



逢甲大學學生報告 ePaper

報告題名：

以離子源助鍍法蒸鍍 ZnS 光學薄膜 應力特性之研究

作者：鞠曉山

系級：電機系三年級甲班

學號：D9151434

開課老師：田春林 老師

課程名稱：薄膜光學

開課系所：電機所 光電組

開課學年： 93 學年度 第 二 學期



摘要

本研究以電子槍蒸鍍輔以離子源助鍍法將硫化鋅（ZnS）薄膜鍍在基板上，並針對電子槍蒸鍍輔以離子源助鍍法的製程參數和硫化鋅薄膜的光學性質以及應力特性作深入探討。

本研究的應力量測是利用 Twyman-Green 干涉儀的型式配合牛頓環法的計算公式，藉擷取干涉圖與影像數據做運算與分析以提昇量測精準度。



關鍵字：硫化鋅、電子槍蒸鍍輔以離子源助鍍法、應力、熱應力、光學常數、熱應力。

目錄

摘要	I
目錄	II
圖目錄	IV
表目錄	V
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 文獻回顧	2
1-3 研究動機	4
第二章 基本理論	6
2-1 光學薄膜	6
2-2 光學薄膜鍍膜方法	6
2-2-1 物理氣相沉積(PVD)	7
2-2-2 電子槍蒸鍍工作原理	8
2-2-3 離子源助鍍之原理	9
2-3 薄膜應力	13
2-3-1 薄膜應力分析	13
2-3-2 內應力成因	15

2-4 應力量測方法	16
2-4-1 懸臂樑法	16
2-4-2 牛頓環法	17
2-4-3 X光繞射法	18
2-4-4 干涉儀法	19
2-5 折射率及消光係數量測	23
第三章 儀器及工具	26
3-1 真空鍍膜機	26
1. 真空系統	26
2. 電子槍蒸鍍系統	27
3. 監控系統	29
3-2 紫外/可見光光譜儀 (UV-VIS Spectrophotometer) ..	30
第四章 應力比較與分析	31
第五章 結論	34
參考文獻	35

圖目錄

圖 2-1 電子槍蒸鍍加離子源助鍍	10
圖 2-2 鍍膜加工流程圖	12
圖 2-3 懸臂樑法示意圖	17
圖 2-4 牛頓環法量測儀器	18
圖 2-5 薄膜熱應力量測系統	20
圖 2-6 平整度為一個波長之BK7 基板的干涉圖	20
圖 2-7 薄膜熱應力量測系統實體	21
圖 2-8 包絡線與透光譜圖	24
圖 3-1 真空鍍膜機	26
圖 3-2 真空系統	27
圖 3-3 電子槍運作機制示意圖	28
圖 3-4 石英震盪膜厚計	30
圖 3-5 紫外/可見光光譜儀	30
圖 4-1 硫化鋅薄膜應力與膜厚的關係	33
圖 4-2 硫化鋅薄膜應力與基板溫度的關係	33

表目錄

表 4-1 硫化鋅製程參數與應力的比較	32
---------------------------	----



第一章 緒論

1-1 前言

光學工業有一項科技是發展高級光學儀器所不可缺的，就是光學薄膜的蒸鍍技術。光學薄膜，就是在鏡片上鍍上一層或是多層非常薄的特殊材料，使鏡片能達到某種特定的光學效果。我們常見的太陽眼鏡，抗反射鏡片就是一個光學薄膜在日常生活上最簡單的應用。在薄膜鍍製工業裏，薄膜應力是製程考慮的重要因素，當應力過大時薄膜極易產生剝離、破裂、起皺，對於光學元件將造成中心波位飄移、引入雜散光形成鬼影、降低光學系統品質、導致光通訊系統等，將明顯降低光學系統良率、穩定度與可靠度。

在研磨薄膜用的基板的時候可能會因為機械因素而產生應力，光學薄膜也是如此。造成形變、缺陷及孔隙，對薄膜元件的良率、穩定性和可靠性產生了很大的影響，因此如何製鍍一個高性能、高品質、低應力的薄膜便是個很重要的課題。

