圖5.13 PMMA基板熱壓成形溫度135°C之結構SEM圖	105
圖5.14 PMMA基板熱壓成形溫度160°C之結構SEM圖	106
圖5.15 不同溫度壓印的PMMA奈米尖錐在可見光波段之反射率 光譜	107
圖5.16 不同長度的PMMA奈米尖錐在可見光波段之反射率光譜	108
圖5.17 不同高寬比的PMMA奈米尖錐在550 nm可見光波段時之 反射率	109
圖5.18 不同長度的PMMA奈米尖錐在紅外光波段之反射率光譜	110
圖5.19 PMMA基板上不同高寬比的奈米尖錐結構之接觸角	112
圖5.20 AAO模板於PMMA基板表面熱壓成型	114

圖 5.21	不同長度的PMMA奈米針尖在紅外光波段之反射率光譜	114
圖 5.22	PMMA 單面壓印微奈米結構SEM影像	115
圖 5.23	PMMA表面蛾眼結構壓印結果光譜檢測(壓力27kg/cm ²)	116
圖 5.24	PMMA表面蛾眼結構壓印結果光譜檢測(壓力13kg/cm ²)	118
圖 5.25	PMMA表面蛾眼結構壓印結果光譜檢測(溫度120°C).....	119
圖 5.26	PMMA表面蛾眼結構壓印結果光譜檢測(溫度130°C).....	120
圖 5.27	雙面壓印結果.....	121
圖 5.28	PMMA 雙面壓印微奈米結構SEM影像	121
圖 5.29	PMMA基板上奈米圓錐蛾眼結構之接觸角	122
圖 5.30	PC表面壓力77kg/cm ² 壓印結果穿透率檢測.....	123
圖 5.31	溫度150°C 壓印結果穿透率檢測	124
圖 5.32	PC 單面壓印奈米結構SEM影像	124
圖 5.33	溫度150°C 壓力77Kg/cm ² PC基板壓印結果反射率檢測.....	125
圖 5.34	PC基板上奈米圓錐結構接觸角	126
圖 5.35	紫外光固化壓印成型光學檢測結果	127
圖 5.36	PET膜單面壓印奈米結構SEM影像	128
圖 5.37	大面積UV curing 成型奈米蛾眼結構膜片	128
圖 5.38	奈米蛾眼結構膜片視覺效果	129

圖 5.39	PET膜片表面奈米圓錐結構接觸角.....	130
圖 5.40	PET表面奈米連續圓錐結構.....	131
圖 5.41	PET表面奈米非連續圓柱結構.....	131
圖 5.42	次波長連續圓錐結構之光學性質與FDTD模擬結果比較.....	132
圖 5.43	次波長飛連續圓柱結構光學性質與FDTD模擬結果比較.....	133
圖 5.44	金(Au)膜覆蓋於蛾眼結構之光學性質.....	135
圖 5.45	金屬(Au)薄膜試片外觀.....	136
圖 5.46	金屬(Au)薄膜TEM檢測.....	136
圖 5.47	金屬(Au)薄膜試片外景實拍測試比較.....	137
圖 5.48	金(Au)膜平面金屬膜與結構金屬膜之光譜量測比較.....	138
圖 5.49	銀(Ag)膜覆蓋於蛾眼結構之光學性質.....	140
圖 5.50	金屬(Ag) 薄膜試片外觀.....	140
圖 5.51	金屬(Ag)薄膜試片外景實拍測試比較.....	140
圖 5.52	蛾眼結構與金屬膜覆蓋於蛾眼結構膜片光學性質比較.....	141
圖 5.53	銀(Ag)膜平面金屬膜與結構金屬膜之光譜量測比較.....	143
圖 5.54	市售隔熱膜產品(SunMark K100SR)光學性質檢測.....	144
圖 5.55	奈米結構金屬薄膜(25nm)與市售隔熱膜光譜量測比較.....	144

第一章 緒論

1.1 前言

本研究主要針對三維(3D)次波長奈米陣列結構之光學性質加以模擬分析與製作驗證。而其中 3D 次波長奈米結構主要是製作於塑膠材質之光學膜片上，應用其特殊之奈米光學性質以減少光線的反射，同時增加光線之穿透。研究內容涵蓋奈米結構之奈米光學模擬、奈米結構模具製作及奈米壓印成型等範疇。而此類奈米結構光學膜片主要發展之商業應用為取代傳統抗反射 (anti-reflection; AR) 光學薄膜鍍膜產品，包括抗反射膜片與隔熱膜片等，將為市場商機龐大之應用產品。

傳統多層膜鍍膜抗反射光學膜片隨著液晶平面顯示產品的快速發展與普及，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。

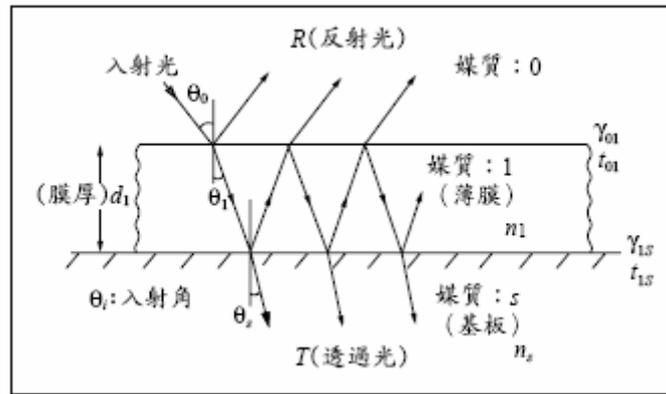


圖 1.1 入射光通過不同介質所產生的反射與穿透[1]

在一個光學系統中，若未經抗反射的處理時，入射光會在系統中各個界面間來回反射，造成許多眩光、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 4~5%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逾百年，亦是現今工業界中經常運用的技術，傳統鍍膜包含乾式多層膜鍍膜方式及濕式塗佈高分子無機材料等方式來達成抗反射功能，卻經常面臨製程成本過高或面積受限等問題。傳統的乾式製程（蒸鍍、濺鍍）與濕式製程（塗佈）外，近年來奈米技術在此應用上也展現了其絕佳的效果，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）等不同抗反射技術，也在眾多文獻中被發表與探討[3-5]。

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 $1/4\lambda$ 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，能夠使單一特定波長的反射率降低至零。然而，由於目前的鍍膜材質缺乏足夠低折射率的材料存在，因此要達成在寬波域內均得到很低的反射率，鍍製多層膜是唯一有效的解決方式。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小於1%。常用真空蒸著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TiO₂為主，低折射率的材料以SiO₂、MgF₂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]

(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，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。

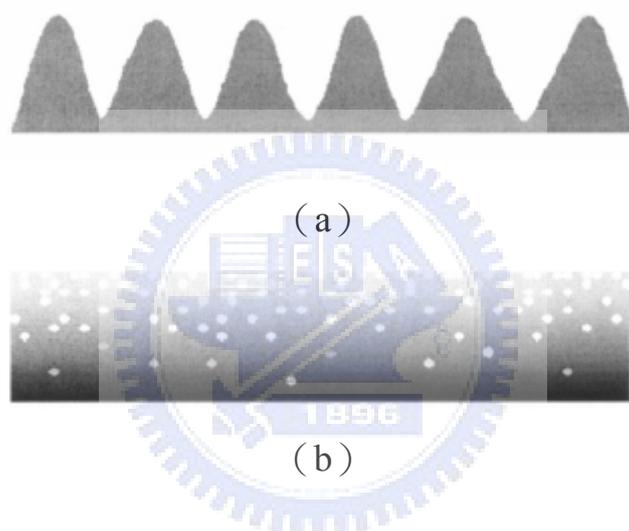


圖1.4非均質層之結構示意圖(a)次波長結構、(b)多孔性的膜層[15]

塑膠光學膜片除上述抗反射膜應用外，近來因應節省能源之發展趨勢，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，2006 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%(住宅 12.3%、商業 6.2%)，而住商又為能源消費量成長最快之部門。2006 召開的「全國能源會議」上，即建議住商部門以節約能源為發展考量，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 所示。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。

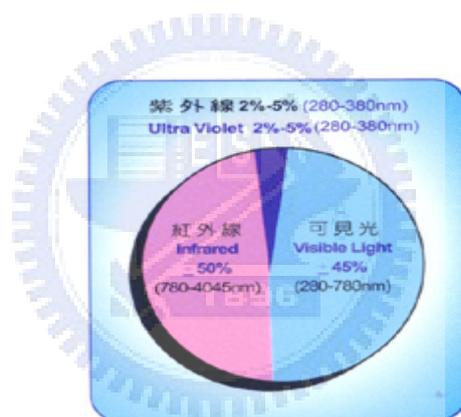


圖 1.5、太陽光能量分佈[38]

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布，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。於居家環境會影響視覺美觀，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。傳統染色隔熱膜的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，乃是利用一層含金屬原料的薄膜與膠膜壓製而成的，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奈米結構表面再鍍製金屬薄膜，研究並探討是否可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。以此作為一種具備奈米結

構表面以實現可見光高穿透低反射功能之新式隔熱膜片(俗稱隔熱紙)，以增進居家室內美觀及車駕之安全性。

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取代了不少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，均扮演著重要的角色。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，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[8]

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

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:SiO₂、TiO₂...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。上述方式是常見的抗反射鍍膜 (anti-reflection coating) 技術，是屬於乾式製程。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°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；離子能源通常是在60到180 eV之間，但是對薄層塑膠製品只要在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，其密閉的反應室亦為低溫製程。電漿輔助化學氣相沉積法（PECVD）在塑膠基材上沉積薄膜，其優點為使用微波（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。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。但因溶膠-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。目前已經有一些處理黏著效果的方法，如表面交叉結合法及介面擴散法，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時，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。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。在相關的研究指出[14]，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，為在 PMMA 基材上塗上 $1\mu\text{m}$ 的 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不均勻所產生。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]。

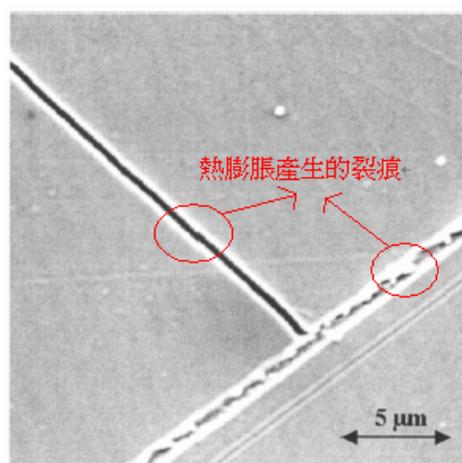


圖 1.6 成長薄膜之間所引起的熱膨脹破裂

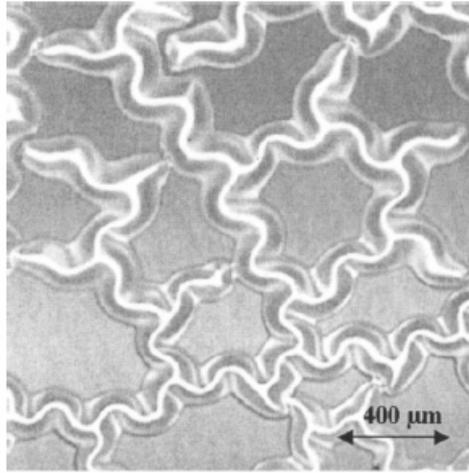


圖 1.7 塗層壓力不均勻產生蠕蟲狀的痕跡

1.3 研究動機

在塑膠基材質上鍍製多層膜，常導致薄膜與基板間存在著許多問題，例如：黏著性、熱匹配、薄膜厚度的控制與鍍膜技術等。因此除了鍍膜與塗佈方法外，一種創新製作單一奈米結構層的方式正被熱烈的探討研究。其肇始於觀察夜行昆蟲的複眼表面發現存在著一些尺寸小於可見光波長的突起圓錐狀結構[16]。此結構大小大約在200~400nm，也就是這樣的結構使得夜行昆蟲在行動上，能收入較多光線以避開天敵，同時較低的反射同時能較不易為天敵所辨視。其小於波長的突起結構本身就是一種自然界中的次波長抗反射結構。

後續有許多人造仿生之次波長結構被製造發展出來。目前次波長結構製作的研究方面，主要是利用微影製程製作，或是使用電子束 (electron beam)、雷射刻寫等儀器作用於光阻、矽、石英或其他材料

上[16-23]。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）技術在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，做為後續成型用模具[16]。

本研究有別於以往研究方式，除針對不同尺寸之 3D 尖錐與圓錐奈米陣列結構，以時域有限差分法(FDTD)之數值方法進行模擬分析，探討抗反射光學性質與奈米結構之關係，並嘗試製作出陣列結構加以驗證。製作方式除採用普遍之阻劑黃光顯影製程外，並嘗試應用創新的電子迴旋共振微波電漿化學沉積法（electron cyclotron resonance microwave plasma chemical vapor deposition；ECR-MPCVD），配合自組裝遮蔽的乾蝕刻（self-masked dry etching；SMDE）技術，在低溫且單一步驟的技術中於矽基材上製備奈米尖錐陣列（nano tip arrays），然後利用精密電鑄方式翻製成模具。圓錐狀結構則應用自組性(self-organization)陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide；AAO) 之奈米孔洞結構模具與全像干涉製作之蛾眼模具等兩種模具來進行奈米轉印。轉印方式則除一般之熱壓印（hot embossing）製程外，另採用紫外光固化成形(UV curing)製程方式實驗成形，將模具表面結構轉印到塑膠基材表面，並分析其光學性質。此外搭配金屬

薄膜隔熱之需求，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。

1.4 研究目的

針對 3D 奈米次波長陣列結構進行光學模擬與分析，並製作及探討其光學性質。期望利用單層奈米結構達成降低光線反射、增進光線穿透之抗反射效果。並於高分子塑膠基材表面，藉由奈米結構的製作，達成反射率小於 1% 之目標。



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年由德國科學家Fraunhofer，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）之抗反射現象則於西元1967年由C. G. Bernhard 首先於文中描述[39]，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現象。進一步以掃瞄式電子顯微鏡(SEM)微觀觀察蛾眼的表面，發現存在一些尺寸小於可見光波長的突起結構，此結構本身就可謂是一種自然界中的抗反射結構，俗稱蛾眼結構。

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，表面的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。

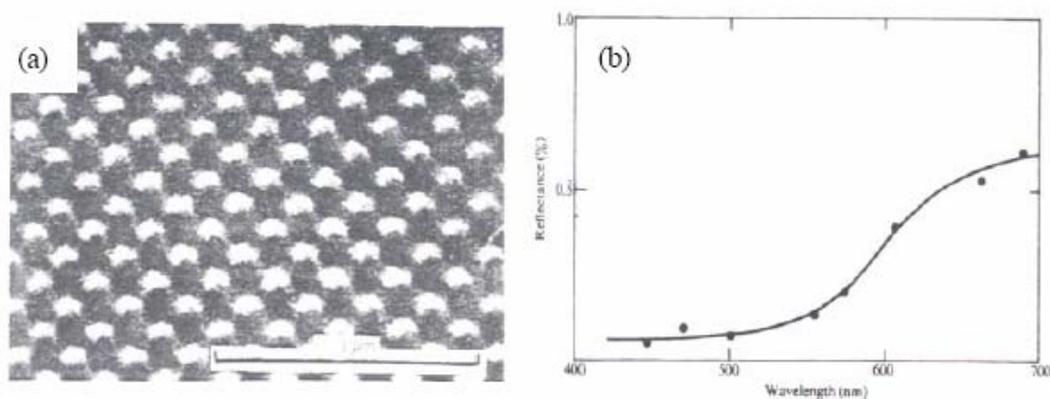


圖2.1 人造蛾眼結構(a)Nature期刊中的仿蛾眼表面結構之電子顯微鏡影像(b)反射率光譜圖[18]

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)。

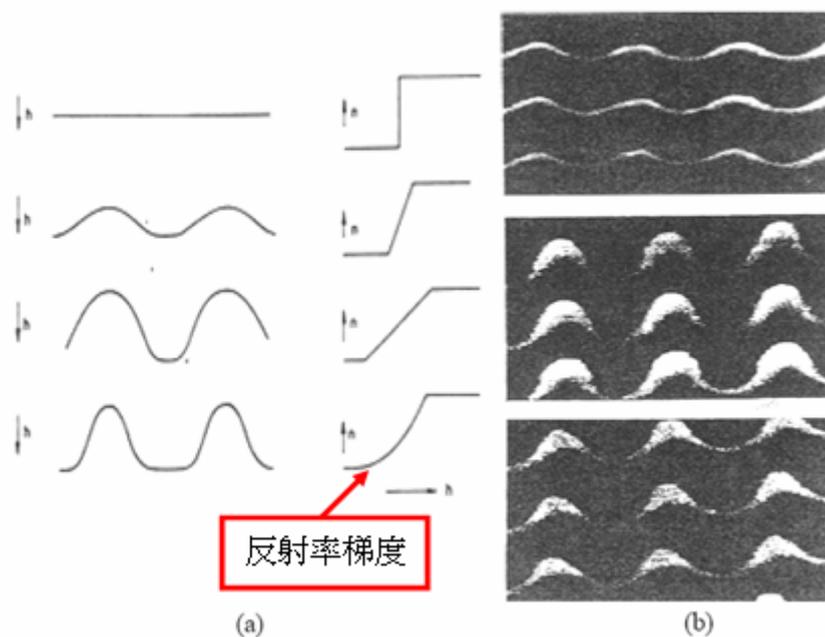


圖 2.2 漸變折射率示意圖 (a)表面結構形式不同所對應的漸變折射率
(b)不同深度的蛾眼結構之電子顯微鏡影像圖[19]

2.1.1 次波長結構之光學理論探討

由於上述定性的描述與發現，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[26][27][29]。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，意即大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[40]、1999及2001東北大學K. Hane教授[20][22]、1992年M.E. Motamedi[41]、1997年Philippe Lalanne[42]、2000年K. Hadobas [21]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（SF₆ 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。

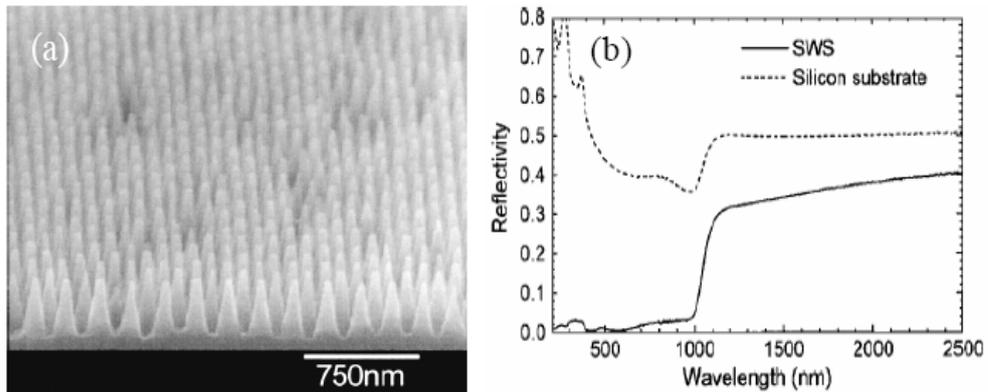


圖 2.3 週期性的矽次波長結構(a)SEM 圖 (b)矽基板與
矽次波長結構之反射率光譜圖[20]

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、高度 35~190nm，如圖 2.4 所示。圖 2.5 為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之結果。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。

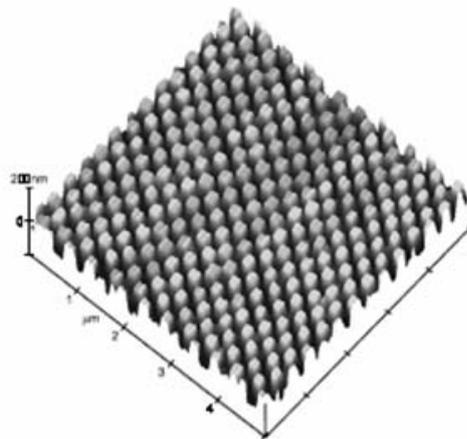


圖2.4 矽基板表面的圓柱狀奈米結構之AFM影像圖[21]

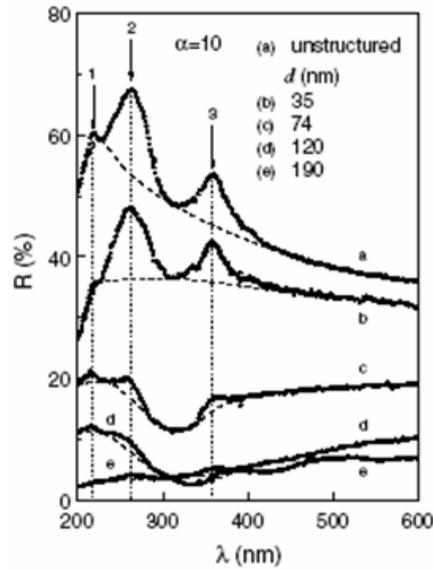


圖2.5 不同深度的奈米結構在不同波長範圍的反射率情形[21]

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（ SF_6 fast atom beam）來蝕刻出次波長的結構，如圖2.6所示。

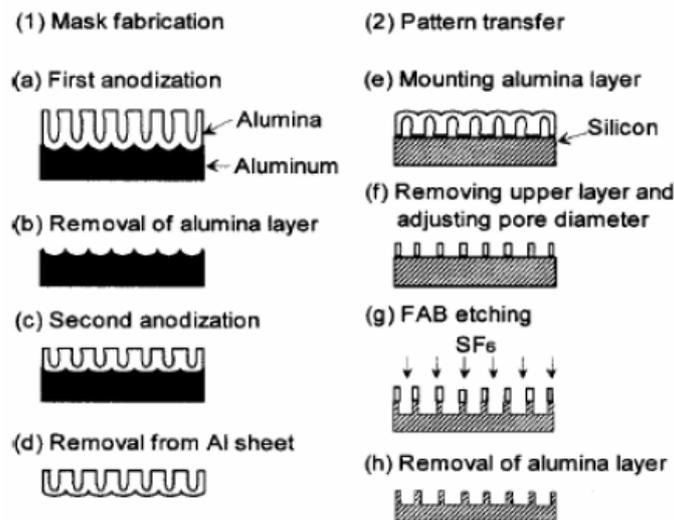


圖2.6 陽極氧化鋁模版微影技術製作次波長結構流程圖[22]

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。此外，並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，結果如圖2.7所示。

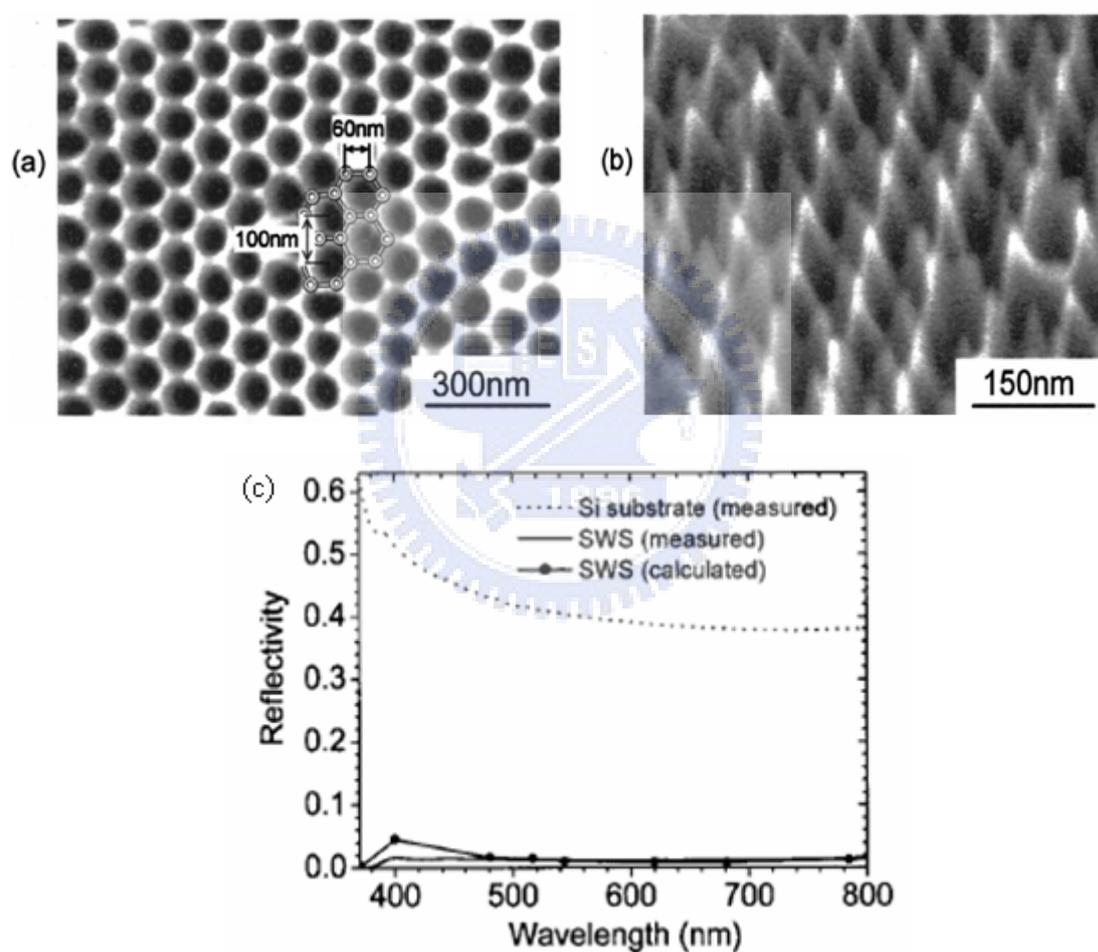


圖2.7以氧化鋁模版製作矽次波長結構(a) 氧化鋁模版SEM影像圖 (b) 矽次波長結構之SEM影像圖(c)次波長結構反射率光譜圖[22]

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，高度約為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。

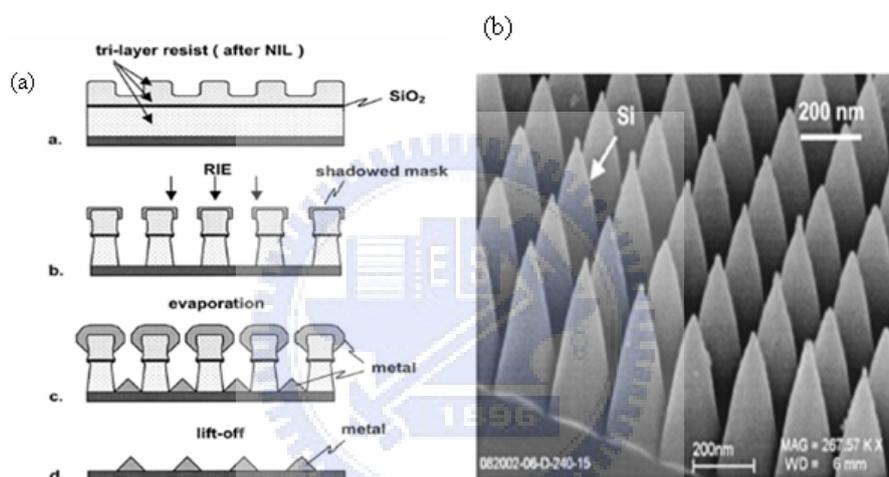


圖2.8奈米轉印製作矽次波長抗反射結構

(a)蝕刻大面積的矽奈米柱陣列流程(b)結構SEM影像圖[23]

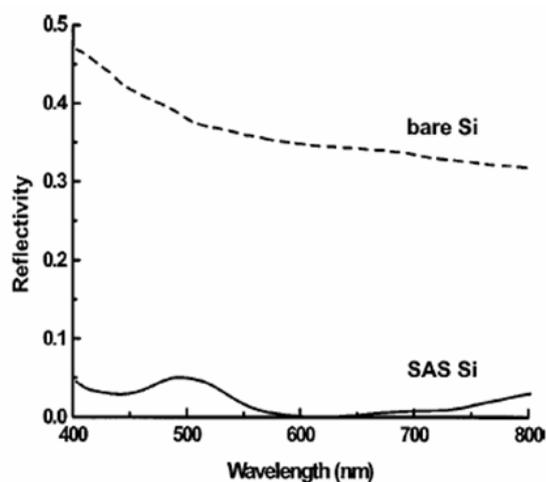


圖2.9 次波長抗反射結構之反射率光譜圖[23]

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2.11是以此法製作抗反射膜的SEM圖。

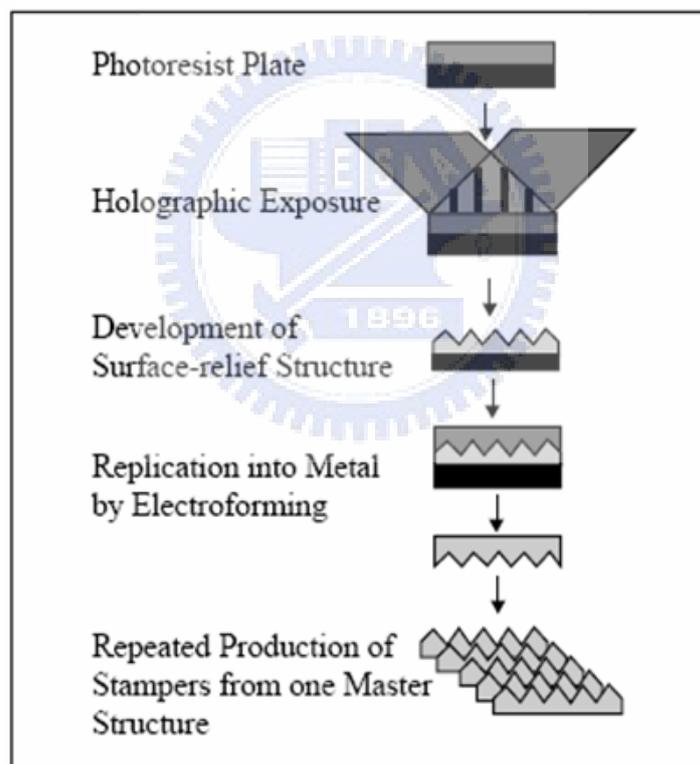


圖2.10 以全像曝光技術製作母模版流程[24]

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 1% 以下(單面反射率在 0.5%

以下)。

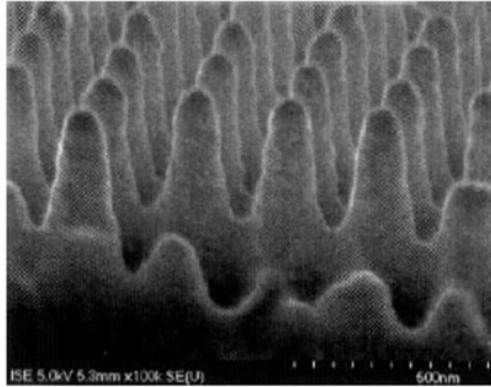


圖 2.11 全像曝光技術的 AR 結構之 SEM 影像圖[24]

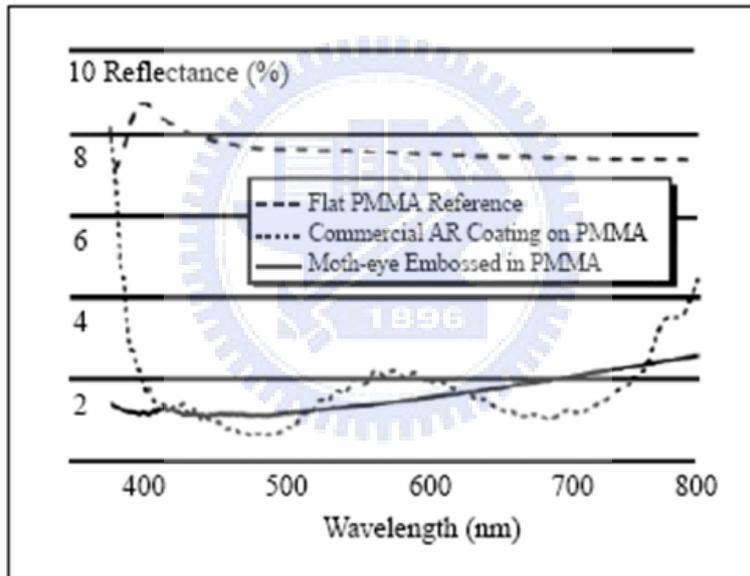


圖 2.12 在 PMMA 基材表面製作抗反射膜結構所得反射率光譜圖[24]

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1-D與2-D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。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。

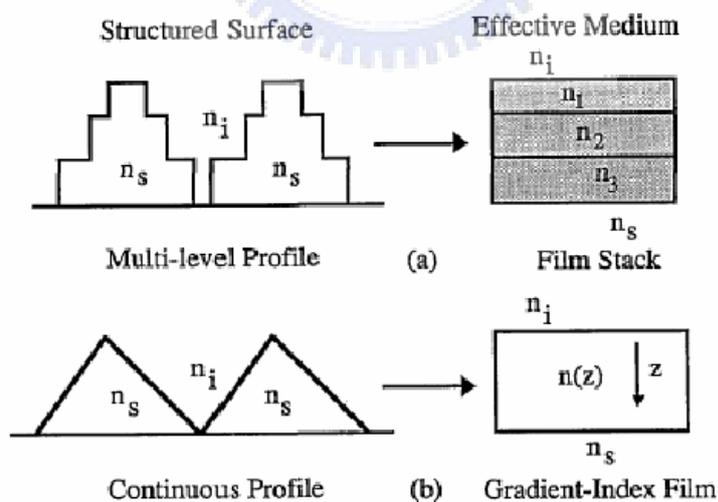


圖2.13 等效介質理論之表面結構分割圖(a)多層膜堆的折射率形式
(b)連續的梯度折射率模式[25]

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) [26]，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向量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析解。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。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]。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1-D的表面結構之特性。

直到1991年Southwell才進行2-D結構的探討[30]，以蛾眼效應的原理設計出週期性的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。

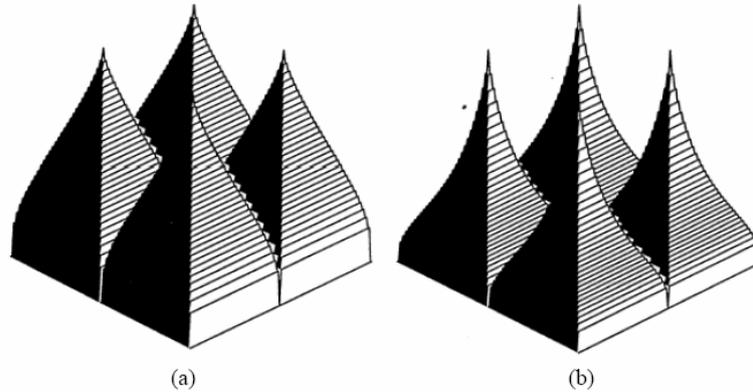


圖 2.14 表面浮雕結構的等效陣列之設計圖 (a)折射率為 1.45
(b)折射率為3.42 [30]

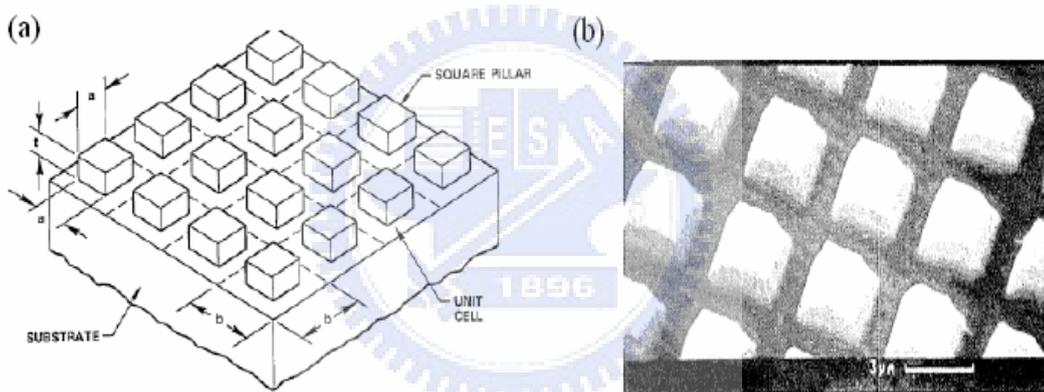


圖 2.15 (a)二維陣列結構之幾何定義分佈圖 (b)矽基板表面之二維抗
反射結構之 SEM 影像圖[30]

