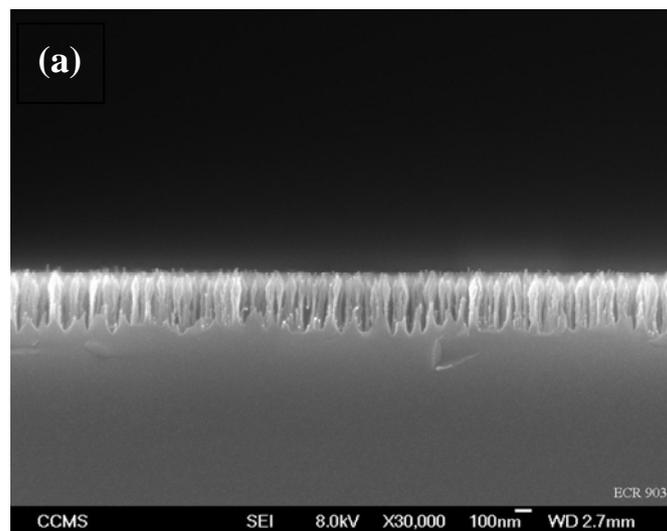


## 第五章 結果與討論

### 5.1 矽奈米針尖陣列特性分析

#### 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，我們可藉由掃瞄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深寬比長度。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 $\mu\text{m}$  左右，可調整的深寬比 (aspect ratio) 範圍約為 2 到 8 的矽奈米針尖結構。



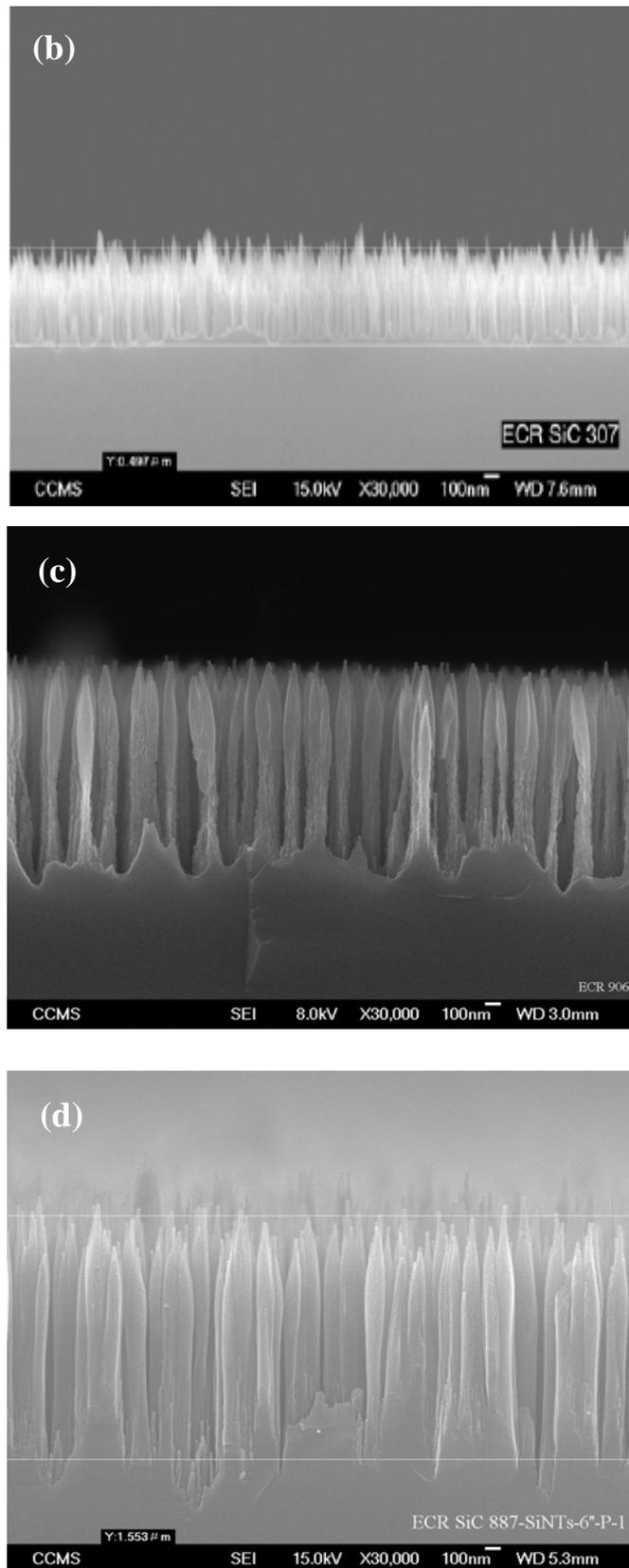


圖 5.1 各種不同長度的矽奈米針尖之 SEM 橫截面影像

(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。隨著矽奈米針尖深寬比的增加，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%，深寬比為2~8之反射率約在25%、20%、10%、5%。

