

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

隨著液晶平面顯示產品的快速發展及普及，抗反射膜片（anti-reflection film；AR film）已成為追求更高視覺效果之必備產品，舉凡需透過視窗螢幕讓眼睛接收訊息的所有尺寸的顯示產品，包括液晶顯示器之偏光膜（基材為 TAC）、觸控面板之上板（基材為 PET）、投影電視之前板（基材為 PC）、電漿顯示器（PDP）及映像管之前板（基材為玻璃）及光學鏡片...等，應用範圍可謂相當廣泛。分析光線在不同介質間傳遞時，在界面會有部分穿透、反射的現象[1]，

如圖 1.1 所示。

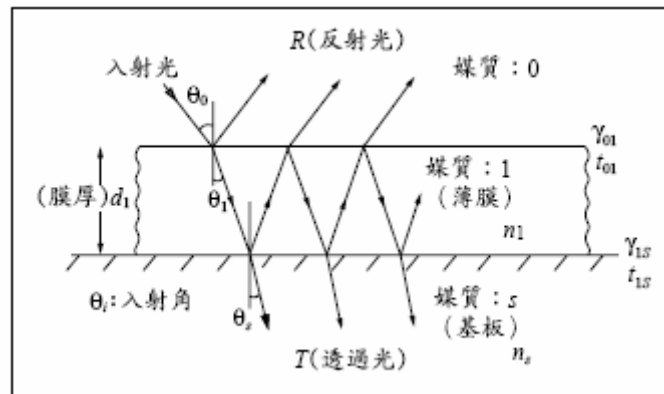


圖 1.1 入射光通過不同介質所產生的反射與穿透

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

透率[2]，如圖 1.2 所示，有無抗反射的處理情況比較。



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

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

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

目前常見的降低反射率之方法有兩種：

(1) 利用多層膜光學干涉[6]：

此方法是利用入射波通過塗層表面時，有穿透及反射產生，而穿透的光線抵達另一界面時，亦會有部分穿透與反射。若控制膜層的光學厚度（膜層折射率與膜層厚度相乘值）為入射波波長的  $1/4\lambda$  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 0 之抗反射效果，但對其他波長處反射率不一定為 0。理論上此類的抗反射膜，能夠使某一處波長的反射率降低至零，但是由於目前材料沒有足夠低折射率的材料存在。因此為了要在寬廣波域內得到很低的反射率，於是需要鍍多層膜的方式，來達到特定波段更完整的抗反射效果，一般的乾式製程、濕式製程皆是運用此原理，所衍生出來的技術。

AR鍍膜可使反射率降低至 $<1\%$ ，常用真空蒸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 $\text{TiO}_2$ 為主，低

折射率的材料以 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 為代表，經設計鍍上二層、四層或更多層  
的交替多層薄膜，即可將反射率降至1%以內，因不是連續式生產，  
其單價較高且尺寸受限，主要應用於戶外使用的攜帶式產品；另一種  
low reflection film (LR) 單價較低，主要是塗佈具有抗反射之材料，  
可以連續式生產，但僅可將反射率降低至2%，多使用在大尺寸的顯  
示器上。一般顯示器用光學抗反射膜片結構如圖1.3所示。

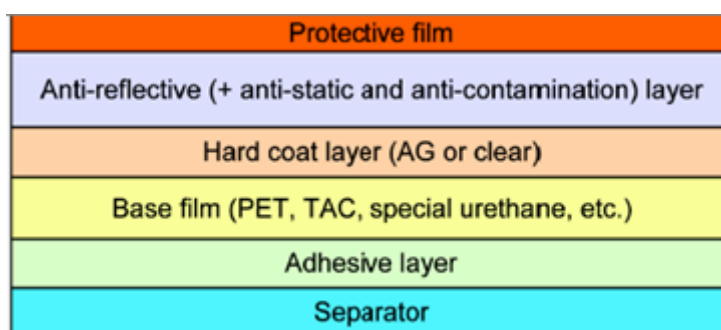


圖 1.3 抗反射 (AR) 塑膠膜片結構

## (2) 非均質層 (Inhomogeneous layer) [7]：

非均質層法是基材表面有一非均質層材料，此結構的設計是使得  
折射率能從空氣介質連續漸變到基板的情形，而且在基板上的這些結  
構大小尺度，必須小於光之波長，以減少光通過此結構所產生的散  
射，而達到降低反射率的效果。表面結構的光學特性解釋如下，如果  
是連續的表面結構變化，就像是漸變或是梯度的折射率變化，可藉由  
等效膜層的梯度折射率，呈現出有效的趨勢變化，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。

