

文章编号 1004-924X(2014)11-2937-08

表面无序亚微米结构高效扩散膜

王 敏, 薛旭峰, 叶雄鹰*

(清华大学 精密仪器系 精密测试技术及仪器国家重点实验室, 北京 100084)

摘要:提出了表面无序亚微米结构高雾度和高透光率扩散膜的制备方法。通过模板复制法,基于硅锥模板和阳极氧化铝模板制备了具有表面无序亚微米结构的聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚苯乙烯(PS)薄膜。结果表明,表面无序亚微米结构可以显著增加薄膜的雾度。结构的形貌和尺寸对薄膜光扩散性能有重要影响,其中利用锥径 650 nm 的硅锥模板得到的具有表面无序亚微米孔结构的 PDMS 薄膜的雾度达到 92%,透光率为 90.9%,有效散射系数为 83.7%;同一模板制备的 PS 薄膜的雾度达到 97.9%,透光率为 85%,有效散射系数为 83.2%;这二种微结构薄膜都可用作高效扩散膜。结果表明:利用硅锥模板制备这种高效扩散膜,工艺简单、成本低,对聚合物材料没有选择性,有望实现高性能扩散膜的大规模生产。

关键词:聚合物薄膜;扩散膜;表面亚微米结构;模板复制;雾度;聚二甲基硅氧烷(PDMS);聚苯乙烯(PS)

中图分类号:O484.1;TB383 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20142211.2937

Efficient diffusers with surface disordered submicron structures

WANG Min, XUE Xu-feng, YE Xiong-ying*

(State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instrument,
Department of Precision Instrument, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

* Corresponding author, E-mail:xyye@mail.tsinghua.edu.cn

Abstract: A preparation method for diffusers with surface disordered submicron structures was proposed, which are characterized by a higher haze property and higher transmittance. By replication method, the diffusers with surface disordered submicron structures were prepared based on silicon-cone molds and anodic aluminum oxide molds for polydimethylsiloxane (PDMS) and polystyrene (PS). It demonstrates that the surface disordered submicron structures significantly enhance the haze properties of polymer films. Moreover, the morphologies and dimensions of the submicron structures have important effects on the diffusing property of the polymer films. The fabricated PDMS films with disordered submicron-holes replicated from a silicon-cone mold with a cone diameter of 650 nm has a haze of 92%, a transmittance of 90.9% and an effective diffusion coefficient of 83.7%. Accordingly, the haze, transmittance and effective diffusion coefficient of PS films obtained from the same silicon-cone mold are 97.9%, 85% and 83.2%, respectively. Both films diffuse light effectively and are used as diffusers properly. The results indicate that using silicon-cone mold based replication method to fabricate the efficient diffusers is simple, low-cost and compatible with different polymers, and is able to be employed for mass production.

收稿日期:2014-02-27;修订日期:2014-04-28.

基金项目:北京市自然科学基金资助项目(No. 3122021)

Key words: polymer film; diffuser; surface submicron structure; replication; haze; polydimethylsiloxane(PDMS); polystyrene(PS)

1 引言

光扩散膜(或板)可将点、线光源转化成线、面光源,多用于液晶显示器的背光模组,以及各种投影屏幕等,以增大显示屏幕的视角和改善成像性能^[1-2]。随着发光二极管(LED)照明的推广,光扩散膜也用于LED,以使照明光分布均匀柔和、消除眩晕^[3]。近期,研究人员还将扩散膜用于太阳能电池组件中,以增加活性层中的光程从而提高光电转换效率^[4]。

评价光扩散膜的两项主要技术指标是透光率和雾度^[5],透光率是透过样品的光通量与入射的光通量的百分率;雾度是偏离入射方向大于 2.5° 的透射散射光通量与透过样品的总光通量的百分率。优良的光散射材料应该同时具有高透光率和高雾度指标。传统的体扩散板依靠分散在内部的微球来实现对光的散射^[6-8],通常能达到较高的雾度,但透光率偏低。例如,陆馨等人^[7]在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基板中添加亚微米级粒子制备的扩散材料,雾度为89%,但透光率只有69%;而以聚碳酸酯(PC)为基材,有机硅类树脂作扩散剂制备的扩散板,雾度可达90.9%,但透光率仅为80.8%,仍偏低^[8],从而造成了光能的浪费。微尺度的表面浮雕型扩散膜通过其表面的微凹凸结构实现对光的扩散,并因此成为近年的研究热点,如微透镜阵列型扩散膜^[9-10]和全息型扩散膜^[11-12]。它们通过控制表面微结构的尺寸和分布方式能调节其扩散性能,但是微结构的制备工艺复杂,成本较高,难以实现大规模生产,从而限制了表面浮雕型扩散膜的使用。而无序表面微结构可通过简单的微加工获得,如干法刻蚀或者湿法腐蚀都能获得表面无序的微结构。Wang等人^[13]利用强酸腐蚀聚二甲基硅氧烷(PDMS),在其表面形成无序的微米级的起伏,获得了具有高透光率的扩散膜,但是其扩散效果却比较有限。Hein等人^[14]利用无掩模干法刻蚀直接在玻璃上

