

# 抗紫外辐射塑料显示面板的减反射膜

武 江 沈伟东 袁文佳 章岳光 顾培夫

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

**摘要** 设计制备了一种抗紫外(UV)辐射的塑料显示面板的减反射膜。对常用的聚碳酸酯(PC)塑料面板,在垂直入射时,减反膜紫外波段 300~380 nm 的平均反射率大于 99.5%,可见光波段 420~750 nm 的残余反射率为 0.22%;在 45°入射时,紫外波段 300~360 nm 的平均反射率大于 98.8%,可见光波段 400~700 nm 的残余反射率约为 0.71%。讨论了 PC 基板与薄膜的附着力及应力。实验表明,PC 塑料显示面板的抗 UV 辐射性能、减反射性能、使用的角度以及膜层的牢固度均能满足实用要求。

**关键词** 薄膜;减反射膜;塑料基板;抗紫外辐射

**中图分类号** TN20 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0231001

## Anti-Ultraviolet Radiation of Antireflection Coatings for Display Plastics

Wu Jiang Shen Weidong Yuan Wenjia Zhang Yueguang Gu Peifu

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University,  
Hangzhou, Zhejiang 310027, China)

**Abstract** Anti-ultraviolet radiation of antireflection coatings on display plastics is presented. For polycarbonate (PC) substrate which is one of the commonly used plastics, the calculated average reflectance at normal incidence in ultraviolet region of 300~380 nm is greater than 99.5% and the residual reflectance in visible region of 420~750 nm is 0.22%. The reflectance at 45° incidence in ultraviolet region of 300~360 nm is greater than 98.5% and that in visible region of 400~700 nm is 0.71%. The adhesion and stress of coatings on plastics are discussed. It is proved by experimental results that all of the properties, e. g., the anti-ultraviolet radiation, the antireflection, the wide incident angle and the durability of the coatings on plastics can be used for practical display applications.

**Key words** thin films; antireflection coating; plastics; anti-ultraviolet radiation

**OCIS codes** 310.1210; 310.1515

## 1 引 言

在显示技术中,各类显示器和触摸屏的面板正在用有机塑料迅速取代传统的玻璃<sup>[1,2]</sup>。与玻璃相比,有机塑料不仅具有很高的强度重量比,而且成本低、易量产,因而在显示器和触摸屏中具有诱人的应用前景。但是有机塑料也存在着一些技术瓶颈,例如对显示技术中常用的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚碳酸酯(PC)面板来说,长期的紫外

(UV)光辐照易产生短波吸收增大而变黄<sup>[3,4]</sup>;此外由于有机塑料基板与无机光学薄膜之间的分子结构差异和热膨胀系数差异都非常大,因此严重影响了薄膜的附着力和应力或者说牢固度<sup>[5]</sup>;更有甚者,UV 辐射还会进一步导致塑料基板上的薄膜附着力退化<sup>[6]</sup>。所以在解决塑料显示面板表面因反射而引起的图像重影的同时,必须有效地解决抗 UV 辐射和膜层牢固度等技术难题。

**收稿日期**: 2010-05-26; **收到修改稿日期**: 2010-08-16

**基金项目**: 国家 973 计划(2009CB320803) 和浙江省自然科学基金(Y1090504)资助课题。

**作者简介**: 武 江(1983—),男,博士研究生,主要从事三维显示及 LED 显示方面的研究。

E-mail: wuj0329@163.com

**导师简介**: 顾培夫(1944—),男,教授,博士生导师,主要从事光学与光电子薄膜及波晶投影显示的研究。

E-mail: gupeifu@zju.edu.cn

本文在选择塑料基板和薄膜材料的基础上,对防 UV 辐射的有机塑料 PC 显示面板的减反射膜进行了设计。在垂直入射时,减反膜紫外波段 300~380 nm 的平均反射率大于 99.5%,可见光区 420~750 nm 的残余反射率为 0.22%;由于显示面板要求的入射角大达 45°,在 45°入射时,紫外波段 300~360 nm 的平均反射率大于 98.8%,可见光区 400~700 nm 的反射率约为 0.71%。为使膜层具有足够的牢固度,用离子束溅射(IBM)制备了 PC 基板上的