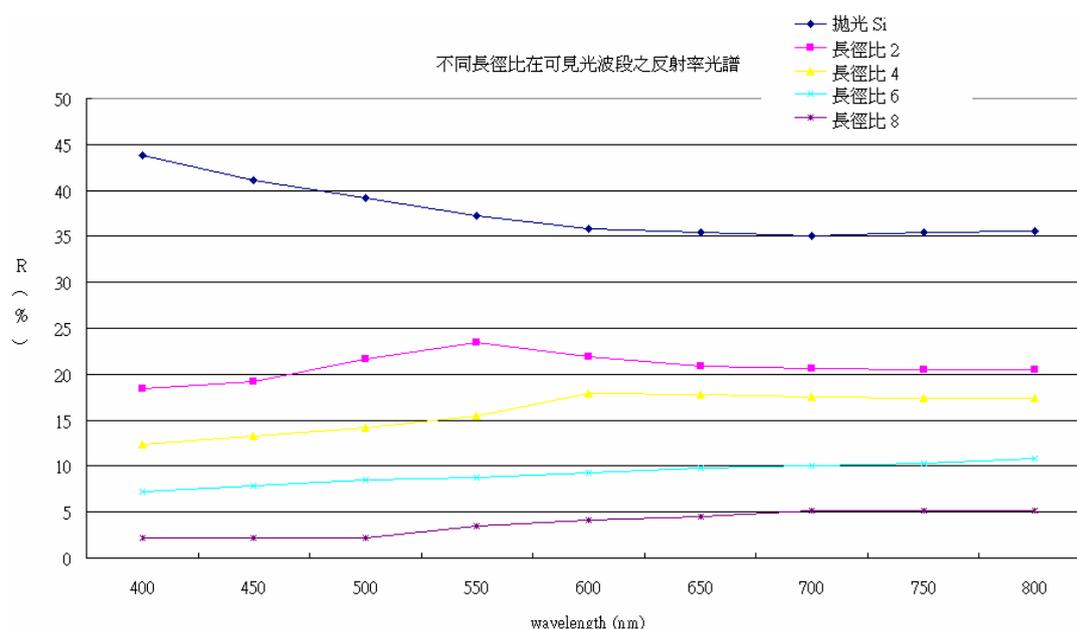


圖 5.2 各種不同長度的矽奈米針尖在可見光波段之反射率光譜

### 5.2 精密微電鑄奈米針尖陣列

由於矽奈米針尖結構強度太脆弱，無法直接轉印成型在塑膠基材上，所以我們以電鑄（electroforming）方式將不同的深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。經過 10 小時的電鑄過程，我們得到厚度

約 120 $\mu\text{m}$  的奈米孔洞狀模具。將矽奈米針尖結構翻鑄成模具的結果可從圖 5.3 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。