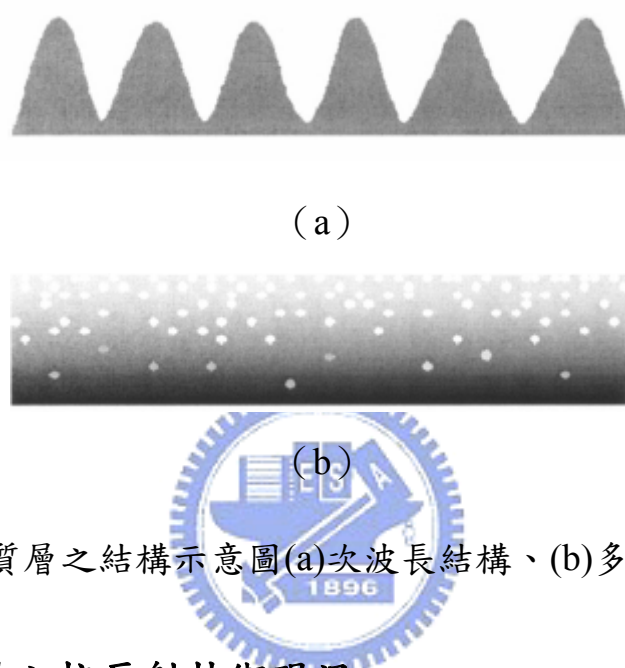


圖1.4非均質層之結構示意圖(a)次波長結構、(b)多孔性的膜層

## 1.2 塑膠膜片之抗反射技術現況

塑膠材料因為有優異特性與價格便宜的優點，使得射出成型或熱壓技術產生的塑膠元件將取代玻璃材質的光學元件。在塑膠表面上產生的抗反射塗層或減少反射效果，兩種方式都扮演著重要的角色。抗反射性質著重部分有增加光線穿透率、增進顯示對比；並且在成像和清晰系統中，避免眩光及鬼影的形成。抗反射（anti-reflection；AR）塗層應用在玻璃光學上已經有多年的成效；而在塑膠材料上的塗層是目前迅速發展的領域，應用層面包括：眼鏡的塑膠鏡片和光學透鏡、

行動電話的攝影鏡頭、以及用在保護顯示器或螢幕表面的護目裝置等。

對於熱塑性材料在光學上的一些重要特性[8]，如表 1.1 所示。當使用電漿或化學製品時，不同化學成份會產生不同的反應。塗佈在塑膠材料上對於長期穩定性的考量，最顯著的環境威脅因素如：紫外光照射和多變的濕度環境，這些威脅將導致聚合物塗層產生體積形狀變化和結合面的影響。另外對於塗佈製程的容許溫度考量方面，塑膠基材在乾式製程上使用蒸鍍方式是困難的，而濕式製程則需考慮高溫硬化過程。因此，已制定於玻璃的塗佈技術並不能用在聚合物上，而且不同的聚合物需要不同的製程參數。

表 1.1 熱塑性材料的性質

材料	型號	$n_D$ (587.6nm)	Abbe $V_D$ 值	光的透射 度(%)3mm	抗拉強度 (MPa)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	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
聚酰胺	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：SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>... 等材料，附著在基板上，利用折射率的差異，加以設計並精確的控制厚度，可以得到較佳的抗反射效果，這屬於乾式製程；上述的方式是常見的鍍抗反射膜 (anti-reflection coating) 的技術。而製程溫度必需低於塑膠基材的熱變形溫度，其大部分塑膠材料的熱變形溫度在120°C左右。可參照表1.1的說明。

現今塗層技術基於離子輔助於蒸鍍的應用處理或冷電漿式 (cold plasma) 的化學氣相沉積 (CVD) 製程[9-10]，使得製程溫度可以控制在低溫。有關離子輔助製程的例子簡單介紹如下：電漿離子助鍍 (plasma ion assisted deposition) 技術，當充以氬氣則產生輝光放電，形成電漿，於是電子在強力磁場作用下環繞行進，離子跟著被吸向基板上，產生沉積效果；而通常離子能源在60到180 eV之間，但是對薄層塑膠製品來說只要在120 eV以下就可完成[11]。另外磁控濺鍍 (magnetron sputtering deposition) 製程也是一種在塑膠基材上做鍍膜的方式，因為它有較高的能量和濺射率，使得在熱塑性材料上也有很好的薄膜品質，而且密閉的反應室為低溫製程。電漿輔助化學氣相沉積法 (PECVD) 在塑膠基材上沉積薄膜，他的優點為使用微波

(microwave) 或射頻 (radio frequency) 式電漿提供能量，所以成長溫度可以較一般的CVD系統更低，但缺點是容易會有微粒的污染以及薄層的均勻性不易控制[12]。

## (2) 濕式化學塗佈 (溶膠-凝膠法；sol-gel)：

所謂溶膠-凝膠法製程 (sol-gel process) 係利用次微米膠體懸浮物 (submicron colloidal particles suspension) 來製備粉末或薄膜材料的方法。利用溶膠-凝膠法來製備奈米級材料是一種具有前瞻性的製備方法。這是因為它具有：在低溫合成可大幅降低製造成本、有機與無機物的比例可依材質所需而自由調整、薄膜容易達成均一性等等，因此可廣泛的應用在塑膠材料上，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。而目前已經有處理黏著效果的一些方法：表面交叉結合法、介面擴散法；來加強分界層的抗壓能力與黏著力。而波長能量也會對黏著性質產生影響，當低於波長 200nm 時，