制备了无序微结构,其扩散性能良好,雾度最高达到86%,透光率达88%,但这种制备方法成本高,也难以推广到聚合物材料中。

亚微米尺度的结构能对光产生以前向为主的米氏散射^[15],而结构的无序表现为与光作用没有波长选择性^[13],所以无序的亚微米结构在宽波段对光有较好的前向散射效果,即对光既有较好的散射性,又有较高的透光率。基于此,本文提出了一种表面无序亚微米结构的高雾度和高透光率的扩散膜,通过简单、低成本的模板复制法^[16-18],用硅锥模板和阳极氧化铝模板分别制备了具有表面无序亚微米孔结构和无序亚微米柱团簇结构的聚合物薄膜,并对薄膜的光学性能进行了测试。

2 实验

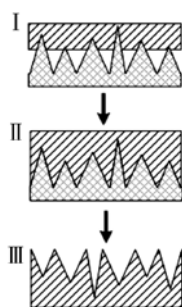
2.1 材料

实验选择杨氏模量较低的PDMS(SYLGARD 184, Dowcorning (USA), $E=1.84\text{ MPa}$, $n=1.4118$)和杨氏模量较高的聚苯乙烯(PS,百灵威科技有限公司, $E=3.6\text{ GPa}$, $n=1.5917$)作为制备扩散膜的材料。选用具有无序亚微米锥的硅锥模板(中科院物理所)和具有亚微米孔的阳极氧化铝模板(AAO,上海上木科技有限公司)。硅锥模板是边长为2 cm的正方形薄片,表面有亚微米尺寸的锥阵列,两块模板分别为锥底座直径约为650 nm的1#模板和锥底座直径约为320 nm的2#模板。AAO模板为直径2 cm的圆薄片,孔直径约为180 nm,孔深有3种,分别为2, 10, 20 μm 。

2.2 制备工艺流程

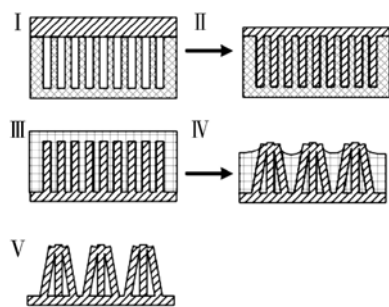
基于硅锥模板复制法的制备工艺如图1(a)所示。首先在硅锥模板表面旋涂一定厚度的聚合物液体(图1(a)-I),在表面张力的作用下聚合物流入微锥之间的空隙直到填满,然后加热模板使聚合物固化(图1(a)-II),最后将聚合物薄膜从模板上缓缓揭起,得到表面具有无序亚微米孔的聚

合物薄膜(图 1(a)-III)。对于 PDMS, 聚合物液体是指本体与固化剂 10 : 1 混合均匀后的 PDMS 预聚物, 加热 100 °C, 保持 2 h 固化; 对于 PS, 聚合物液体是指 PS 质量分数为 20% 的四氢呋喃溶液, 固化过程需要 40 °C, 保持 24 h。



(a) 硅锥模板复制法

(a) Silicon-cone mold based replication



(b) AAO 模板复制法

(b) AAO mold based replication

图 1 模板复制法的工艺流程

Fig. 1 Flow charts of replication processes

AAO 模板复制法的前两步与硅锥模板复制法类似, 但是由于 AAO 模板得到的亚微米柱直径比过大, 亚微米柱难以从 AAO 孔中脱离出来, 所以用氢氧化钠溶液 (0.3 mol/L) 腐蚀掉 AAO 模板, 接着用去离子水清洗亚微米柱阵列 (图 1(b)-III), 然后将薄膜置于 40 °C 的烘箱中加热 30 min 挥发水分。由于毛细力的作用, 亚微米柱随机地团聚成簇 (图 1(b)-IV), 去离子水挥发完全即可得到表面具有无序的亚微米柱团聚簇的聚合物薄膜 (图 1(b)-V)。