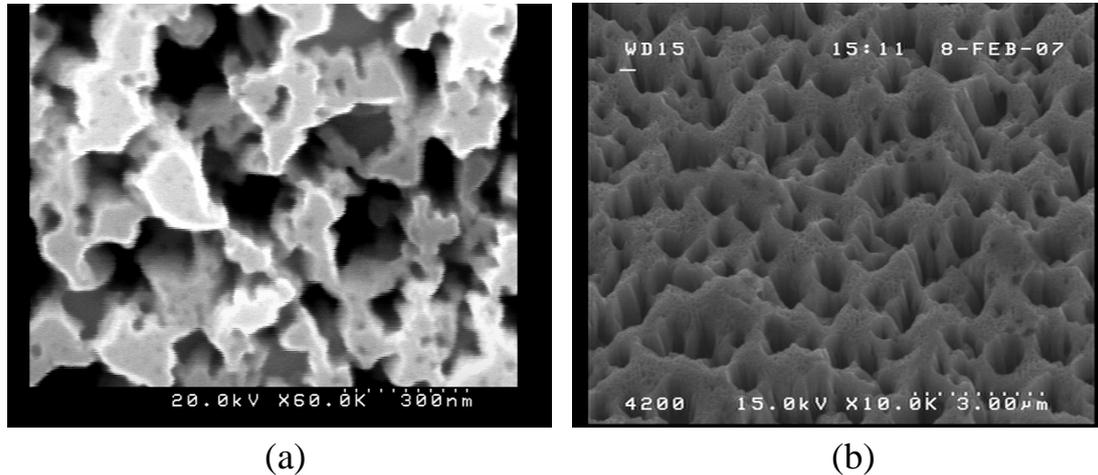


圖5.3 翻鑄成高深寬比的奈米針尖孔洞狀模具之SEM影像

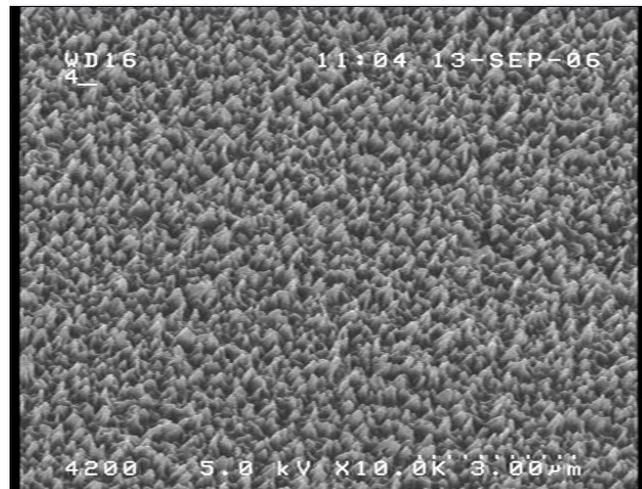
(a)上視圖 (b)傾斜10度平視圖

## 5.3 塑膠膜片奈米針尖陣列之特性分析

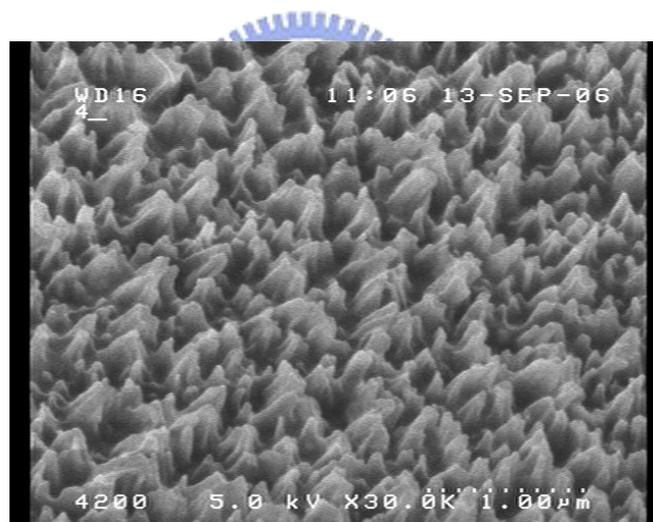
### 5.3.1 PMMA奈米針尖陣列之表面形貌

透過奈米針尖孔洞模具可壓印出不同深寬比的三維塑膠奈米針尖結構，藉由掃描式電子顯微鏡來觀察矽奈米針尖的表面形貌、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  $110^\circ\text{C}$  時，壓出結構的週期寬度在 100nm 到 150nm 左右，長度分佈在 120nm 到 250nm。由於轉印成形過程溫度較低，使得熱壓成果之結構深寬比約在 1.2~1.6 間，如圖 5.4 所

示。其冷卻後試片各處皆可順利脫模完成，而且塑膠奈米針尖結構分佈的密度很高，沒有分佈不均勻的問題發生。



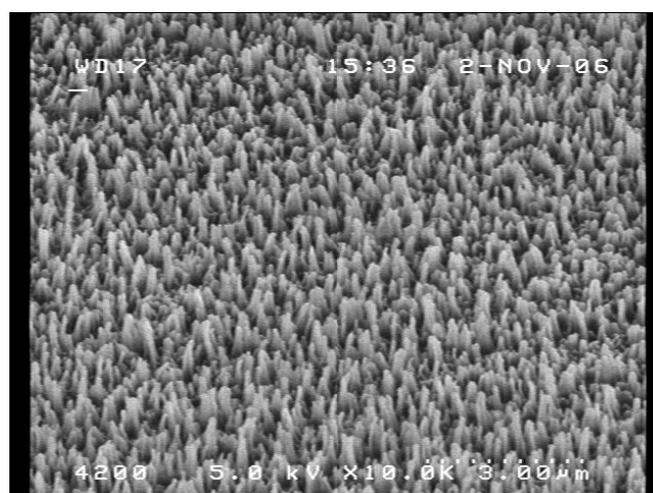
(a)



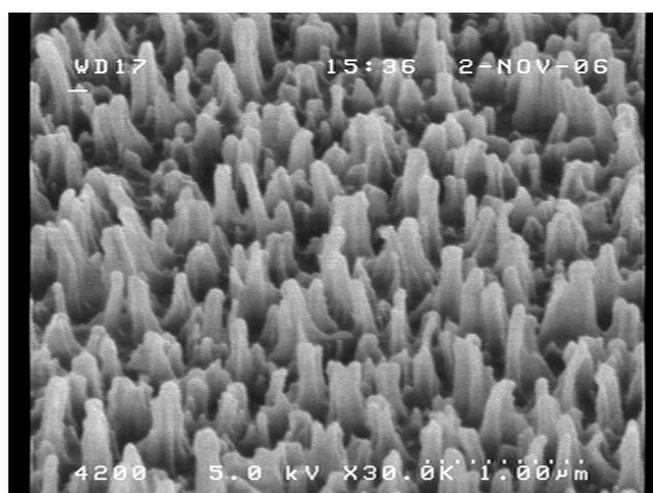
(b)