表 1 PMMA,PC 和玻璃的性质比较

Table 1 Physical properties of PMMA, PC and glass

Material	Refractive index	Transparency / $\mu\text{m}$	Density / ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Water absorption / %	Thermal expansion coefficient / ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$ )	Melting point / $^\circ\text{C}$	Indentation hardness / GPa	Young Modulus / GPa
PMMA	1.491	0.3~1.6	1.19	0.30	60	71~85	0.2	3.0
PC	1.587	0.3~1.6	1.20	0.15	68	125~135	0.2	2.1
K9	1.516	0.24~2.7	2.50	0.0	0.75	550~600	7.2	68

从表 1 可知,因复杂链状分子构成的高分子聚合物会导致强烈的晶格振动吸收,故塑料的透明区常较玻璃窄,但它不影响显示面板的应用。与玻璃相比,塑料具有明显的重量轻、吸水性强、热膨胀系数高、热形变温度低、压痕硬度小和弹性模量小等特点。需要特别指出的是,塑料的吸水性表现为一种缓慢的吸附、扩散和脱附过程,此过程不仅对薄膜产生污染,而且会严重影响塑料基板和无机薄膜的附着力;热形变温度对于抵御薄膜制备时温度的上升也显得很重要。基于这两点考虑,选择 PC 比 PMMA 更有利,故本研究选用 PC 作为显示面板。

无机薄膜材料的性质与玻璃比较接近,而与 PC 相差甚远,这将对薄膜附着力和应力等产生巨大影响。为了确保 PC 基板和无机薄膜之间的高附着力、低应力和高硬度,薄膜材料的选择至关重要。高温氧化物材料是一类特殊的材料,它们与塑料有较强的附着力和较高的硬度。常用的高折射率氧化物材料有  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,而低折射率常材料为  $\text{SiO}_2$ 。对减反射膜设计,由于期望有大的高、低折射率之差<sup>[7]</sup>,故选择  $\text{TiO}_2$  是最合适的。遗憾的是, $\text{TiO}_2$  薄膜长期受 UV 辐照也会导致短波吸收增加,而且  $\text{TiO}_2$  薄膜较  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜更为致密,会限制 PC 基板中水汽和降解气态产物的向外扩散,从而降低薄膜与基板的附着力<sup>[8]</sup>,这就限制了其在显示面板上的应用,故本文选  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{SiO}_2$  作为高、低折射率材料。

防 UV 辐射减反射膜。实验证实,PC 显示面板的抗 UV 辐射性能、减反射性能、使用的角度以及膜层的牢固性均能满足实际使用要求。

## 2 塑料面板和薄膜材料

虽然可作为显示面板的塑料很多,但最常用的还是 PMMA 和 PC。表 1 列出了它们的主要性质,并与 K9 玻璃作了比较。

## 3 膜系设计

表 2 列出了 PC 基板以及  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜的折射率。

表 2 PC 基板以及  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  薄膜的折射率Table 2 Refractive index of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  and PC

Wavelength / nm	400	500	600	700	800
Refractive index					
PC	1.590	1.589	1.587	1.586	1.585
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	2.220	2.150	2.110	2.090	2.070
$\text{SiO}_2$	1.470	1.461	1.458	1.455	1.453

根据表 2 的折射率,以规整长波结构(0.5HL-0.5H)<sup>6</sup> 为初始膜系,采用 Needle 法可优化得到表 3 列出的膜系结构。膜系的参考波长为 540 nm,其总物理厚度为 1446.1 nm。