2.3 测试

用扫描电镜 (FE-SEM, Quanta 2000) 观测在聚合物薄膜表面制备的亚微米结构的形貌。用带

积分球的紫外可见分光光度计 (日立, U3010) 测量制备的薄膜的光学特性, 其中根据美国试验材料学会的《ASTM_D1003—2007 透明塑料雾度及透光率的测试方法》^[5] 测试雾度, 实验结果为 3 次测量的平均值。

3 实验结果与讨论

3.1 制备结果

实验中使用的两个硅锥模板 1# 和 2# 的电镜照片分别如图 2(a)、2(b) 所示。用 PDMS 和 PS 复制 1# 模板得到表面具有无序亚微米孔的薄膜分别如图 2(c)、2(e) 所示; 复制 2# 模板得到的尺寸稍小的无序亚微米孔结构, 分别如图 2(d)、2(f) 所示。从图中可以看出, 两种聚合物复制同一个硅锥模板得到的表面形貌几乎一致, 都是与相应硅锥模板互补的无序亚微米级孔。

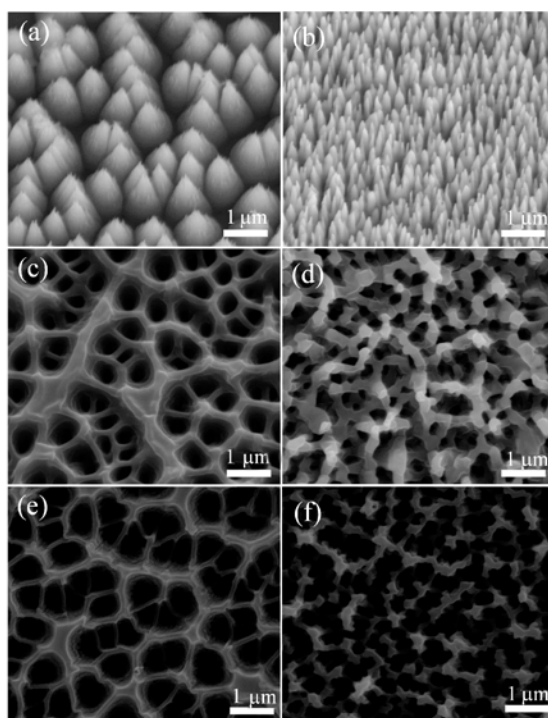


图 2 硅锥模板 (a)(b) 和复制其得到的 PDMS (c)(d) 以及 PS 亚微米孔结构 (e)(f) 的电镜照片

Fig. 2 SEM images of silicon-cone molds (a), (b), replicated submicron hole structures of PDMS (c), (d) and PS (e), (f)

采用 AAO 模板得到的直径约为 180 nm, 长度分别为 2, 10, 20 μm 的 PDMS 亚微米柱的无序团聚簇结构, 分别如图 3(a)、3(c)、3(e) 所示; 图 3(b)、3(d)、3(f) 是对应尺寸的 PS 亚微米柱的无序团聚簇结构。从图中可以看出, 亚微米柱无序团聚成簇, 对于相同材料, 随着微柱长度的增加, 团聚簇的尺寸增大; 对于相同长度的亚微米柱, PDMS 亚微米柱的倒伏更显著, 其团聚簇的尺寸大于 PS。