磁性輻射物有足夠的能量去破壞結合力；相對的低於波長 120nm 時，光子能量可解離有機物分子。不過我們可藉由選擇不同的塑膠材料，來減少輻射能產生的化學反應；而且輻射的穿透深度取決於材料本身的吸收係數[13]。

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

## (2) 機械性質與熱效應問題：

由於薄膜與基材之間有不協調的熱能與應力成長，使得塗層會產生殘留應力的問題，而在塑膠基材上沉積薄膜時，因為基材與薄膜兩者之間的熱膨脹差別，更產生了熱應力的起源[14]。在許多的研究指出，殘留應力的產生取決於真空鍍膜製程的參數，可透過調整製程參數範圍，來降低問題的嚴重性。而控制製程溫度將是影響整個問題的所在。

因為有殘留應力的產生，使得成長的薄膜會有脫落與裂痕的情形發生，如圖 1.5 所示，在 PMMA 基材上塗上 1 $\mu$ m 的 SiO<sub>2</sub> 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 1.6 所示。彎曲的痕跡是塗層壓力產生不均勻的關係。

塗層壓力可透過限制薄膜厚度和沉積參數來達到最佳化的控制，以防

範脫落的情形發生[15]。

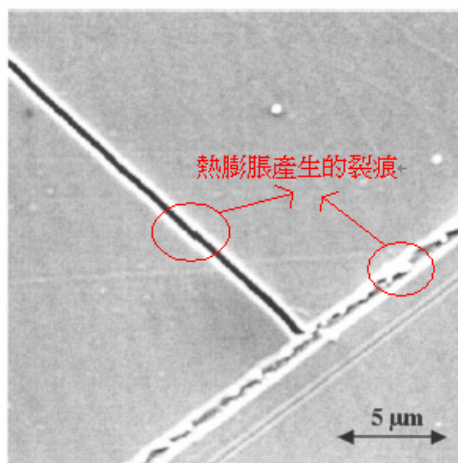


圖 1.5 成長薄膜之間所引起的熱膨脹破裂

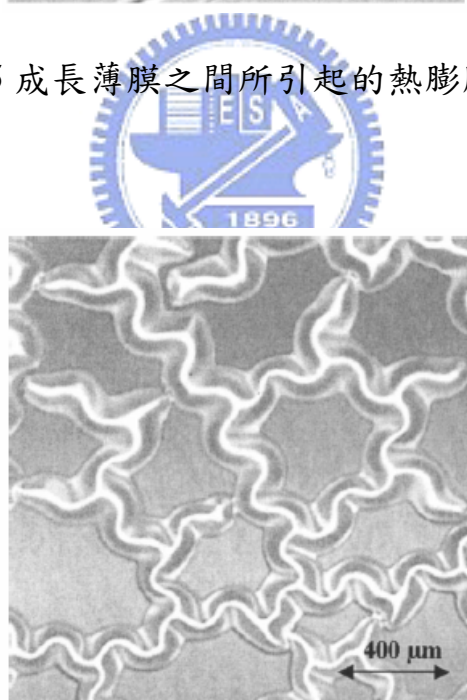


圖 1.6 塗層壓力不均勻產生蠕蟲狀的痕跡

### 1.3 研究動機

由於在塑膠基材上鍍多層膜的方式，使得被鍍物與基板之間存在著一些問題，例如：黏著性、熱匹配、薄膜厚度的控制與鍍膜技術...等等。因此除了塗佈材料的方法外，另一種創新製作單一層的奈米結構是目前正被探討研究的方式。從夜行昆蟲的眼睛角膜上發現存在著一些尺寸小於波長的突起結構，此結構大小大約在200~300nm，也就是這樣的結構使得夜行昆蟲在行進上，不受光線的干擾而能順利的飛行。其小於波長的突起結構本身就是一種自然界中的抗反射結構。

目前在次波長結構成行的方式大部分都是使用微影製程為主，不論是使用電子束 (electron beam)、雷射刻寫等儀器作用於光阻、矽、石英或其他材料上。而在2003年德國Fraunhofer研究中心的V. Boerner等人發表，利用全像曝光 (holographic exposure) 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，做日後成型用[16]。

而本文有別於上述的方式，我們使用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

奈米針尖陣列 (nano tip arrays)，然後利用精密電鑄方式翻製成模具，再以熱壓製程 (hot embossing) 將模具的表面結構轉印到塑膠基材上，並分析其光學性質。

#### 1.4 研究目的

於塑膠基材上進行奈米針尖陣列結構之製作，觀察不同深寬比長之奈米結構其光學性質的影響，期望利用此一單層結構能夠在光的寬頻譜 (broad band) 波長範圍達到抗反射效果。