到了1994年Moharam大師針對二維次波長（2-D 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。

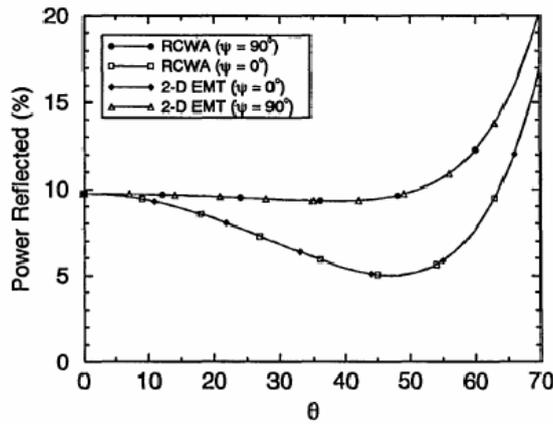


圖2.16 RCWA與EMT兩種理論對二維結構不同入射角度之反射率分析圖[31]

2.2.3 時域有限差分法 (FDTD)

時域有限差分法 (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的數值分析方法[32][37]。圖2.17所示是Yee描述的向量電磁波二維計算晶格，在時間網格上的電場與磁場空間配置。其中 i, j 是空間坐標。對於三維而言，Yee 的計算晶格體如圖2.18所示。對時域有限差分法的計算而言，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 (Δt) 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。

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

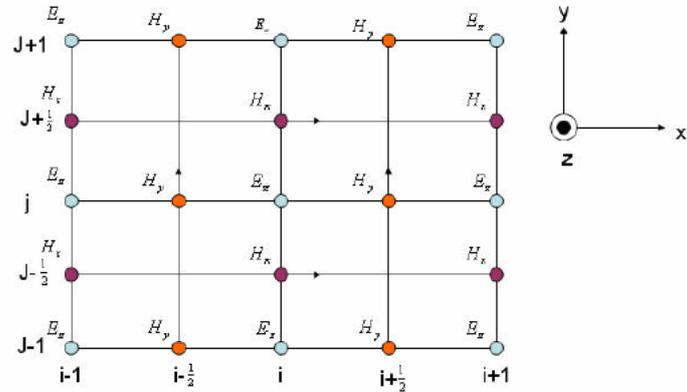


圖2.17 二維Yee 晶格[32]

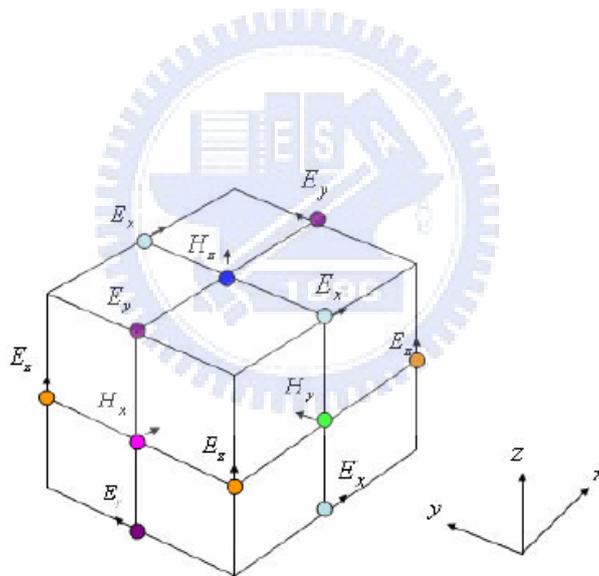


圖2.18 三維Yee 晶格

2.3 奈米針尖陣列製作技術

以自組裝遮蔽的乾蝕刻 (self-masked dry etching ; SMDE) 技術製備奈米針尖陣列[33-34]，是以電子迴旋共振微波電漿化學氣相沈積法

(ECR-MPCVD) 為主要製程方法。在微波電漿製程中，通入反應氣體如：矽甲烷(SiH_4)、甲烷(CH_4)、氬氣(Ar)及氫氣(H_2)。矽甲烷與甲烷氣體在反應腔體中形成碳化矽奈米微粒 (SiC nanoclusters) 以作為奈米遮蔽物 (nanomasks)，阻擋氬及氫電漿的乾蝕刻，進而形成具有長高寬比 (aspect ratio) 之奈米針尖陣列。製備奈米針尖陣列可在導體、半導體、絕緣體等材料上。

2.3.1 自組裝遮蔽物乾蝕刻機制

以自組裝奈米遮蔽乾蝕刻機制來製作奈米針尖陣列，其製作示意圖如2.19所示。詳細敘述如下：

- (1) 首先在電漿蝕刻製程中，通入一些反應氣體 ($\text{CH}_4+\text{SiH}_4+\text{Ar}+\text{H}_2$)；
- (2) 經由電漿解離後，先在基板的表面成長出奈米級的碳化矽(SiC)晶粒，稱之為自我形成奈米級保護顆粒 (nano-clusters)。由於這些奈米保護顆粒硬度比基板硬，化學惰性也較強，所以可以當作奈米級的遮蔽物 (nanomasks)；
- (3) 接著再藉由電漿中的氬元素及氫元素來對基板表面分別來做化學蝕刻及物理蝕刻。此時由於碳化矽晶體具有較為穩定的化學特性及較高的材料強度先形成在基板上，所以將可保護基板不受到電漿蝕刻，而其他的沒有受到奈米級碳化矽晶體保護的基板位置將被電漿蝕刻。將這種利用碳化矽晶體當作奈米級的遮蔽物，進而蝕刻形成具有

高深寬比的奈米結構陣列的方法，稱為自組裝奈米遮蔽物乾蝕刻機制。

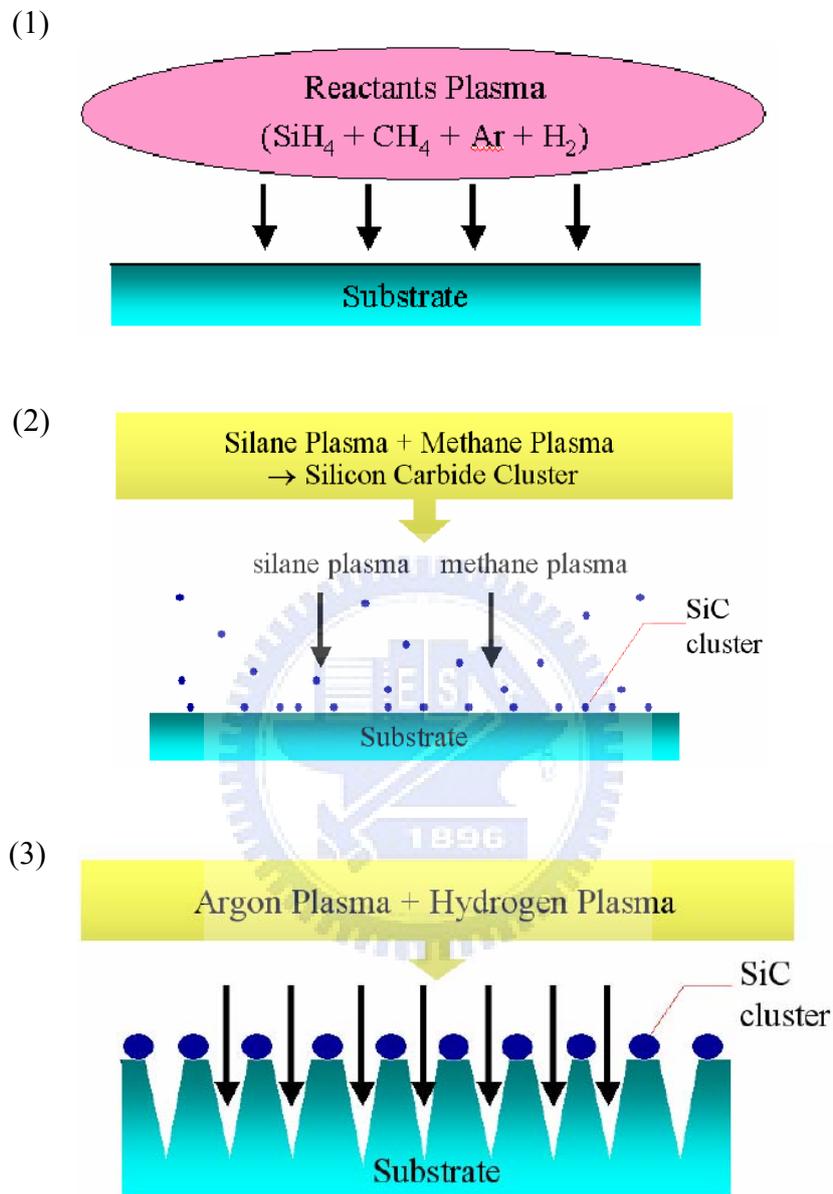


圖2.19 自組裝奈米遮蔽乾蝕刻機制之示意圖：(1)電漿蝕刻的反應氣體($\text{CH}_4 + \text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{H}_2$)、(2) 奈米級保護顆粒的形成、(3) 物理性蝕刻形成奈米針尖陣列 [33-34]

2.3.2 AAO 模板製作

陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide)板之製作乃將純鋁浸入不同的酸液(如草酸、磷酸或硫酸)中作為陽極，透過精密的電解參數控制就可以得到分佈均勻的奈米孔洞，如圖2.21所示。奈米孔洞的直徑可以從4 nm~300 nm，孔洞分佈的密度為 $10^9\sim 10^{11}/\text{cm}^2$ ，此模板一般稱為Anodic Aluminum Oxide Template，簡稱為AAO 模板。

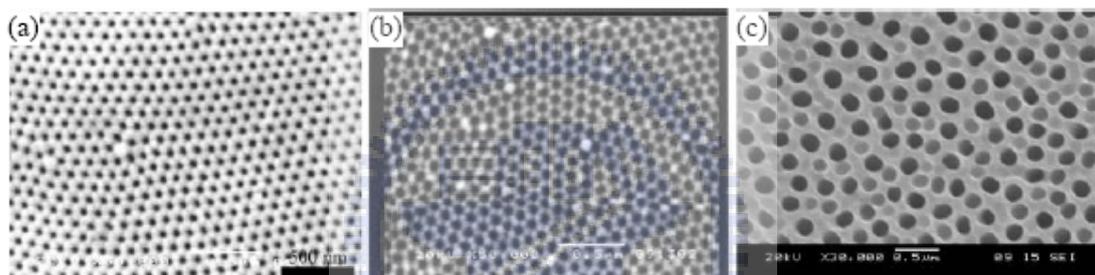


圖2.21不同孔徑的AAO模板(a)孔徑~30nm(b)孔徑~60nm

(c)孔徑~180nm[44]

一般學術界都使用孔洞直徑及孔洞密度來表示AAO 模板的規格，例如 $10^9/\text{cm}^2$ 表示每平方公分有 10^9 個孔洞，為了與後段製程銜接容易，比較常用孔洞間距(Pitch)來取代孔洞密度，以 $10^{10}/\text{cm}^2$ 做為例子，換算成每一公分長度有 10^5 個孔洞，即每兩個孔洞圓心的間距(Pitch)為 $1\text{cm} \div 10^5 = 100\text{ nm}$ ，表2.1 為幾個孔洞密度的換算表，在工程上非常實用。

表2.1 AAO 模板孔洞密度對孔洞間距的換算表

孔洞密度(Density)	孔洞間距(Pitch)
10^8	1000 nm (1 μ m)
10^9	320 nm
10^{10}	100 nm
10^{11}	32 nm
10^{12}	10 nm

由Pitch 與孔洞直徑再加上孔洞的深度（AAO 模板的厚度），就可以完全的表示AAO 模板的尺寸規格。

AAO 模板形成的機構通常可以用圖2.22的示意圖來表示，當拋光後的純鋁表面放入電解液中通電，初期鋁表面會形成一緻密的氧化層，使得電流因表面電阻的增加急速的下降，然後表面的氧化層因應力或電阻值差異，開始有鋁離子的析出溶解和形成氧化鋁的二種競爭反應，當達到一平衡狀態時，孔洞即可生成，氧化鋁膜的厚度可以藉由通電時間的長短來控制。

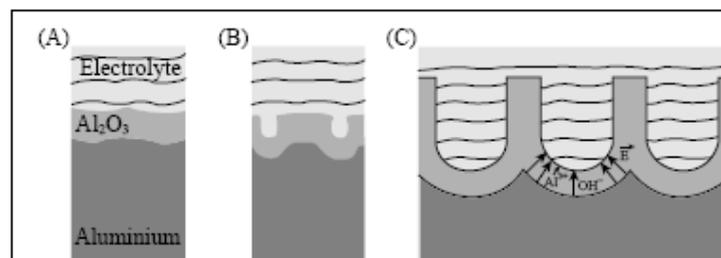


圖2.22 氧化鋁模板合成示意圖[44]

通常在鋁金屬材料表面形成的AAO 模板，如圖2.23所示，金屬鋁與氧化鋁的界面會有一層阻隔層(Barrier Layer)，無特殊方式處理所

形成的AAO 膜通常為蜂巢狀結構，所形成的孔洞為圓形直通孔。

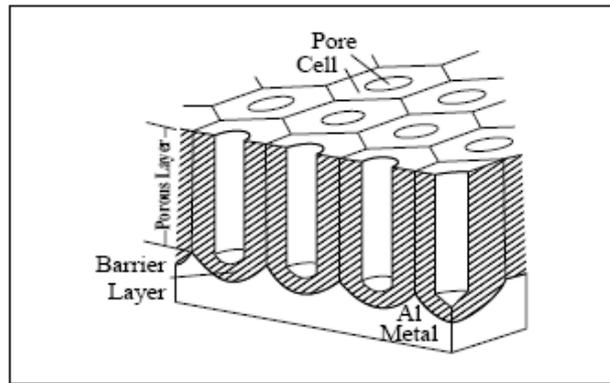


圖2.23 AAO 模板的立體示意圖[44]

2.3.3 金屬薄膜之光學性質

本研究最後將於塑膠基材上成型之奈米陣列結構進行表面金屬薄膜鍍膜，並探討其光學性質，故本節就以往平面金屬光學薄膜鍍膜技術進行簡介。一般市面上產品使用金屬薄膜的產品，如傳統的反射鏡，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，且易製作光學面的基材當基板，然後在它的上面鍍上金屬膜。但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，再鍍（或塗）以保護層在其玻璃上。在可見光區波段中，銀膜的反射率很高，但波長小於 400nm 後以鋁膜為佳，如圖 2.24 所示。

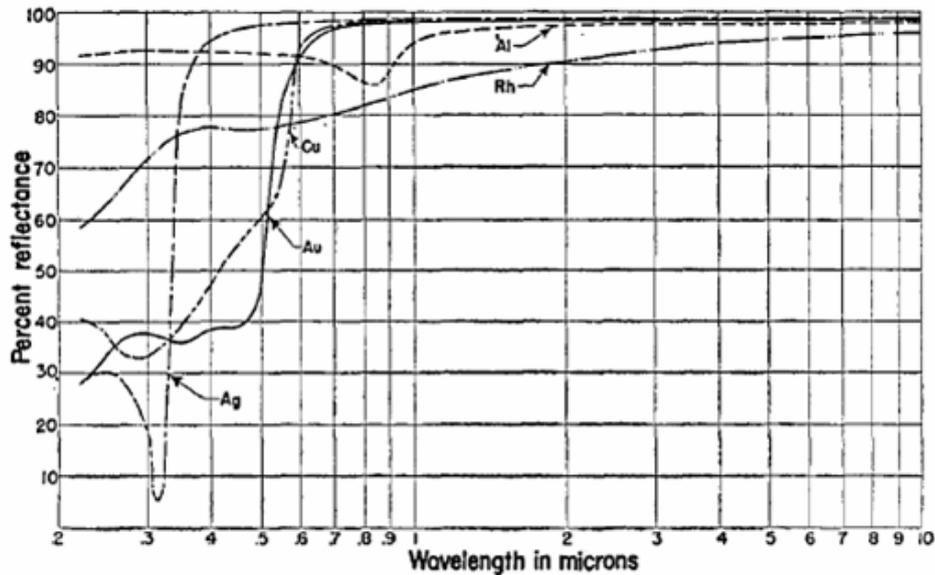


圖 2.24 常見金屬材質之反射率[45]

金屬薄膜的反射率在諸多的文獻中[45][46]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，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、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。

厚膜金在 600nm 以上有高的反射率，平均可達 99%，蒸鍍速率 30Å/sec，蒸鍍時間 60sec。金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。

厚膜銀從可見光一直到紅外光都有很高的反射率，平均 99%，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 2.24，而在波長 100nm~200nm 時，銀的反射率甚至小於銅。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，但具有易於氧化變黑與硫化變質的特性，且與基板之附著性較差。蒸鍍適當厚度的氧化鋁可以增加對基底的附著性，在適當蒸發速率下鍍膜可使氧化鋁膜不具吸收，也可以使用 Al、Cu、Cr、Ni-Cr 合金來增加附著性及保護作用。

有鑑於金、銀兩種金屬膜於紅外光波段具備高反射低穿透之良好隔熱光學性質，故本研究採用此二種金屬為奈米結構金屬鍍膜之研究對象。另由文獻[35][36]中得知，當此二金屬膜厚度薄至數十奈米時 (<100nm)，於可見光波段會出現大幅度光學性質(反射率與穿透率)變化，如圖 2.25、2.26 所示。

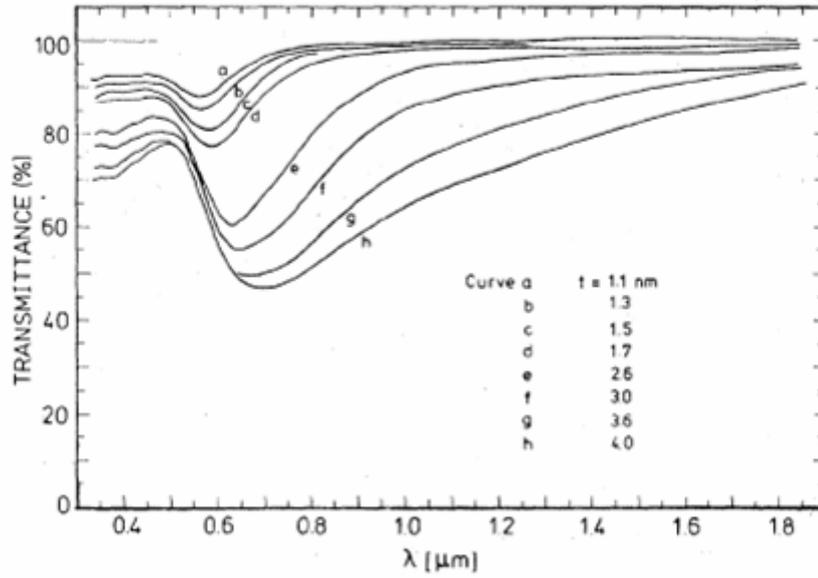


圖 2.25 平面金薄膜光學穿透性質[36]

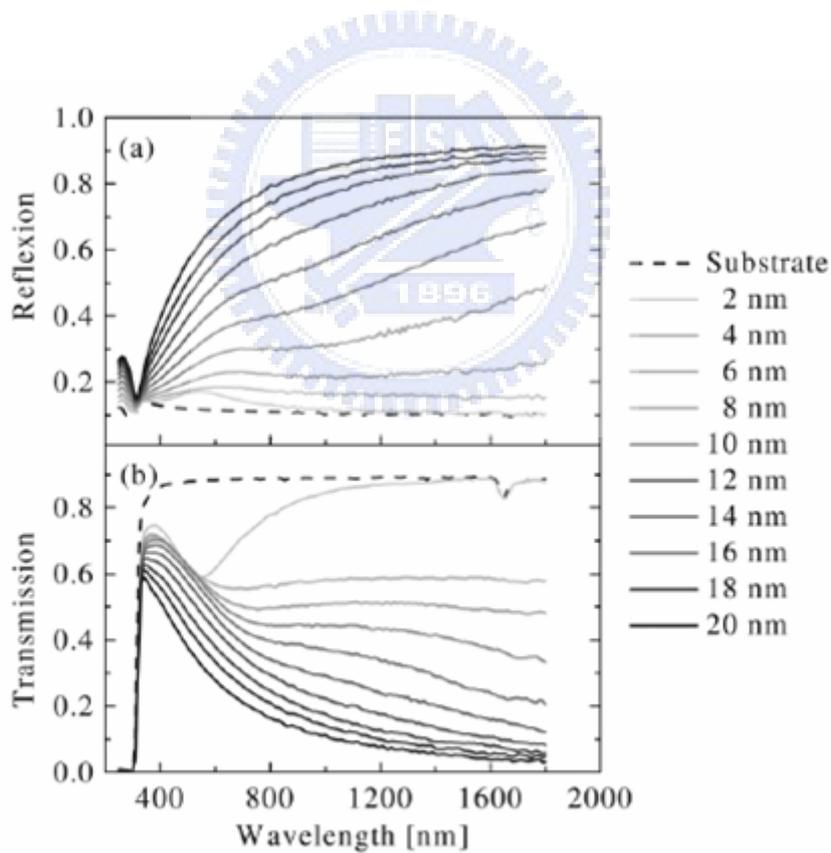


圖 2.26 平面銀薄膜光學性質[35]

又由文獻[35]中得知，Charton 及 Fahland 之研究，當銀金屬膜厚

約小於 10nm 時，薄 Ag 膜在可見光區有吸收增加的現象，見圖 2.27。推測薄金屬膜具有展透閾值(percolation threshold)的現象，意即在鍍製金屬薄膜時，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。使得入射光的電磁場會激發表面電漿子而導致吸收增加，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。

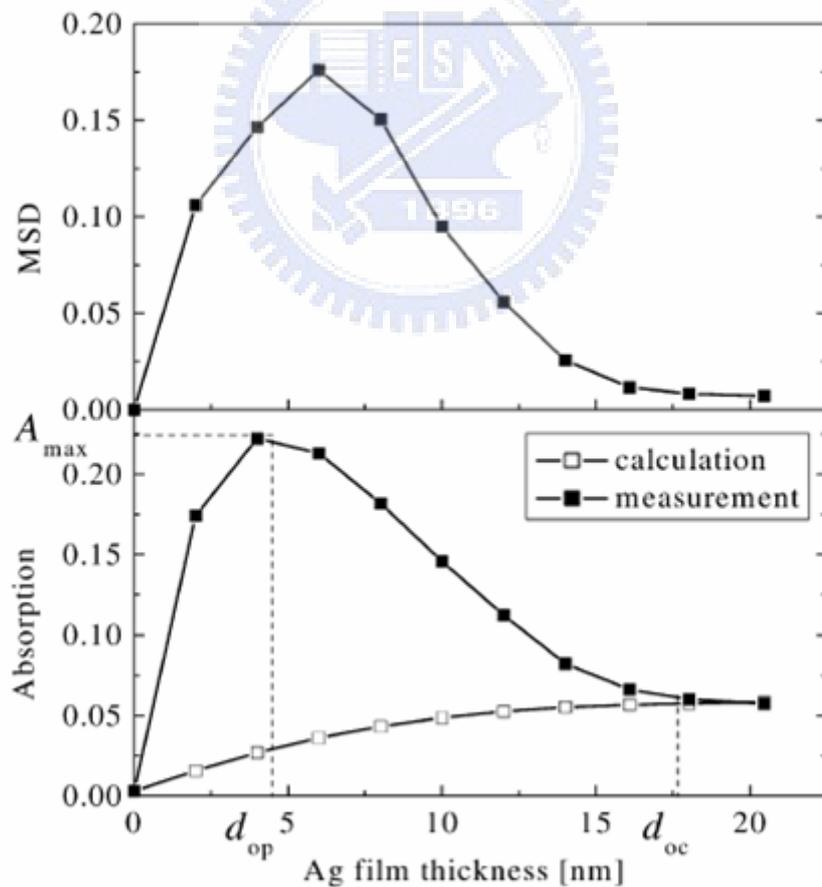
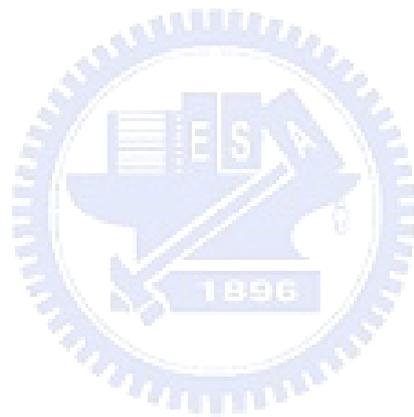


圖 2.27 銀薄膜膜厚與吸收特性關係[35]

由於表面電漿子現象並非本研究重點，故本研究選擇 13~50nm 金屬薄膜厚度為實驗範圍，從而探討奈米結構表面金屬(金、銀)薄膜之光學性質。



第三章 時域有限差分(FDTD)法三維奈米結構陣列

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（Finite Difference Time Domain；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高度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，使用一時域有限差分(FDTD)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。利用該軟體模擬光子晶體的情況時，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，再對每個元素設定它的高度，使模擬過程符合實際情形。

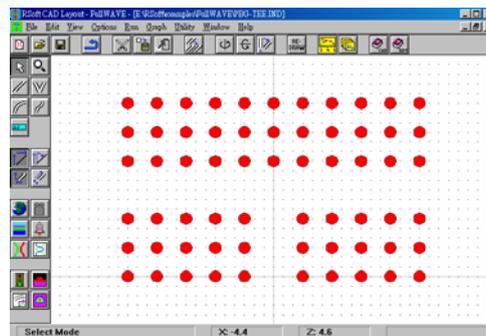


圖3.1 Rsoft CAD視窗建立2D模式

本研究所模擬分析之奈米結構為3D錐狀結構，其模擬方式與光子晶體堆疊陣列結構之建置方式有所不同，其方法主要先於Rsoft CAD環境下建立單一3D錐狀結構單元(cell)，繼之設定結構之邊界條件為全吸收層(Perfectly Matched Layer；PML)，見圖3.2，最後再定義結構為週期陣列結構(periodic)，模擬時設定入射波為正向入射之平面波，便可開始執行模擬。

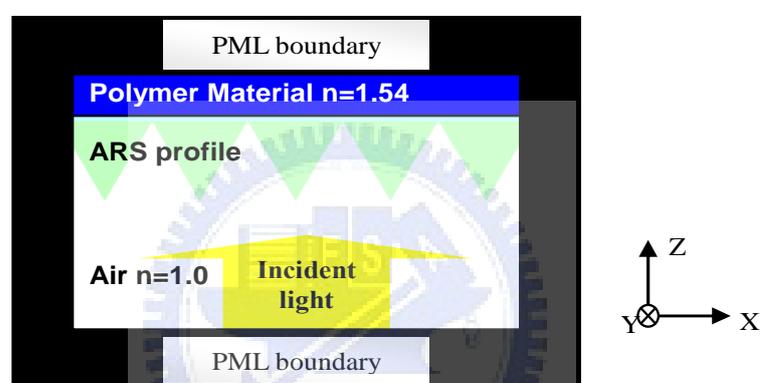


圖3.2 Rsoft FDTD 模擬邊界條件設計模式

3.2 奈米結構形狀設計

本研究探討之3D奈米結構主要有尖錐與圓錐兩種，詳細尺寸設計如下。

3.2.1 角錐狀結構設計

首先設計角錐結構 (pyramid structure) 形狀，平面形狀如圖3.3(a)所示。定義圖形的符號週期為 Λ 、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。結構的高寬比 (aspect ratio)

為 d/Λ 。而在光學軟體中搭配參數值所繪製的三維形狀如圖3.3(b)所示。

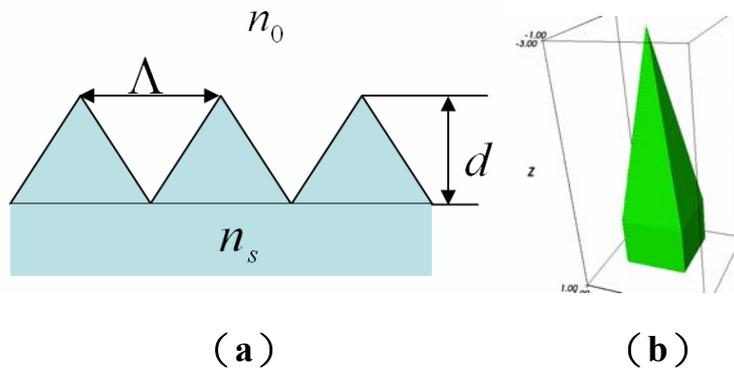


圖3.3 三角錐結構示意圖(a)平面示意圖 (b) 三維示意圖

表3.1 三角錐結構參數設定值

項目	參數值(nm)
Λ	300
d	150~600
n_0	1.0
n_s	1.54

上述是有關圖形單一結構之定義。為了與將來實驗製作尖錐陣列關係，我們將分析連續週期型之三維空間型態，如圖3.4所示。

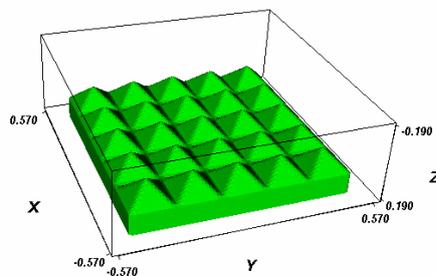


圖3.4 連續型之三維三角錐結構

3.2.2 圓錐狀結構設計

設計圓錐狀結構 (conical structure) 形狀，其設計方式與定義圖形的符號猶如角錐結構一樣，如圖3.5所示。而設定的參數值如表3.2所示。

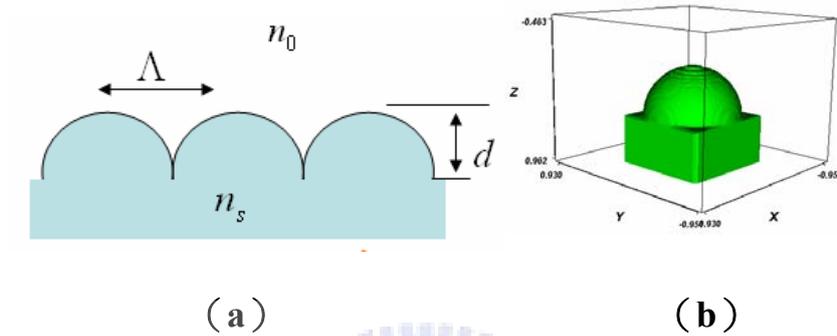


圖3.5 圓錐狀結構示意圖(a) 平面示意圖 (b) 三維示意圖

表3.2 圓錐狀結構參數設定值

項目	參數值(nm)
Λ	300
d	150~600
n_0	1.0
n_s	1.54

分析型態設計成連續型之三維空間，如圖3.6所示。

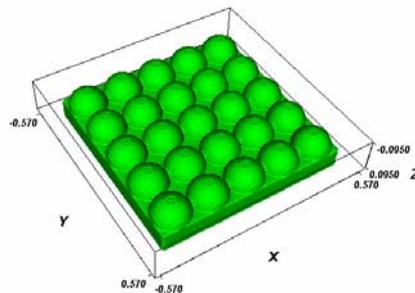


圖3.6 連續型之圓錐狀結構

3.3 奈米結構光學模擬分析結果

本節說明利用前述之光學軟體及設計之奈米結構，進行次波長結構於可見光波段其光學性質模擬探討，內容包含奈米結構週期尺寸、形狀及高度之影響，同時針對結構之連續性與否及不同結構之複合效應作初步之探討。

3.3.1 3D奈米結構週期尺寸影響

本節採用圓錐奈米結構進行分析，設定不同週期尺寸之結構，分別為100、200、300、400及500nm週期，且高寬比均為1:1之圓錐狀結構。其穿透及反射之模擬結果如圖3.7及3.8。

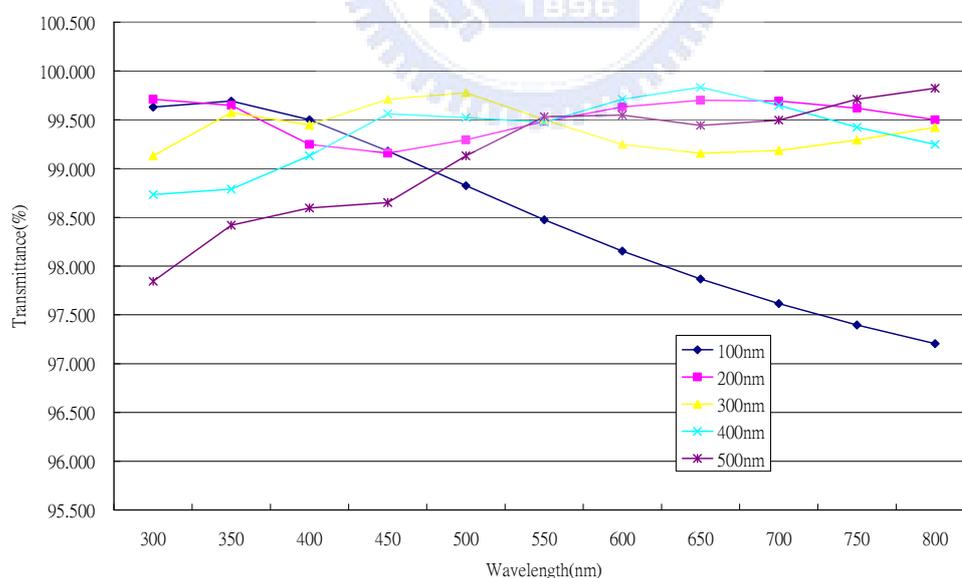


圖3.7 不同週期尺寸圓錐狀結構穿透率模擬結果

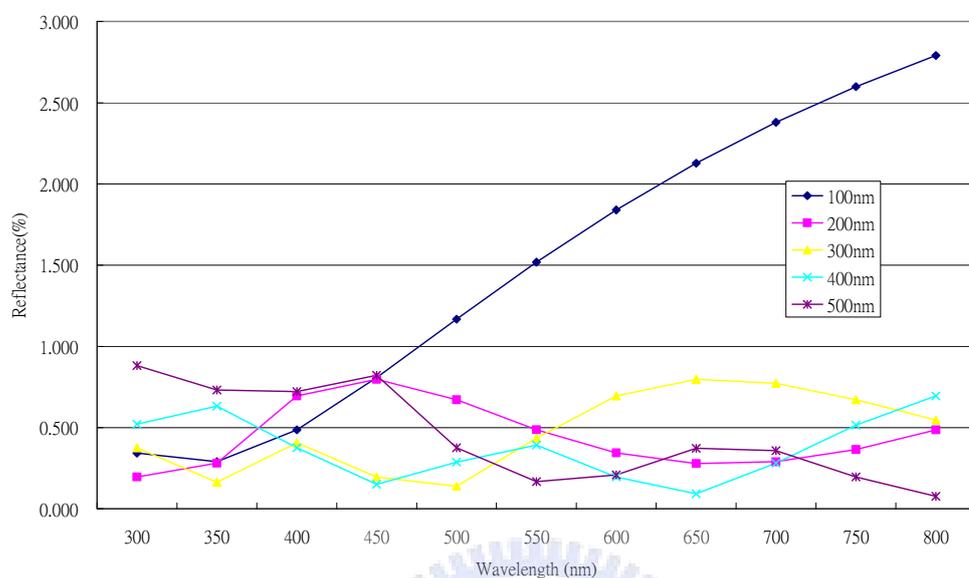


圖3.8 不同週期尺寸圓錐狀結構反射率模擬結果

由模擬結果得出週期200~400nm之奈米結構其光學性質最符合需求，意即可獲得可見光波段最高穿透率及最低反射率，同時可見光波段之次波長效應亦得以驗證。此外由圖3.7與3.8也可看出當結構變小至100nm，其反射與穿透效果變為最差，此結果與參考文獻[21]之結構製作之檢測結果相呼應。