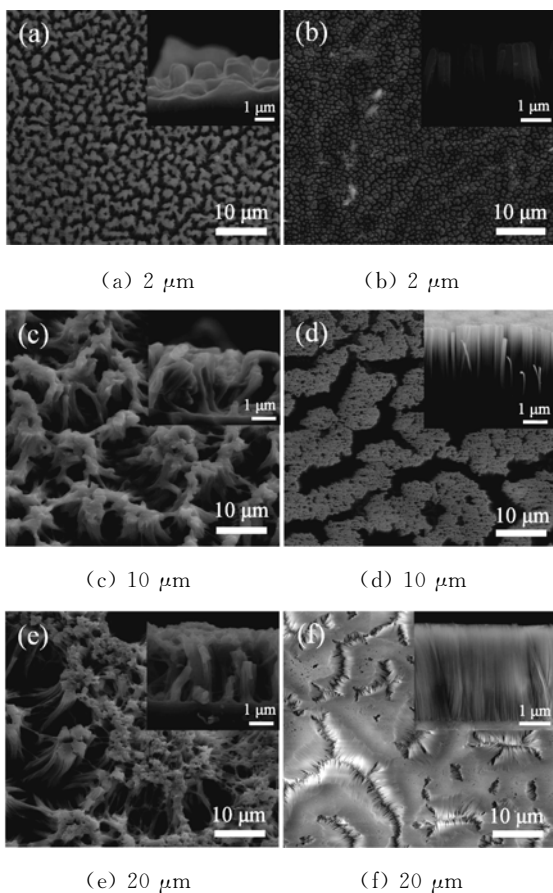


图 3 不同长度的亚微米柱无序团聚簇的电镜照片 (PDMS: a, c, e; PS: b, d, f)

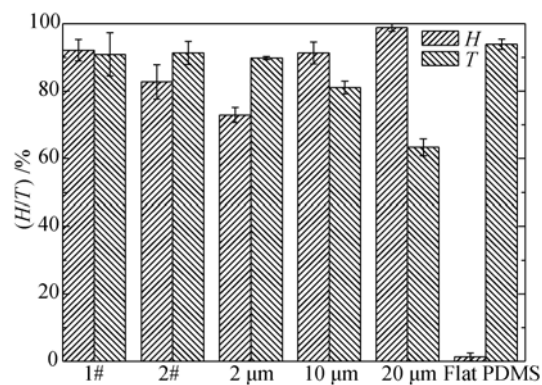
Fig. 3 SEM images of cluster structures of submicron pillars with different lengths in top views, and insets are cross-section views. PDMS: (a), (c) and (e); PS: (b), (d) and (f)

通过控制在模板表面旋涂聚合物时的转速, 得到的表面具有无序亚微米结构的 PDMS、PS 薄膜的厚度均为 200 μm 左右。

3.2 光学性能表征

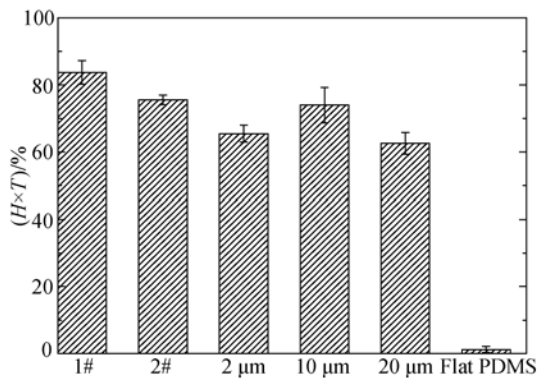
评价光扩散膜光学性能的两项主要指标是透光率 (T) 和雾度 (H)。通常也用有效散射系数 ($T \times H$) 来表示材料的有效光扩散能力, 其值越大, 表示在获得高光扩散强度时其光损失越小。实验中, 分别考察了 PDMS 和 PS 样品制备的表面微结构薄膜的这三项指标。

表面有不同无序亚微米结构的 PDMS 薄膜的光学性能如图 4 所示。从可见光范围内的平均雾度、透光率和有效散射系数能看出, PDMS 亚微米孔样品的透光率略小于相同厚度表面无结构的 PDMS, 但是其雾度却大大提高, 均达到 80% 以上, 有效扩散系数超过 75%, 其中 1# 样品的雾度大于 2# 样品, 但透光率略小于 2# 样品, 这主要是由尺寸大的微结构的散射效率更高造成的。PDMS 亚微米柱团聚簇结构也提高了薄膜的雾度, 3 种不同微柱长度的样品, 其雾度随着微柱长度的增加而增大, 但透光率随着长度的增加而减小。其中 10 μm 长亚微米柱团聚簇的有效光扩散系数为 73.9%, 其扩散性能最佳。亚微米柱长度的变化会引起团聚簇光学性能的变化, 可能是由于长度大的微柱因倒伏对光散射的次数更多, 导致雾度增加, 透光率下降。从样品的透光率和雾度曲线中可以看出, 亚微米孔对短波长的光的扩散能力强于长波长; 而较长的亚微米柱团簇的扩散能力在可见光范围内与波长无关, 短亚微米柱团簇的扩散能力与波长有一定的相关性, 这可能是因为长的亚微米柱倒伏的无序性更好所导致的。