$\text{SiO}_2$  薄膜的水汽渗透性比  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{TiO}_2$  好<sup>[8]</sup>,有利于 PC 基板吸附的水汽在解吸附过程中向外扩散,从而增强无机薄膜与塑料基板的附着力,因此 PC 基板侧的第一层薄膜采用  $\text{SiO}_2$ 。该膜系在 0,30°和 45°入射时计算的光谱反射率(R)特性如图 1 所示,其中图 1(b)为放大反射率尺度后的减反射特性。在垂直入射时,紫外波段 300~380 nm 的平均反射率大于 99.5%,可见光区 420~750 nm 的残余反射率为 0.22%;在 45°入射时,紫外波段 300~360 nm 的平均反射率大于 98.8%,可见光区 400~700 nm 的反射率约为 0.71%。

表 3 以四分之一波长光学厚度(QWOT)为单位的膜系结构

Table 3 Multilayer stack denoted by quarter wavelength optical thickness

Layers	SiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>
QWOT	0.318	0.201	0.791	0.355	0.667	0.588	0.401	0.688	0.384	0.439	0.662
Layers	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
QWOT	0.406	0.634	0.709	0.531	0.599	0.736	0.648	0.510	0.717	0.773	0.469
Layers	SiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>		
QWOT	0.592	0.946	0.454	0.420	1.172	0.465	0.290	1.117	1.031		

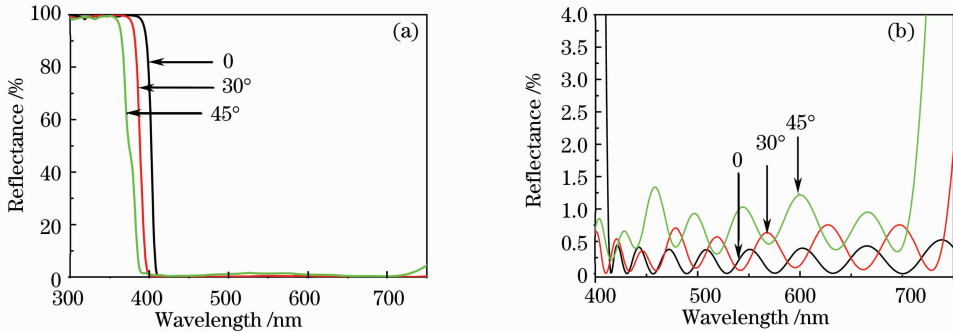


图 1 0, 30°和 45°入射时计算的光谱反射特性

Fig. 1 Calculated reflectance curves at the incident angles of 0, 30° and 45°

### 4 实 验

虽然塑料减反射膜有许多制备方法,但低能离子辅助蒸发或溅射是非常有效的一种重要方法。本文用自制的配备 Veeco 公司 16 cm 和 12 cm 离子源的双离子束溅射 (IBS) 设备制备了 PC 上的防 UV 辐射的减反射膜。主要制备参数为:本底真空  $1 \times 10^{-4}$  Pa, 溅射离子源电压 1000 V, 电流 400 mA, 氧分压  $2.3 \times 10^{-2}$  Pa, 工作气压  $5.0 \times 10^{-2}$  Pa。为了减小 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜的吸收, 同时防止高能离子束轰击对 PC 基板表面改性而引起薄膜牢固度的下降, 制备过程中采用低压低电流辅助离子源 (250 V/150 mA)。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的沉积速率分别为 0.110 nm/s 和 0.098 nm/s, 实验中采用石英晶振 (INFICON

SQC160) 监控每层薄膜的厚度。

采用分光光度计 (UV-3101PC, SHIMADZU) 测量样品的透射和反射光谱, 测量的波长范围取为 300~750 nm, 波长间隔 0.5 nm。反射率测试时采用单面抛光的 BK7 玻璃作为参考样品, 由于系统中光源的部分偏振特性, 因此在斜入射测试时, 加入格兰-泰勒偏振棱镜, 分别测试 p 偏振光和 s 偏振光下的光谱再取平均值。图 2 表示不同入射角情况下的抗 UV 特性和可见光区减反射特性的实验曲线。由于 PC 基板吸收波长短于 400 nm 的光, 因此为了验证薄膜的抗紫外特性, 测试了同一罩中紫外熔融石英基板上薄膜的透射率曲线, 如图 2(a) 所示。0 入射角下紫外波段 (300~380 nm) 的平均透射率小于