3.3.2 3D奈米結構形狀及高度影響

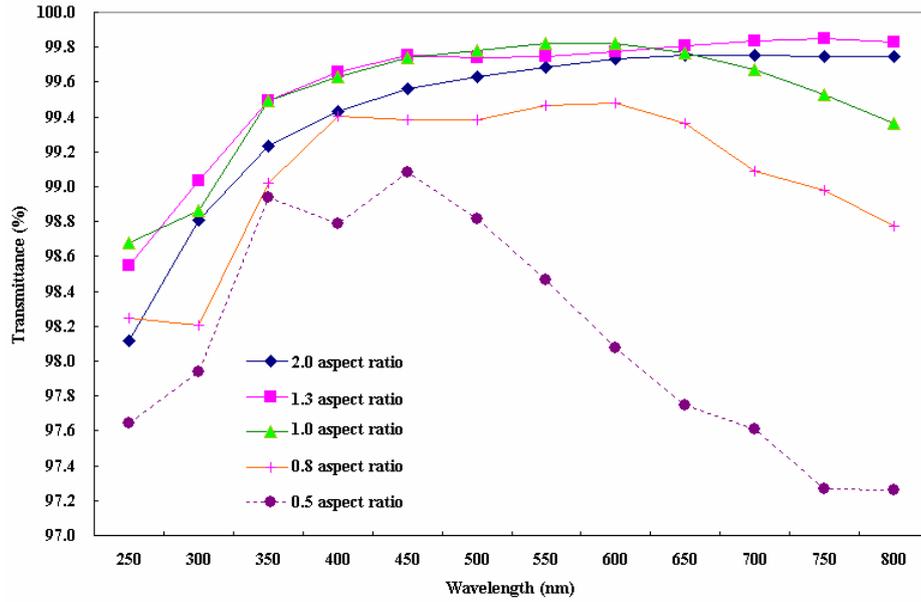
本節針對300nm週期的角錐與圓錐兩種形狀之奈米結構，分別於不同高度情況下模擬其光學性質：

(1) 角錐結構分析

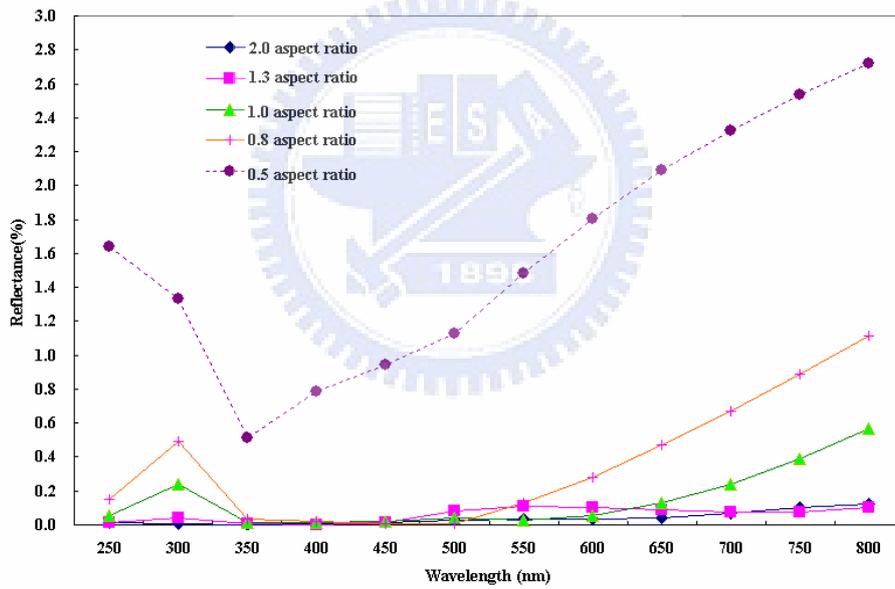
我們依不同的高寬比長度做模擬分析，光譜量測範圍從250~800nm，對於穿透率與反射率其結果見圖3.9。當高寬比 ≥ 0.8 時，其穿透率會有從98%到99.8%往上升的效果，而反射率有下降的趨勢，且均小於1%。在可見光部分（約400nm~800nm）所得到的反射率效果大約低於0.2%。

(2) 圓錐結構分析

依照上述的方式對圓錐結構分析穿透率與反射率，其結果如圖3.10所示，當高寬比 ≥ 0.8 時，反射率均小於1%。但在可見光波段的光譜起伏較多，且三角錐結構分析結果較不平順。



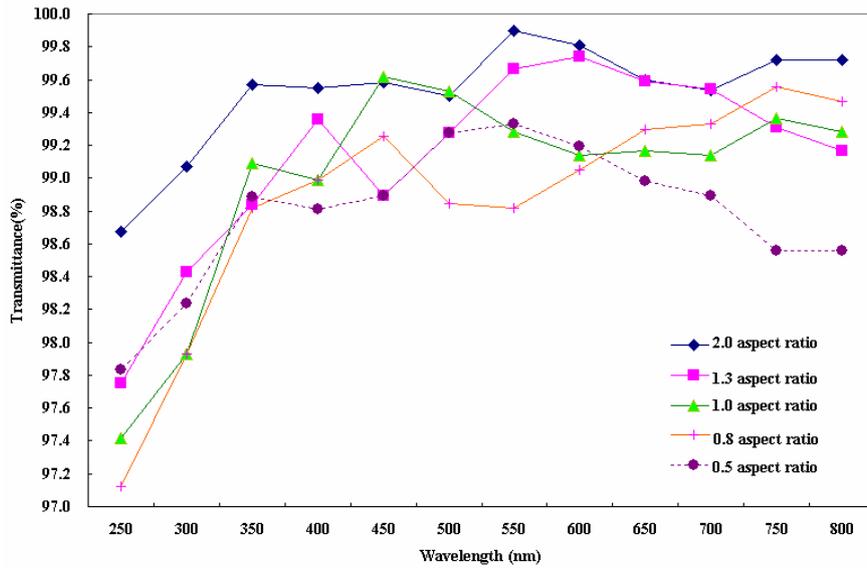
(a)



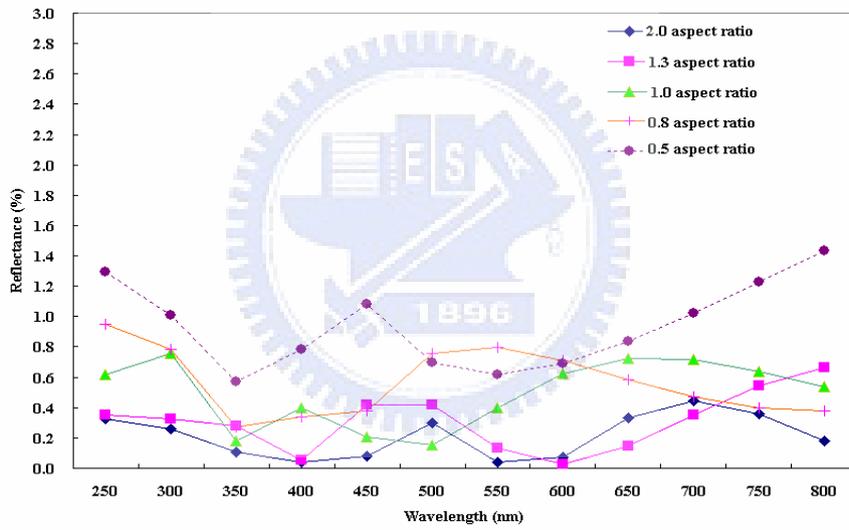
(b)

圖 3.9 不同高寬比長度的三角錐結構在可見光波段光譜分析

(a) 穿透率光譜 (b) 反射率光譜



(a)



(b)

圖 3.10 不同高寬比長度的圓錐結構在可見光波段光譜分析

(a) 穿透率光譜 (b) 反射率光譜

圖3.11為圖3.9數據之反射率之頻譜3D表達方式，結果更清楚展現尖錐結構高度對反射率的影響。

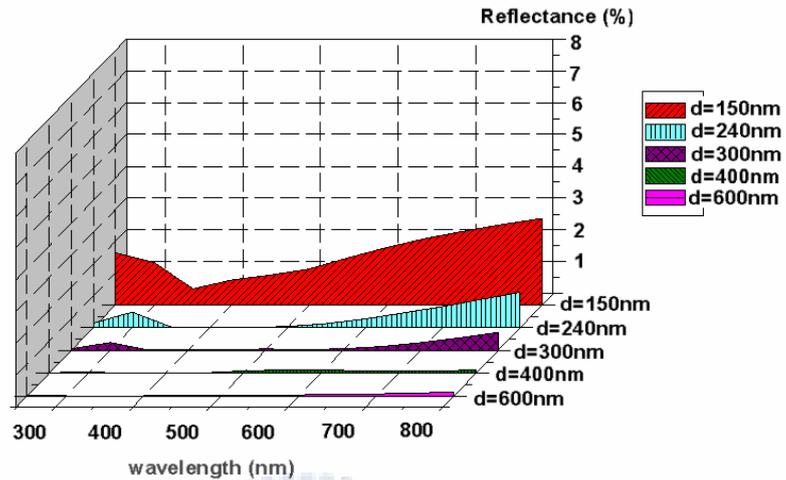


圖 3.11 3D 奈米尖錐陣列結構之光學反射率模擬結果

根據有限時域差分法針對不同高寬比的反射率比較，顯示當高寬比 ≥ 0.8 時，在波長250nm~800nm的反射率均小於1%。表3.3為尖錐於波長350、550及750nm之反射率比較。

表 3.3 3D 奈米尖錐陣列結構於不同高寬比之反射率值

Wavelength_(nm)	Reflectance (%)		
	350nm	550nm	750nm
$\Lambda 300_d600$ ($d/\Lambda=2$)	0.001	0.03	0.1
$\Lambda 300_d400$ ($d/\Lambda=1.3$)	0.005	0.1	0.07
$\Lambda 300_d300$ ($d/\Lambda=1$)	0.01	0.02	0.39
$\Lambda 300_d240$ ($d/\Lambda=0.8$)	0.03	0.13	0.89
$\Lambda 300_d150$ ($d/\Lambda=0.5$)	0.51	1.48	2.53

圖3.12為入射光通過三維圓錐陣列結構(結構高度為150nm增加至600nm)進入高分子膜片，藉由FDTD數值運算方法獲得的反射率之頻譜(250nm~800nm)結果。表3.4為圓錐於波長350、550及750nm之反射率比較。

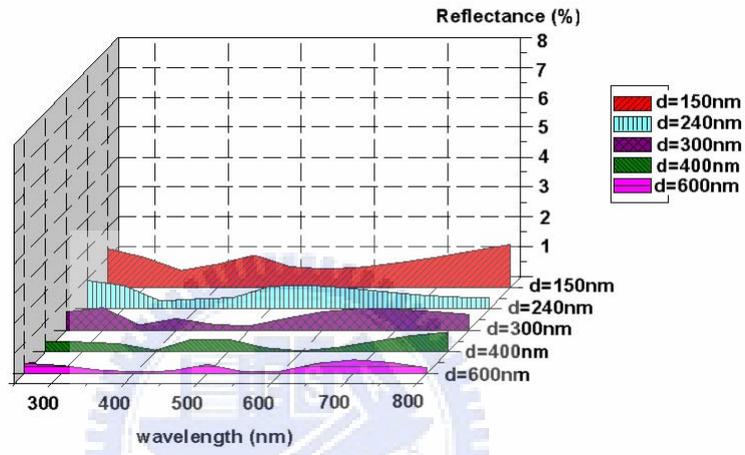


圖 3.12 3D 圓錐陣列結構之光學反射率模擬結果

表 3.4 圓錐陣列結構於不同高寬比之反射率值

Wavelength_(nm)	Reflectance (%)		
	350nm	550nm	750nm
Λ_{300_d600} ($d/\Lambda=2$)	0.1	0.04	0.3
Λ_{300_d400} ($d/\Lambda=1.3$)	0.27	0.13	0.54
Λ_{300_d300} ($d/\Lambda=1$)	0.18	0.39	0.63
Λ_{300_d240} ($d/\Lambda=0.8$)	0.27	0.79	0.39
Λ_{300_d150} ($d/\Lambda=0.5$)	0.57	0.6	1.22

根據時域有限差分法針對不同高寬比的反射率比較，結果顯示

當高寬比 ≥ 0.8 時，在波長250nm~800nm的反射率均小於1%。

上述尖錐結構主要為探討形狀如金字塔狀之方形底尖錐，主要考量是一般以濕式蝕刻方式製作之結構常為此一型態。然而，以乾式蝕刻製程則常製作出如圖 3.13 之圓底尖錐型態。如針對兩者於高寬比為 1，尺寸為 300nm 之結構加以模擬比較，結果如圖 3.14 所示。



圖 3.13 圓底尖錐結構示意圖

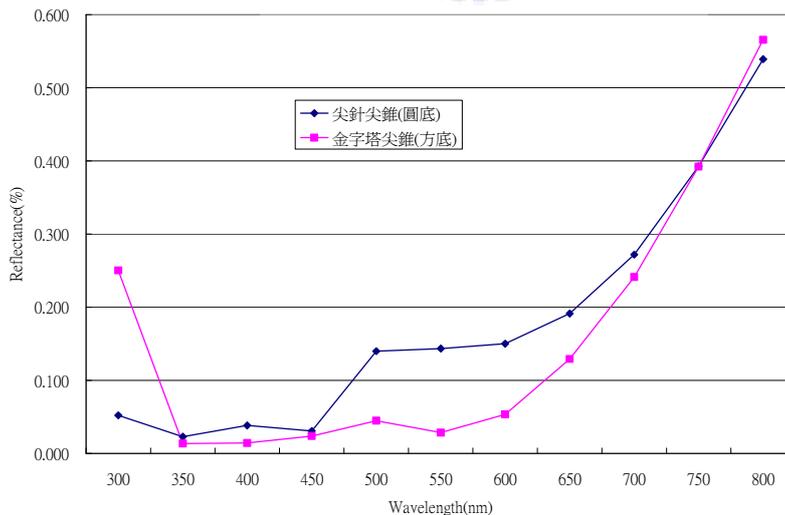


圖 3.14 圓底尖錐與方底尖錐光學反射率比較

由兩種型態結構之光學反射率模擬結果比較，足見兩者結果相

當接近，除入射光波長為 300nm 時反射率約差 0.2%，其餘波長反射率差均小於 0.1%。

3.3.3 3D奈米結構非連續性影響

當圖3.4或3.6之奈米結構，發生週期大於結構寬度時，意即發生結構不連續的情形，如圖3.15。此一情況在一些光罩微影製程或製程失誤上會發生，故於此先進行模擬探討。

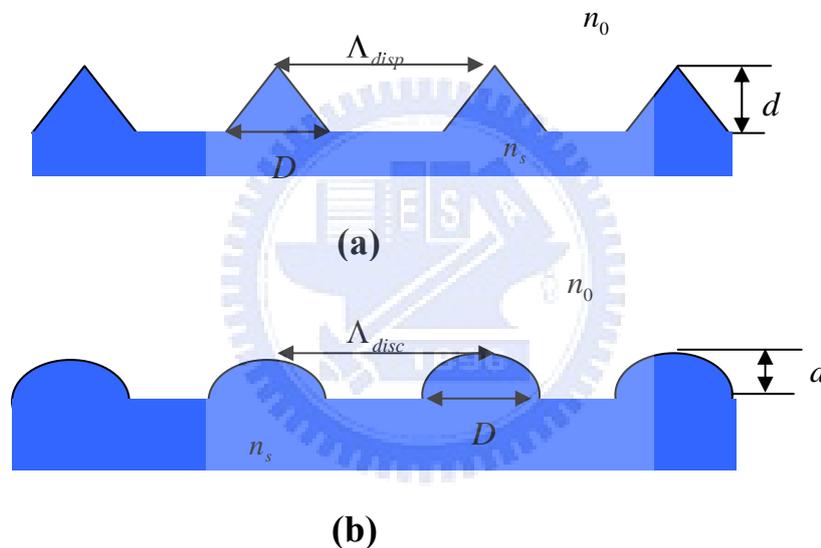


圖 3.15 3D 不連續結構示意圖

同樣針對尖錐與圓錐兩種結構，經設計週期為兩倍之結構寬度，模擬結果如下：

(a) 尖錐結構

模擬結果如圖3.16及表3.5所示，當結構若發生不連續情況，意即出現平面無奈米結構之區域，則次波長效應不復存在，介質表面之反射率大幅增加。圖3.17則為於入射光波長500nm時，連續與不連續

尖錐陣列結構光學反射率模擬比較。

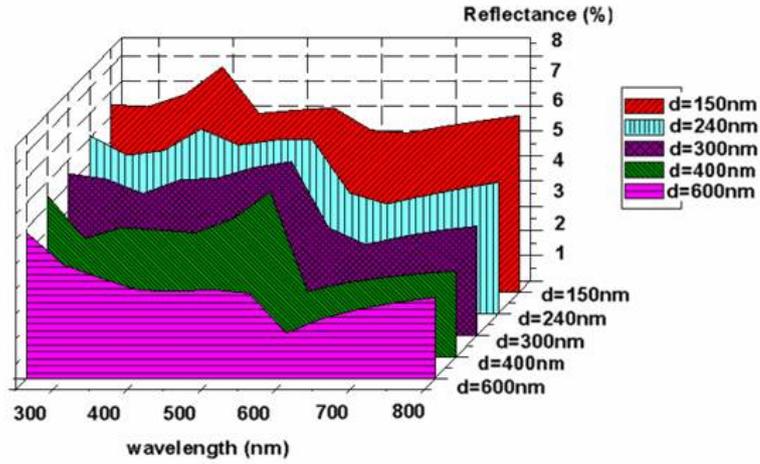


圖 3.16 不連續尖錐陣列光學反射率

表 3.5 不連續尖錐陣列光學反射率模擬結果

Wavelength_(nm)	Reflectance (%)		
	350nm	550nm	750nm
Λ_{300_d600} ($d/\Lambda=2$)	2.01	1.71	1.53
Λ_{300_d400} ($d/\Lambda=1.3$)	2.58	3.30	1.66
Λ_{300_d300} ($d/\Lambda=1$)	2.83	3.47	2.10
Λ_{300_d240} ($d/\Lambda=0.8$)	3.26	3.47	2.50
Λ_{300_d150} ($d/\Lambda=0.5$)	3.94	3.68	2.77

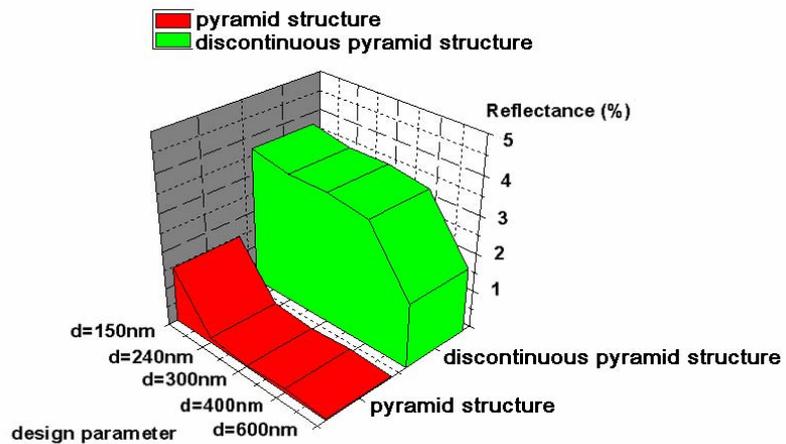


圖 3.17 連續與不連續尖錐陣列光學反射率模擬比較

(b) 圓錐結構

與上節相類似，圓錐模擬結果如圖3.18及表3.6，可見當結構若發生不連續情況，同樣發生次波長效應不明顯之情況，介質表面之反射率同樣大幅增加。圖3.19則為於入射光波長500nm時，連續與不連續圓錐陣列結構光學反射率模擬比較。

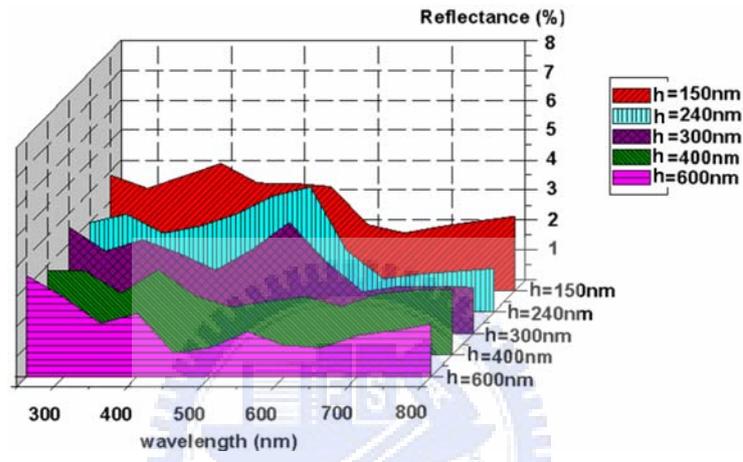


圖 3.18 不連續圓錐陣列光學反射率

表 3.6 不連續圓錐陣列光學反射率模擬結果

Wavelength_(nm)	Reflectance (%)		
	350nm	550nm	750nm
$\Lambda 300_d600$ ($d/\Lambda=2$)	1.76	1.49	1.53
$\Lambda 300_d400$ ($d/\Lambda=1.3$)	2.06	1.79	2.16
$\Lambda 300_d300$ ($d/\Lambda=1$)	3.12	3.7	1.56
$\Lambda 300_d240$ ($d/\Lambda=0.8$)	2.62	4.17	1.36
$\Lambda 300_d150$ ($d/\Lambda=0.5$)	3.82	3.47	2.32

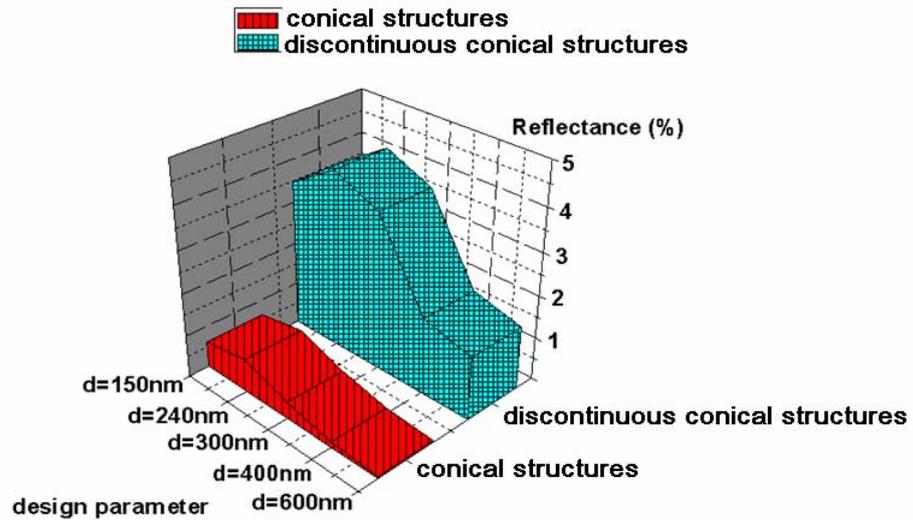
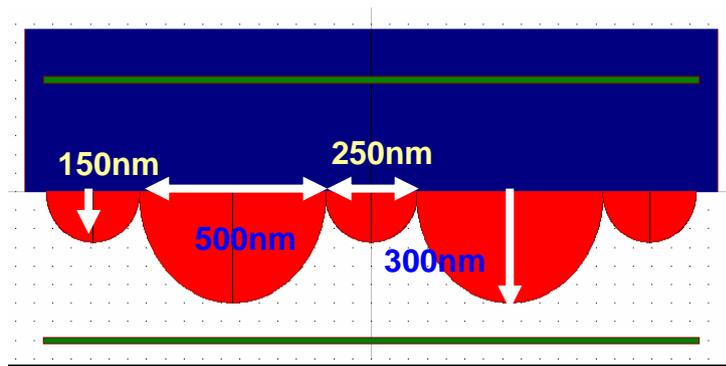


圖 3.19 連續與不連續圓錐陣列光學反射率模擬比較

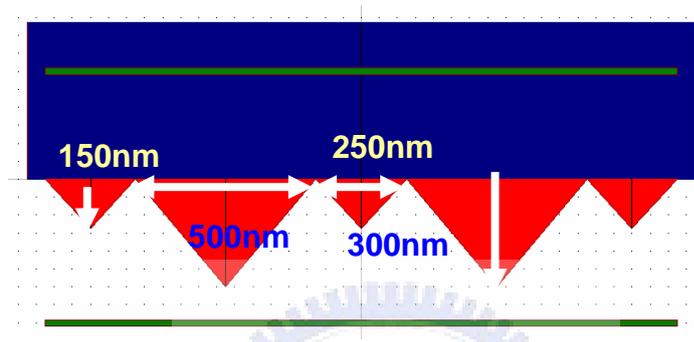
根據有限時域差分法針對不同高寬比的反射率比較，結果顯示由於當結構發生不連續，表示結構間存在有平面部分，造成高寬比即使等於或大於1的條件下，在波長250nm ~ 800nm的反射率均大於1%，表示奈米蛾眼結構製作時排列盡可能緻密是重要條件。

3.3.4 3D 奈米結構複合影響

本研究進一步設計幾款不同大小或形狀的複合結構進行模擬，如圖3.20。



(a)



(b)



(c)

圖 3.20 複合結構設計(a)大小圓錐混合(b) 大小尖錐混合

(c)大尖錐與小圓錐混合

由圖3.21模擬結果看出大尖錐與小圓錐混合型態可以達到較佳的低反射效果($AR < 1\%$)，其他兩種大小尺寸混合之結構則因結構配置上較不緻密(見3.3.3節)產生，故抗射率效果不佳。然而分別在入射波長912及850nm時會出現最低反射率，推測同樣為次波長效應發生於

較大之結構尺寸(寬500nm高300nm)。

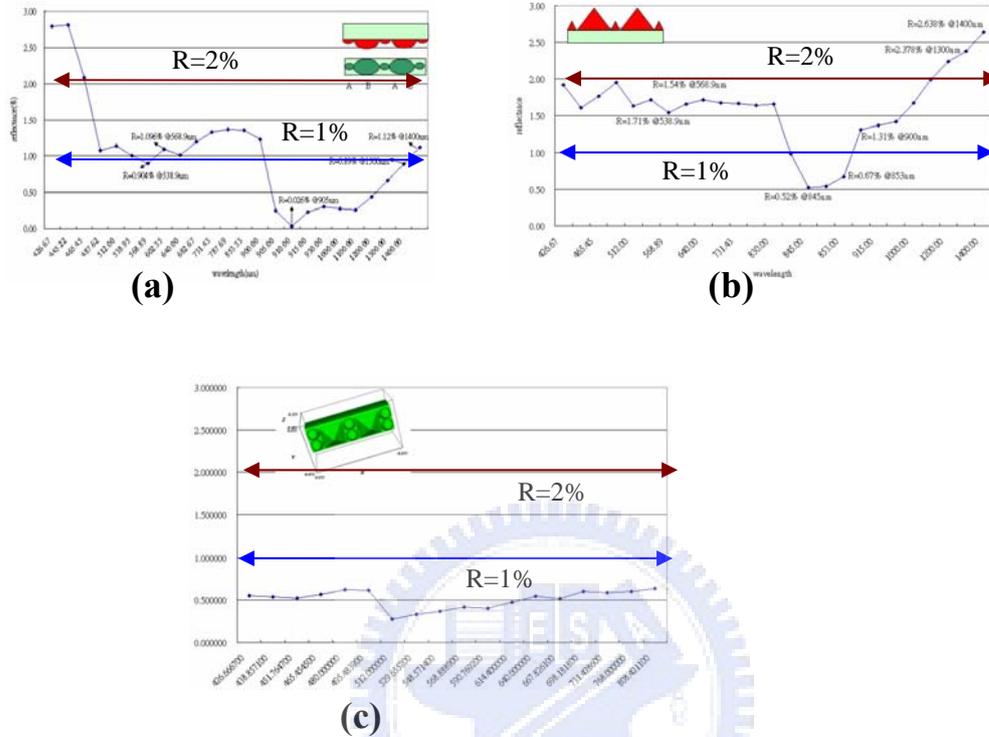


圖 3.21 複合結構模擬結果(a)大小圓錐混合(b) 大小尖錐混合
(c)大尖錐與小圓錐混合

因考量現今製程能力無法實現類似組合性奈米結構，故複合型態僅就上述結果進行初步之模擬與探討。

3.2.5 結果比較與討論

於完成上述奈米結構相關光學模擬，針對本研究之可見光抗反射目的，進一步分析可獲致下述結論：將 3D 角錐結構與圓錐結構於從可見光波段部份 (250nm、450nm、550nm、650nm、750nm)，在不

同的結構高寬比比較其反射率，如圖 3.22 所示。分析結果發現角錐結構在高寬比從 0.8 到 2 時，從紫外光到可見光波段部份的反射率較圓錐結構為低，而且反射率的變動也比較平緩，因此我們推測高寬比較大之角錐結構的抗反射效果較佳。而於較小高寬比(<0.8)結構時，圓錐結構其抗反射效果反而有較為理想之趨勢。

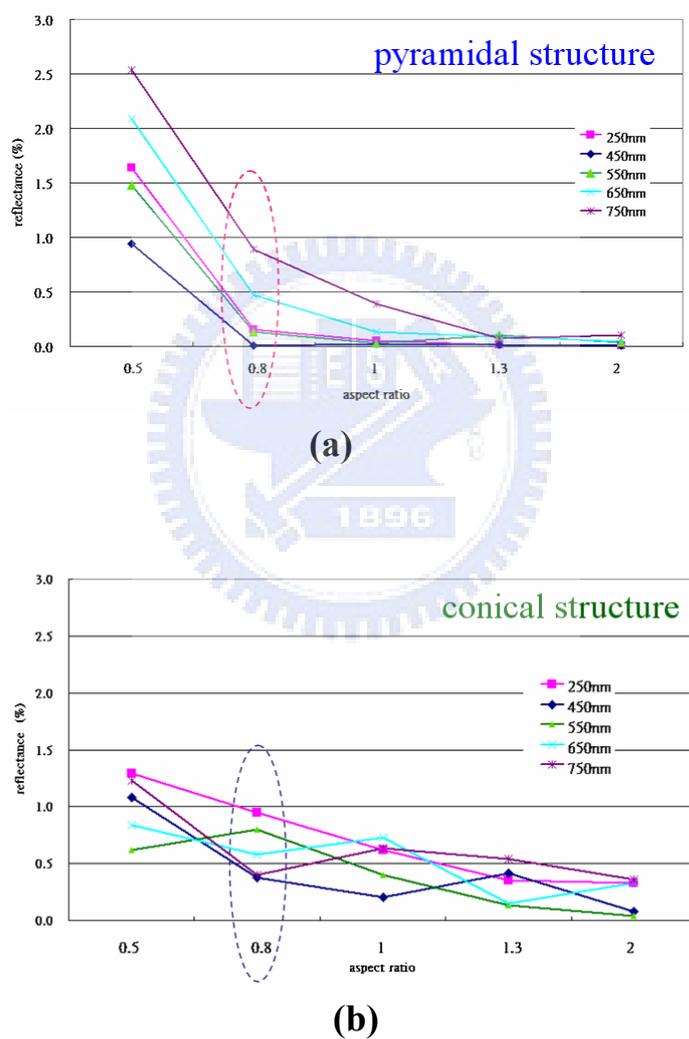


圖 3.22 結構高寬比與反射率關係

3.4 金屬奈米薄膜光學模擬分析

前述已針對高分子塑膠材質之奈米結構進行光學模擬分析，因本研究同時將嘗試於結構表面鍍製金屬(金、銀)薄膜(厚度 $<100\text{nm}$)，並探討此3D金屬薄膜之光學特性，故於此先針對平面金屬薄膜之光學性質進行模擬，藉此對金屬薄膜之光學性質作初步分析探討。

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3.23所示，該奈米陣列金屬結構之光學模擬非常困難。

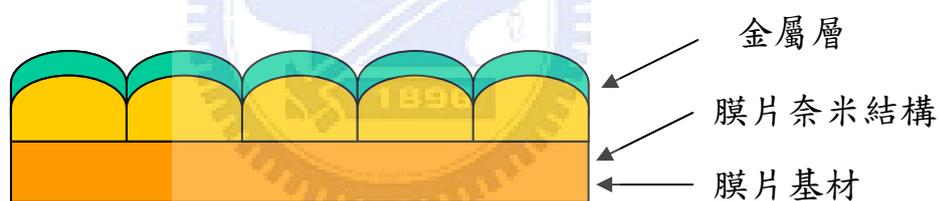
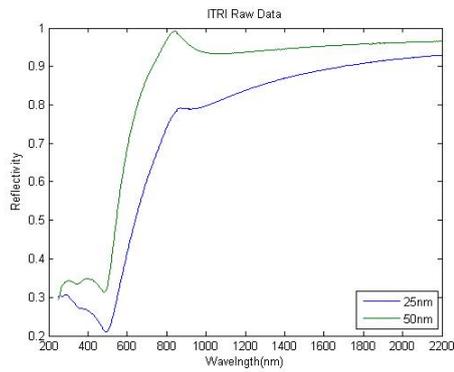
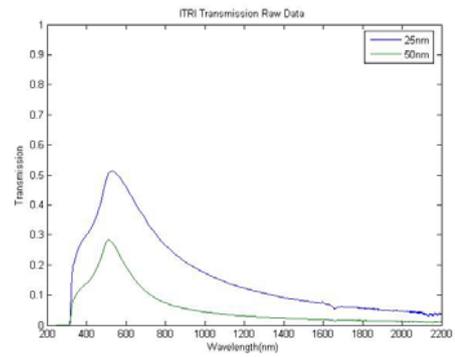


圖3.23 奈米結構金屬薄膜示意圖

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3.24。



(a) 反射率光譜



(b) 穿透率光譜

圖3.24 平面金屬薄膜(25nm與50nm金屬)光學性質實驗結果

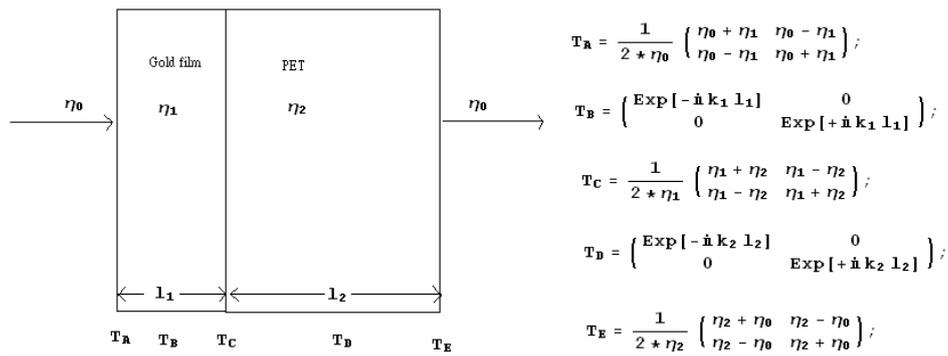
(a) 反射率光譜(b) 穿透率光譜

金屬薄膜光學模擬方面，初步採用Transfer Matrix Method，算出其穿透率及反射率。在文獻[43]中，Johnson 和Christy提出了對18nm~50nm金薄膜的折射率 n 及吸收率 k 量測值。其演算法如下：

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

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2 \eta_0} \begin{pmatrix} \eta_0 + \eta_1 & \eta_0 - \eta_1 \\ \eta_0 - \eta_1 & \eta_0 + \eta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}$$

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



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

$$T_B = \begin{pmatrix} \text{EXP}[-i k_1 l_1] & 0 \\ 0 & \text{EXP}[+i k_1 l_1] \end{pmatrix};$$

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

$$T_D = \begin{pmatrix} \text{EXP}[-i k_2 l_2] & 0 \\ 0 & \text{EXP}[+i k_2 l_2] \end{pmatrix};$$