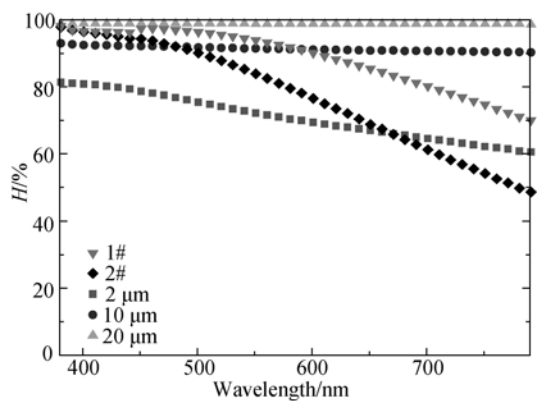
(a) 可见光波段的平均雾度、透光率

(a) Average hazes and transmittances in visible spectrum



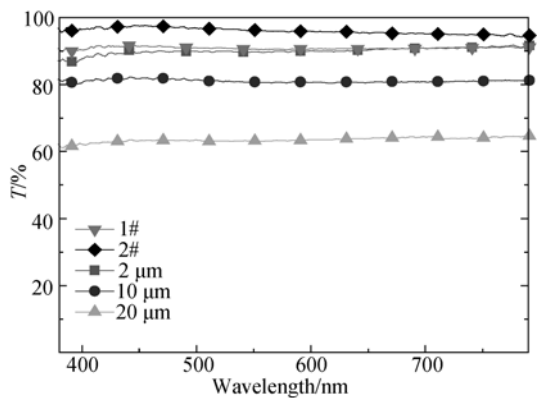
(b) 可见光波段的平均有效散射系数

(b) Average effective diffusion coefficients in visible spectrum



(c) 雾度随波长的变化曲线

(c) Curves of haze versus wavelength



(d) 透光率随波长的变化曲线

(d) Curves of transmittance versus wavelength

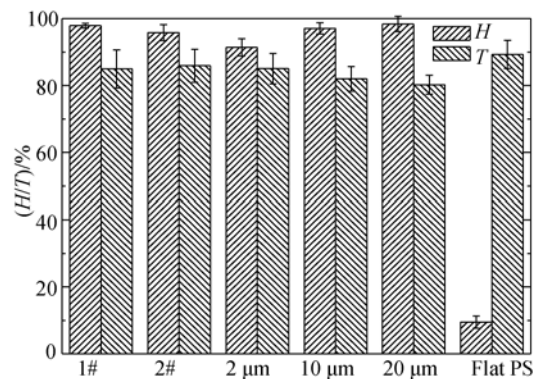
图 4 表面无序亚微米结构的 PDMS 薄膜的光学性能

Fig. 4 Optical properties of PDMS films with surface disordered submicron structures

从以上结果中可以看出,PDMS 表面的无序亚微米结构能明显增加样品的雾度,并保持一定的透光率,其中 1# 样品表面具有尺寸为 650 nm 左右的亚微米孔的 PDMS 薄膜的雾度为 92%,透

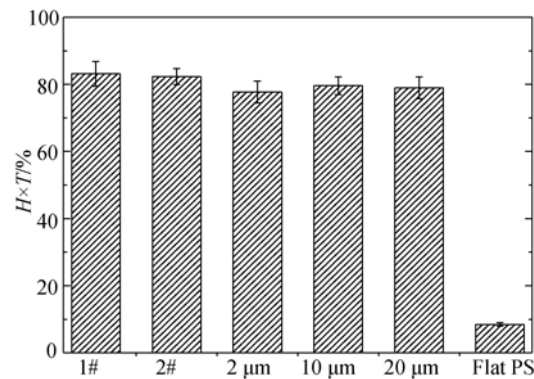
光率为 90.9%,有效散射系数为 83.7%,达到了高效扩散膜宽波段、高雾度、高透光率的要求。

图 5 是表面微结构不同的 PS 薄膜的光学性能。从可见光范围内的平均雾度、透光率能看出,制备的 5 种表面微结构的 PS 薄膜样品的雾度均超过了 90%,远大于没有微结构的相同厚度的 PS 薄膜,而透光率只是稍有下降。两种亚微米孔薄膜的雾度、透光率差别不大,有效散射系数均达到 80%以上;而随着柱子长度的增大,样品的雾度增大、透光率减小,其中 10 μm 长的团簇结构的扩散性能最佳,其有效散射系数为 79.5%。相比 PDMS,PS 亚微米柱团簇结构的扩散性能随微柱长度的变化更缓慢,这可能是由于 PS 杨氏模量比较大,所以增加微柱长度不会引起微柱明显的倒伏、坍塌。从图 5(c)、(d)的雾度和透光率曲线可以看出,只有 2# 样品的扩散能力随波长的增大有所微下降,其它随波长无明显变化。