圖5.4 熱壓成形溫度低（ $110^{\circ}\text{C}$ ）其深寬比在1.2~1.6間，週期寬度在100nm到150nm左右，長度分佈在120nm到250nm而提高其熱壓溫度到 $135^{\circ}\text{C}$ 時，壓出結構的週期寬度在100nm到150nm左右，長度分佈在320nm到460nm。其轉印深寬比與成形性良好，熱壓成果之結構深寬比約在2.6~3.0間，如圖5.5所示。從圖中可觀察熱

壓溫度到 $135^{\circ}\text{C}$ 時，在膜片上一樣具有密度高的塑膠奈米針尖結構分佈特性，但從圖5.5 (b)中可看出某些地方針尖結構高度相差很多，應該是奈米針尖孔洞模具與高分子材料膨脹係數不同，以及高深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。



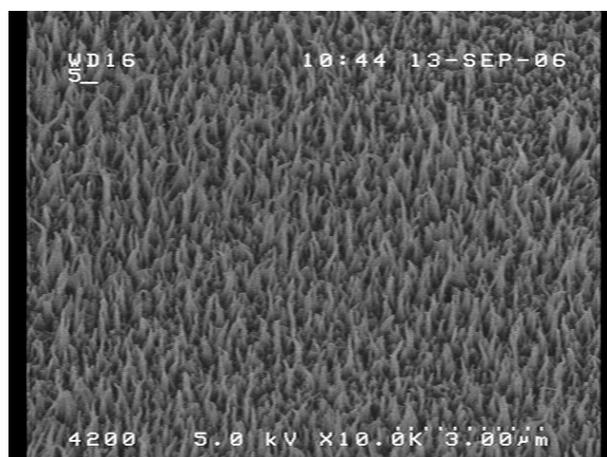
(a)



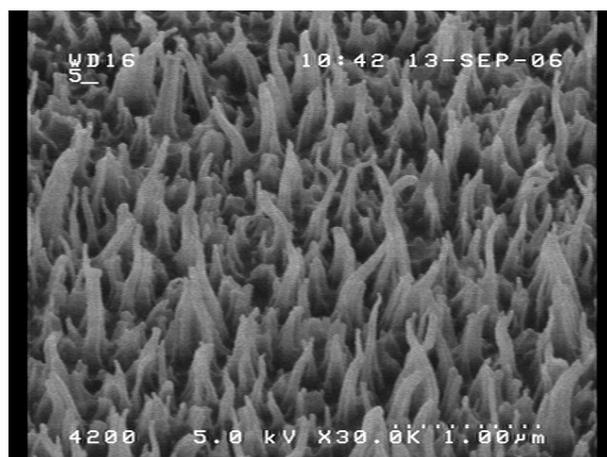
(b)

圖5.5 熱壓成形溫度 $135^{\circ}\text{C}$ 其深寬比在2.6~3.0間，週期寬度在100nm到150nm左右，長度分佈在320nm到460nm

將熱壓溫度提高到 $160^{\circ}\text{C}$ 時，壓出結構的週期寬度在 $100\text{nm}$ 到 $150\text{nm}$ 左右，長度分佈在 $480\text{nm}$ 到 $600\text{nm}$ 。熱壓成果之結構深寬比約在 $3.4\sim 4.0$ 間，如圖5.6所示。由圖中可觀察到高深寬比針尖結構的成形轉印分佈密度佳，而脫膜過程一樣有挾持破壞，使得有些針尖結構高度變低，整體的奈米針尖結構分佈為非週期性的排列。在圖5.6 (b)發現其結構尖端有些呈現傾斜情形，我們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5.6 熱壓成形溫度 $160^{\circ}\text{C}$ 其深寬比在 $3.4\sim 4.0$ 間，週期寬度在 $100\text{nm}$ 到 $150\text{nm}$ 左右，長度分佈在 $480\text{nm}$ 到 $600\text{nm}$