硫化鋅薄膜可用於光電源件中的半導體薄膜、平面顯示器之電激發光元件、太陽能電池面板、壓電裝製材料和紅外線光學儀器。本研究將針對ZnS薄膜的光學特性與應力以離子源助鍍法蒸鍍法做更進一步的探討。

1-2 文獻回顧

較低的沉積速度會增加硫化鋅薄膜和氧原子的合併，導致較低的堆積密度，硫化鋅薄膜中，較小的氧原子取代較大的硫原子，會產生張應力。

文獻資料顯示缺乏柱狀結構晶體會減少散射損耗，在基板溫度 $T \doteq -50^{\circ}\text{C}$ 時波導損耗最小。如圖一在更高的沉積溫度，會加強薄膜的晶體結構，而導致高散射高損耗。當基板溫度低於 -50°C 會導致針孔結構和張應力崩壞[1]。

由顯微鏡觀察膜的微結構，薄膜由近似圓柱的狀結構所組成，圓柱間具有空隙。當薄膜暴露在潮濕的環境，水份會經由毛細作用填充空隙，導致薄膜整體的光學特性會改變，例如，折射率 (n)、消光係數 (k) 和膜厚 (d) 等光學特性。使用離子源助鍍法蒸鍍會增加膜堆密度，進而減少薄膜對濕氣的吸收以及增加其穩定性[2]。

在離子源助鍍下，基板不用加熱膜質就可以長得很密很硬，因此對於塑膠基板，離子助鍍使大部分的膜層設計變得容易實現，而對於大體積之基板，因不用加熱可以減少等加熱及退熱的時間，增加生產效率[3]。

在 ZnS 薄膜光學特性的研究方面，在一些文獻資料指出，真空蒸鍍沉積法所鍍成的 ZnS 薄膜其折射率具有非均勻性，在不同條件下所

備製的 ZnS 薄膜結晶尺寸和氣孔含量的變化，將反映出折射率和光學厚度的不規則性關係[4]。由文獻中[5-8]發現了一個結論，折射率的非均勻性是由於薄膜的多孔結構造成的。對於蒸發沉積的 ZnS 薄膜來說，基板溫度是減小薄膜孔隙的主要製程參數[9]。在機械性質方面，對於 ZnS 薄膜的應力亦是值得研究的課題。一些研究顯示薄膜內應力與基板溫度、凝結速率、入射角、真空室內殘餘氣體成分和壓力等製程參數有著密切關係[10-11]。此外，沉積速率對 ZnS 膜的內應力也有很大的影響[12]，低沉積速率會增加硫化鋅薄膜和氧原子的合併，會導致較低的堆積密度和張應力，在硫化鋅晶格中用較小的氧原子取代較大的硫原子，也會產生張應力。硫化鋅一般情形下說是表現張應力，但其他一般物質是表現壓縮應力。

因 ZnS 薄膜的性質強烈地取決於於薄膜沉積方式和製備條件，這是本研究的重點。用電子束加熱蒸發沉積的 ZnS 薄膜與用舟加熱蒸鍍製備的 ZnS 薄膜具有某些不同的性質[13]。

基板溫度對於許多種類的薄膜具有很重要的影響力。環境沉積溫度導致稠密的薄膜和一些氣體結合。然而減低沉積溫度將導致薄膜中的含氧量和 S/Zn 率增加，將導致反射率減小。X 光繞射分析 (XRD) 和 Scherrer 方程式常被用來檢測基板溫度對於晶體大小的影響。

1-3 研究動機

由於干涉儀量測技術其精密度高，且具有快速、準確等優點，幾乎在所有的光電產業中皆廣泛的擁有商用之干涉儀，所以本研究以 Twyman-Green 干涉儀作為薄膜應力量測的應用。

而光學薄膜一般皆以 PVD 製程鍍製，其中電子槍 (E-Gun) 蒸鍍法之優點為污染少，膜品質較高，可蒸鍍高熔點之膜材。並且，輔以離子源助鍍 (IAD) 可以更加提升光學薄膜的品質。