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

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

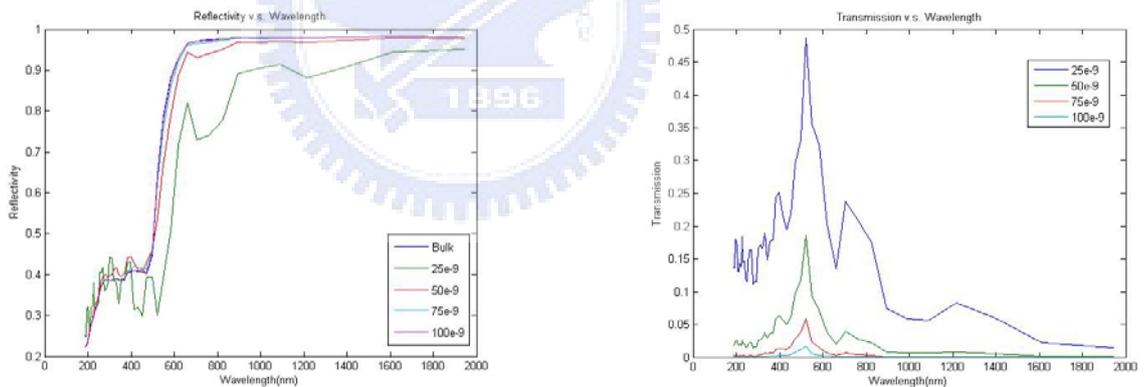
$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}$$

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

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

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

3.25所示。



(a)理論反射率光譜

(b)理論穿透率光譜

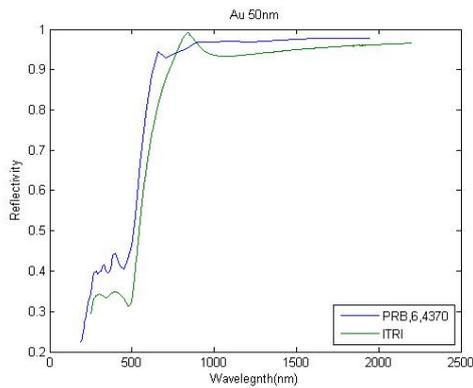
圖3.25平面金屬薄膜(25nm~100nm金屬)光學性質模擬結果

(a) 理論反射率光譜(b) 理論穿透率光譜

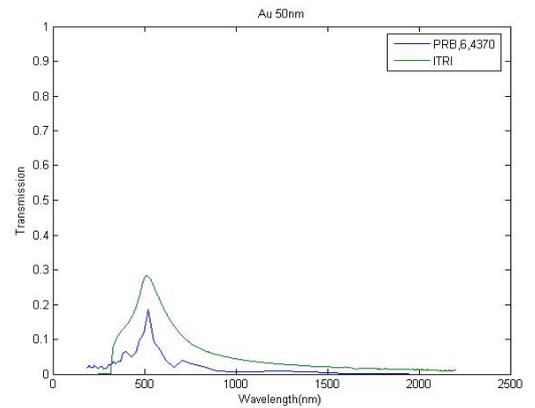
將實驗值與Johnson 和Christy[43]之理論值重合可得如圖3.26

與3.27之結果。

1. 薄膜厚度50nm：



(a) 反射率光譜

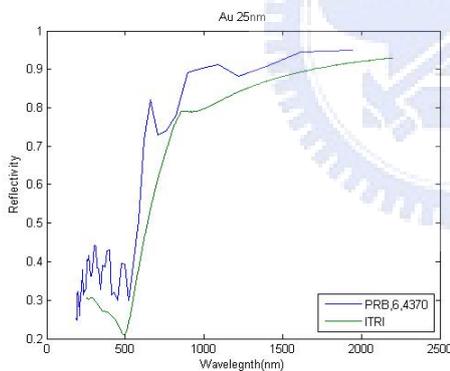


(b) 穿透率光譜

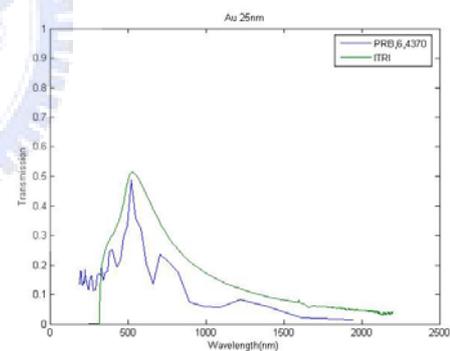
圖3.26平面金屬薄膜(50nm金屬)光學性質模擬與實驗結果比較

(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3.27平面金屬薄膜(25nm金屬)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 ，此結果將有益於進一步結合FDTD演算法則進行奈米3D金屬結構之光學模擬。

第四章 實驗設置

4.1 研究流程

本研究流程架構如圖4.1所示，以FDTD奈米光學模擬分析三維奈米陣列結構來降低塑膠基材表面折射率，結構主要包含奈米尖錐與圓錐結構兩種。奈米尖錐結構製作方式，結合台大凝態中心製作微奈米針尖之陣列結構於矽晶圓表面，再利用鎳-鈷合金電鑄技術，製作成微奈米針尖結構之鎳-鈷合金模具；奈米圓錐結構之製作，則採用以全像方示製作之奈米蛾眼結構模具及AAO模具，藉由奈米轉印成型技術，將奈米結構轉印於高分子塑膠基材上。繼之嘗試於塑膠基材上奈米結構之表面鍍製金屬薄膜，後續則進行包括光學性質分析與表面形貌等特性分析。分析儀器如光譜儀 (Spectrometer)、掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)、原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopes, AFM)與接觸角檢測(contact angle)儀器等。

總結本研究流程主要分成四大步驟。其中分為 I. 奈米光學模擬分析、II. 奈米陣列結構製作、III. 檢測分析、IV. 結果討論四個步驟。第一步驟是藉由光學模擬軟體，分析不同結構與高寬比大小對光波的特性(已詳述於第三章)，第二步驟是在塑膠基材上製作奈米結構，此為實驗的關鍵核心，第三與第四步驟分別為檢驗與分析所得結果，將於第五章說明。

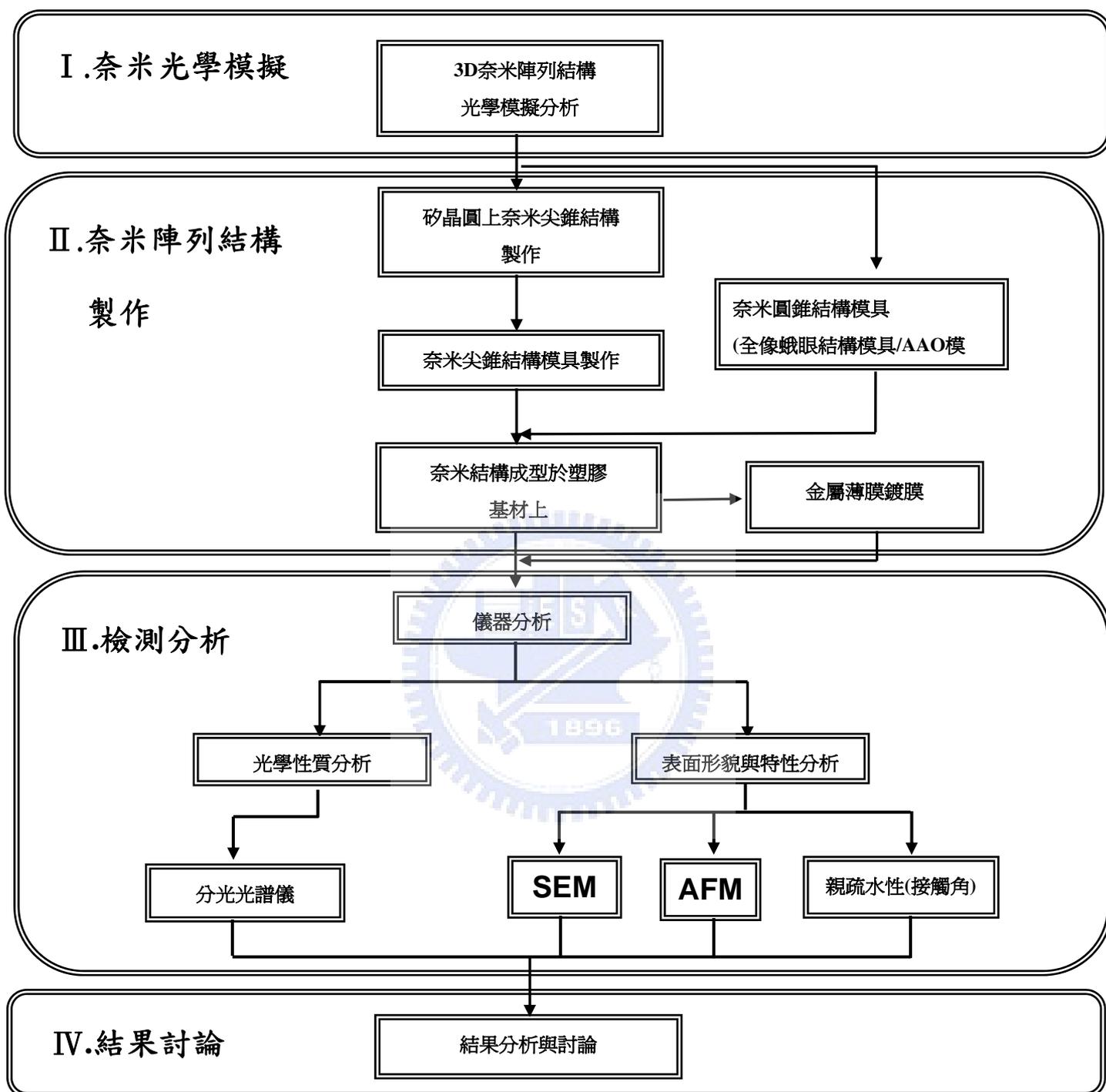


圖 4.1 實驗流程圖

4.2 實驗設備簡介

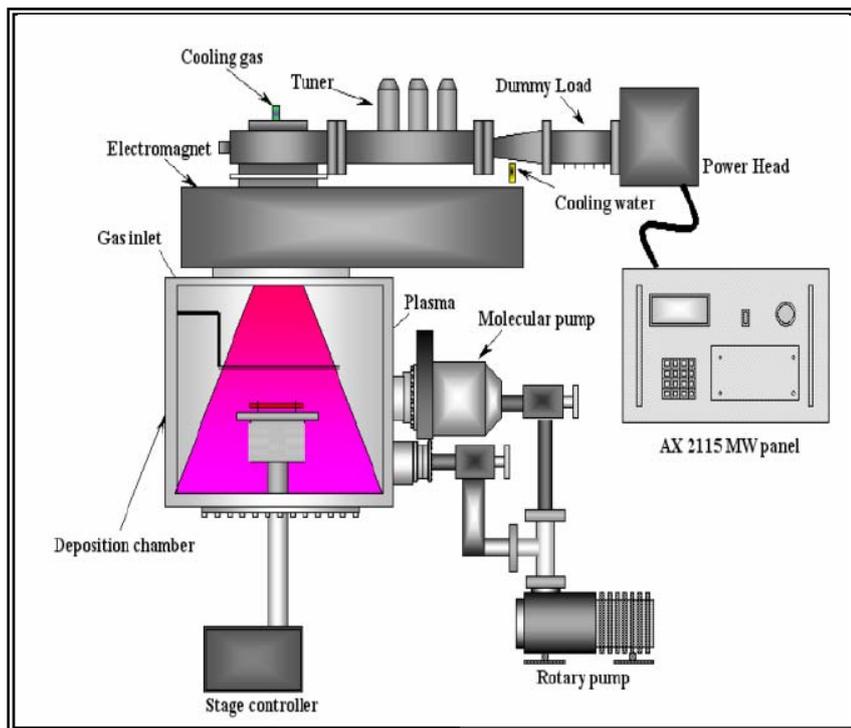
4.2.1 電子迴旋共振微波電漿化學氣相沈積系統

(Electron Cyclotron Resonance Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition ; ECR-MPCVD)

此實驗設備為林麗瓊教授在台大凝態研究中心-尖端材料實驗室所屬。其電漿輔助CVD蝕刻法乃是以電子迴旋共振微波電漿化學氣相沈積法 (ECR-MPCVD) 為主要製程方法，其主要設備示意如圖4.2所示，本研究使用由AsTex 所生產AX 4400的套裝設備，其中微波源是由型號AX 2115最大微波能量為1500 W的微波產生器所提供，搭配上能產生875 Gauss磁場大小的電磁鐵來控制微波所產生的電漿環境。

本系統，AX 4400 ECR 是一種高效能電子迴旋共振電漿源，主要設計用於次微米特徵寬度的半導體蝕刻，並且適用時高純度、低溫以及等向性蝕刻等方面之應用。AX 4400 主要組成有下列：

- (1) 2.45 GHz 的微波輻射來源，
- (2) 產生所欲微波場圖案的耦合器，
- (3) 透過真空窗能將微波導入製程腔體內，
- (4) 製程氣體來源，
- (5) 可以在所欲電漿體積內產生至少875高斯的磁性系統。



(a)



(b)

圖4.2 電子迴旋共振微波電漿化學氣相沈積系統 (a) 系統結構示意圖

(b) 實體圖 (台大凝態研究中心-尖端材料實驗室)

AX 4400 ECR 激發出均勻分布且具有很高離子含量的電漿，此電漿是藉著在高真空腔體裡以2.45 GHz微波的能量激發而得到。同時在此處發生了電子迴旋共振，從而得到了莫約875高斯的場。為了達到高效能的重要關鍵則有：產生及分佈此製程氣體微波耦合器及真空窗的形狀，調節控制磁場及微波場兩方面。這兩點同時也是AX 4400設計的主要特色。

電漿中的電子因為受到磁場的影響，部份會被侷限於磁場的方向。然而電漿中電子的平均生命期，比移動中相對慢的離子來的較短，便產生了net positive space potential。而net positive space potential在ECR來源中的稠密電漿中最高，在靠近基板的地區則降低。在離子

撞擊到基板表面以前，這種potential gradient 加速了離子以10~20 eV的動能離開ECR 腔體。因為ECR的原理，AX 4400可以在相對低壓及低溫下達到高產量，因而可以減少基板的傷害及污染，而AX 4400可以廣泛的和惰性及活性高的製程氣體相容。

4.2.2 微電鑄與AAO製作電解設備

電鑄是利用電化學原理所產生的技術，將原形母模（被鍍物）放在陰極；將各類金屬或合金（如：鎳合金）放在陽極。當陽極的鎳金屬失去電子，氧化成陽離子而溶入電鑄液中，而陰極則有電化還原的作用，使陽離子獲得電子而沉積在母模上，待累積到相當厚度後再與母模脫離，即可產生電鑄工件。此電鑄實驗設備為工研院機械所自行開發，實體圖如圖4.3所示。其實驗的外部控制包含電鑄槽溶液的溫度監控與電源供應器，如圖4.4所示。其溶液槽溫度必須維持在50°C~55°C之間，太高會影響鍍的品質。而電源提供方式是以定電流模式，調整不同的電流大小值後，以固定的電流值和產生的電壓值達到沉積的效果。



圖4.3 精密電鑄設備



圖4.4 精密電鑄設備外部控制部分 (a)定電流模式之電源供應器
(b)電鑄槽溶液的溫度控制

電鑄槽最大容量在 20L，內部裝有攪拌器，目的讓反應沉積過程中能夠均勻，形式如圖 4.5 所示。電鑄液成份包含下列數種化學藥液：

- (1) 胺基磺酸鎳 ($\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot (4\text{H}_2\text{O})$) 有較低的內應力來可提供鎳離子，所以常被用在鍍鎳功能上。
- (2) 氯化鎳 (NiCl_2) 可提供鎳離子和氯離子。氯離子可以防止陽極鈍化，而且氯化物可幫助陽極溶解與增加導電率功用。

(3)硼酸 (H_3BO_3) 可當Ph值緩衝液，使PH值維持在4.0 ~ 4.7。

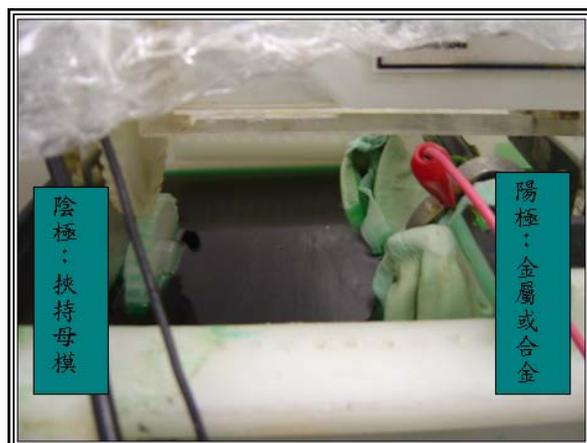


圖4.5 電鑄槽內部裝置

4.2.3 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 4.7 所示，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常壓大氣電漿

束(atmospheric pressure plasma jet; APPJ)，如圖 4.8，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°C），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，主體示意圖 4.6。此種大氣電漿源的氣體溫度較低(50~300°C)，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。

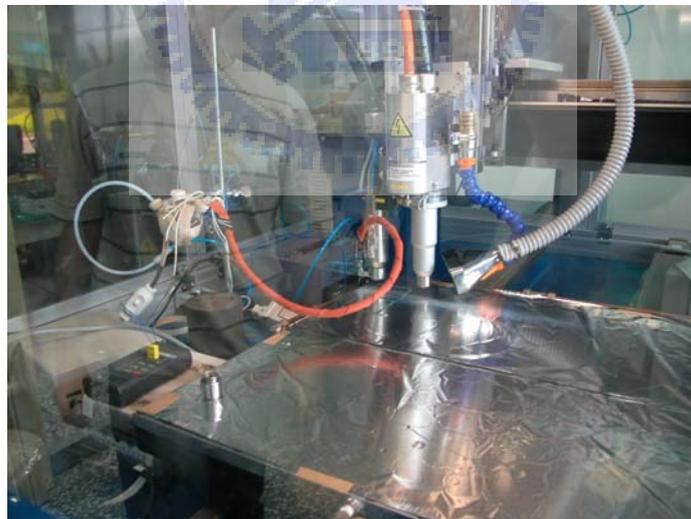


圖 4.6 大氣電漿設備

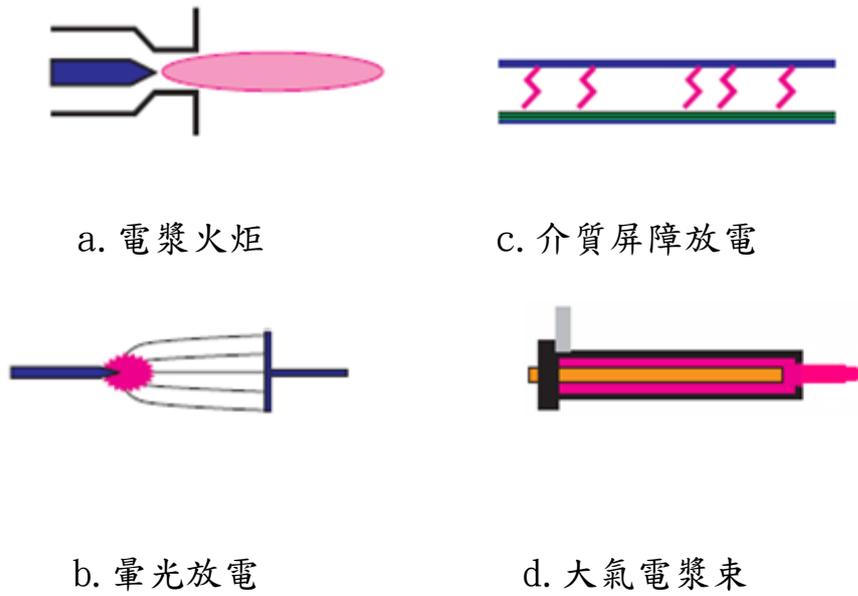


圖 4.7 大氣電漿源種類

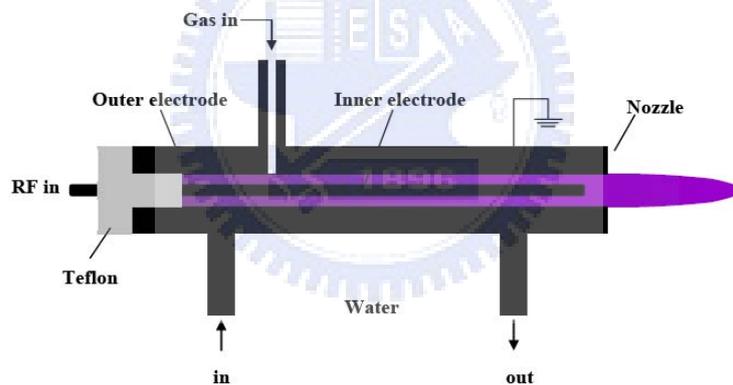


圖 4.8 常壓大氣電漿裝置

4.2.4 奈米轉印-微熱壓成形機

本研究奈米熱壓成型設備有兩種，其一為為工研院機械所自行開發微熱壓成形設備（型號：MIRL-30A），實體如圖4.9、4.10所示。硬體部份具有可分開獨立控制的上下加熱模具，其上下模具的溫度控制係藉由軟體控制程式與熱電耦加熱器訊號傳送，如此反覆回饋補償

之機制以達到恆溫控制之要求。模具內部有獨特設計的密閉彈性膜與包覆之流體均壓單元，使得轉印平行度和均壓性佳。另外熱壓的力量控制透過伺服馬達輸出扭矩並驅動皮帶輪，經由滾珠導螺桿之傳遞轉為下壓力，而下壓力經由負荷計之量測而傳回電腦軟體做補償，並且把力量數值顯示在操作界面上。此設備附有人性化軟體操作界面，可選擇手動與自動的製程模式，軟體部分由圖控式軟體LabView架構之程式撰寫，使得力量與溫度達到監控效果，因此可減少實驗誤差與不安定因素，如圖4.11所示。



圖4.9 微熱壓成形機



圖4.10 模溫機

在熱壓成型完成後可啟動模溫機冷卻系統，使其降低溫度讓熱壓結構固化。此奈米轉印設備主要規格如表4.1。

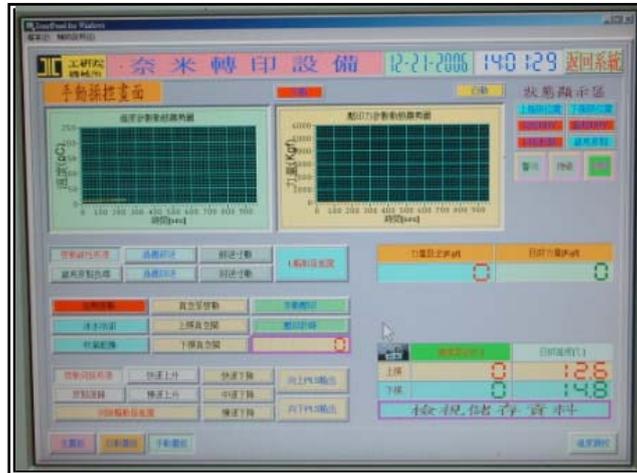


圖4.11 LabView圖控式操作介面

表4.1 奈米轉印設備細項規格

	規格項目	數值	單位
壓印單元	最大轉印力	5000	kgw
	最大轉印(壓)力	-60	kgw/ cm ²
	最大轉印(壓)力偏差	±1	%
	最大轉印尺寸	100(4")	mm
	增壓速率	10	(kgw/ cm ²)/sec
溫控單元	最高溫度	300	°C
	最大溫度變異量	±1	%
	加熱速率	60-100	°C/min
	冷卻速率	60-100	°C/min
定位單元	定位行程	300	mm

另一種真空奈米熱壓成型設備則為由德國廠商 SUSS MICROTEC 所開發出來熱壓接合設備(SB8E SUBSTRATE BONDER)，實體機台如圖 4.12 所示，整部設備可以用來進行晶圓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潮濕及污染問題的產生，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 4.13 所示，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。此奈米轉印設備主要規格如表 4.2。



圖 4.12 奈米壓印機台

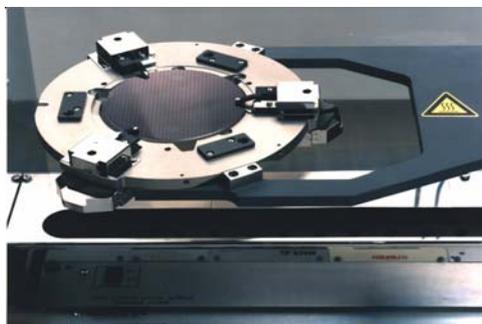


圖 4.13 載具及固定架

表 4.2 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	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	µm

4.2.5 紫外光固化設備

奈米轉印除上術熱壓奈米轉印(Hot Embossing Nanoimprint Lithography, HE-NIL)外，紫外光硬化奈米轉印(UV-Cured Nanoimprint Lithography, UV-NIL)是另一種更利於發展輥壓製程(Roll-to-Roll)之生產技術，該製程具有低成本、大面積、低設備費用、低耗能、高產能等多項優點，機台外觀及滾筒模具如圖 4.14 及 4.15。

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 成型具備以下特點:

- (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

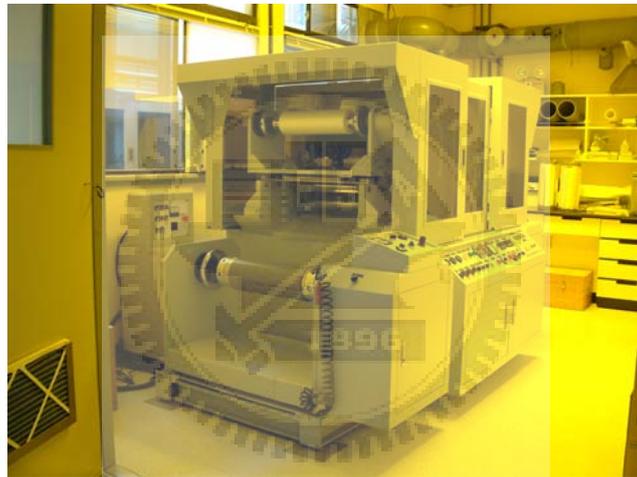


圖 4.14 UV 固化設備



圖 4.15 UV 固化滾筒模具

4.2.6 金屬薄膜濺鍍設備

金屬薄膜濺鍍採用真空濺鍍設備製作，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，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。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。

金屬薄膜濺鍍採倍強真空濺度設備製作，如圖4.16所示。主要控制製程參數為濺鍍功率及製程時間。本製程採用50watts濺度功率，製程時間為 2~10min。



圖4.16 倍強真空濺鍍設備

4.3 分析儀器設備

4.3.1 場發射掃描式電子顯微鏡

主要的原理是利用電子槍產生電子束，並由約0.5 ~ 30 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4.17所示。最高的解析度可達1.5nm (15 kV)，主要可用來觀察試片破斷面分析與結構形貌大小。本實驗的場發射掃描式電子顯微鏡型號為Hitachi S-4200。



圖4.17 場發射掃描式電子顯微鏡

4.3.2 原子力顯微鏡AFM

原子力顯微鏡(AFM)：用以量測拋光前後鑽石薄膜之平均表面粗糙度Ra。其工作原理是以探針尖端掃描樣品表面，再利用電子穿隧效應與物體表的間距十分靈敏，經由感應穿隧電流的變化就可以記錄下物體表面的起伏情況。

4.3.3 紫外光/可見光/紅外光分光光譜儀

(UV / VIS / NIR Spectrometer)

本設備係用來量測試片穿透率與反射率的分析儀器。本研究使用光譜儀為日本 JASCO INTERNATIONAL CO. LTD 公司之 MODELV-570，儀器架構如圖4.18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。

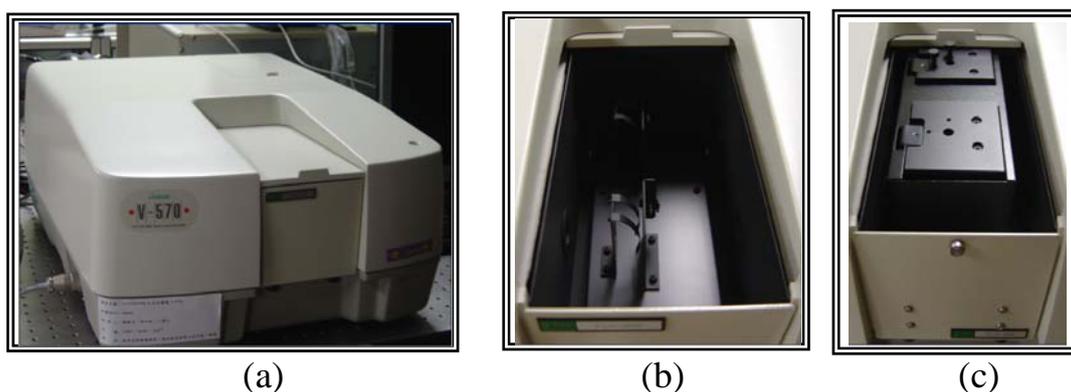


圖4.18 紫外光/可見光/紅外光分光光譜儀 (a) MODELV-570
(b)量測穿透率模組 (c) 量測反射率模組

表4.3 紫外光/可見光/紅外光分光光譜儀Model V-570規格

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 4000 nm/min
解析度	0.1nm in UV/VIS 範圍 0.5nm in NIR 範圍
測量模式	Abs, %T, %R, SAM, REF
光源	氬氣燈(190 ~ 350 nm) / 鎢絲燈(330~2500nm)

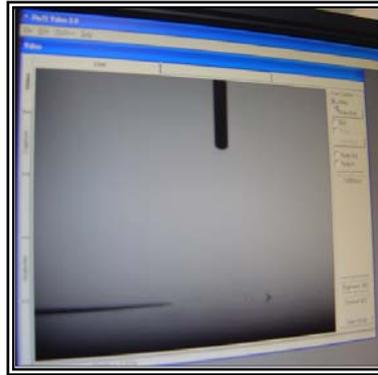
4.3.4 接觸角量測儀

(Contact angle instrument)

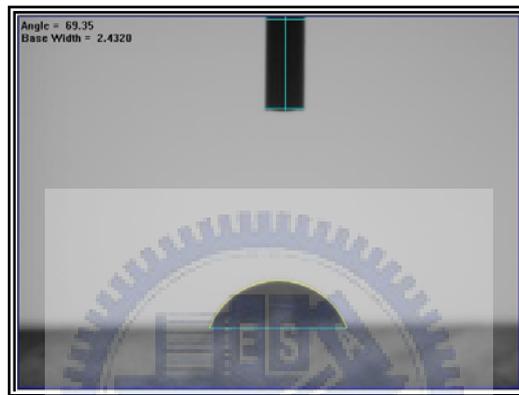
主要功能為量測液滴滴落在基材表面上形成的接觸角，並利用 CCD 可動態擷取影像來觀察定量液滴滴定的過程，最後可透過接觸量測軟體計算出接觸角、表面張力與表面自由能。此設備為汎達科技型號 FTA125，如圖 4.19 所示。量測樣品的尺寸範圍最大寬度為 135mm，高度為 25mm；樣品定位在 Z 軸可手動上昇下降(行程 25mm)，Y 軸也採手動式移動定位(行程 100mm)。其規格與詳細功能如表 4.4 所示。



(a)



(b)



(c)

圖4.19 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4.4 接觸角量測儀FTA125細目功能與規格

系統規格	功能與規格說明
定量滴定	容量: 2.0mL 最小刻度: 0.002mL
量測功能	1.接觸角(Contact Angle) 2.液體表面張力(Surface Tension) 3.固體表面能(Surface Energy) 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 精度: ±0.5%， 解析度: 0.1%
電腦控制 CCD 相機	1.取像速度至少達60 像/ 秒 2.可將實驗結果轉換為影像檔，可儲存圖檔格式JPG、BMP、AVI。 3.對比(Contrast)、亮度(Brightness) 可依樣品感光程度自動調整。 4.即時動態體積量測

4.3.5 表面輪廓儀

表面輪廓儀(Talor Hobson-Form TalySurf)：用以量測拋光前後鑽石薄膜之平均表面粗糙度Ra。其工作原理是以探針尖端以機械接觸tapping方式掃描樣品表面，記錄物體表面的起伏情況。



圖4.20 輪廓儀

4.4 實驗步驟

4.4.1 自組裝乾蝕刻技術製作奈米針尖原型結構

本製程實驗程序說明如下：

- (1) 首先在電漿蝕刻製程中，通入一些反應氣體 ($\text{CH}_4 + \text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{H}_2$)。
- (2) 經由電漿解離後，先在基板的表面成長出奈米級的碳化矽(SiC)晶粒，稱之為自我形成奈米級保護顆粒(nano-clusters)，由於這些奈米保護顆粒硬度比基板硬，化學惰性也較強，所以可以當作奈米級的遮蔽物(nanomasks)。
- (3) 接著再藉由電漿中的氫元素及氫元素來對基板表面分別來做化學蝕刻及物理蝕刻。由於碳化矽晶體具有較為穩定的化學特性及較高的材料強度先形成在基板上，所以將可保護基板不受到電漿蝕刻，而其他的沒有受奈米級保護顆粒保護的基板位置將被電漿蝕刻。

利用上述之自組裝奈米遮蔽乾蝕刻，在電子迴旋共振微波電漿製

程中製作矽奈米針尖(Si nanotips)的製程條件，如表4.5所示。製程中通入的反應氣體共有：甲烷(CH₄)、矽烷(SiH₄)、氬氣(Ar)與氫氣(H₂)；混合氣體流量分別為2：0.2：3：8 單位為sccm；微波功率為1200瓦；工作壓力5.8 mTorr左右；基板溫度約攝氏250度；再經過不同的蝕刻的時間，大約為6 ~ 36小時之間的電漿蝕刻反應後，即可於矽基板上形成奈米針錐陣列。

表4.5製作矽奈米針尖之製程參數

反應氣體 (Source gas)	CH ₄ +SiH ₄ +Ar+H ₂
混合氣體流量 (Gas flow rate) CH ₄ : SiH ₄ : Ar : H ₂	2 : 0.2 : 3 : 8
微波功率 (Microwave power)	1200W
ECR current	180A
工作壓力 (Total pressure)	5.8 mTorr
矽基板溫度 (Substrate temperature)	120~250°C
成長時間 (Growth time)	6 ~ 8 hr

4.4.2 精密電鑄奈米針尖陣列模具

電鑄奈米針尖陣列模具步驟如下：

- (1)先浸溼矽奈米針尖基板，以防止表面有氣泡。
- (2)接上陽極與陰極導電線，並且將陽極擺放鎳板，陰極擺放矽奈米針尖基板。注意電鑄槽液面要比基板的邊緣高，將基板覆蓋在溶液裡面。
- (3)開始電鑄時調整電流強度，第一階段電流密度為 0.1ASD (Anodic

Spark Deposition 單位為 A/dm^2)，時間為 30min；第二階段電流密度為 0.2ASD，時間為 30min；第三階段電流密度為 0.5ASD，時間為 12hr。溫度控制在 50-55°C，並且調整攪拌頻率，使其沉積反應均勻。詳細的電鑄浴組成成分與操作條件參數如表 4.6 所示。

※註 1：通常電鍍的膜厚在上、下方均會較厚，因為上方的電子較多，而下方由於重力的關係電子也較多，故增進膜厚均勻性必需注意。

※註 2：電鑄時蓋上保鮮膜可以避免髒東西掉入，以及也可以減少電鑄槽溶液的揮發。

(4)完成電鑄後，浸泡清水洗去殘留電鍍液，用氮氣槍吹乾後，去除膠帶，並用丙酮擦拭掉導電膠。

表4.6 鎳-鈷電鑄浴組成與操作條件

操作參數	數值
氨基磺酸鎳	400-450 g/L
氨基磺酸鈷	6~7 wt%
硼酸	40 g/L
溼潤劑	10 ml/L
應力降低劑	4 g/L
電流密度	0.1-0.5A/dm ² (ASD)
溫度	50-55°C
溶液pH	3.5-4.0

4.4.3 模仁抗沾黏常壓電漿處理

模仁在進行熱壓或紫外光固化成型(UV CURING)時，由於基材表面塑料的變形與流動，經常會發生黏附到模仁結構表面，導致模仁結構損毀或成型失敗。因此在進行壓印前，必須要先對模仁進行抗沾黏的處理步驟。

本實驗設備使用德國Plasmacreat 公司所開發之 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。其步驟如下：