### 5.3.2 PMMA 奈米針尖陣列之反射率光譜分析

將熱壓成形於 PMMA 膜片上的奈米針尖結構做光學性質檢測，首先我們先對 PMMA 膜片材料進行反射率光譜分析，然後再對 PMMA 膜片上附有奈米針尖陣列結構的試片做分析，量測範圍從 250nm~2200nm。在可見光波段（380nm~760nm）量測結果如圖 5.7 所示，PMMA 膜片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 %），而具有 PMMA 奈米針尖陣列的試片，從圖 5.7 的反射率光譜來看，可以觀察到 PMMA 奈米針尖具有降低反射率的效果。圖中奈米針尖的長度為 480nm 到 600nm，深寬比在 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。

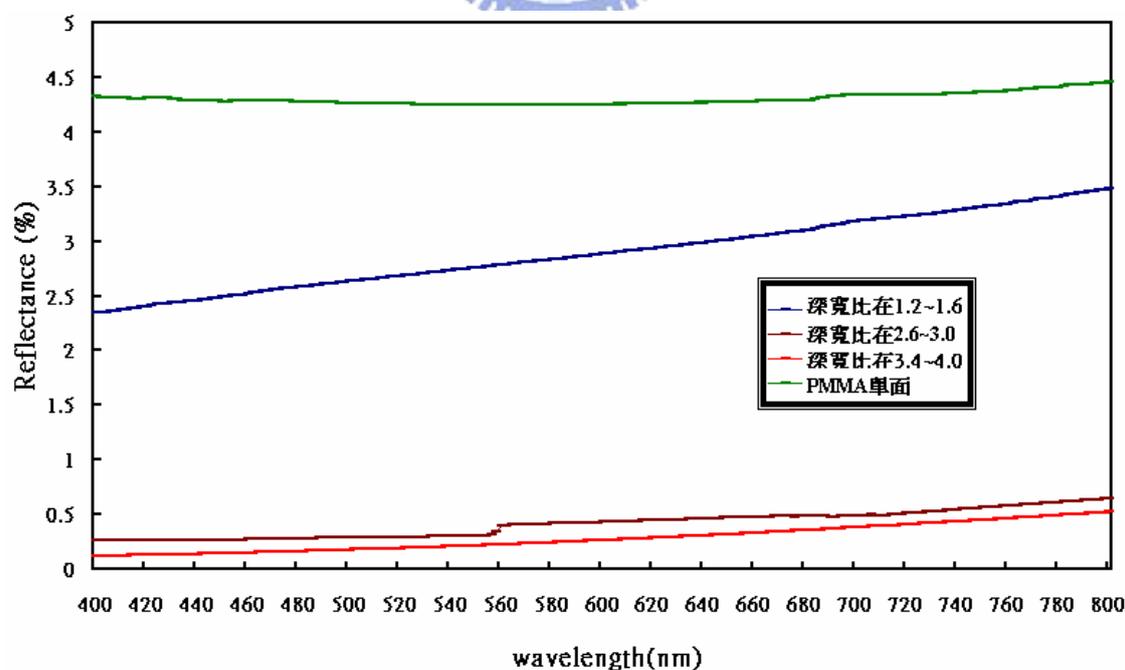


圖 5.7 不同長度的 PMMA 奈米針尖在可見光波段之反射率光譜

尤其光波段在 400nm 到 550nm 時,PMMA 膜片材料的反射率約為 4.3 % ,而具有 PMMA 奈米針尖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 %)效果還要來的好。

觀察 PMMA 奈米針尖結構對抗反射的影響,從圖 5.7 可見光波段範圍進行反射率的量測結果顯示,隨著奈米針尖長度與深寬比的增加,而反射率呈現逐漸降低的趨勢。圖中奈米針尖的長度為 320nm 到 460nm,深寬比在 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 % ;而針尖的長度為 120nm 到 250nm,深寬比在 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 膜片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我們將針對針尖結構的深寬比與反射率之間的關係,並加以比較繪出圖形,如圖 5.8 所示。我們的實驗結果若以可見光波段之 550 nm 波長之反射率光譜為例,可以發現當 PMMA 奈米針尖長徑比越大時反射率越低,呈現近似線性的趨勢變化。