所以藉由電子槍 (E-Gun) 蒸鍍輔以離子源助鍍 (IAD) 的過程中，製備硫化鋅 (ZnS) 薄膜，並探討其殘留應力的影響以及光學特性是本報告的研究目標。

硫化鋅 (ZnS) 的物性為，分子量 97.44，密度 4.09，熔點 1830 °C。可以用鎢、鉭和鉬舟加熱蒸發，也可用石英坩堝加熱蒸發，但是用電子束加熱蒸發效果較佳。ZnS 薄膜的光學特性為，透明區在 0.38~14 μm ，在可見光波段的折射率為 2.3~2.6，在紅外線的折射率為 2.2 ($\lambda=2\mu\text{m}$)。ZnS 薄膜沉積於室溫的基底上時，其附著性往往很差。若基板溫度為 150~200°C 時，沉積後的膜在 250~300°C 下烘烤 4~8 小時，則薄膜附著性將會明顯的改善。ZnS 是用於可見光波段和紅外線波段的一種薄膜材料。在可見光區，常與低折射率的氟化物組合 (如

MgF₂)。在紅外光區，可與高折射率的半導體材料組合，以製備可見光區和紅外光區各種濾光片(optical filter)。ZnS膜不只在可見光和紅外光區有用，在真空中的紫外光區具有高的反射率[14-15]，因此，硫化鋅在真空中的紫外光區也是很有用的鍍膜材料。為此，本研究係針對ZnS光學薄膜的備製及其特性進行研究。

希望藉著這次研究以離子源助鍍方式蒸鍍 ZnS 薄膜，對其光學性質及其應力特性，有更進一步的瞭解。最後，再與其他文獻資料作分析比較，俾利奠定鍍多層膜的基礎。



第二章 基本理論

2-1 光學薄膜

光學薄膜是指在光學元件上或獨立基板上鍍一層或多層之介電質膜或金屬膜，或是介電質膜與非金屬膜組成之膜堆來改變光波傳遞的特性。將薄膜材料以特定光波的 $1/4$ 波長為監控的厚度，藉由物理氣相沉積或化學反應方式鍍製於基板表面上，利用光波在相鄰膜層介質面的光學特性，而達到使光波在某一選擇光域具有某特殊光譜性能。

理想的薄膜在光學特性上各向同性、折射率均為一定值，且不隨外界環境改變、有吸收或散射；機械特性上附著力強、硬度大、耐磨；機械特性上附著力強、硬度大、耐磨、應力小；化學特性上穩定不會變質。

2-2 光學薄膜鍍膜方法

光學鍍膜技術的方法大體上可分為利用液體及氣體成膜兩種發法，前者大多涉及化學變化，後者有些是利用化學作用，有些則屬於物理作用。本實驗主要是利用氣體成膜法中的物理相沉積法(PVD)來鍍製光學薄膜。目前的光學薄膜製作大都是以 PVD 為主。

氣體鍍膜法鍍膜技術是膜的組成成分以氣態方式沉積在基板，可分為化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition, 簡稱 CVD)及物理氣相沉積法(Physical Vapor Deposition, 簡稱 PVD)。隨著沉積技術及沉積參數差異，所沉積薄膜的結構可能是『單晶』、『多晶』、或『非結晶』的結構。PVD 與 CVD 的差別在於：PVD 的吸附與吸解是物理性的吸附與吸解作用，而 CVD 的吸附與吸解則是化學性的吸附與吸解反應。

2-2-1 物理氣相沉積(PVD)

物理氣相沉積(PVD)主要是一種物理製程而非化學製程。所謂物理機制是物質的相變化現象，如蒸鍍(Evaporation)，在蒸鍍室內，固態的沉積材料，稱為蒸鍍源(Source)，將被放置在一只由高溫材料(Refractory)所製程的坩堝(Crucible)內，此坩堝通常是以鎢、鉬或鈿所製程的，且這個由導電材料所組成的坩堝，將與外界的直流電源相接。當適當的電流通往坩堝之後，藉著坩堝因電阻效應所產生的熱，至於坩堝內的蒸鍍源將被加熱，一直到接近蒸鍍源的熔點附近。這時，原本處於固態的蒸鍍源的蒸發能力將非常強，利用這些被蒸發出來的蒸鍍源原子，我們可以在離蒸鍍源上方不遠處的材料表面上，進行薄膜的沉積。其成膜可分成三步驟：