1. 進行鍍膜前，模仁先以 CDA 電漿進行表面處理以增加表面附著力。
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°C。
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 4.21 所示。

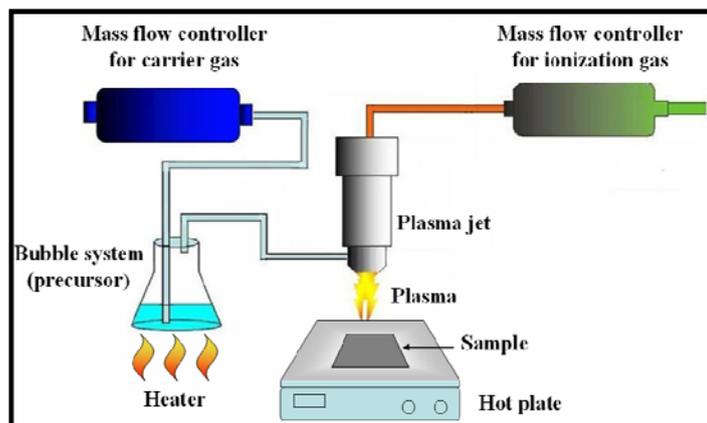


圖 4.21 大氣電漿處理示意圖

抗沾黏處理完畢後，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。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。本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。參考圖 4.22，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。

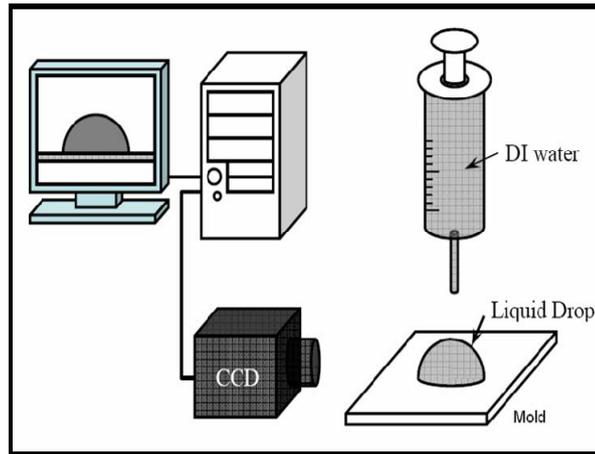


圖 4.22 接觸角測量

4.4.4 塑膠基板表面奈米結構壓印

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，有關啟動程式與進行熱壓實驗步驟如下所述：

- (1) 首先利用氮氣清潔模仁表面、基材與工作載台。
- (2) 開啟奈米轉印設備之控制程式，將壓印過程設定為手動操控模式。
- (3) 將模具與塑膠基板放置於壓印設備的載台上，並將防護門關上。
- (4) 設定實驗參數包含：熱壓溫度與工作壓力，並且開始加溫。
- (5) 啟動線性馬達，將載台移至壓印單元下方。
- (6) 啟動伺服馬達，當溫度達到工作溫度時開始進行熱壓成型。
- (7) 伺服馬達持續對模具施加壓力，當施加壓力達到工作壓力時，開始計時。
- (8) 保壓1分鐘後開始進行冷卻步驟，當冷卻至室溫後，啟動伺服馬達

將上模復歸進行開模，然後再取出模仁與基板。

本文中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)：材料開始加熱時初始力量接觸：在此階段中，先固定模仁於上模具後，再放置塑膠薄材於上下模具之間使其本身能均勻受熱。當材料加熱至預定溫度，程式啟動轉印單元的伺服馬達以此許力量接觸材料表面，目的用來防止因受熱後開始產生之形變。而加熱溫度到達設定溫度後會持溫數秒，使塑膠薄材的受熱溫度能夠平均分佈，然後再進行熱壓階段。

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，必需切斷加熱電源，並同時以手動方式開啟模溫機進行冷卻。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，可以進行開模並取出熱壓完成的塑膠試片做日後檢測用。

4.4.4.1 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，圖4.23為溫度、力量與時間的變化關係圖。此變化關係圖是本研究所採的實驗模式，藉由不同的參數設定找出最佳成形條件。

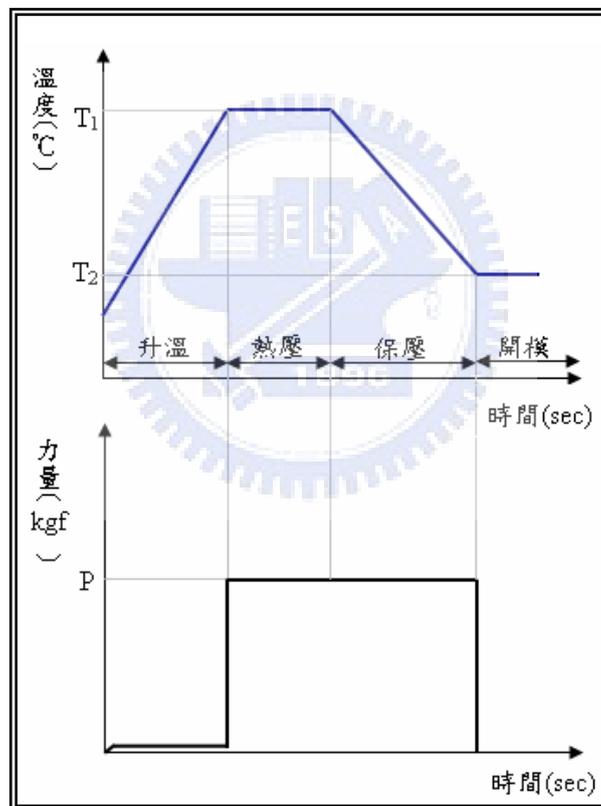


圖4.23 溫度與力量關係變化圖

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。對於奈米結構的模仁。
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. 灌注 UV 膠，過程中膠的補充需加注意。
5. 成形後捲成筒狀以利於攜帶。

4.4.6 塑膠基板表面奈米結構金屬鍍膜

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 陣列結構之後，進一步嘗試於結構表面鍍製金屬薄膜，如圖 3.8 所示。如此可製作出 3D 金屬奈米陣列結構並探討其光學性質。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。候續再將此阻劑材質之蛾眼結構以電鑄方式翻鑄模具如圖4.24，本研究之模具購自於德國Holotool公司。再以模具進行熱壓或UV curing的方式可製作出具蛾眼次波長陣列結構之光學模片，如圖4.25所示。

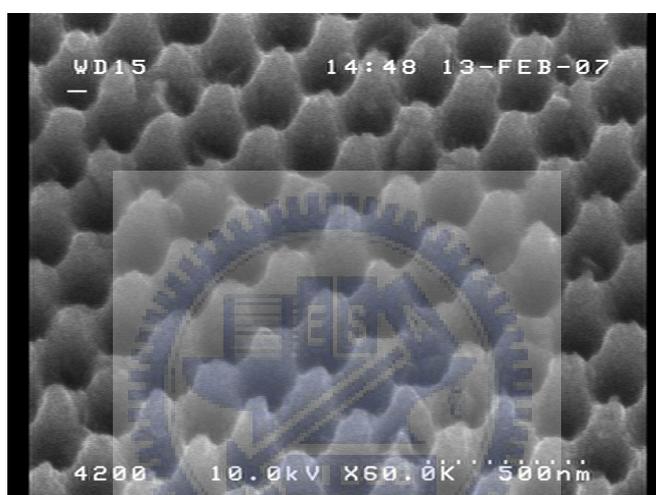


圖4.24 蛾眼結構電鑄模具

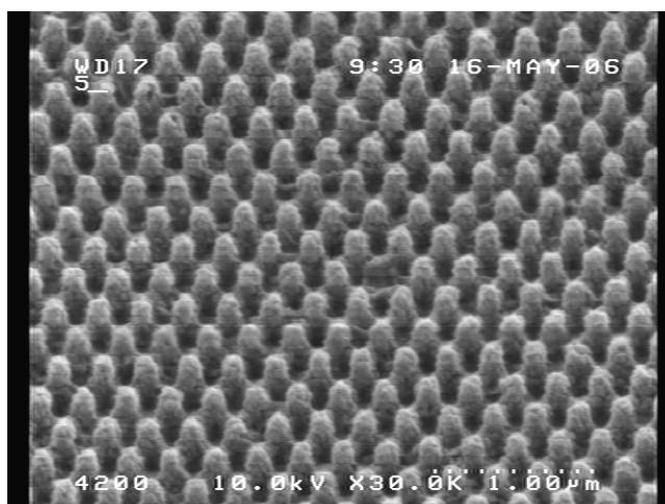


圖4.25 蛾眼結構膜片

接著於具蛾眼結構之光學膜片表面鍍製金屬薄膜之方式如 4.2.4 節所介紹，金屬薄膜濺鍍採倍強真空濺度設備進行。主要控制製程參數為濺鍍功率及製程時間。本製程採用 50watts 濺度功率，製程時間為 2~10min。有關進行濺鍍之實驗步驟如下所述：

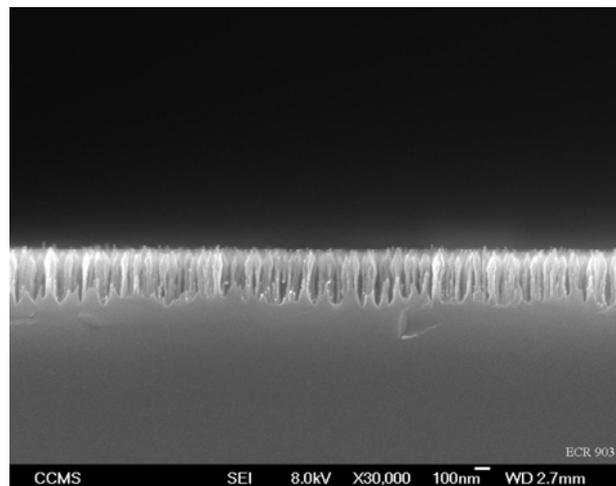
1. 破真空，用壓縮氣體先將腔體內清理乾淨。
2. 換上欲鍍材質之靶材，把試片置於腔體底部並關上腔門。
3. 抽真空，按下 AUTO，以避免鍍膜過程中環境的乾淨度造成結果的誤差，抽至 8×10^{-6} torr。
4. 到達工作之真空度時，透過進氣流量控制器調整流量，使進氣速度至 32KRPM 左右。
5. 開啟電壓源，DC POWER 或 RF POWER，前者可使用金屬之靶材，後者可使用金屬及非金屬的靶材，此實驗使用 100 伏特之直流電。
6. 在開始鍍膜前，為了防止靶材因時間而產生的氧化層鍍於膜片上，先進行預鍍的程序，大約 30 秒。
7. 預鍍結束，移開擋盤，開啟腔底之轉盤，依鍍膜之厚度而調整鍍膜所需時間。
8. 鍍膜結束，破真空至 9×10^2 torr 後按控制鈕使上腔門打開。
9. 取出完成試片。可再重複上述步驟。

第五章 實驗結果與討論

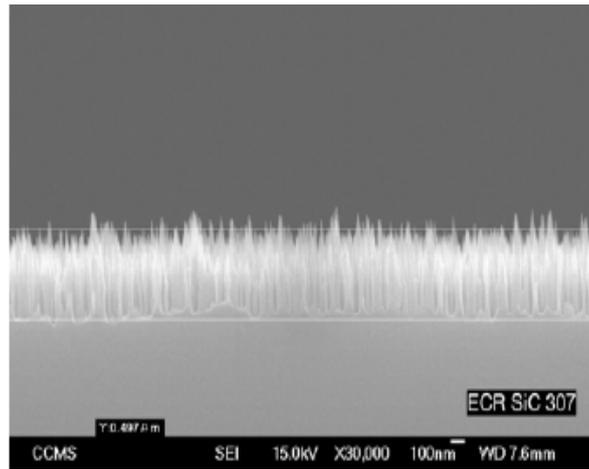
5.1 奈米原型結構製作

5.1.1 矽奈米針尖之表面形貌分析

透過 ECR-MPCVD 的自組裝奈米遮蔽乾蝕刻方式，可在矽晶圓上產生矽奈米針尖陣列的分佈，關於矽奈米針尖的幾何尺寸與表面形貌分佈情形，可藉由掃描式電子顯微鏡來觀察。本實驗製備的奈米針尖直徑寬度、長度與分佈週期可以藉由製程參數來進行調變，隨著通入氣體的量與蝕刻時間的不同，來控制不同的結構大小與高寬比長度。圖 5.1 為自組裝奈米遮蔽機制所製作出大面積的奈米針尖陣列，從圖中可以看出矽奈米針尖陣列分佈為非週期性的排列，而結構的週期寬度在 100nm 到 150nm 左右，長度分佈比較廣泛從 300nm 到 1.2 μm 左右，可調整的高寬比 (aspect ratio) 範圍約為 2 到 8 的矽奈米針尖結構。



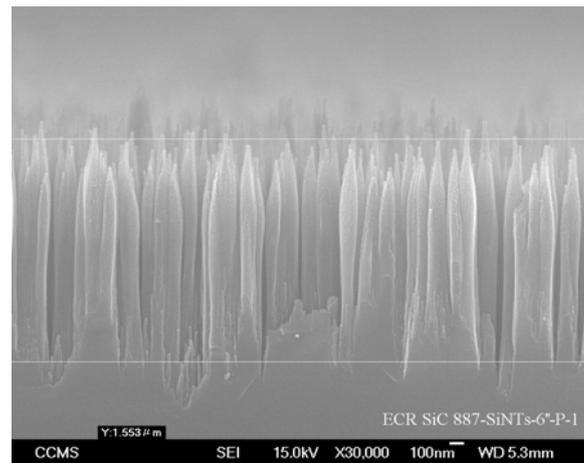
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 5.1 各種不同長度的矽奈米針尖之 SEM 橫截面影像

(a)320 nm (b)650 nm (c) 907 nm (d) 1240 nm

5.1.2 矽奈米針尖陣列之反射率光譜分析

為了瞭解奈米針尖的光學性質，分別對拋光過的矽晶片以及矽奈米針尖陣列等試片，進行光譜儀分析觀察反射光譜。隨著矽奈米針尖高寬比的增加，很明顯的呈現反射率逐漸降低的情形，如圖5.2所示。單面拋光過的矽晶圓(100)之反射率約為35~43%，高寬比為2~8之反射率約在25%、20%、10%、5%。

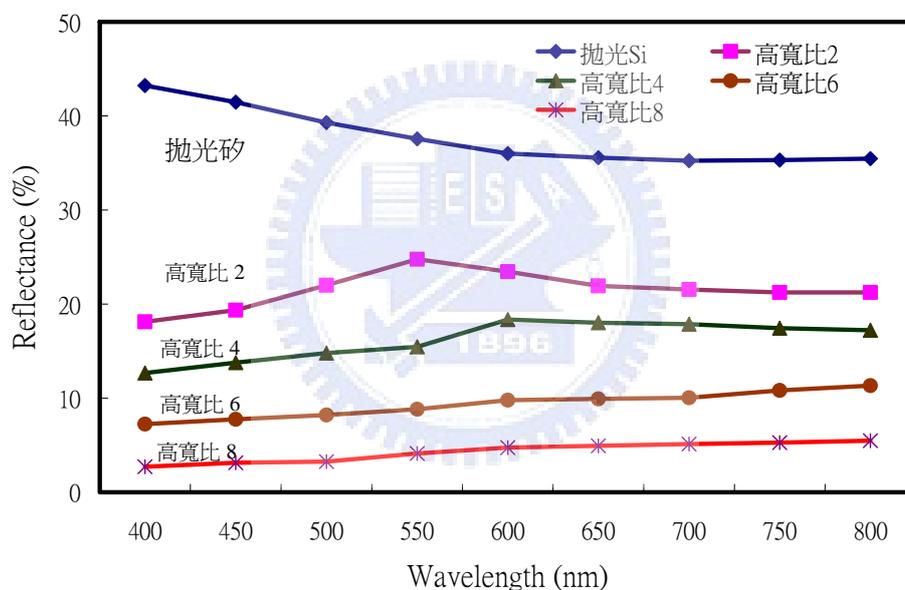


圖 5.2 各種不同長度的矽奈米針尖在可見光波段之反射率光譜

在製作矽針尖模具時，考量較高的高寬比結構其機械強度較弱，故本研究嘗試製作較低高寬比之矽錐狀結構，目標為1:1高寬比結構。然而發現以本研究ECR-MPCVD的自組裝奈米遮蔽乾蝕刻方式，當嘗試製作低的高寬比結構時(如圖5.3)，時間的控制非常困難，同時晶圓表面結構均勻性變差，如圖5.4所示。因此判斷此方式製作低的

高寬比(≤ 1)矽尖錐結構存在製程限制。

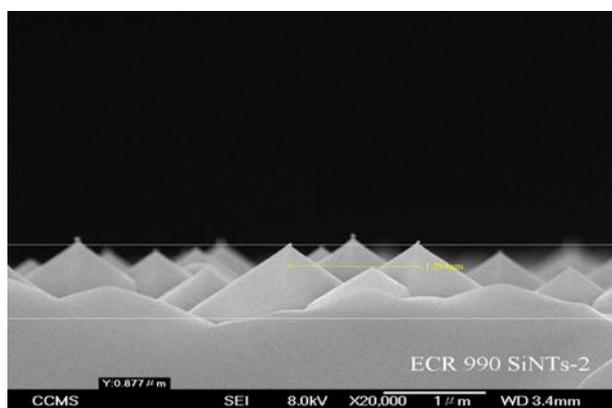


圖 5.3 較低的高寬比矽奈米尖錐結構

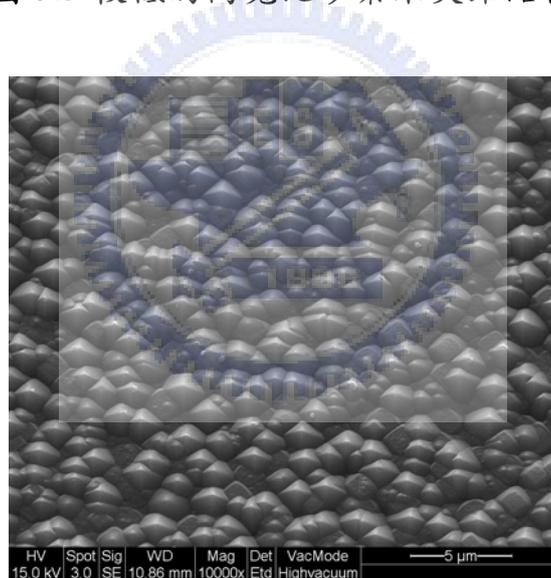


圖 5.4 低高寬比矽奈米尖錐結構分佈

5.2 奈米結構模具製作

5.2.1 精密電鑄奈米尖錐模具

由於矽奈米針尖結構強度太過脆弱，無法直接轉印成型在塑膠基材上，所以本實驗以電鑄 (electroforming) 方式將不同的高寬比矽奈米針尖結構，翻鑄成高硬度 (約為 600HV) 的奈米針尖模具 (Ni-Co 合金)，以利日後做熱壓成型使用。

將矽奈米針尖結構翻鑄成模具的結果可從圖 5.5 得知，奈米針尖結構很順利的被翻鑄成高深寬比的孔洞狀，而且孔洞是以非週期性的排列方式分佈在模具上。

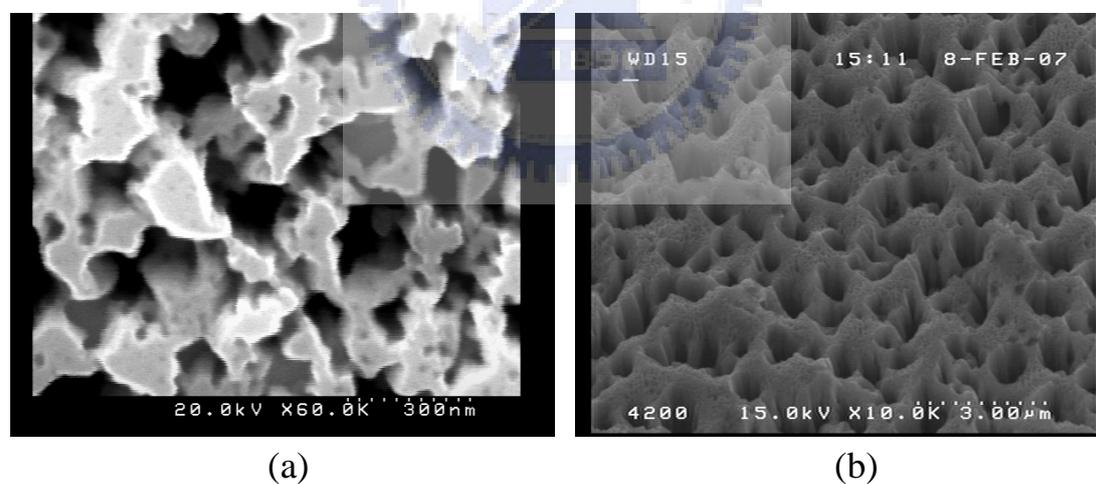


圖5.5 翻鑄成高深寬比的奈米針尖孔洞狀之SEM影像 (a)上視圖

(b)傾斜10度平視圖

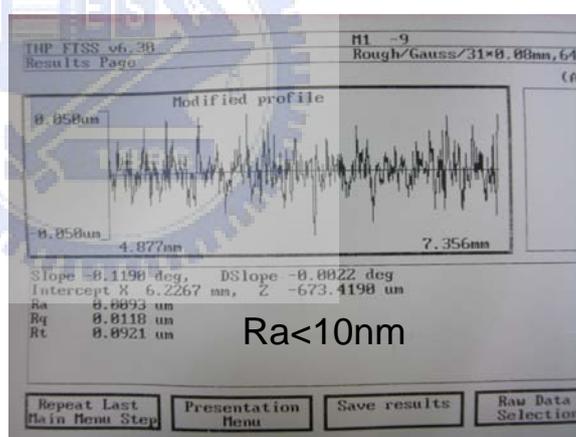
5.2.2 AAO模具

除上述以矽奈米針尖晶圓製作奈米尖錐結構，並以電鑄方式進行結構翻製與模具製作外，陽極氧化鋁(AAO)自組奈米孔洞之製作亦為本研究規劃嘗試的方向。

AAO 模具之製作方式首先備製純鋁基板並以鑽石精密車削方式加工至鏡面(表面粗糙度 $Ra < 10\text{nm}$)，如圖 5.6 所示。再以 2.3.3 介紹之電解氧化方式，以磷酸溶液製作表面具有奈米氧化鋁孔洞之模具，見圖 5.7。



(a)



(b)

圖 5.6 鏡面純鋁基板製做(a)精密鑽石車削(b)表面粗糙度檢測

結果

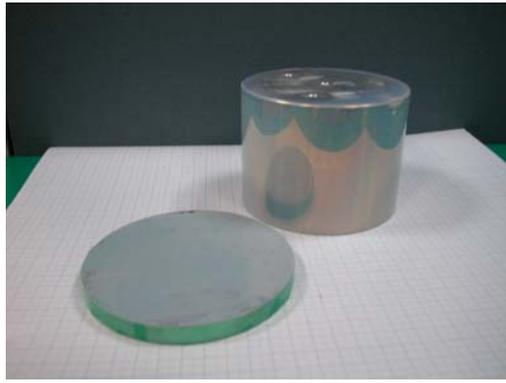


圖 5.7 AAO 基板製作完成外觀

製作完成之 AAO 非週期性奈米結構模板，經 AFM 檢驗其表面之自組奈米孔洞尺寸 200~400nm，週期約 400nm，如圖 5.8 所示。

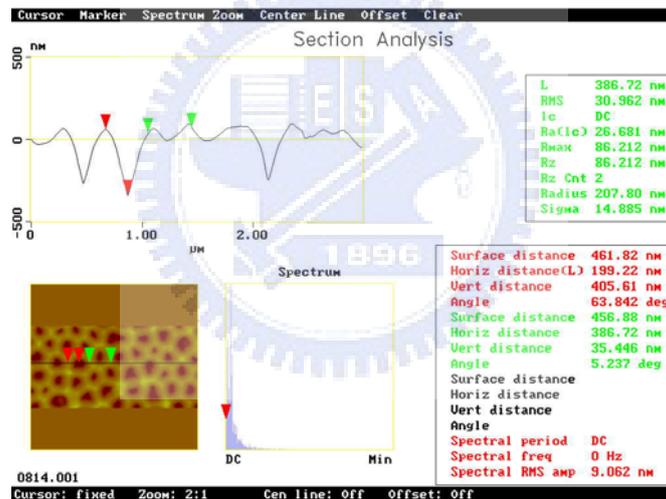


圖 5.8 AAO 自組奈米孔洞檢測結果

5.2.3 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 2.4[24])所製作之大面積蛾眼結構模具(電鑄鎳鈷材質)見圖 5.9，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 4.4.3

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

5.11 所示。

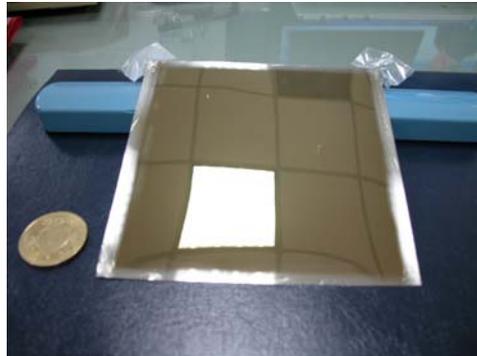


圖 5.9 全像干涉大面積蛾眼結構模具

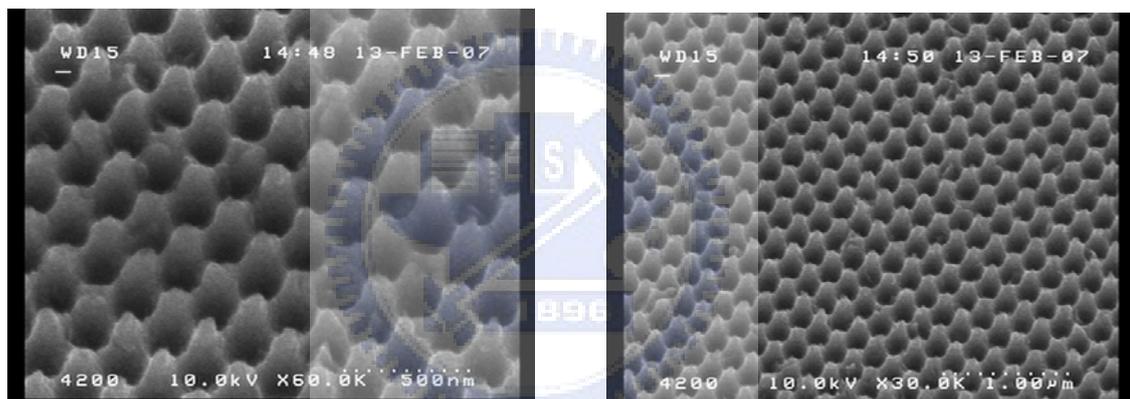


圖5.10 全像干涉曝光蛾眼模具SEM檢驗(pitch 200~300nm, 高寬比1)

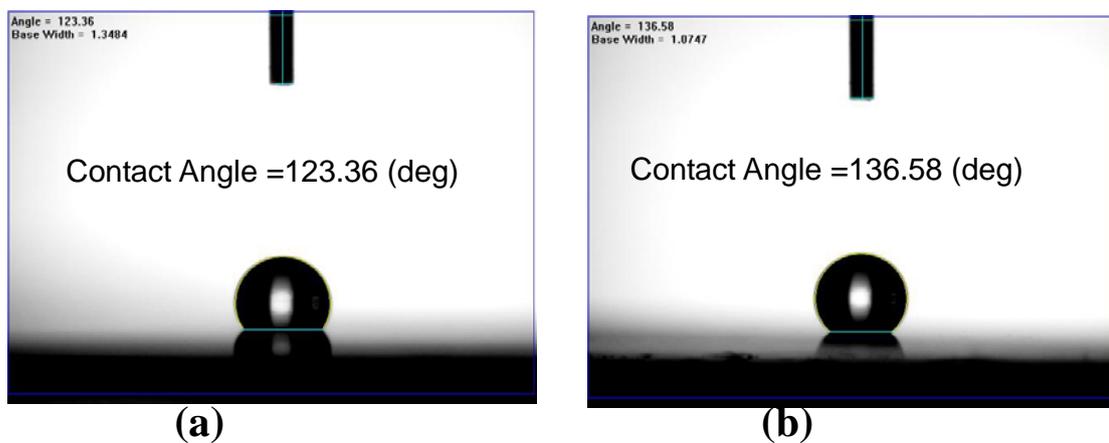


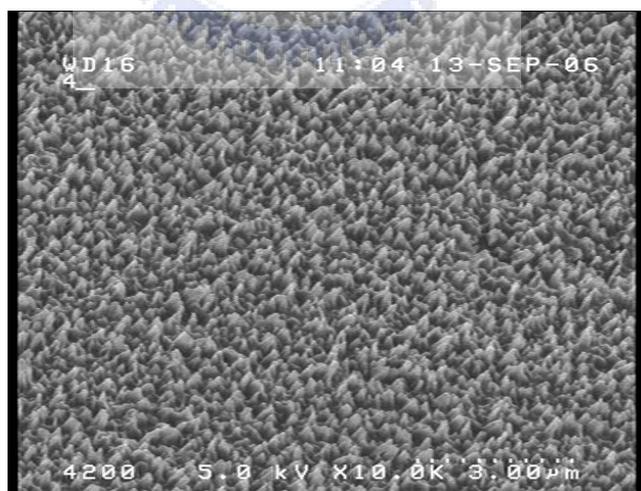
圖 5.11 蛾眼結構模具常壓電漿處理前後接觸角量測

(a)處理前(b)處理後

5.3 奈米結構壓印成型及分析

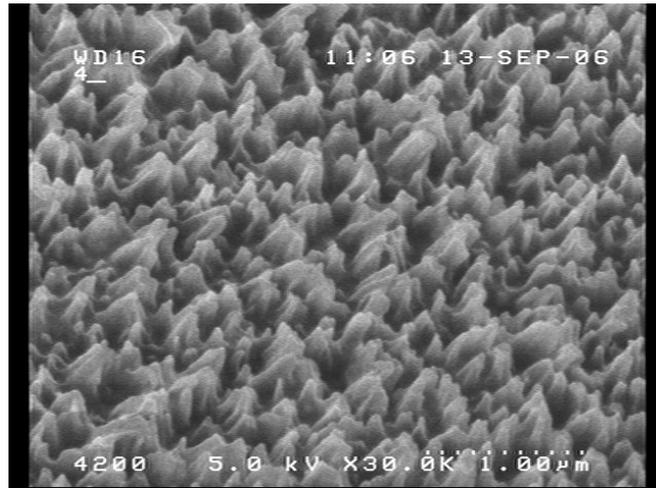
5.3.1 PMMA 奈米尖錐結構熱壓印結果及分析

透過奈米針尖孔洞模具可壓印出不同高寬比的塑膠奈米尖錐結構，藉由掃瞄式電子顯微鏡來觀察塑膠奈米尖錐結構的表面形貌、幾何尺寸、密度、分佈與均勻性等等。PMMA材料的玻璃轉化溫度(glass transition temperature) $T_g = 110^\circ\text{C}$ 左右，本實驗做了幾個不同的熱壓溫度。當熱壓溫度剛好在 T_g 點 110°C 時，壓出結構的週期寬度在100 nm到150 nm左右，長度分佈在120 nm到250 nm。由於轉印成形過程溫度較低，使得熱壓成果之結構高寬比約在1.2~1.6間，如圖5.12所示。其冷卻後試片各處皆可順利脫模完成，而且塑膠奈米尖錐結構分佈的密度很高，沒有分佈不均勻的問題發生。



(a)

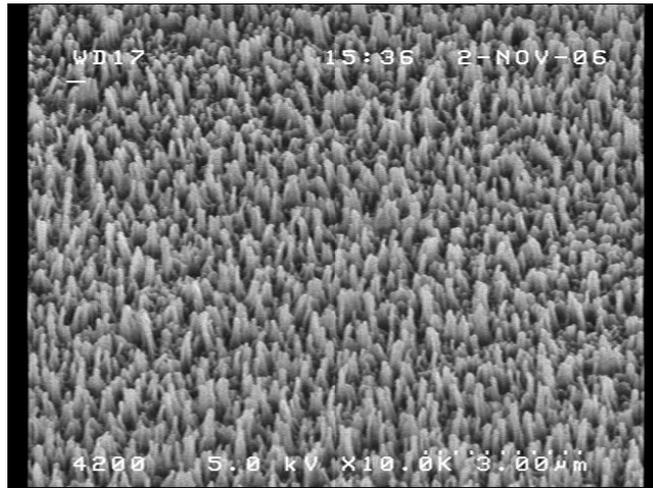
圖5.12 PMMA基板熱壓成形溫度 110°C 之結構SEM圖



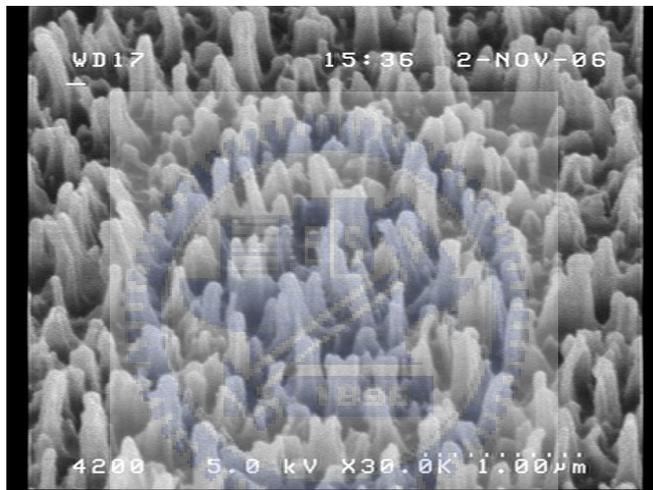
(b)

圖5.12 PMMA基板熱壓成形溫度110°C之結構SEM圖(續)

當提高其熱壓溫度到135°C時，壓出結構的週期寬度在100nm到150nm左右，長度分佈在320nm到460nm。其轉印高寬比與成形性良好，熱壓成果之結構高寬比約在2.6~3.0間，如圖5.13所示。從圖中可觀察熱壓溫度到135°C時，在膜片上一樣具有密度高的塑膠奈米尖錐結構分佈特性，但從圖5.13(b)中可看出某些地方尖錐結構高度相差很多，應該是奈米針尖孔洞模具與高分子材料膨脹係數不同，以及高高寬比結構在冷卻後脫膜過程造成挾持破壞，使得有些針尖結構高度分佈不相等。



(a)

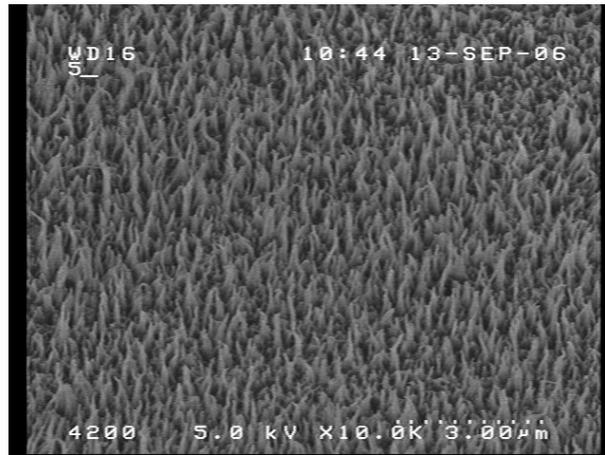


(b)