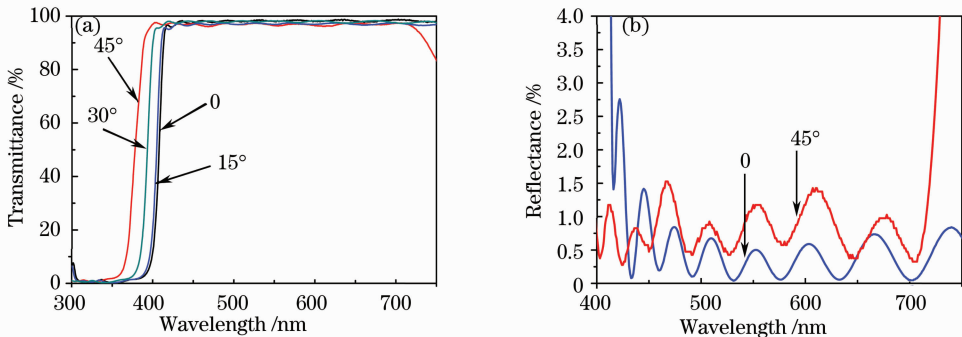


图 2 抗 UV 特性和减反射特性的实验曲线。(a) 透射率, (b) 可见区反射率

Fig. 2 Experimental results of anti-UV radiation and anti-reflection properties. (a) transmittance, (b) reflectance in the visible region

1.2%, 45°入射时小于6.4%;而在入射角为0和45°的情况下420~700 nm波段内的平均反射率分别为0.46%和0.86%;过渡区380~420 nm波段在0和45°入射角下的透射率分别为32.9%和90.9%。

## 5 结果与讨论

由测试结果可知,PC显示面板具有优良的抗UV特性。虽然紫外(波长 $\lambda < 380$  nm)和真空紫外( $\lambda < 190$  nm)辐射都会损伤塑料基板,但由于膜系设计的反射带为300~380 nm,加上高折射率材料Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的短波吸收限为300 nm,故整个紫外辐射区对塑料基板的影响可以忽略。

塑料基板和无机薄膜之间的附着力是一个突出的问题,它直接影响膜层的牢固度。影响牢固度的其它因素还有膜层应力<sup>[9]</sup>和薄膜硬度等,由于塑料基板相对无机薄膜的热膨胀系数大几十倍,因此其应力主要表现为热应力。但是由于塑料基板镀膜不加温,因而不会导致很大的热应力<sup>[10]</sup>。膜层硬度虽然取决于薄膜材料、制备方法和工艺,但根据本实验的膜系材料和制备工艺,硬度不会成为牢固度的主因,唯有附着力仍是一个严峻的难题,故下面简述一下提高附着力的途径。

附着力是基板和薄膜之间的键合力,由于附着出现在两种材料表面,因此它不仅与基板和薄膜各自的表面能 $S_1$ 和 $S_2$ 相关,而且与两种材料共同的界面能 $S_{12}$ 相关,附着能可表示为