1. 膜材經由各種不同方法處理，由固體或液體變成氣態或離子態。

2. 薄膜的氣態原子、分子或離子由蒸鍍源穿過真空或是充滿其他氣體的空腔抵達基板表面。
3. 薄膜材料抵達基板表面，沉積在基板上漸漸形成薄膜。

2-2-2 電子槍蒸鍍工作原理

光學薄膜的製造是以真空蒸鍍方式製作，大體可分為三種方式：熱電阻式、電子槍式和濺射方式。最普通的方式為熱電阻式，是將蒸鍍材料在真空蒸鍍機內置於電阻絲或電阻片上，在高真空的情況下，加熱使材料成為蒸氣，直接鍍在基板上。由於有許多高熔點的材料，不易使用此種方式使之熔化、蒸鍍，而以電子槍蒸鍍法(Electron Beam Gun Evaporation)改進此缺點；其方法是以高速電子撞擊在膜材料上，並轉換成熱能，溫度可以高達數千度，而把膜材料蒸發成氣體，以電磁場調整電子束打在膜材料的位置、掃描之振幅與頻率。但對於昇華材料或稍溶解即會蒸發之材料，例如SiO、SiO₂及某些氟化物、硫化物等，對這類材料電子束之大小、掃描振幅與頻率都需加大，可把此類材料事先壓製成塊，否則其蒸發速率及蒸發分佈不穩定，此對於膜厚的均勻性影響很大[16]。另一方式為濺射方式，是以高壓使惰性氣體離子化，打擊材料使之直接濺射至基板，以此方式所作薄膜的附著力最佳。

2-2-3 離子源助鍍之原理

蒸發源或濺鍍源旁邊另外加一個獨立的離子源(ion source)。蒸發源可為熱電阻蒸發源、電子槍蒸發源或其他方式蒸發源，濺鍍源可為磁控濺鍍或離子束助鍍。由離子源發射離子轟擊正在沉積的膜面。

離子束離子助鍍(Ion-beam Assisted Deposition, IAD)具有四大優點 [13-15]:

- (1)利用了大質量、大動量的離子。
- (2)產生之電子與離子中和，所以不會放電損傷。
- (3)成膜在高真空進行，膜純度高。
- (4)離子電壓、電流、轟擊角度及離子擴散角度可以獨立操作。

薄膜在沉積過程中若動能不足則膜質不密、空隙多，加熱烘烤或離子束離子助鍍，可使膜質變密，因此折射率變大，以致等效光學厚度變小，光譜會略往短波長方向移動。

離子束離子助鍍對膜質的改善包括四點：

- (1)薄膜光譜特性特別穩定
- (2)吸水性減少(波長在 2.96 μm 光譜穿透率下降)
- (3)折射率提高
- (4)粗糙度降低

離子源之能量(電壓及電流)也不能太大，太大會對成長膜做深入撞擊或把離子氣體(如氬氣)陷入膜層中，以致膜折射率反而會下降，均勻性也會變差。

對於各種改善膜質的製鍍方法，本實驗採用離子束離子助鍍 (Ion-beam Assisted Deposition, IAD)技術。本研究所要製備的硫化鋅薄膜是以電子槍蒸鍍加離子源助鍍的方式鍍製在 BK7 基板上，實驗方面所使用的真空鍍膜機之架構如圖 2-1 所示[16]。鍍膜加工流程圖如圖 2-2 所示