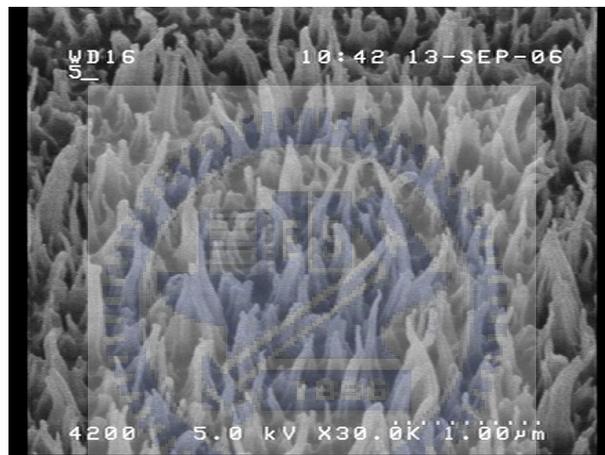
圖5.13 PMMA基板熱壓成形溫度135°C之結構SEM圖

將熱壓溫度提高到160°C時，壓出結構的週期寬度在100nm到150nm左右，長度分佈在480nm到600nm。熱壓成果之結構高寬比約在3.4~4.0間，如圖5.14所示。由圖中可觀察到高高寬比尖錐結構的成形轉印分佈密度佳，而脫膜過程一樣有挾持破壞，使得有些尖錐結構高度變低。在圖5.14(b)發現其結構尖端有些呈現傾斜情形，可認為是場發射電子束聚集能量過高，當照射至PMMA表面時，使其針尖結構

發生軟化而造成傾斜。



(a)



(b)

圖5.14 PMMA基板熱壓成形溫度160°C之結構SEM圖

將熱壓成形於 PMMA 基板上的奈米尖錐結構做光學性質檢測，首先先對 PMMA 基板材料進行反射率光譜分析，然後再對 PMMA 基板上附有奈米尖錐結構的試片做分析，量測範圍從 250nm ~ 2200nm。分別針對 110°C、135°C 及 160°C 進行熱壓成形奈米尖錐狀結構試片光學檢測，如圖 5.15~5.18 所示。

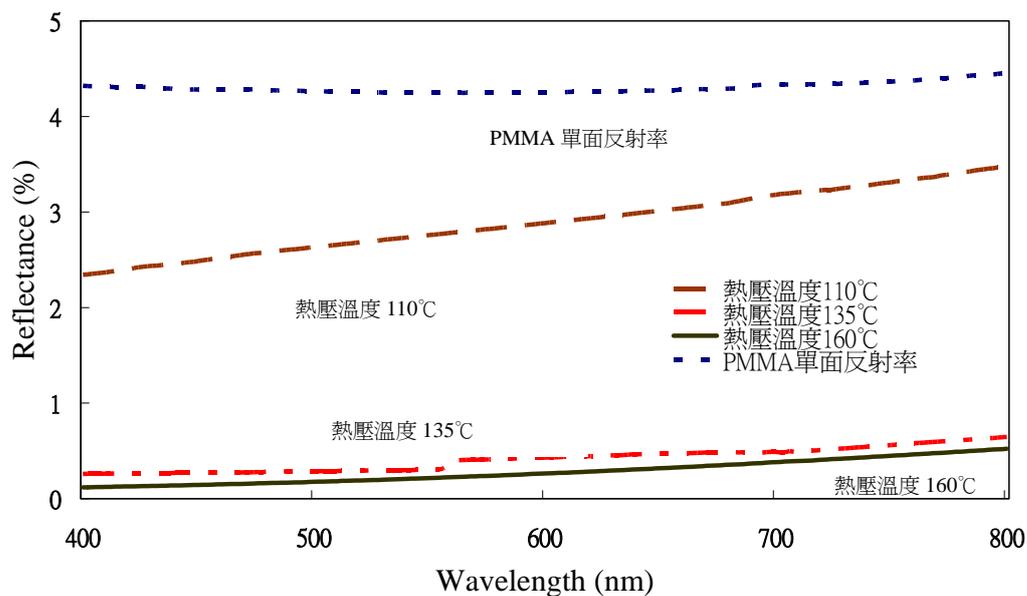


圖 5.15 不同溫度壓印的 PMMA 奈米尖錐在可見光波段之反射率光譜

PMMA 基板材料表面無奈米結構，在可見光波段單面測得平均反射率約為 4.3~4.5 %（雙面約 8~9 %），而具有 PMMA 奈米尖錐陣列的試片，從圖 5.16 的反射率光譜來看，可以看出 PMMA 奈米尖錐具有降低反射率的效果，圖中奈米尖錐的長度為 480nm 到 600nm，高寬比在 3.4~4.0 之間時，其反射率大大的降低至 0.2~0.5 %，而整體平均反射率在 0.35 %，並且在可見光波段的光譜相當的平順。

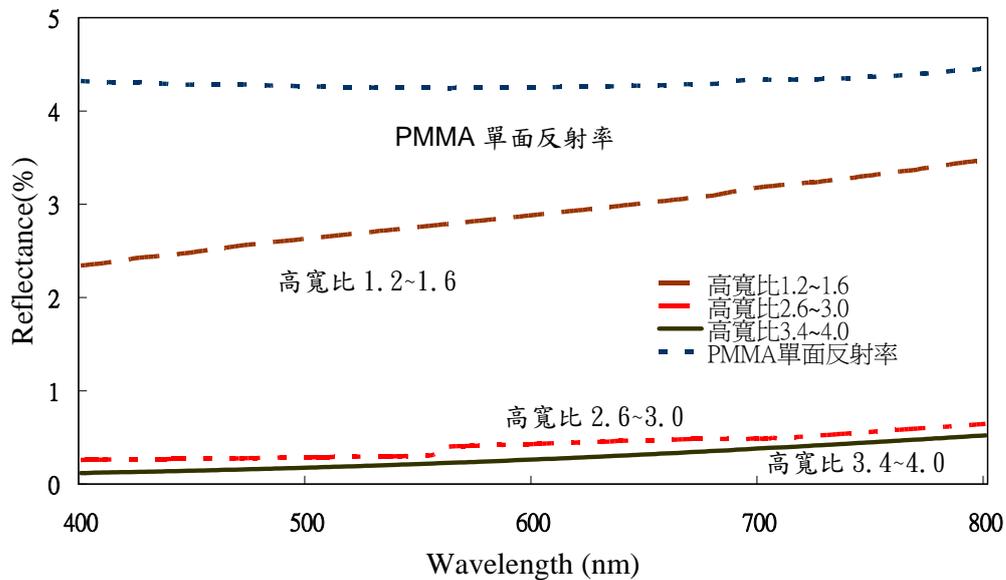


圖 5.16 不同長度的 PMMA 奈米尖錐在可見光波段之反射率光譜

尤其光波段在 400nm 到 550nm 時，PMMA 基板材料的反射率約為 4.3 %，而具有 PMMA 奈米尖錐結構的反射率僅僅只有 0.2 %，已達到抗反射的效果，而且比 V. Boerner [24]利用全像曝光(holographic exposure)的方式在 PMMA 基材表面製作抗反射(0.5 %)效果還要理想。

觀察 PMMA 奈米尖錐結構對抗反射的影響，從圖 5.16 可見光波段範圍進行反射率的量測結果顯示，隨著奈米尖錐長度與高寬比的增加，而反射率呈現逐漸降低的趨勢。圖中奈米尖錐的長度為 320nm 到 460nm，高寬比在 2.6~3.0 之間時，其反射率為 0.3~0.6 %，而整體平均反射率在 0.5 %；而尖錐的長度為 120nm 到 250nm，高寬比在 1.2~1.6 之間時，其反射率為 2.3~3.4 %，整體平均反射率在 2.8 %，

與 PMMA 基板材料相比其反射率略降 1.5 %。

為了在固定光波段上瞭解表面結構的尺寸相對於反射率的變化
本研究針對尖錐結構的高寬比與反射率之間的關係，加以比較並繪出
圖形，如圖 5.17 所示。由實驗結果可見光波段於 550 nm 波長之反射
率光譜為例，可以發現當 PMMA 奈米尖錐高寬比越大時反射率越
低，呈現近似線性的趨勢變化。

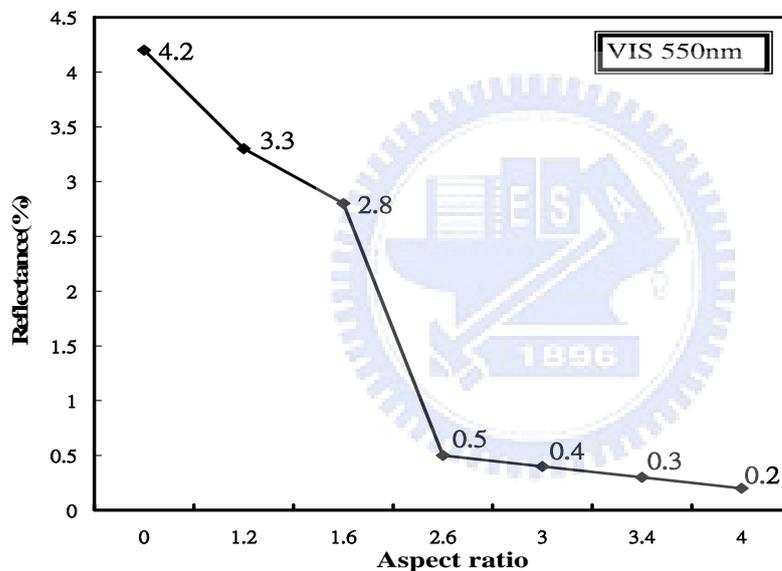


圖 5.17 不同高寬比的 PMMA 奈米尖錐在 550 nm
可見光波段時之反射率

其次是分析紅外光波段範圍 1000 nm~2200 nm 部分，當波長大
於 1000 nm 時，反射率往上升的幅度很大，這是由於光大部分會被
PMMA 基板所吸收之緣故。以高寬比在 3.4~4.0 之間為例，紅外光
波段反射率大約在 0.8 %~1.5 %之間；具有次波長結構的表面，在此

波段的反射率與可見光波段比較平均上升了 1 % 左右，使得降低抗反射的效果，如圖 5.18 中所示。在紅外光波段的光譜沒有相當的平順，在某幾個波長處反射率會較低，而其他的波長有些微的起伏情況產生。因此本研究發現 PMMA 奈米尖錐陣列結構，在紅外光波段的抗反射效果比可見光波段來的差。

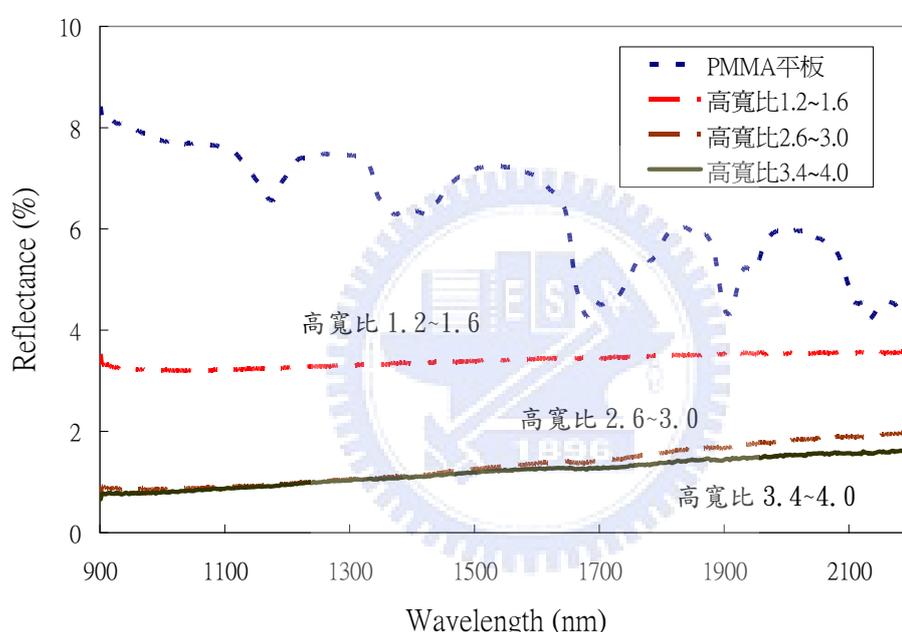
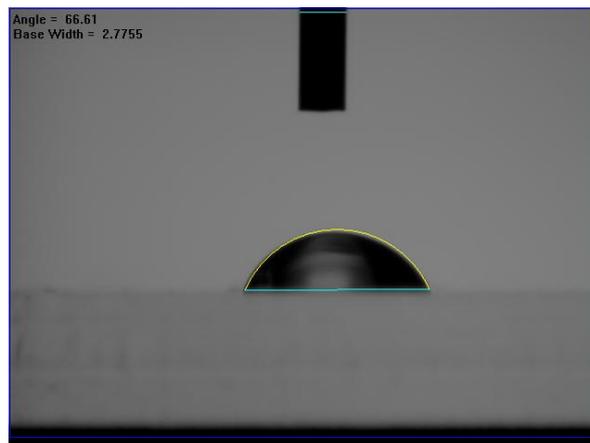


圖5.18 不同長度的PMMA奈米尖錐在紅外光波段之反射率光譜

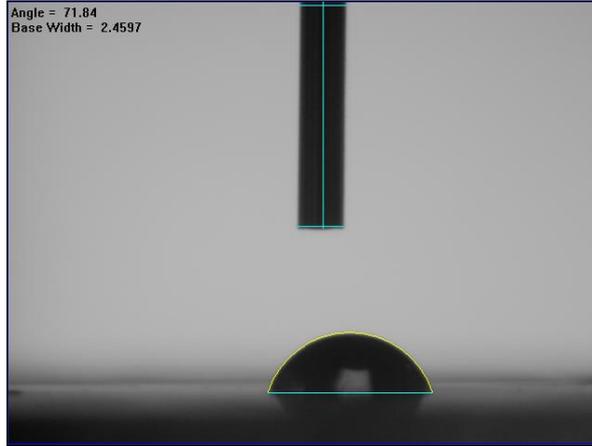
由圖5.18 在紅外光波段範圍進行反射率的量測結果顯示，隨著奈米尖錐長度與高寬比的增加，反射率一樣有呈現降低的趨勢。圖中奈米尖錐的高寬比在2.6~3.0之間時，其反射率為0.9~2 %，而整體平均反射率在1.5 %；而尖錐的高寬比在1.2~1.6之間時，其反射率為3.3~3.5%，整體平均反射率在3.4 %，與PMMA基板材料相比其反射

率略降1%。

對於具有奈米尖錐塑膠結構的表面，可藉由接觸角量測儀與 CCD 可動態擷取影像來觀察表面的親疏水特性。首先對 PMMA 表面無結構的基板進行接觸角 (contact angle) 的分析，接著分別對 PMMA 基板上附有不同高寬比奈米尖錐陣列結構的試片做量測，量測結果如圖 5.19 所示。圖 5.19 (a) 為 PMMA 基板材料表面無奈米結構，其量得接觸角角度值為 66.6 度；圖 5.19 (b) 奈米尖錐高寬比在 1.2~1.6，量得接觸角角度值為 71.8 度；圖 5.19 (c) 奈米尖錐高寬比在 2.6~3.0，量得接觸角角度值為 104.5 度；圖 5.19 (d) 奈米尖錐高寬比在 3.4~4.0，量得接觸角角度值為 112.8 度。由上述的結果可以發現，當表面具有奈米尖錐結構之塑膠 (PMMA) 材質時所量測到接觸角會有增加的現象。



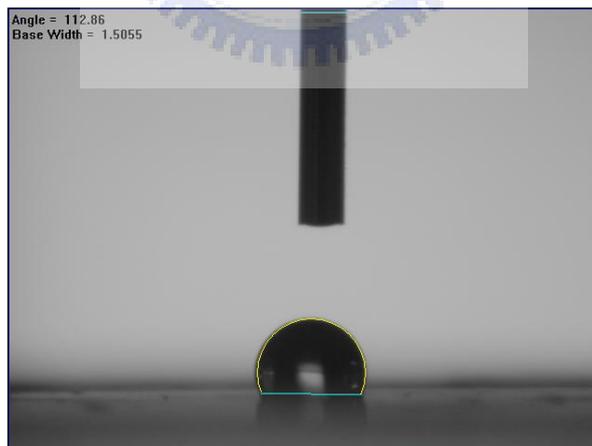
(a)



(b)



(c)



(d)

圖5.19 PMMA基板上不同高寬比的奈米尖錐結構之接觸角

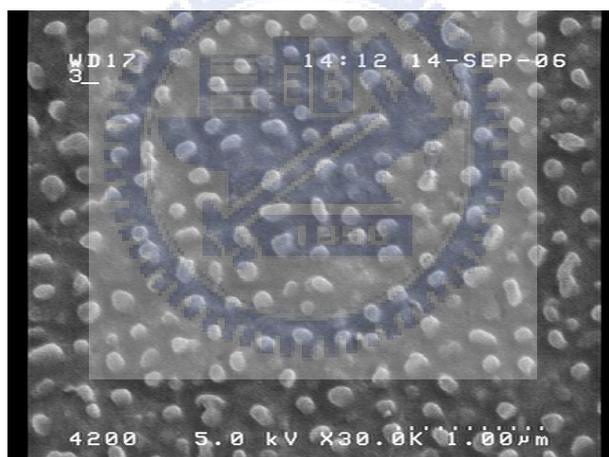
(a) 無結構PMMA基板為66.6度 (b)結構高寬比1.2~1.6為71.8度

(c) 結構高寬比2.6~3.0為104.5度 (d) 結構高寬比3.4~4.0為112.8度

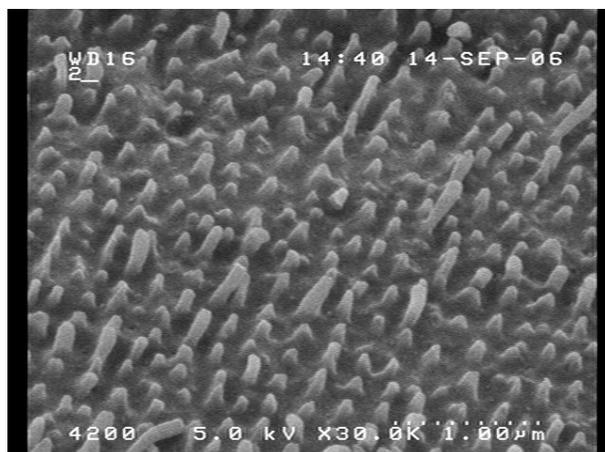
隨著奈米尖錐長度與高寬比的增加，而接觸角的角度值呈現上升趨勢，這個現象代表材料表面的疏水性愈高。不過離蓮花效應具自我清潔能力的目標有待改善，一般超疏水性表面的接觸角定義需達140度。

5.3.2 AAO 模具熱壓印PMMA 結果及分析

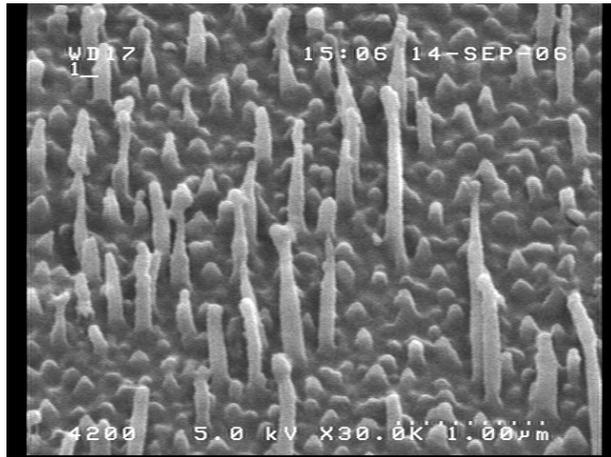
本節以 AAO 模具於 PMMA 膜片上，分別以 110°C、135°C 及 160°C 進行熱壓成形奈米圓柱狀結構，並以 SEM 檢測結構如圖 5.20。繼之進行光學性質檢測，量測範圍從波長 400nm~800nm，如圖 5.21。



(a)



(b)



(c)

圖5.20 AAO模板於PMMA基板表面熱壓成型(a)溫度110°C

(b) 溫度135°C(c) 溫度160°C

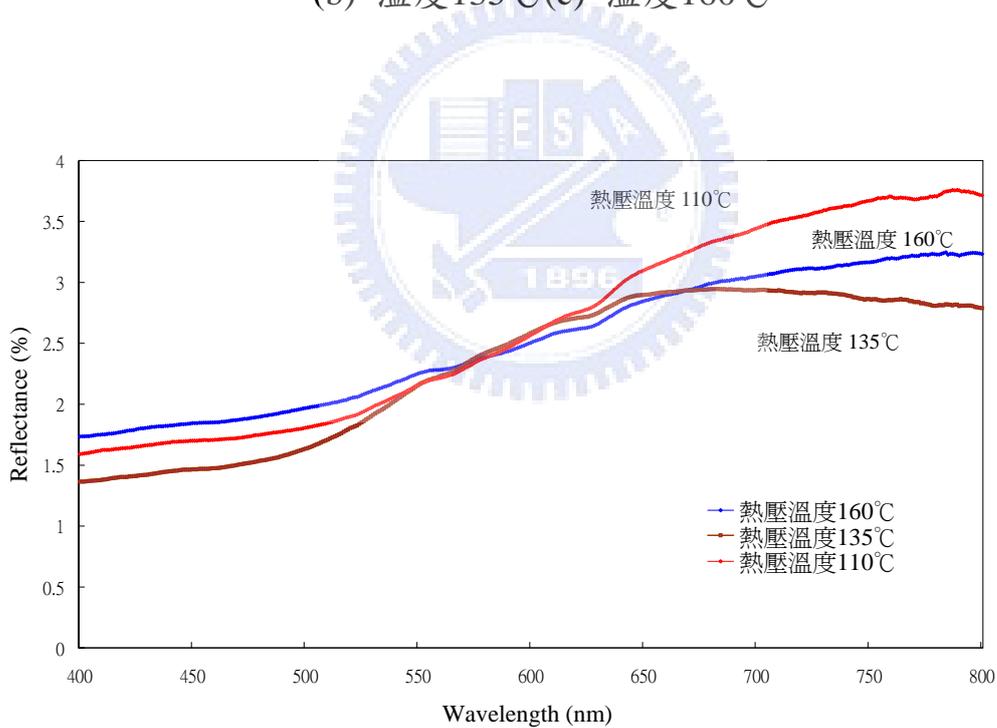


圖5.21 不同長度的PMMA奈米圓柱在可見光波段之反射率光譜

以 AAO 模具進行奈米壓印，檢測結果反射率 $<3\%$ ，雖優於無結構之 PMMA 表面，但較尖錐結構表面反射率高出許多，意即抗反射效果較不理想。

5.3.3 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 5.2.3 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/cm² 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/cm²可獲致最低反射率，以 SEM 檢測其結構如圖 5.22。

表 5.1 PMMA 基板壓印蛾眼結構光學性質檢驗

	120°C	130°C
13kg/cm ²	R:4.61% T:94.75%	R:5.24% T:93.40%
27Kg/cm ²	R:4.91% T:95.03%	R:4.54% T:94.42%

@550nm

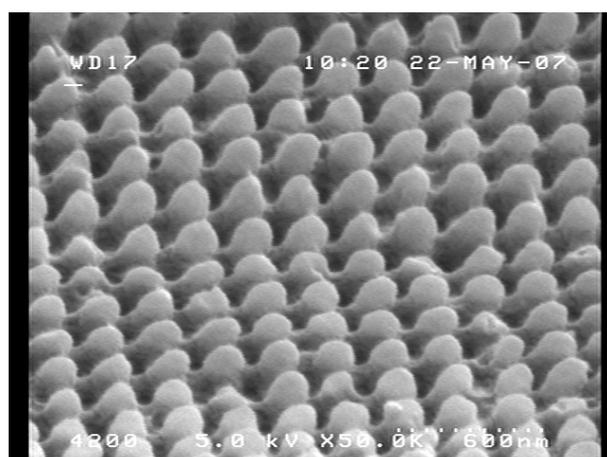
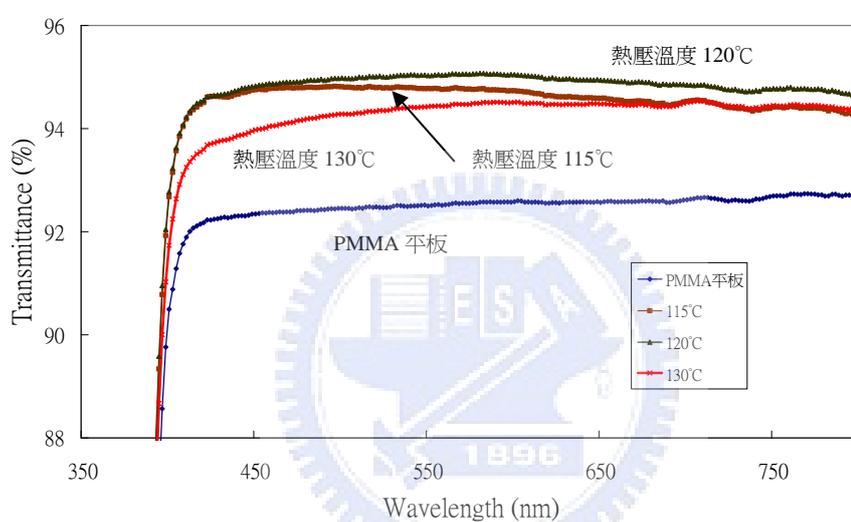
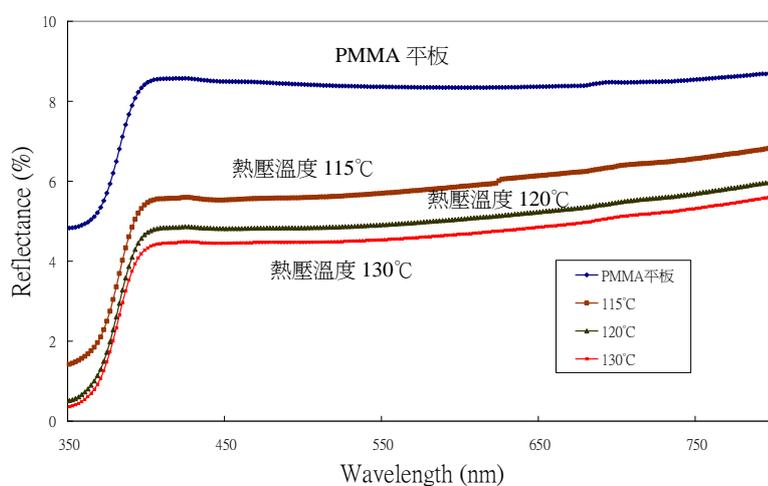


圖5.22 PMMA 單面壓印微奈米結構SEM影像

分析光學性質檢測結果發現，在高壓力($27\text{Kg}/\text{cm}^2$)情況下， 130°C 之溫度條件可獲得最低之反射率，如圖 5.23 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)



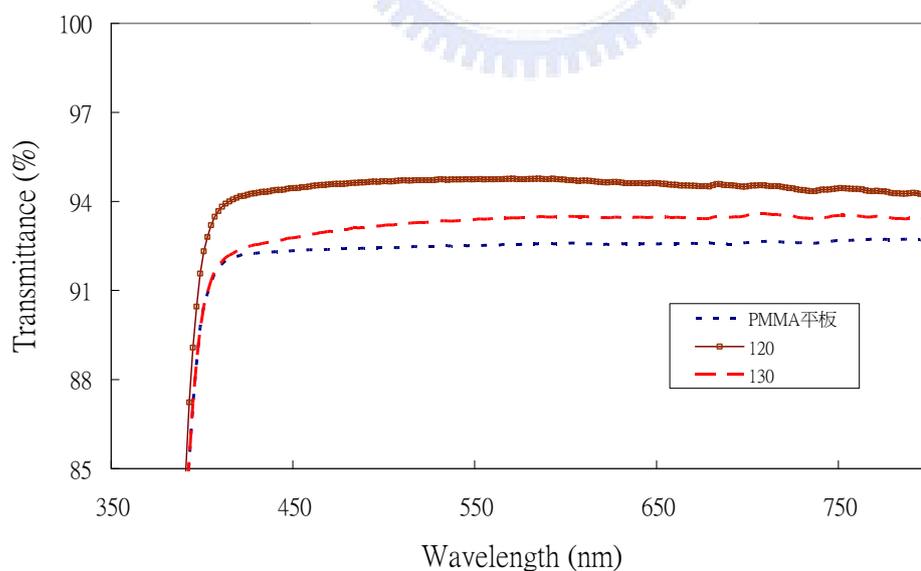
(b)

圖 5.23 PMMA 表面蛾眼結構壓印結果光譜檢測(壓力 $27\text{kg}/\text{cm}^2$)

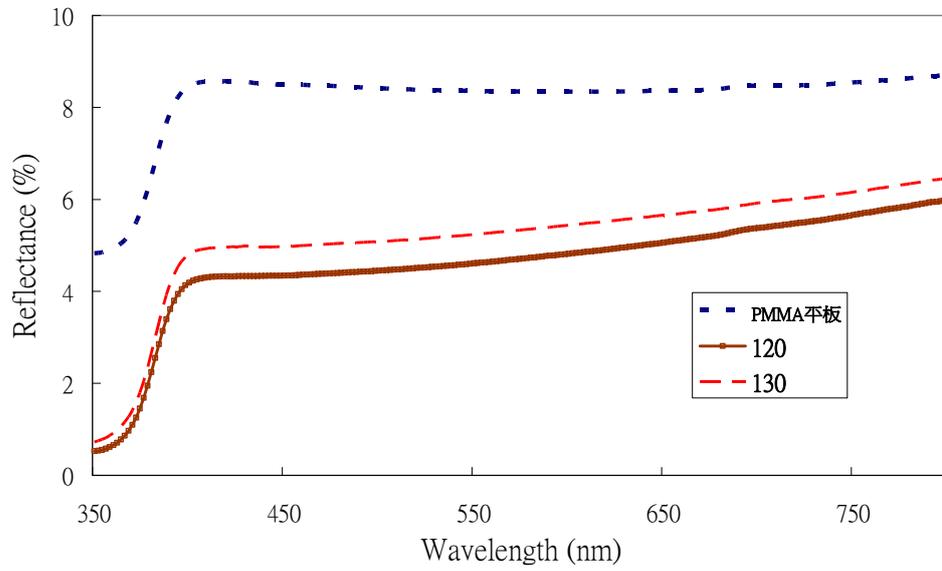
(a) 穿透率檢測(b) 反射率檢測結果

在低壓(13Kg/cm^2)的情況， 120°C 之溫度條件可獲得最低之反射率，如圖 5.24 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 5.25 及圖 5.26 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^2)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^2 是較佳之成型參數。



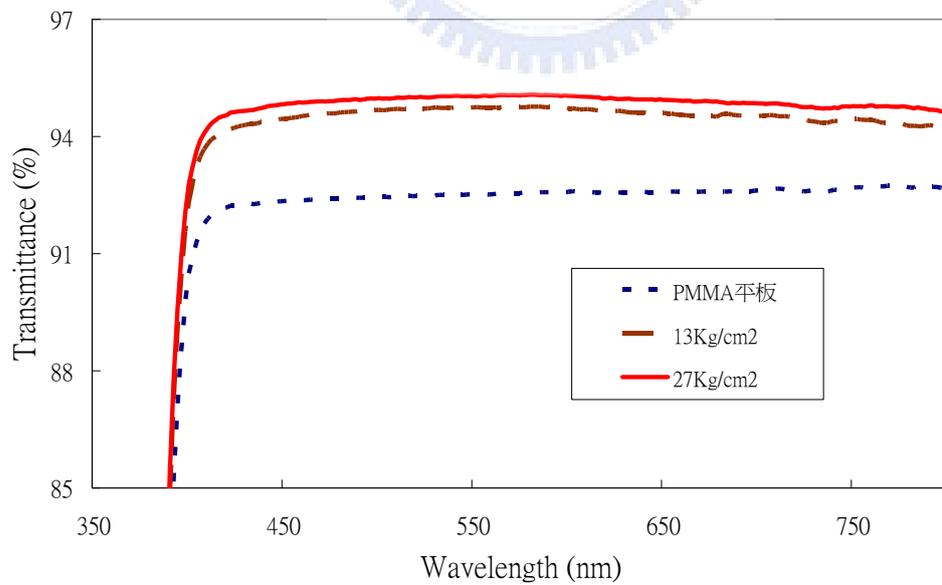
(a)



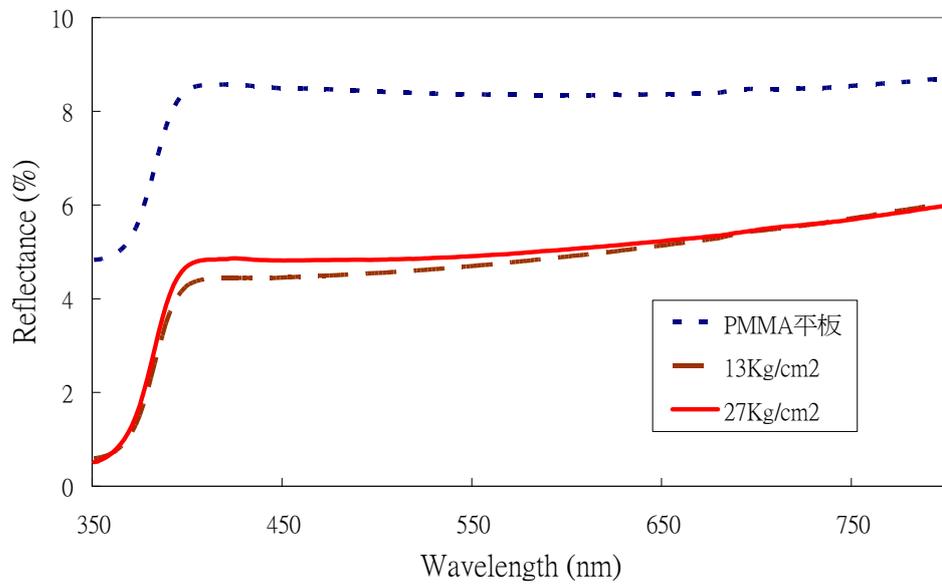
(b)

圖 5.24 PMMA 表面蛾眼結構壓印結果光譜檢測(壓力 $13\text{kg}/\text{cm}^2$)

(a) 穿透率檢測 (b) 反射率檢測結果

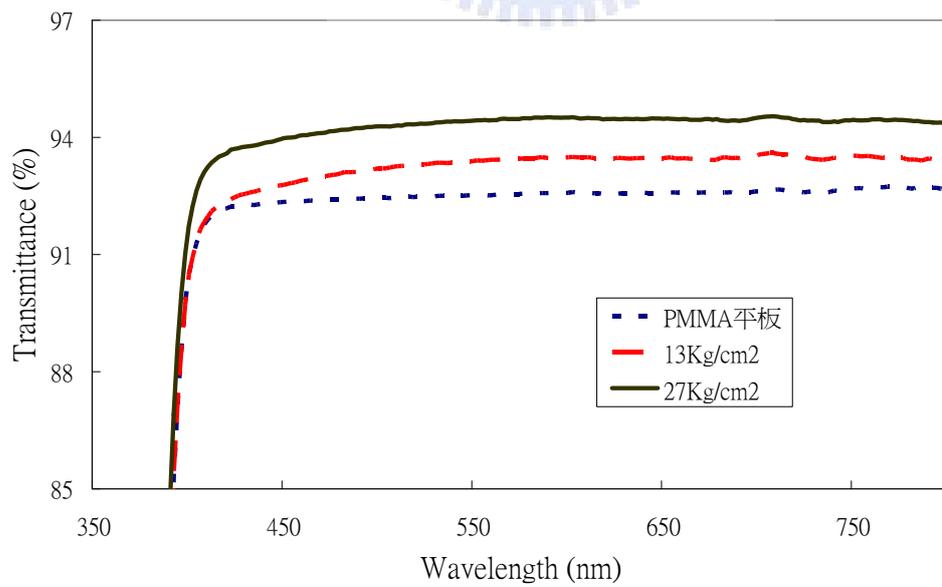


(a)