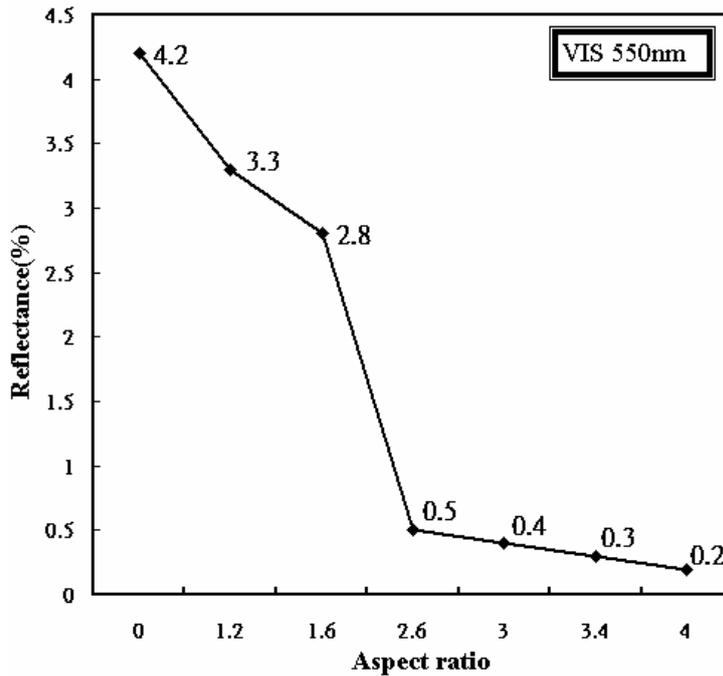


圖 5.8 不同深寬比的 PMMA 奈米針尖在 550 nm 可見光波段時之反射率

再來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。以深寬比在 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 5.9 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。因此我們發現 PMMA 奈米針尖陣列結構，在紅外光波段的抗反射效果比可見光波段來的差。

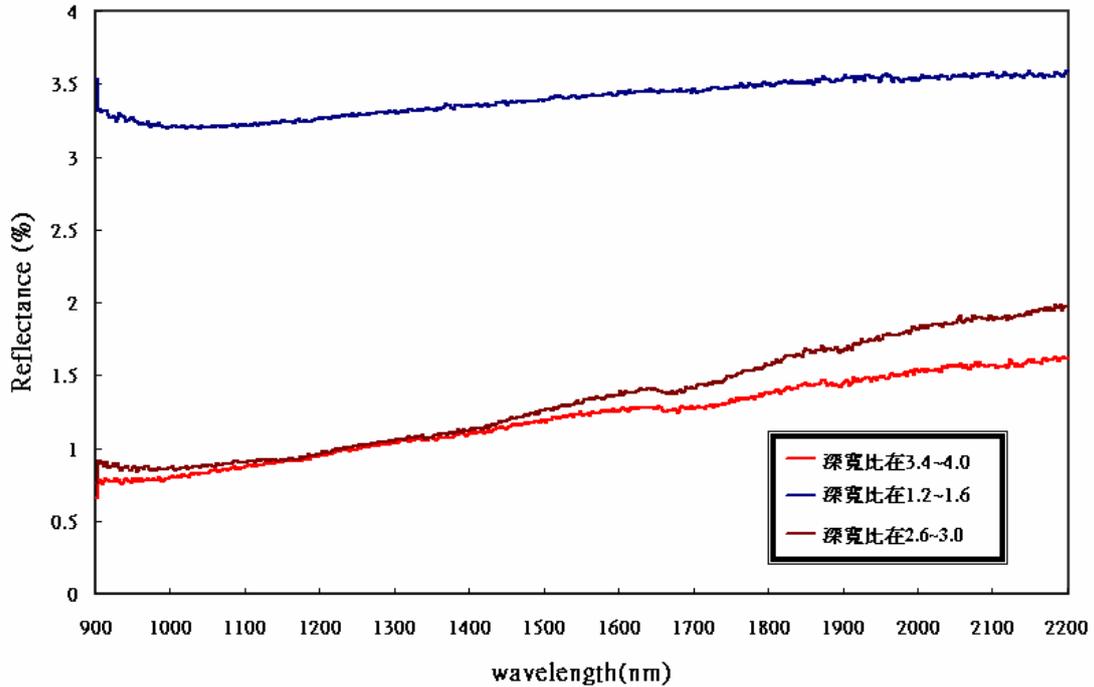


圖5.9 不同長度的PMMA奈米針尖在紅外光波段之反射率光譜

由圖中5.9在紅外光波段範圍進行反射率的量測結果顯示，隨著奈米針尖長度與深寬比的增加，反射率一樣有呈現降低的趨勢。圖中奈米針尖的深寬比在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 %；而針尖的深寬比在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膜片材料相比其反射率略降1 %。

對於PMMA奈米針尖的抗反射量測分析，上述已經完成反射率的量測，接下來針對量測全角度的偏振光分析，能夠對不同角度的入射光波通過具有奈米結構表面，提供更完整的反射率現象。針對奈米針尖結構之深寬比在3.4~4.0間的試片做全角度的偏振光分析，分析的條件固定在550nm光波段，入射光角度為0~60度，而每次入射角度

增加為5度，分析結果如圖5.10所示。由圖中可觀察到入射光角度從5度到40度時，所量到的反射率從0.45~0.65 %，反射率上升的速度較為緩慢；然而入射光角度從40度以後到60度時，反射率變化甚快，當入射光角度為60度時，其量測到的反射率增加到1.2 %，比原先相差了很多。因此，當入射光角度一直增加時，我們可以發現反射率變大，原因在於入射光角度變大時，使得入射光波通過奈米針尖所產生的等效折射率變差，而讓大部分的入射光碰到介質後被反射出來，因而讓抗反射的效果變差。