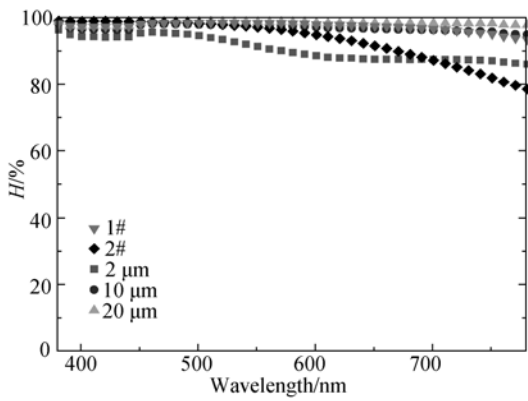
(a) 可见光波段的平均雾度、透光率

(a) Average hazes and transmittances in visible spectrum



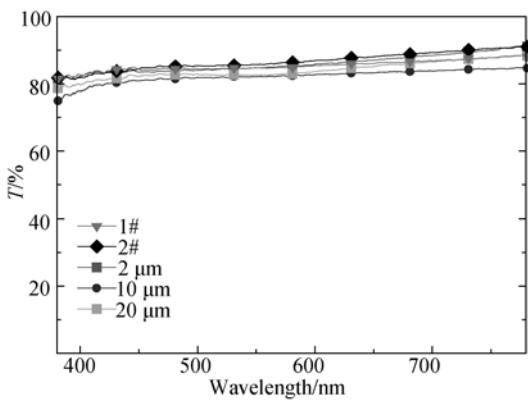
(b) 可见光波段的平均有效散射系数

(b) Average effective diffusion coefficients in visible spectrum



(c) 雾度随波长的变化曲线

(c) Curves of haze versus wavelength



(d) 透光率随波长的变化曲线

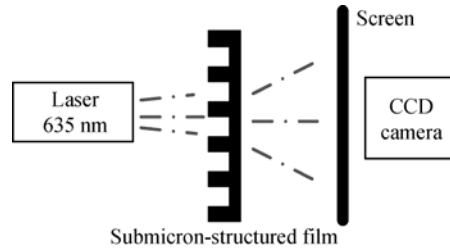
(d) Curves of transmittance versus wavelength

图 5 表面无序亚微米结构 PS 薄膜的光学性能
Fig. 5 Optical properties of PS films with surface disordered submicron structures

从以上的结果和分析中可以看出,表面无序亚微米结构能够显著提高 PS 薄膜的扩散性能,5 种 PS 膜的有效扩散系数均超过了 75%。其中 1# 样品的表面具有尺寸为 650 nm 左右的亚微米孔,其雾度达到 97.9%,透光率为 85%,有效散射系数为 83.2%,可以作为高效扩散膜。

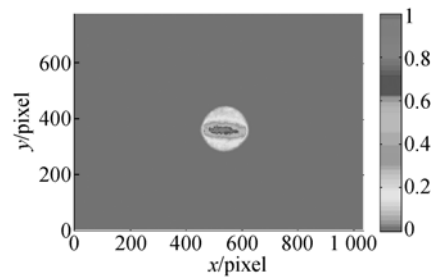
最后,用一束激光通过薄膜样品后的光强分布来表征其光扩散效果,测试装置如图 6(a)所示。用 CCD 记录接收屏上的光斑,用软件分析其光强分布。图 6(b)是光路中没有放置扩散膜样品,激光束直接照射在接收屏上得到的光斑的归一化光强分布,图 6(c)和 6(d)分别是激光束分别通过 1# PDMS 和 PS 薄膜后接收屏上光斑的归一化光强分布。从图中可以看出,激光束分别经过 1# PDMS 薄膜和 PS 薄膜后,光束被有效扩散,光强分布更均