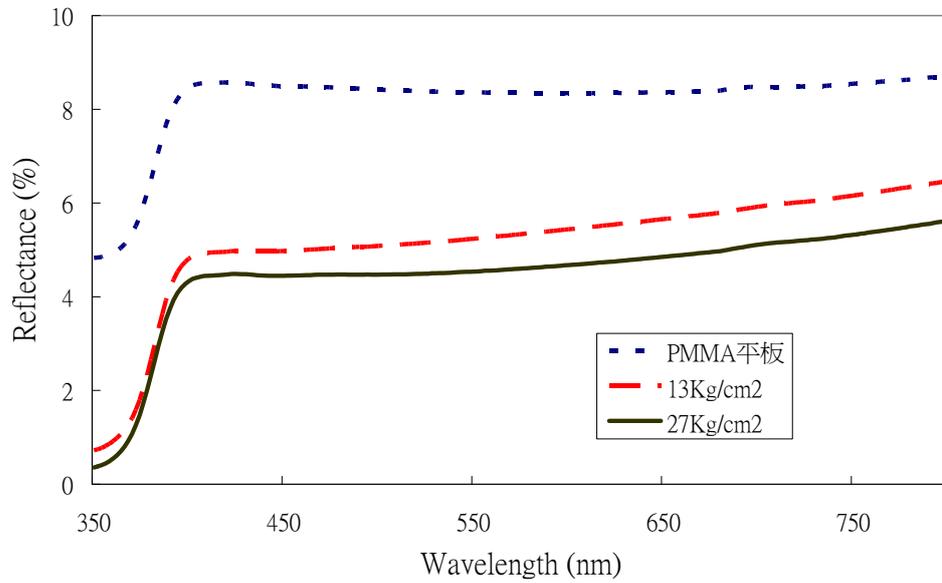


(b)

圖 5.25 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)

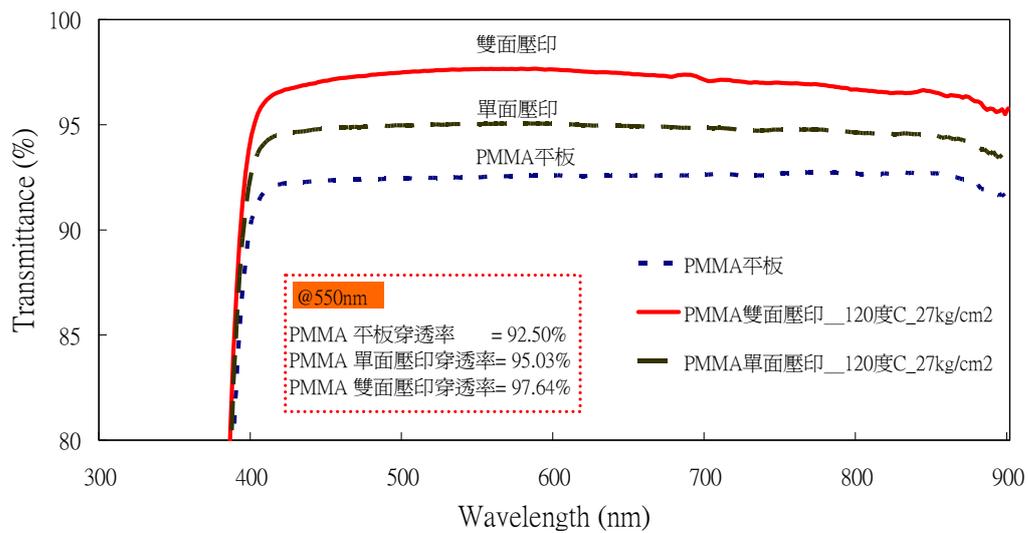


(b)

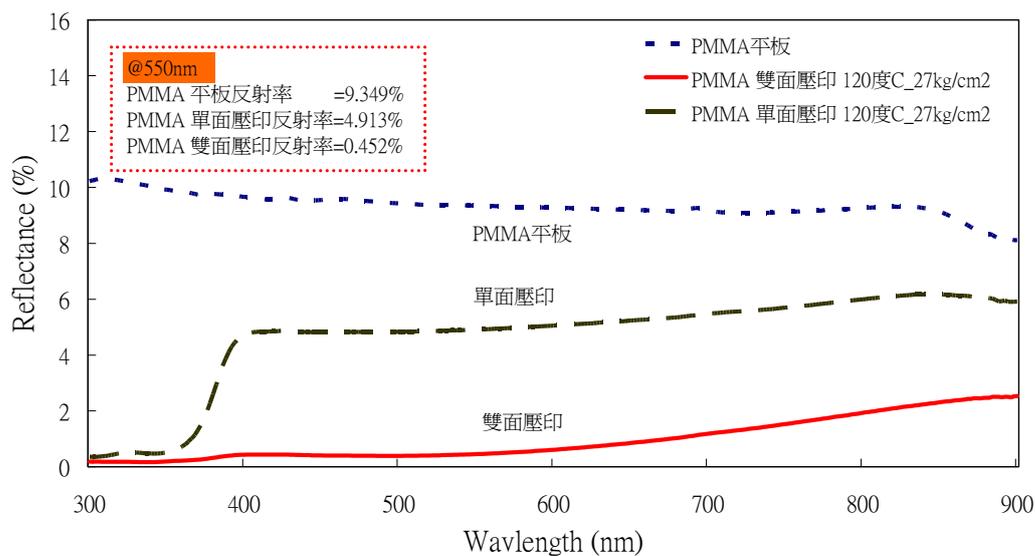
圖 5.26 PMMA 表面蛾眼結構壓印結果光譜檢測(溫度 130°C)

(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 5.27 所示。



(a)



(b)

圖 5.27 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 5.28 所示。

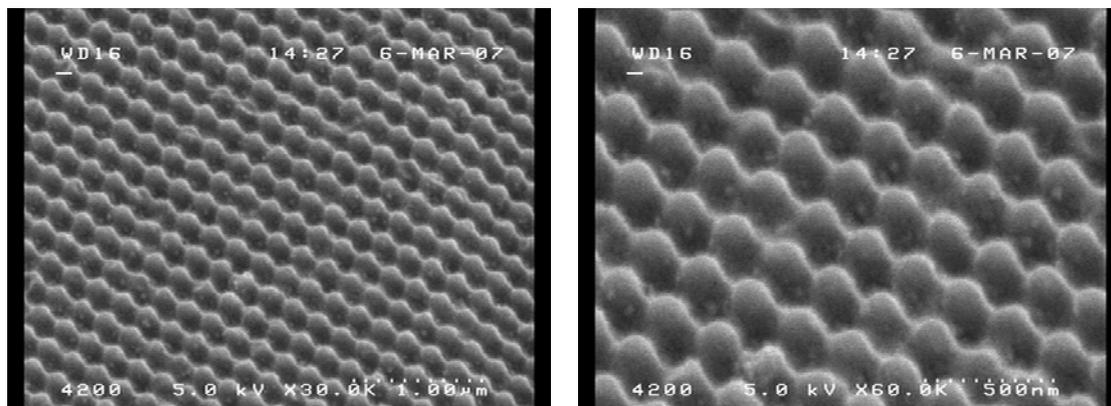


圖 5.28 PMMA 雙面壓印微奈米結構 SEM 影像

針對 PMMA 表面之蛾眼結構進行表面親疏水性檢測，首先由 5.17(a)結果得知 PMMA 平板之接觸角為 66.6 度，壓印蛾眼結構後增加成為 100.1 度，見圖 5.29。表面性狀有明顯改變，但仍未達超疏水性標準。

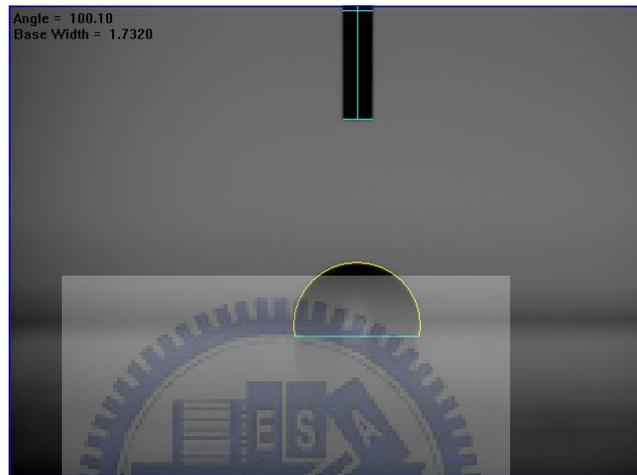


圖5.29 PMMA基板上奈米圓錐蛾眼結構之接觸角

5.3.4 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 P 基材，並進行光學性質檢測。熱壓主要參數包括：壓力為 $30\sim 77\text{Kg}/\text{cm}^2$ ；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 5.30 為壓力 $77\text{Kg}/\text{cm}^2$ 時，不同溫度壓印之光學穿透率檢測結果。一般 PC 材質之 T_g 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。

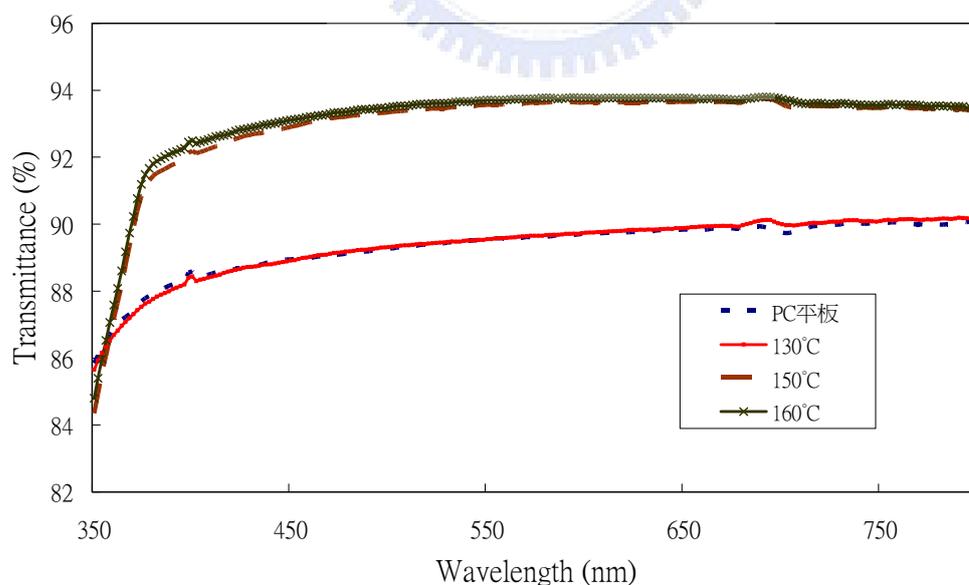


圖 5.30 PC 表面壓力 $77\text{kg}/\text{cm}^2$ 壓印結果穿透率檢測

繼之於 150°C 之溫度條件下，嘗試不同壓力條件之熱壓結果如圖

5.31 所示。

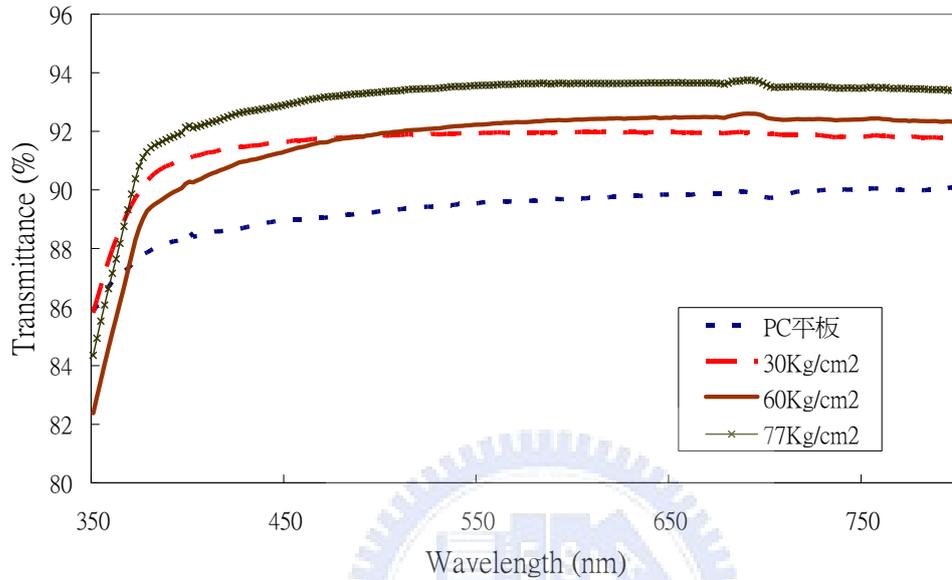


圖 5.31 溫度 150°C 壓印結果穿透率檢測

可見於 77Kg/cm² 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 5.32 所示。而該試片之反射率檢測結果則如圖 5.33 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。

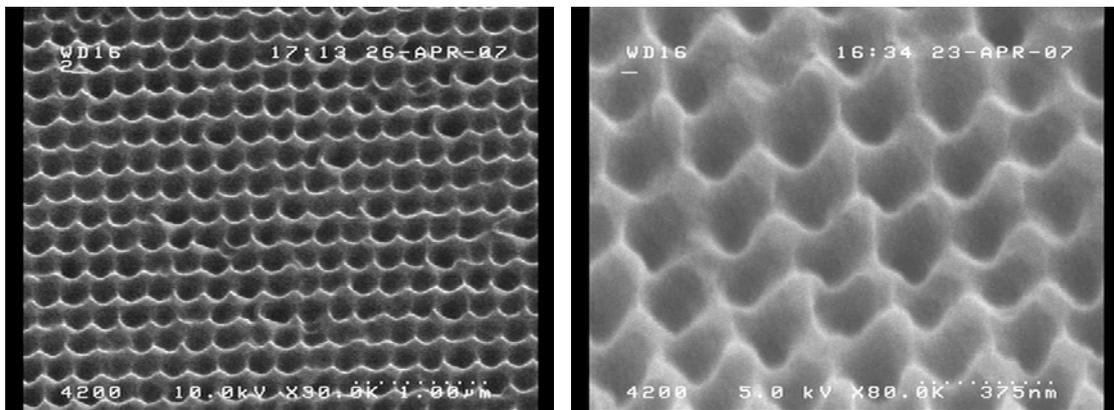


圖 5.32 PC 單面壓印奈米結構 SEM 影像(150°C ; 77kg/cm²)

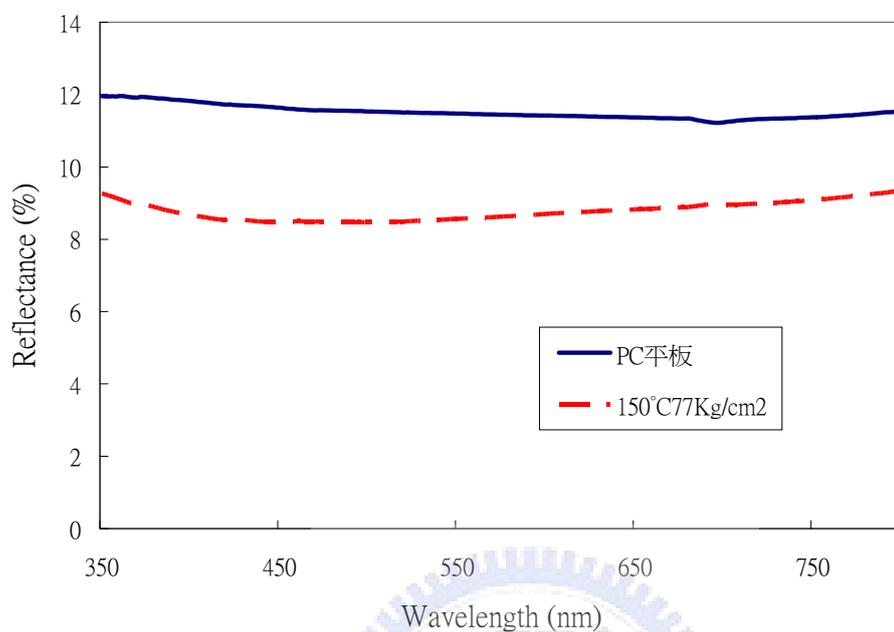
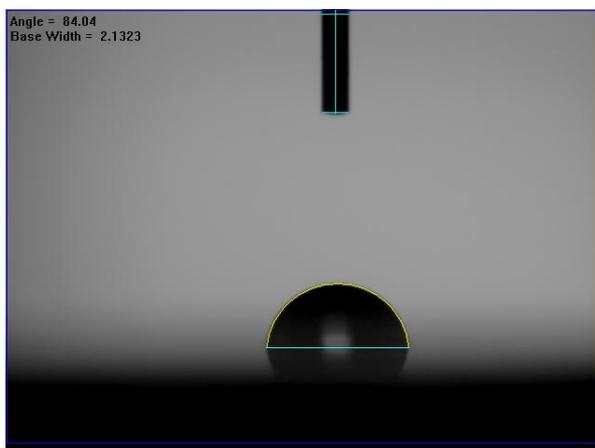
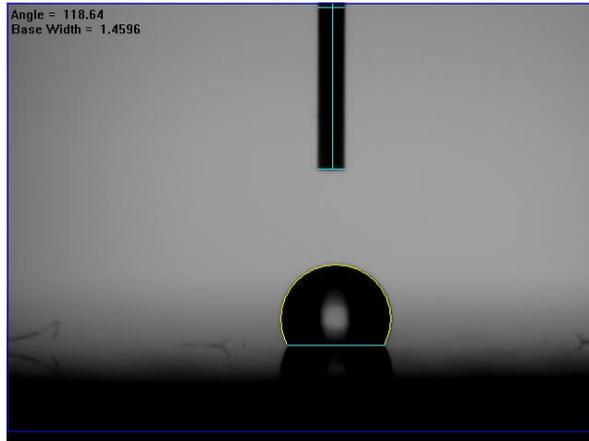


圖 5.33 溫度 150°C 壓力 77Kg/cm² PC 基板壓印結果反射率檢測

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5.34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)



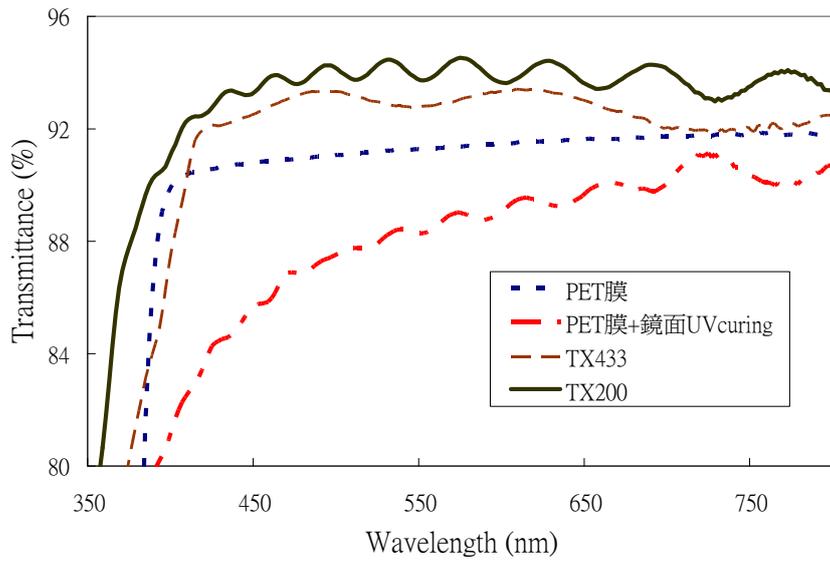
(b)

圖5.34 PC基板上奈米圓錐結構接觸角

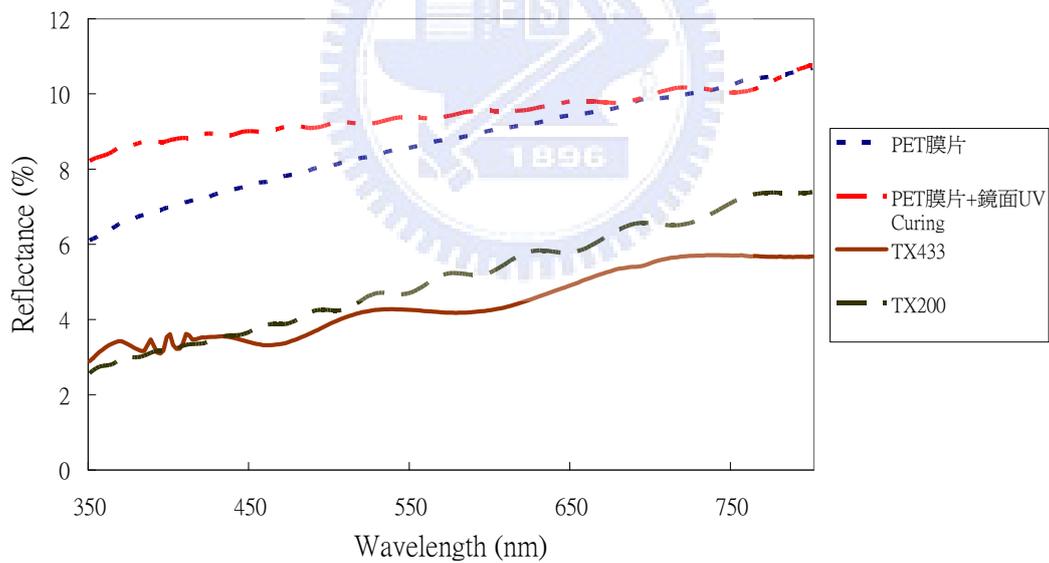
(a)平板無結構接觸角84度 (b)有壓印結構接觸角118.6度

5.3.5 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 5.35 所示。



(a)



(b)

圖 5.35 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 5.36。

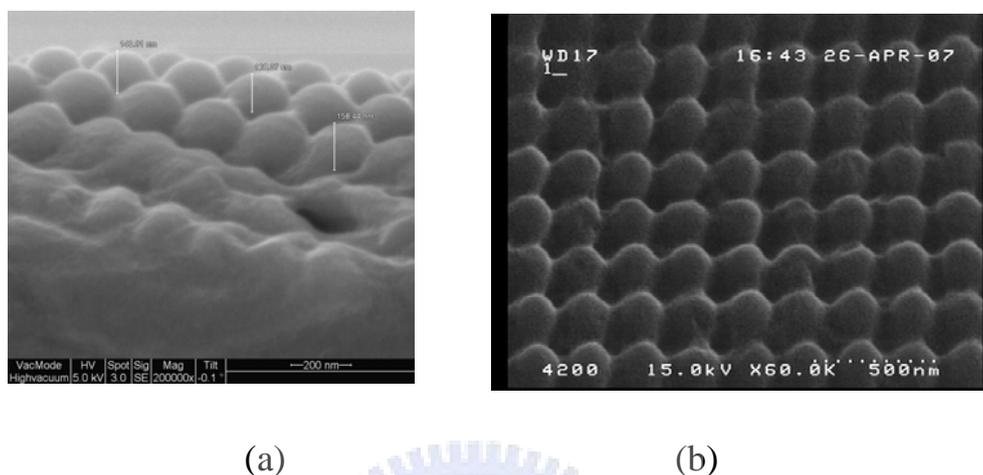


圖 5.36 PET 膜單面壓印奈米結構 SEM 影像(a)TX-433(b)TX-200

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 5.37 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 5.38，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。

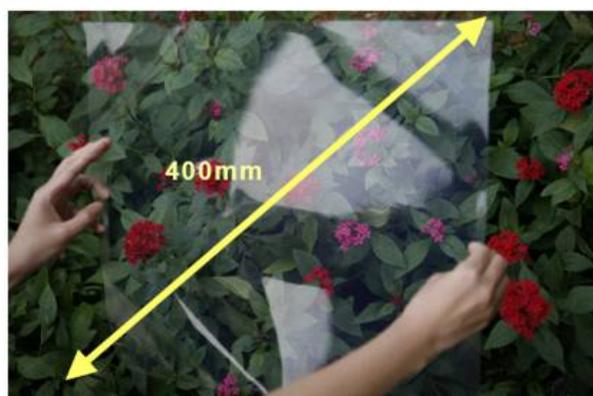


圖 5.37 大面積 UV curing 成型奈米蛾眼結構膜片

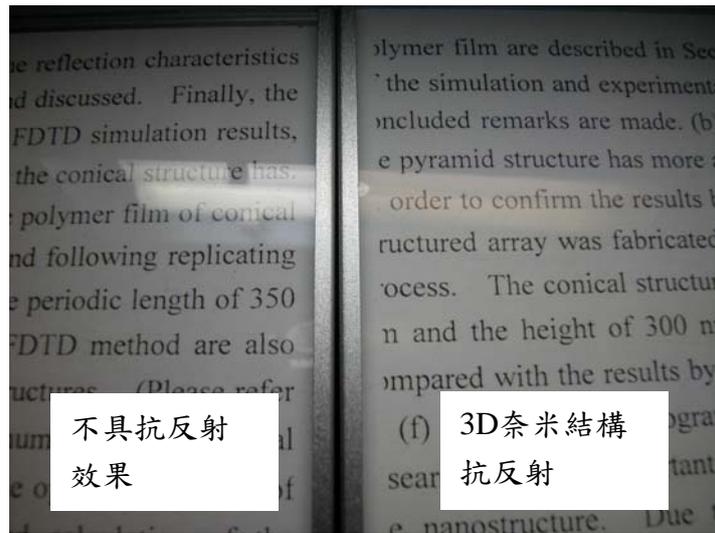
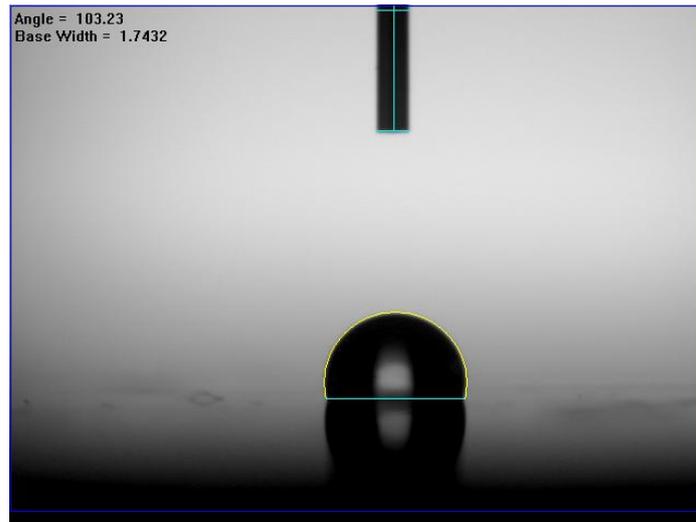


圖 5.38 奈米蛾眼結構膜片視覺效果

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5.39。接觸角同樣明顯增加。



(a)



(b)

圖5.39 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 5.40 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；其二為圖 5.41 所示，該結構由光罩微影蝕刻光阻製作結構於矽晶圓表面，再以電鑄翻鑄模具後進行 UV curing 成型於 PET 膜片上，結構週期 400nm，結構寬度 200nm，高度 350nm，為不連續蛾眼圓柱錐狀結構。

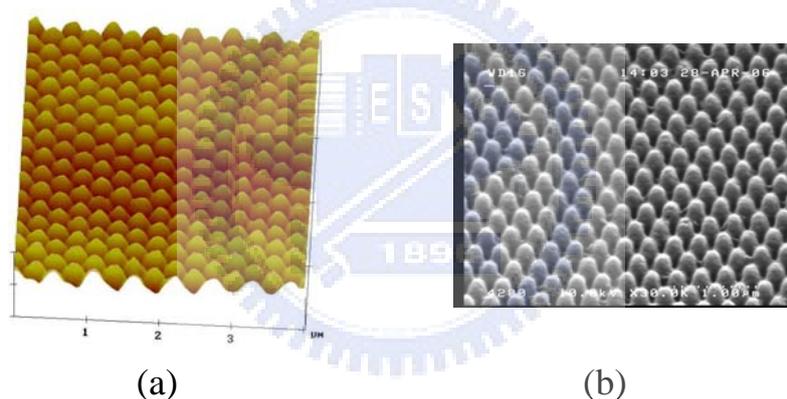


圖5.40 PET表面奈米連續圓錐結構 (a)AFM量測(b)SEM檢測

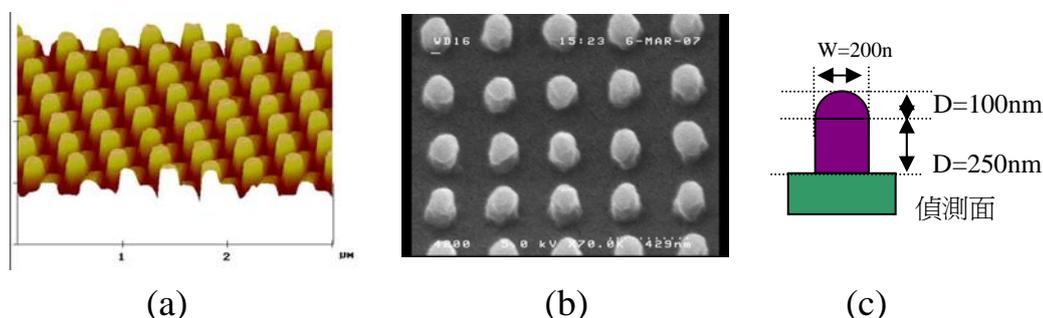
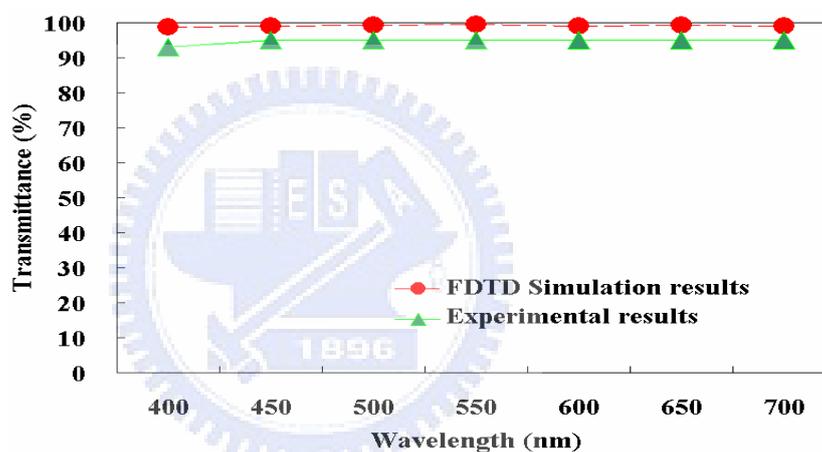


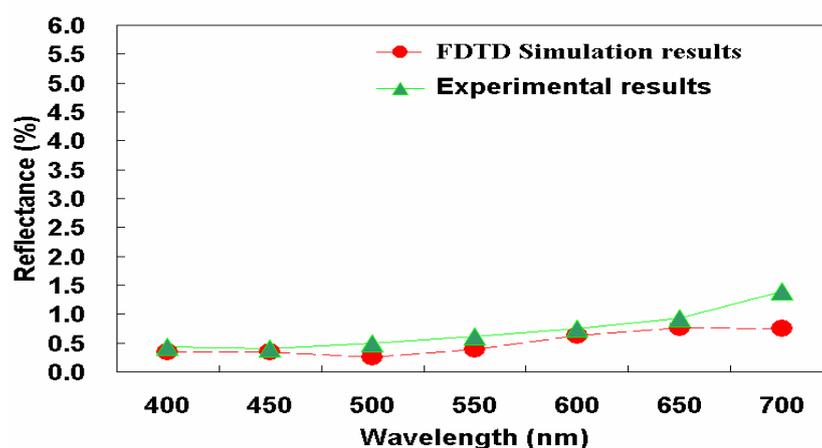
圖5.41 PET表面奈米非連續圓柱結構

(a)AFM量測(b)SEM檢測(c)尺寸說明

圖 5.42 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 5.42(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 5.42(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%。



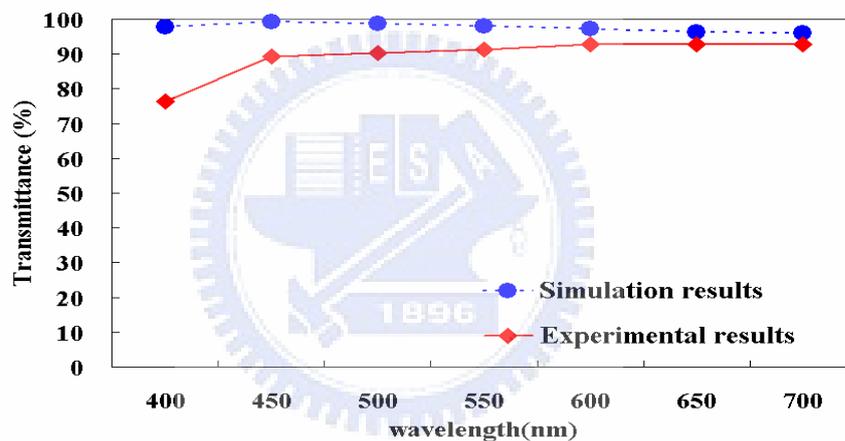
(a)



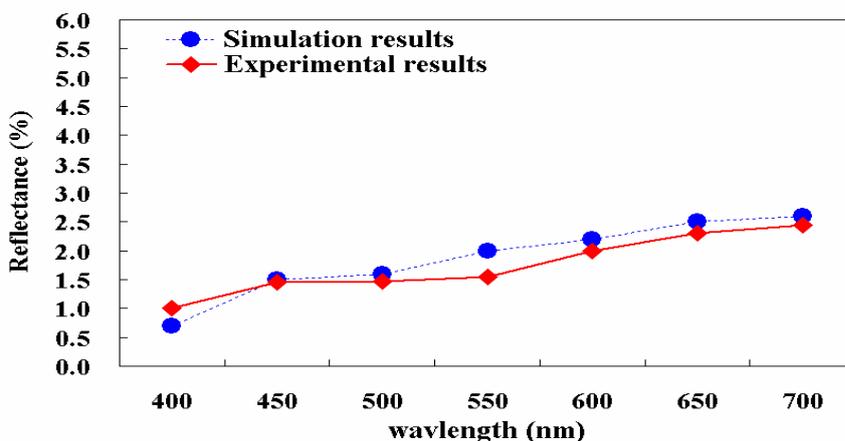
(b)

圖5.42 次波長連續圓錐結構之光學性質與FDTD模擬結果比較

圖 5.43 為以微影製程，在 PET 膜片上具有次波長非連續圓柱結構之穿透率與反射率測量結果並分別與 FDTD 數值運算之結果比較。圖 5.43(a)顯示實驗與模擬結果，數值模擬之平均穿透率約為 97.6%，而實驗測量結果為 89.3%。同樣模擬結果為考量單面，膜片量測則為雙面，所以模擬結果必須再扣除 4~5% 反射，如此結果亦相當接近。圖 5.43(b)為反射率測量結果與數值運算結果比較，數值模擬之平均反射率約為 1.87%，而實驗測量之結果為 1.75%。



(a)



(b)

圖5.43 次波長飛連續圓柱結構之光學性質與FDTD模擬結果比較

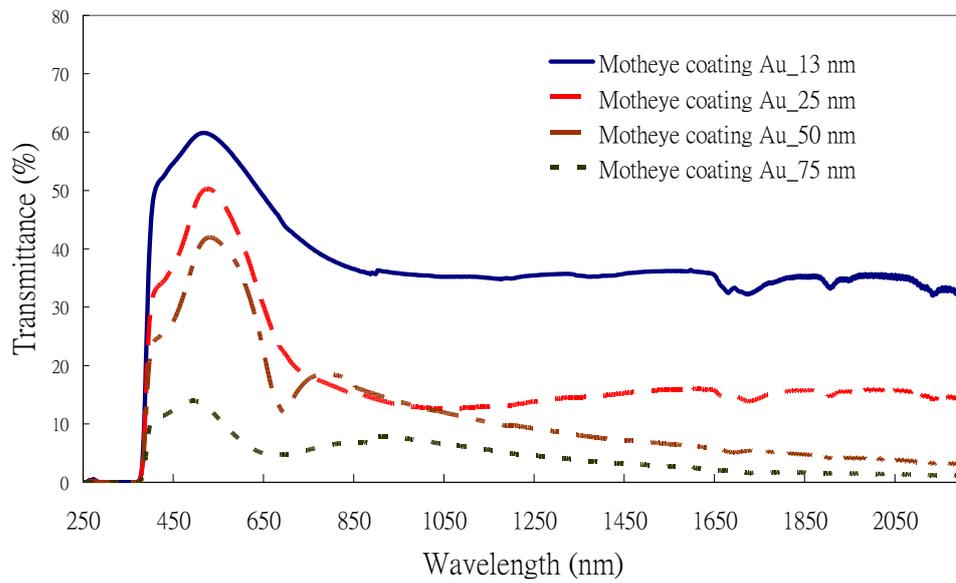
綜合上述比較可驗證模擬結果與實際良測結果相當一致，第一種全像曝光法之次波長圓錐結構，其數值模擬的平均反射率為 0.49%，膜片量測值為 0.72%。另一種微影製程次波長圓柱結構，其模擬的平均反射率為 1.87%，且膜片量測值為 1.75%。未來可利用模擬預測次波長效應之理想結構，進一步發展最適當之結構設計。