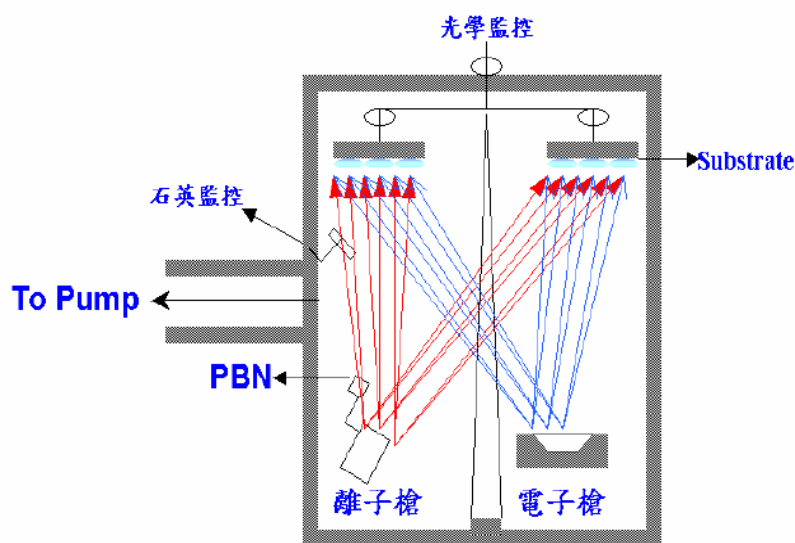


圖 2-1 電子槍蒸鍍加離子源助鍍

真空系統、電子槍蒸鍍系統、離子輔助系統及監控系統等四部份

1. 真空系統：本實驗架設之真空系統，採用機械幫浦配合魯氏幫浦的輔助做粗抽，當真空度抽至 8 Pa 左右，轉換成冷凝幫浦(Polycold)做高真空的抽取，操作真空度可於 30 分鐘內加熱至 220°C 並達到

1.33×10^{-4} Pa。當真空度介於 $1.33 \times 10^{-2} \sim 1.33 \times 10^{-1}$ Pa 範圍內以熱導式真空計監控真空度，在 $1 \sim 1 \times 10^{-6}$ Pa 範圍內則以 Ion Gauge 真空計監控之。

2. 電子槍蒸鍍系統：以電子槍 (E-Gun) 加熱技術汽化硫化鋅膜料，本實驗所使用之電子槍的最大輸出功率為 10KW 以上，腔體有效直徑為 1100mm，靶材至基板中心距離為 935mm，以石英燈管作為加熱源，最高可達 550°C 。
3. 離子源輔助系統：使用無柵極離子源(SINTECH Ion System ST-2000 型)其工作電壓範圍為 40~300V，陽極電流範圍為 0.5~3A。
4. 監控系統採用石英振盪器監控薄膜厚度，量測厚度誤差 $\pm 0.5\%$ ，解析度 $0.02\text{\AA}/\text{sec}$ 。