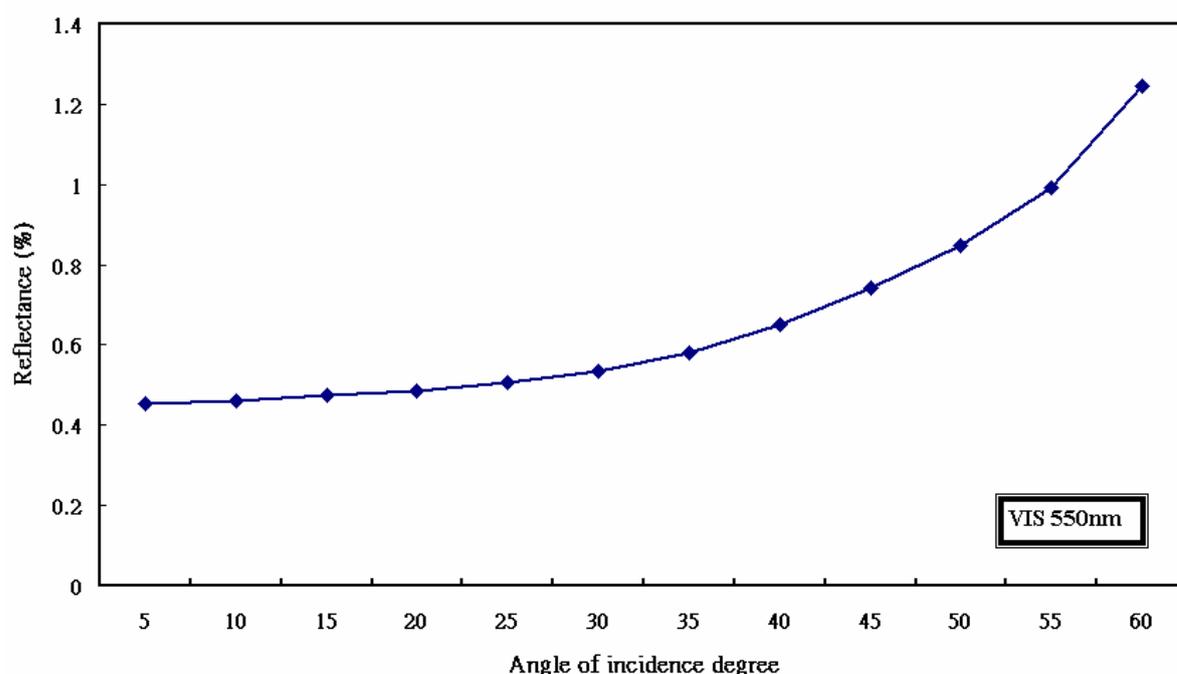
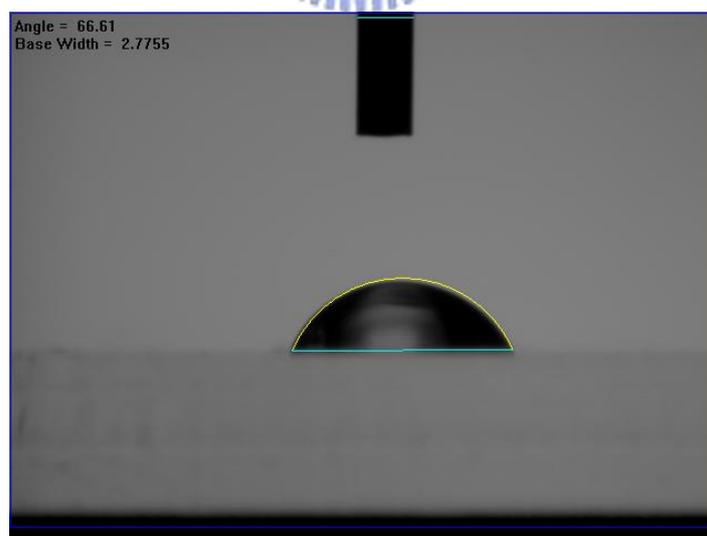