$$E_{ad} = S_1 + S_2 - S_{12}.$$

基于这一认识,高表面能的两种相同(或相似)材料附着力最大,如高熔点Ti金属上镀Ti(或高温TiO<sub>2</sub>)薄膜;而低表面能的两种材料附着力最小,如聚四氟乙烯和聚乙烯两种聚合物塑料。因此为确保足够的附着力,在塑料基板 $S_1$ 较小的情况下,只能选用 $S_2$ 尽可能大的高温氧化物,如Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和SiO<sub>2</sub>。其次,界面能 $S_{12}$ 随接触界面的两种原子差异增大而增加,对相同材料的基板和薄膜, $S_{12} = 0$ ;而对不同键合类型的两种材料,如塑料和贵金属, $S_{12}$ 最大。对塑料基板,为了减小 $S_{12}$ ,最有效的方法是采用低能离子辅助工艺。这一方面增加了淀积分子的动能,另一方面也增加了基板表面的活化能和微粗糙度,因而增大了锚泊能。由于实验采用IBS工艺,故可使 $S_{12}$ 显著减小。这些措施使实验制备的抗UV减反射膜具有很高的牢固度。按照ISO9211-4-2006的规定,用宽度为12 mm的胶带,以垂直于膜层表面方向的力迅速拉起;用6层脱脂棉纱布包裹

在橡皮上用力摩擦50个来回以上,膜层均无任何损伤,表明抗UV辐射减反射膜能满足显示屏和触摸屏的耐磨要求。

## 6 结 论

采用离子束溅射制备了牢固耐久的Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和SiO<sub>2</sub>抗UV辐射的减反射膜。实测0和45°入射时减反膜的紫外透射率分别为1.2%和6.4%,可见光区的反射率分别为0.46%和0.86%。由于有效地提高了PC基板与薄膜的附着力,膜层具有极高的牢固度,能满足显示屏和触摸屏的耐磨要求。实验表明,PC塑料显示面板的抗UV辐射性能、减反射性能、使用的角度以及膜层的牢固度均已满足实用要求。

## 参 考 文 献

- U. Schulz. Review of modern techniques to generate antireflective properties on thermoplastic polymers [J]. *Appl. Opt.*, 2006, **45**(7): 1608~1618
- U. Schulz, U. B. Schallenberg, N. Kaiser. Antireflection coating design for plastic optics [J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(16): 3107~3110
- S. Sepeur, N. Kunze, B. Werner *et al.*. UV curable hard coatings on plastics [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **351**(1-2): 216~219
- G. F. Tjandraatmadja, L. S. Burn, M. C. Jollands. Evaluation of commercial polycarbonate optical properties after QUV-A radiation-the role of humidity in photodegradation [J]. *Polym. Degr. Stab.*, 2002, **78**(3): 435~448
- N. Kaiser, H. K. Pulker. Optical Interference Coatings [M]. Liu Xu *et al.* Transl. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2008. 252~273  
凯泽,普克.光学干涉薄膜[M].刘旭译.杭州:浙江大学出版社,2008. 252~273
- U. Schulz, K. Lau, N. Kaiser. Antireflection coating AR-hard with UV-protective properties for polycarbonate [C]. *Optical Interference Coatings*, 2007, ThD4
- Zheng Zhenrong, Gu Peifu, Chen Haixing *et al.*. Design and preparation of super broadband antireflection coating [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(7): 2026~2029  
郑臻荣,顾培夫,陈海星等.超宽带减反射膜的设计和制备[J].光学学报,2009, **29**(7): 2026~2029
- K. Lau. Plasma Assisted Evaporation Processes for the Production of Hard Optical Coatings on Bisphenol-A Polycarbonate [D]. Halle-Wittenberg: Martin-Luther-Universität, 2006, 57~74
- Li Yuqiong, Yu Zhinong, Wang Huaqing *et al.*. Effects of substrate materials and deposition parameters on film stress [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(2): 602~608  
李玉琼,喻志农,王华清等.基片材料与沉积参数对薄膜应力的影响[J].光学学报,2010, **30**(2): 602~608
- Xiao Qiling, Shao Shuying, Shao Jianda *et al.*. Influence of oxygen partial pressure and deposition rate on residual stress of YSZ thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1195~1199  
肖祁陵,邵淑英,邵建达等.氧分压和沉积速率对YSZ薄膜残余应力的影响[J].中国激光,2009, **36**(5): 1195~1199