5.5 塑膠膜片上金屬奈米結構光學性質分析

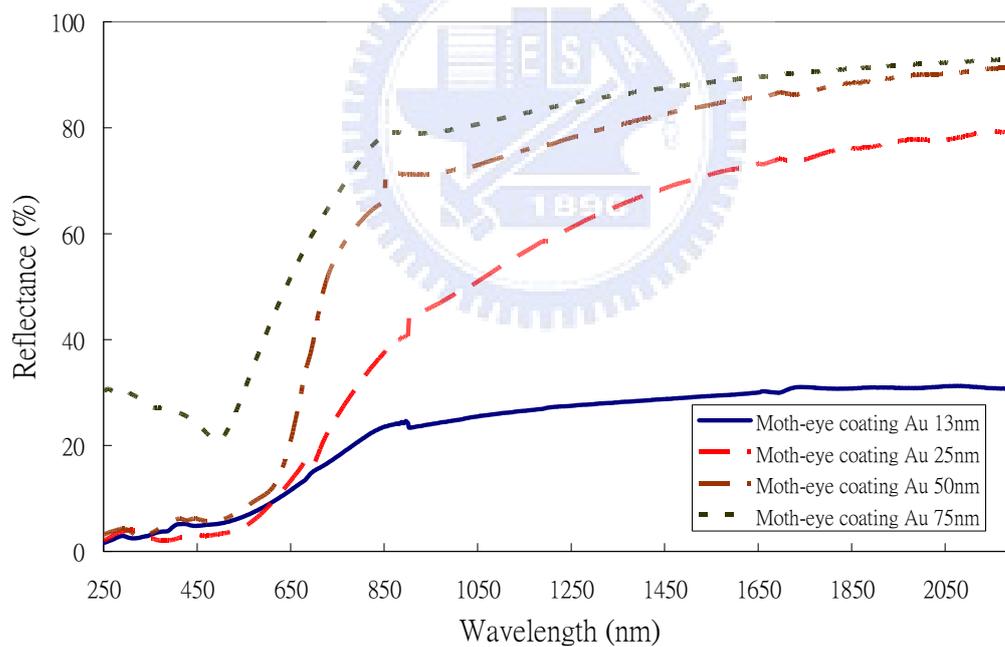
完成 3D 奈米結構光學模擬，並於塑膠材質基板表面製作出 3D 陣列結構並加以驗證光學性質後，進一步於結構表面鍍製金屬薄膜。鍍製之金屬薄膜為金(Au)、銀(Ag)材質，厚度為 13~75nm。

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 5.44 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 5.45。



(a) 穿透率



(b) 反射率

圖5.44 金(Au)膜覆蓋於蛾眼結構之光學性質

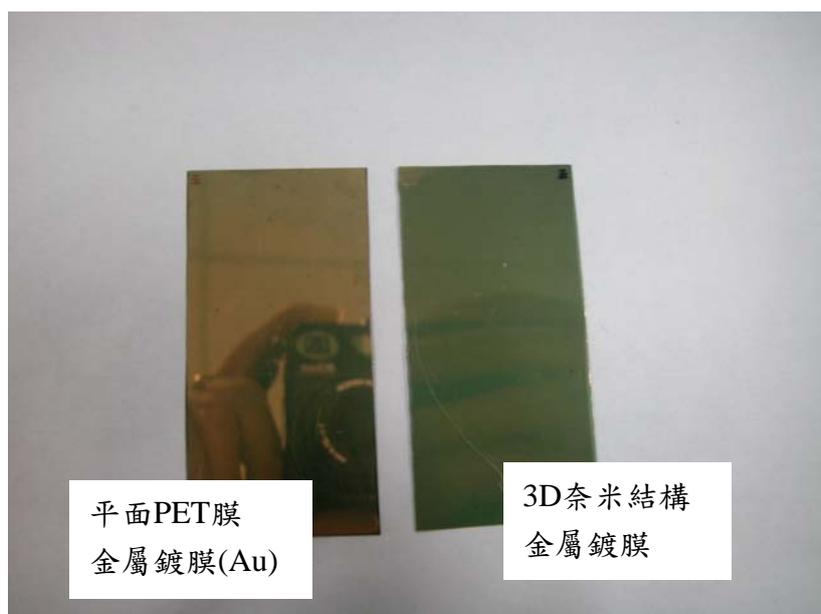


圖5.45 金屬 (Au)薄膜試片外觀(膜厚25nm)

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5.46所示。

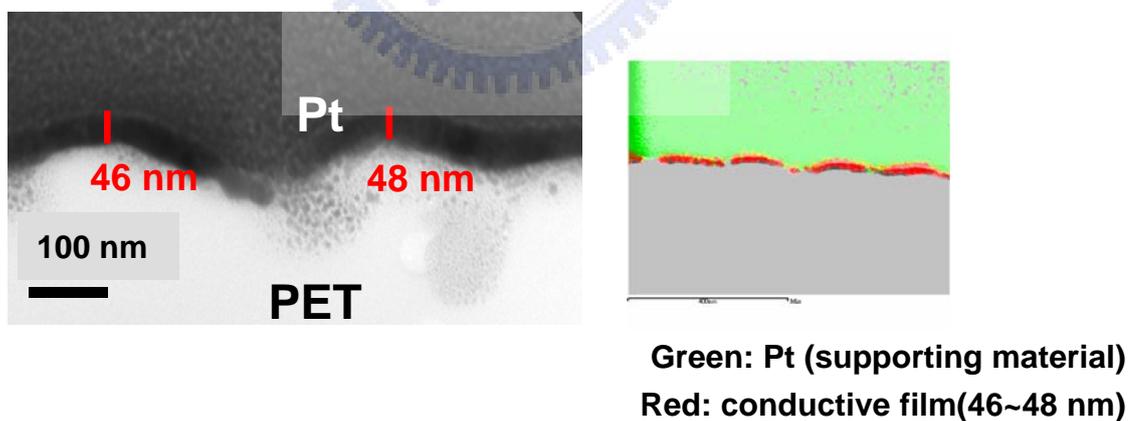


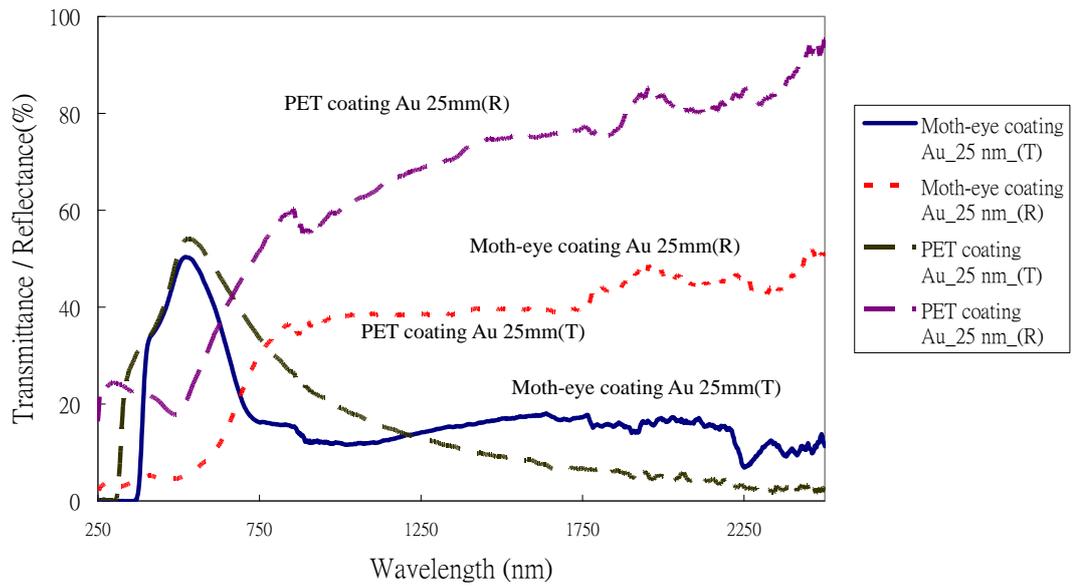
圖 5.46 金屬 (Au)薄膜 TEM 檢測

由 5.45 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 5.47。

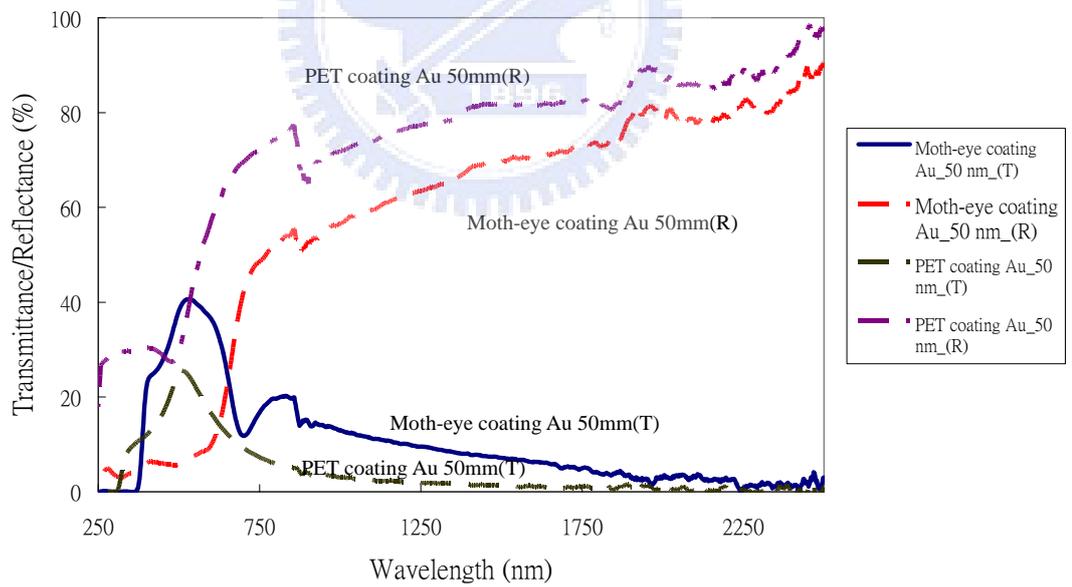


圖5.47 金屬(Au)薄膜試片外景實拍測試比較(膜厚25nm)

如圖 5.48(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 5.45 及圖 5.47 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

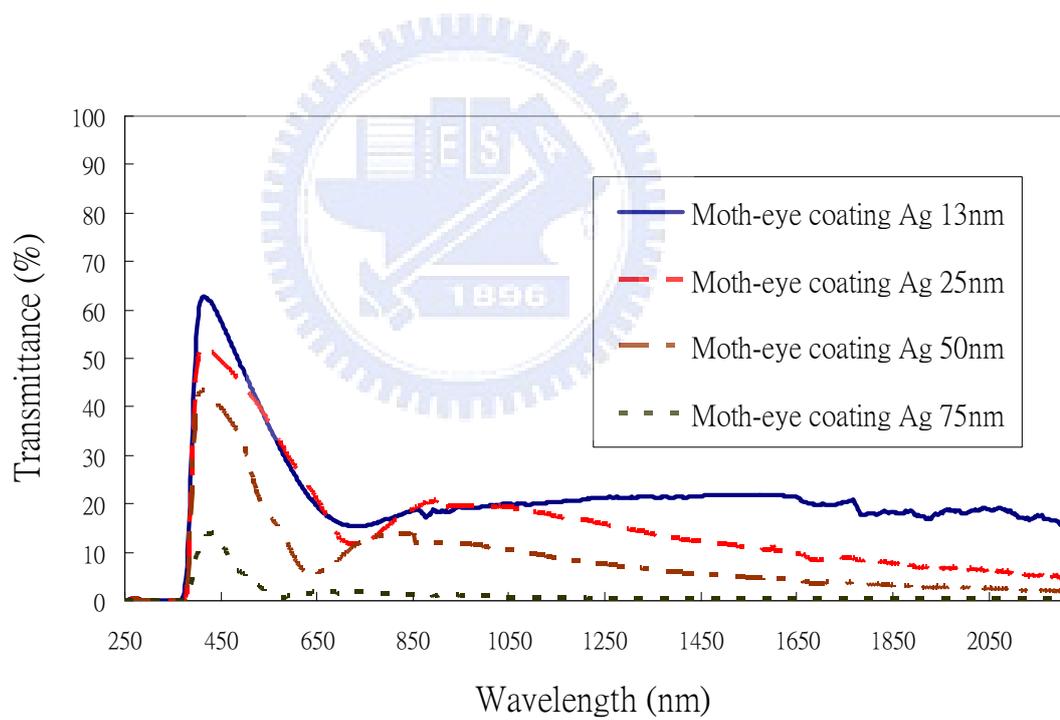


(b) 金層薄膜厚度 50nm

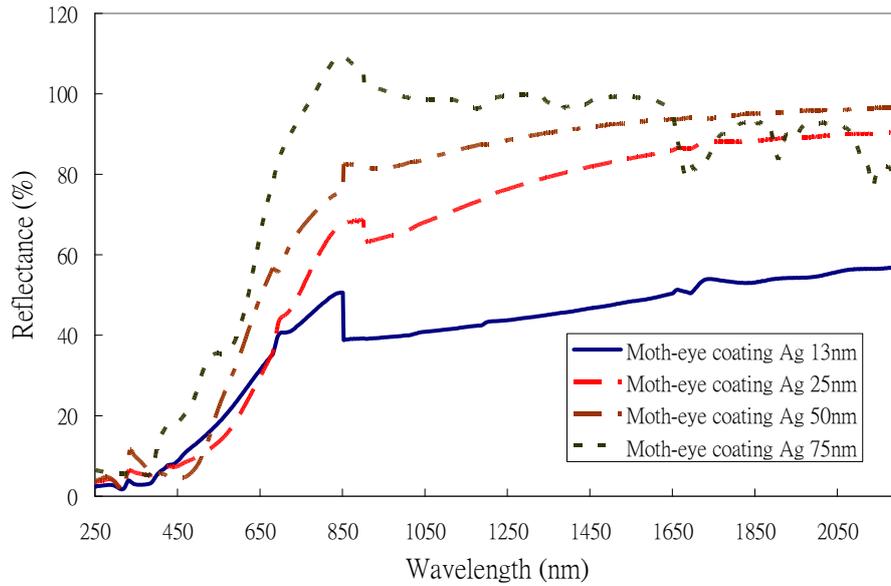
圖5.48 金(Au)膜平面金屬膜與結構金屬膜之光譜量測比較

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 5.49 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 5.50。圖 5.51 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5.49 銀(Ag)膜覆蓋於蛾眼結構之光學性質

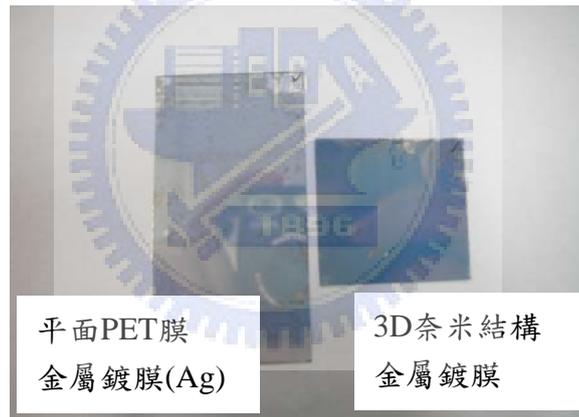
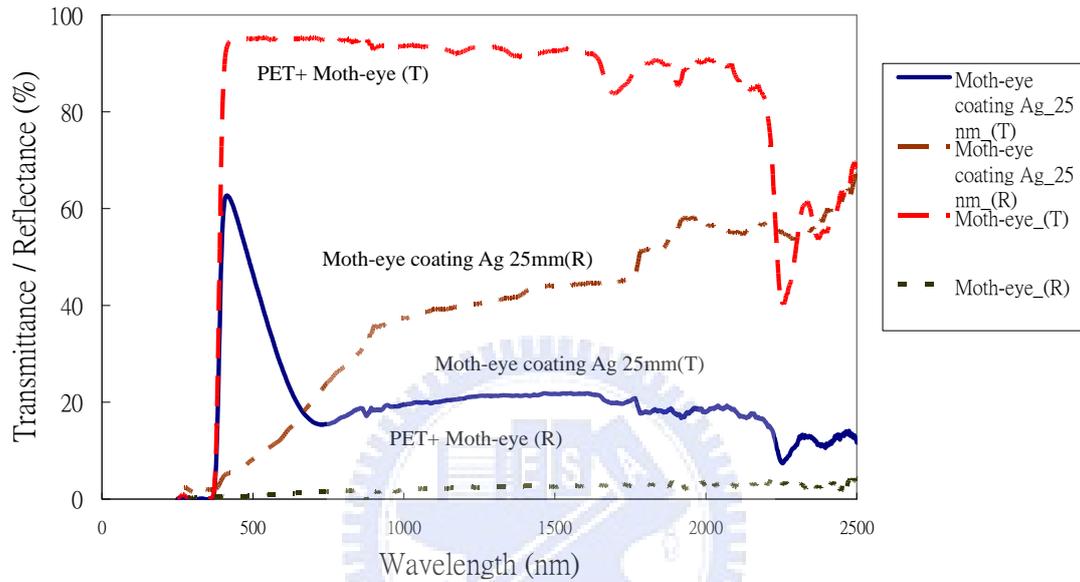


圖 5.50 金屬 (Ag) 薄膜試片外觀(膜厚 25nm)

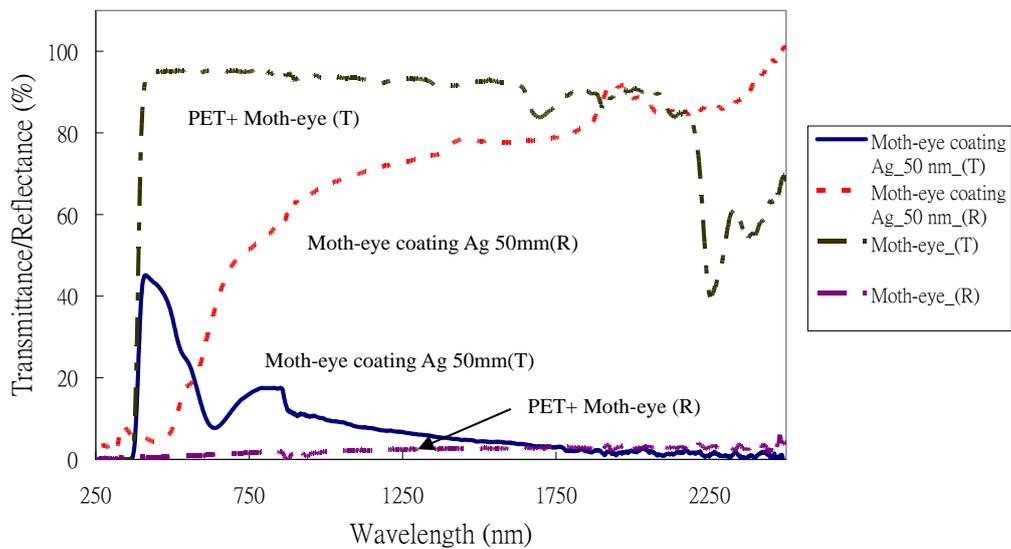


圖 5.51 金屬 (Ag) 薄膜試片外景實拍測試比較(膜厚 25nm)

圖 5.52 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。



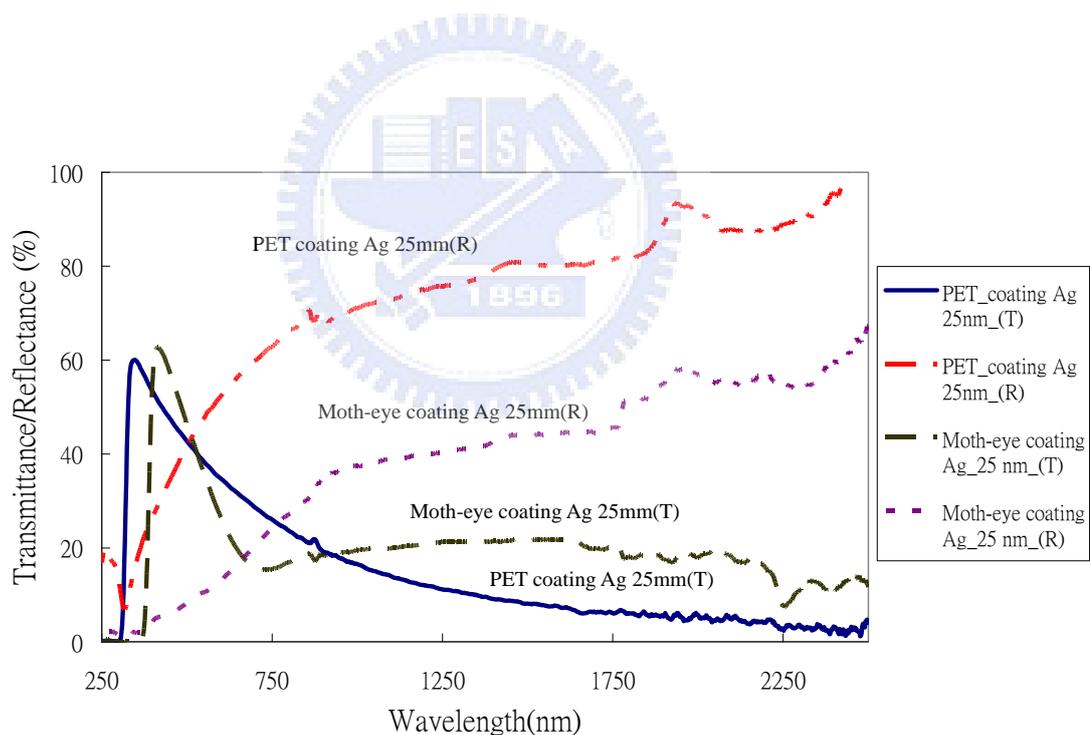
(a) 銀層薄膜厚度 25nm



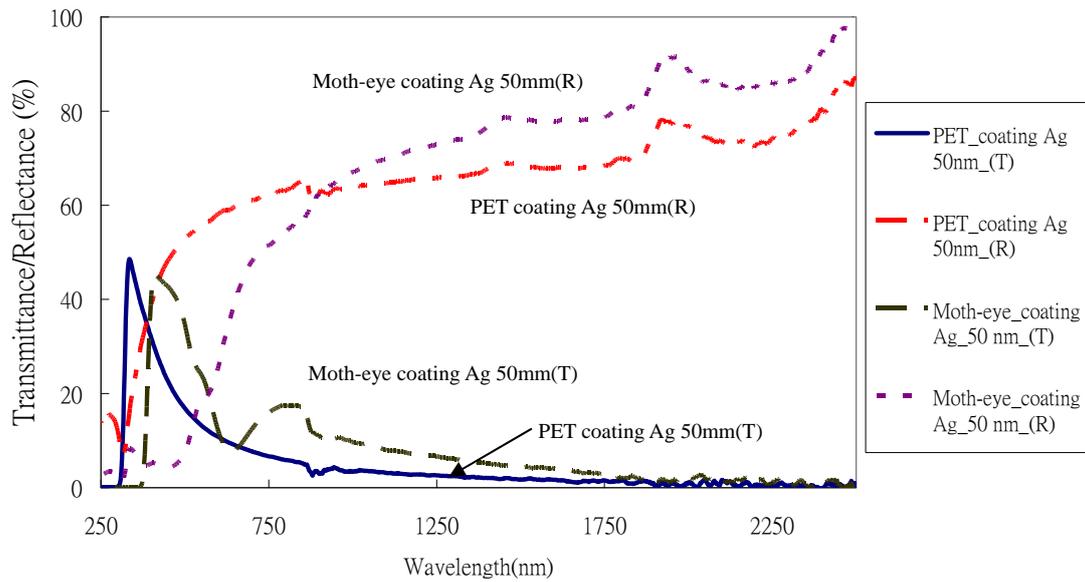
(b) 銀層薄膜厚度 50nm

圖 5.52 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 5.53(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 5.50 及圖 5.51 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 5.53 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

Wavelength(nm)		Transmittance (%)			Reflectance (%)		
		400	550	700	400	550	700
Film							
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 5.54 為 25nm 銀層奈米結構薄膜之光譜檢測結果與市售汽車前檔隔熱膜產品(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。

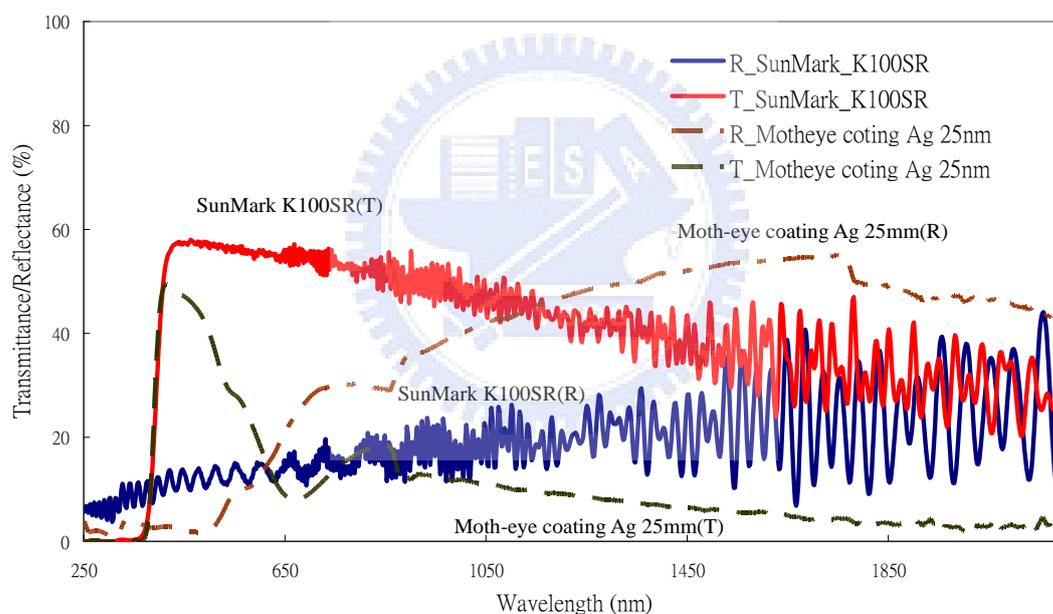


圖5.54 奈米結構銀(Ag)層薄膜(25nm)與市售隔熱膜(SunMark K100SR)光譜量測比較

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，圓錐與尖錐兩種基本結構型態模擬，以圓錐結構(高寬比=1) 模擬結果反射率 $< 0.75\%$ (@ 350 ~ 750 nm)，尖錐 (高寬比=1) 模擬結果反射率 $< 0.5\%$ (@ 350 ~ 750 nm)。而同樣週期結構，高度越高反射率越低。
- (3)陣列結構週期之設計上應避免不連續之平面存在，反射率會大幅增加。

II . 奈米結構壓印

- (1) 3D 次波長奈米結構角錐模具製作：於四吋矽晶圓上製作大面積奈米尺寸尖針結構，結構尺寸寬約 120nm，高度 $> 1000\text{nm}$ 。
角錐膜片製作：以上述結構電鑄完成之模具進行奈米壓印，反射率 $< 1\%$ ，結構尺寸寬約 120nm，高度約 600nm。

- (2) 3D 次波長奈米結構圓錐模具製以 AAO 非週期性奈米結構製作，模板驗證自組奈米孔洞尺寸 200~400nm，週期約 400nm)，以上述 AAO 模具進行奈米壓印，反射率<3%。
- (3) 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%。
- (4) 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%。
- (5) 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%。
- (6) 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。
- (7) 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，
P148-155，92 年 3 月號
- [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" Wiley-VCH, 2005
- [9]J. E. Green, *et al*, "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, *et al*, "Vacuum ultraviolet photochemistry of polymers," *Nucl. Instrum. Methods B* 208, 2003 pp.27-34
- [14]V. Teixeira, *et al*, "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，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]C. H. Hsu, *et al*, "Generally Applicable Self-Masked Dry Etching Technique for Nanotip Array Fabrication," Nano Letters, 4, 2004, pp.471-475
- [34]黃逸帆, "奈米針尖陣列之製備及其光學特性之研究", 國立台北科技大學製科所碩士論文, 93年6月, pp.37~39
- [35]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
- [36]S. Norrman, *et al*, "Optical properties of discontinuous gold films," Physical Review B vol. 18, No.2 15 JULY 1978
- [37]K. S. YEE, "Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell's Equations in Isotropic Media," IEEE Transactions on Antenna and Propagation vol. 14, No. 3 MAY, 1966, pp.302-307

- [38] <http://www.sun-mark.com.tw/p3.htm>
- [39]C. G. Bernhard, "Structural and Functional Adaptation in a Visual System," Endeavour 26, 1967, pp.79 - 84
- [40]Y. Ono, *et al*," Antireflection effect in ultrahigh spatial-frequency holographic relief gratings," Appl. Opt., vol. 26, No. 6, 1987, pp.1142-1146
- [41]M. E. Motamedi, *et al*," Antireflection surfaces in silicon using binary optics technology," Appl. Opt. vol.31, 1992, pp.225-229
- [42]P. Lalanne, *et al*, "Antireflection behavior of silicon subwavelength periodic structures for visible light," Nanotechnology vol.8 pp.53 - 56
- [43]Johnson and Christy," Optical Constants of the Noble Metals" PRB, 6, 4370, 1972
- [44]李秉璋、周淑金等,"氧化鋁奈米模板(AAO Template)製造技術與應用", 工業材料雜誌213期93年9月pp.106
- [45]G. Hass, "Mirror Coatings," Applied Optics and Optical Engineering, Rudolf Kingslake edited, Academic Press. N.Y., Volume 3, Chap. 8, 1965 pp.309-330
- [46]李正中, "薄膜光學與鍍膜技術", 藝軒圖書出版社 2004年第四版
- [47]高本慶, "時域有限差分法", 國防工業出版社 1995年出版
- [48]林振華, "電磁場與天線分析—使用時域有限差分法", 全華科技圖書 1999年出版
- [49]H. P. Herzig, "Micro-optics, Elements, systems and applications" Taylor & Francis 1997

Publications list of Chia-Jen Ting (200408~200803)

A. Journal Papers

a-1

Chia-Jen Ting, Meng-Chi Huang, Chien-Chung Fu, Hung-Yin Tsai, Chang-Pin Chou, "Low cost fabrication of the large-area anti-reflection films from polymer by nanoimprint/hotembossing technology," *Nanotechnology (SCI)* (已接受)

a-2

Chia-Jen Ting, Chi-Feng Chen, C. P. Chou, "Antireflection subwavelength structures analyzed by using the finite difference time domain method," *OPTIK(SCI)* (已接受)

a-3

Chia-Jen Ting, Hung-Yin Tsai, Chang-Pin Chou, H. Y. Lin, T. C. Wu, "Optical Characteristics of Silver Film on the Moth-eye Structure", *Journal of Mechanical Science & Technology(SCI)* Vol. 21, No. 10.2007 (已刊登)

a-4

Chia-Jen Ting, Hung-Yin Tsai, Chang-Pin Chou, "Fabrication of Large-Area Imprint Mold with High-Aspect-Ratio Nanotip Arrays of Sub-Micron Diameter", *Key Engineering Materials(SCI)* Vol. 364, pp607~612, 2008(已刊登)

a-5

Hung-Yin Tsai, Chia-Jen Ting, Kei-Lin Kuo, Chang-Pin Chou, "Finite Difference Time Domain Analysis of Sub-Wavelength Conical Structured Array for Antireflective Application", *Tamkang Journal of Science and Engineering(EI)*, Vol.10 No.2, pp127 ~ 101 (2007)(已刊登)

a-6

H. Y. Tsai, C. J. Ting, C. P. Chou "Evaluation research of polishing methods for large area CVD diamond film" *Diamond & Related Materials(SCI)* Vol.16, pp 253-161,2007(已刊登)

a-7

Hung-Yin Tsai, Chia-Jen Ting, Kei-Lin Kuo, Chang-Pin Chou, "Feasibility Study on UV YAG Laser Patterning on Diamond Film", *Key Engineering Materials(SCI)* Vol. 364, pp607~612, 2008(已刊登)

B. Conference Papers

b-1

C. J. Ting, H. Y. Tsai, C. J. Hsu, C. P. Chou, "Finite Difference Time Domain Analysis of 3-D Sub-wavelength Structured Array for Antireflective Application", *20th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC)2007.11.05 Japan* (已發表)

b-2

Chia-Jen Ting, Hung-Yin Tsai, **Chang-Pin Chou**, , H. Y. Lin, T. C. Wu, **“Optical Characteristics of Silver Film on the Moth-eye Structure”**, *Advances in Materials and Processing Technologies (AMPT)2007*.10.07 Korea (已發表)

b-3

Chia-Jen Ting, Hung-Yin Tsai, **Chang-Pin Chou**, **“Fabrication of Large-Area Imprint Mold with High-Aspect-Ratio Nanotip Arrays of Sub-Micron Diameter”**, *APCOM 2007*(Asia Pacific Conference on Optics Manufacture) 2007.01.11 Hongkong (已發表)

b-4

C. J. Ting, H. Y. Tsai, C. J. Hsu, Y. Y. Nieh, **C. P. Chou** , **“ Finite Difference Time Domain Analysis of 3-D Sub-wavelength Structured Array for Antireflective Application ”**, *IDW(International Display Workshop) 2006*(2006.12.06 Japan) (已發表)

b-5

Hung-Yin Tsai, **Chia-Jen Ting** , Kei-Lin Kuo ,**Chang-Pin Chou**, **“Feasibility Study on UV YAG Laser Patterning on Diamond Film”**, *APCOM 2007* (Asia Pacific Conference on Optics Manufacture) 2007.01.11 Hongkong (已發表)

b-6

蔡宏營,丁嘉仁,許沁如,周長彬, **“三維次波長奈米結構陣列應用於抗反射薄膜之時域有限差分法分析”**, *第十屆 微奈米工程暨微系統技術研討會* 2006.11.30 (已發表)

b-7

H. Y. Tsai, **C. J. Ting**, Y. Y. Chang, **C. P. Chou** , **“Nitrogen effect on the diamond deposition processing by 915-MHz MPCVD”**, *IMLF2006* (International Manufacturing Leaders Forum) 2006.10.23 Taipei (已發表)

b-8

C. Y. Hsieh, **C. J. Ting** ,H. Y. Tsai, Y. Y. Chang, P. Y. Liu, C. H., Wu, C. Y. Cheng, **C. P. Chou**, **“The Effects of Surface Treatment on the Morphology of CVD Diamond Films by Electrophoretic Seeding and Ultrasonic Scratch Methods”**, *ISNM 2004*(International Symposium on Nanomanufacturing) Korea(已發表)

C. Patents (工研院機械所專利申請書)

c-1

專利名稱：具高散熱及絕緣之矽-鑽石結構與製程技術

發明人：劉丙寅，蔡宏營，丁嘉仁，謝丞聿，張延瑜，周長彬

申請地區：中華民國

申請日期：2005.07

申請種類：發明

c-2

專利名稱：

中文：一種具奈米結構表面之塑膠隔熱膜片

英文：Polymer Window Film with Nano-structured Surface

發明人：丁嘉仁，許沁如，聶雅玉，周長彬

申請地區：中華民國、美國、中國大陸

申請日期：2006.12

申請種類：發明

D.其他

d-1

機械月刊 382 期(2007/05) “次波長奈米結構於抗反射塑膠膜片之
應用”

d-2

機械工業雜誌 282 期(2006/09) “次波長結構抗反射膜發展現況”