圖5.10 不同角度的入射光在可見光波段550nm之反射率光譜

### 5.3.3 PMMA奈米針尖陣列之接觸角分析

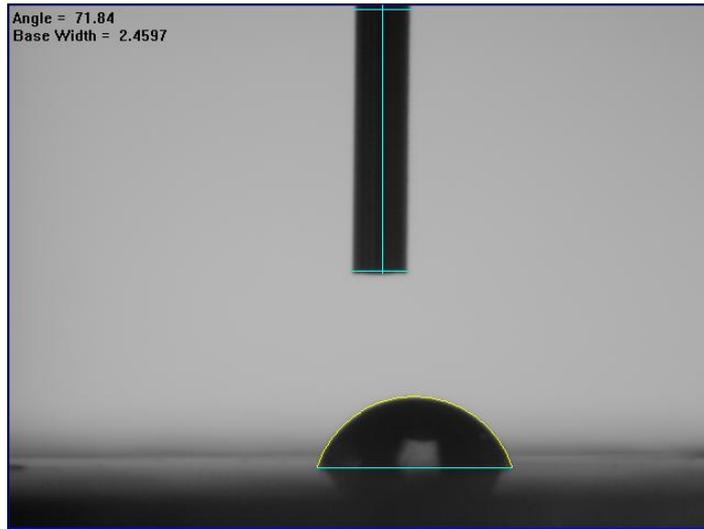
對於具有奈米針尖結構的表面，可藉由接觸角量測儀與 CCD 可動態擷取影像來觀察表面的疏水特性。首先我們先對 PMMA 表面無結構的膜片進行接觸角（contact angle）的分析，接著分別對 PMMA 膜片上附有不同深寬比奈米針尖陣列結構的試片做量測，量測結果如圖 5.10 所示。圖 5.11 (a) 為 PMMA 膜片材料表面無奈米結構，其量得接觸角角度值為 66.61 度；圖 5.11 (b) 奈米針尖深寬比在 1.2~1.6，量得接觸角角度值為 71.84 度；圖 5.11 (c) 奈米針尖深寬比在 2.6~3.0，量得接觸角角度值為 104.51 度；圖 5.11 (d) 奈米針尖深寬比在 3.4~4.0，量得接觸角角度值為 112.86 度。由上述的結果可以發現，當表面具有奈米針尖結構時所量測到接觸角會有增加的現象。



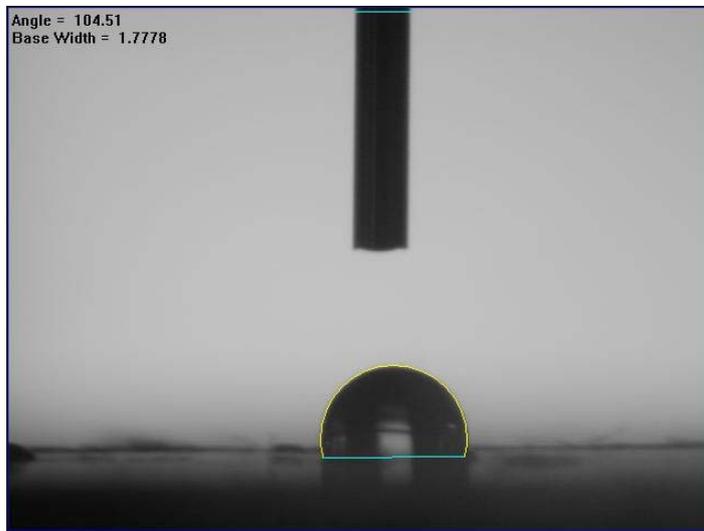
(a)

圖5.11 PMMA膜片上不同深寬比的奈米針尖結構之接觸角

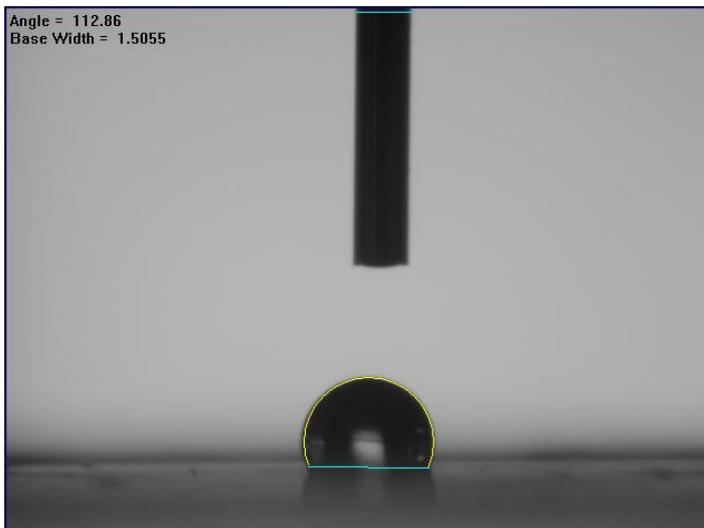
(a) 66.61度 (b)71.84度 (c) 104.51度 (d) 112.86度



(b)



(c)



(d)

隨著奈米針尖長度與深寬比的增加，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（self-cleaning effect）能力的目標還有待改善，因為超疏水性表面的接觸角需要大於140度。