匀,照明面积更大,说明 1# PDMS 薄膜和 PS 薄膜都有良好的光扩散能力。



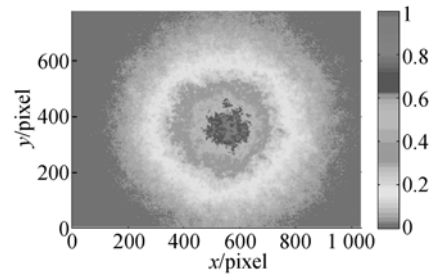
(a) 测试装置示意图

(a) Schematic of measurement setup



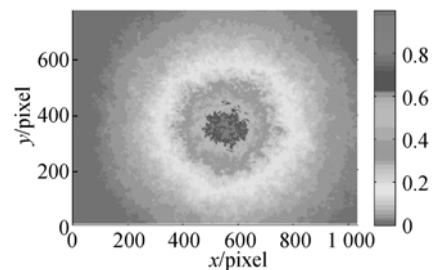
(b) 原始光束归一化光强分布

(b) Light pattern of original light beam



(c) 经 PDMS-1# 扩散后

(c) Diffusing pattern through PDMS 1#



(d) 经 PS-1# 扩散后

(d) Diffusing pattern through PS 1#

图 6 扩散光强分布图(376 pixel/cm)

Fig. 6 Optical distribution patterns of diffusions (376 pixel/cm)

从材料角度考虑,由于 PS 的杨氏模量远大于 PDMS,分别用 PS、PDMS 薄膜复制相同模板时,PS 更能保持原始模板结构形貌的完整性,而当结构深宽比较高时,复制的 PDMS 亚微米结构更难保形。另外,PS 折射率大于 PDMS,所以用相同模板得到的两种材料的无序亚微米结构薄膜中,PS 的雾度更高。但是 PDMS 属于柔性材料,因此更适于构成曲面结构上,且其表面能低,表面的亚微米结构可进一步增加其疏水性,如 1# PDMS 薄膜的疏水角能达到 150° ,因此表面具有无序亚微米结构的 PDMS 薄膜可用作具有自清洁功能的柔性扩散膜。

实验中分别用 PDMS、PS 两种材料复制硅锥模板得到的亚微米孔的结构形貌类似,都具有较高的雾度和透光率,而复制相同形貌的 AAO 模板得到的 PDMS、PS 的结构形貌相差较大,对应的光学性能也有较大差别,所以硅锥模板复制法的材料适用范围更广。另外,在 AAO 模板复制的过程中需要腐蚀掉模板,而硅锥模板却能反复使用,相比之下,硅锥模板复制法的成本更低、工艺更简单,更适合高效扩散膜的大规模生产。

4 结 论

本文提出了一种表面无序亚微米结构高雾度

和高透光率的扩散膜的制备方法,利用模板复制法加工出了具有表面无序亚微米结构的聚合物薄膜。实验结果表明,薄膜表面的无序亚微米结构对光具有很好的扩散作用,能显著提高薄膜的雾度,在薄膜表面加工合适尺寸的无序亚微米结构可以得到高透光率、高雾度的高效扩散膜。用硅锥模板复制法分别在 PDMS 薄膜和 PS 薄膜表面制备的深度不足 $1\ \mu\text{m}$ 的无序亚微米孔结构,使两种薄膜均获得了良好的光扩散效果,其中表面尺寸为 $650\ \text{nm}$ 的无序亚微米孔 PDMS 薄膜的雾度达到 92% ,透光率为 90.9% ,有效散射系数达到 83.7% ;相应尺寸的 PS 薄膜的雾度达到 97.9% ,透光率为 85% ,有效散射系数为 83.2% ,二者均可用作高效扩散膜。利用硅锥模板制备高效扩散膜,工艺简单、成本低,对聚合物材料没有选择性,有望实现高性能扩散膜的大规模生产。

5 致 谢

本文作者衷心感谢中国科学院物理所李俊杰教授为本工作提供的硅锥模板,同时感谢清华大学摩擦学国家重点实验室杨文言老师和王榕老师与化学系宗瑞隆老师在实验中给予的帮助。

参考文献:

- [1] 张益,吴庆福. TFT_LCD 背光模组光学膜关键件的开发研究[J]. 现代显示,2010,21(4): 49-54.
ZHANG Y, WU Q F. Development & mass production of key components of BLU for LCD [J]. *Advanced Display*,2010,21(4): 49-54. (in Chinese)
- [2] MA J, YE X, JIN B. Structure and application of polarizer film for thin-film-transistor liquid crystal displays [J]. *Displays*,2011,32 (2): 49-57.
- [3] 张瑄璐,华春帆,沈可余,等. 光扩散膜在 LED 照明产业中的应用 [J]. 应用激光,2012,32 (3): 231-237.
ZHANG X J, HUA CH F, SHEN K Y, *et al.*. Diffusion film in the application of LED illumination industry [J]. *Applied Laser*,2012,32(3): 231-237. (in Chinese)
- [4] FANG Z, ZHU H, YUAN Y, *et al.*. Novel nano-structured paper with ultrahigh transparency and ultrahigh haze for solar cells [J]. *Nano Letters*,14 (2): 765-773.
- [5] Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics [S]. West Conshohocken, PA: ASTM International,2006.
- [6] 孟庆华,郭安儒,张勇杰,等. PS/PMMA 复合材料的光散射 [J]. 光学精密工程,2009,17 (11): 2646-2650.
MENG Q H, GUO A R, ZHANG Y J, *et al.*. Light scattering property of PS/PMMA compounds [J]. *Opt. Precision Eng.* 2009,17(11): 2646-2650. (in Chinese)
- [7] 陆馨,辛忠. 亚微米级聚苯乙烯_聚硅氧烷核壳粒子的制备及其应用[J]. 功能高分子学报,2007,19-20 (1): 33-38.
LU X, XIN ZH. Preparation, characterization and application as light scattering agents of micron-size

- polystyrene/polysiloxane core/shell microspheres [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2007, 19-20(1): 33-38. (in Chinese)
- [8] 赵黎冲, 何杰, 刘苏芹, 等. 聚碳酸酯基光扩散材料的制备[J]. *工程塑料应用*, 2013, 41(5): 29-33.
ZHAO Y CH, HE J, LIU S Q, *et al.*. Preparation of light diffusing materials based on polycarbonate [J]. *Engineering Plastics Application*, 2013, 41(5): 29-33. (in Chinese)
- [9] CHANG S, YOON J B, KIM H K, *et al.*. Microlens array diffuser for a light-emitting [J]. *Optics Letters*, 2006, 31(20): 3016-3018.
- [10] WU C Y, CHIANG T H, HSU C C. Fabrication of microlens array diffuser films with controllable haze distribution by combination of breath figures and replica molding methods [J]. *Optics Express*, 2008, 16(24): 19978-19986.
- [11] WADLE S, WUEST D. Holographic diffusers [J]. *Opt. Eng.*, 1994, 33(1): 213-218.
- [12] DASHTDAR M, TAVASSOLY M T. Transforming a spatially coherent light beam into a diffused beam of small diffusion angle using suitable surface scattering [J]. *Opt. Commun.*, 2013, 308: 7-10.
- [13] WANG J H, CHEN C F, HO J R, *et al.*. One-step fabrication of surface-relief diffusers by stress-induced undulations on elastomer [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2009, 41(6): 804-808.
- [14] HEIN E, FOX D, FOUCKHARDT H. Glass surface modification by lithography-free reactive ion etching in an Ar/CF₄-plasma for controlled diffuse optical scattering [J]. *Surf. Coatings Technol.*, 2011, 205: S419-S424.
- [15] BOHREN C F, HUFFMANN D R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* [M]. New York: Wiley-Interscience, 2010.
- [16] THOMAS A, GOETTMANN F, ANTONIETTI M. Hard templates for soft materials. Creating nanostructured organic materials [J]. *Soft Mater.*, 2008, 20(3): 738-755.
- [17] 申湖, 周雷, 魏国军, 等. 微区微纳米压印技术及设备[J]. *光学精密工程*, 2009, 17(4): 807-812.
SEHN S, ZHOU L, WEI G J, *et al.*. Design of distributed micro-area micro/nano-imprinting lithographic system [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009, 17(4): 807-812. (in Chinese)
- [18] CHANDRA D, TAYLOR J A, YANG S. Replica molding of high-aspect-ratio (sub-)micron hydrogel pillar arrays and their stability in air and solvents [J]. *Soft Mater*, 2008, 4(5): 979-984.

作者简介:



王敏(1989—),女,陕西商洛人,博士研究生,2010年于西安电子科技大学获得学士学位,主要从事聚合物无序微纳结构的制备及应用研究。E-mail: wangmin10@mails.tsinghua.edu.cn

导师简介:



叶雄英(1961—),女,广东广州人,教授,博士生导师,1989年于日本东京大学获得博士学位,主要从事微/纳机电系统的研究。E-mail: xyye@mail.tsinghua.edu.cn

(本栏目编辑:曹金)