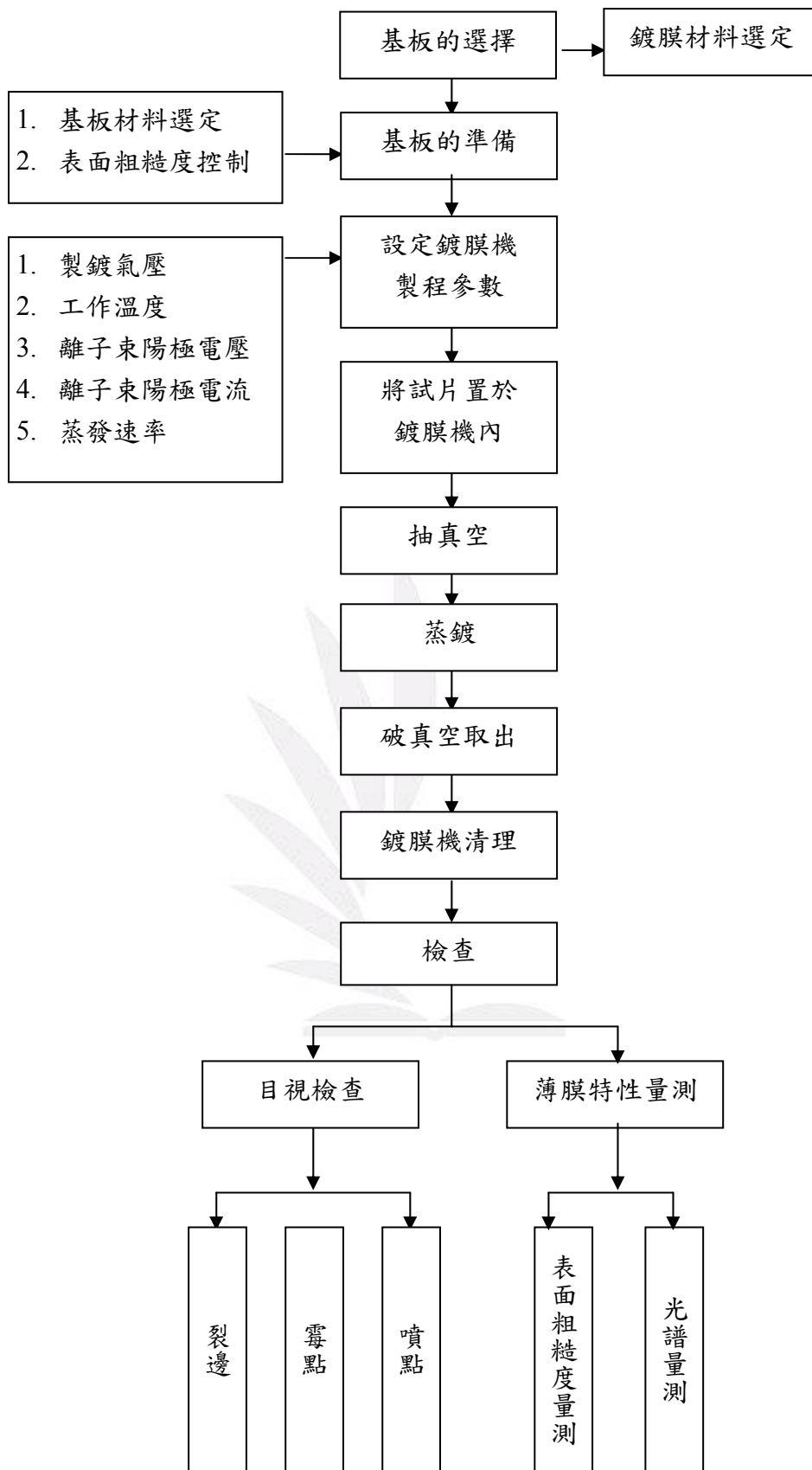


圖 2-2 鍍膜加工流程圖

2-3 薄膜應力

2-3-1 薄膜應力分析

基板沉積成膜以後，薄膜處於應變的狀態，若以薄膜應力造成基板彎曲形變的方向來區分，可將應力分為張應力(Tensile Stress)與壓應力(Compressive Stress)。張應力是當膜施力外伸張基板向內壓縮使膜表面下凹(Concave Film)，於張應力的作用下薄膜本身有收縮的趨勢，如果膜層的張應力超過薄膜的彈性限度，則薄膜就會破裂、剝離基板而翹起。壓應力則相反，使膜表面外凸(Convex Film)，於壓應力的作用下薄膜有向表面擴張的趨勢，如果壓應力到極限時，則會使薄膜向基板內側捲曲，導致膜層起水泡，數學上將張應力掛上正號、壓應力掛上負號。造成薄膜總應力的主要來源有三，分為外應力(External Stress)、熱應力(Thermal Stress)、內應力(Intrinsic Stress)，其中外應力是由外力作用施加於薄膜所引起的，熱應力是因為基板與膜的熱膨脹係數相差太大而引起，此情形發生於製鍍薄膜時基板的溫度，冷卻至室溫取出而產生。內應力則是薄膜本身與基板材料的特性，主要取決於薄膜的微觀結構和分子沉積缺陷等因素，所以薄膜彼此間介面及薄膜與基板邊界之互相作用就相當重要，這完全控制於製鍍的參數與技術上。

我們定義內應力為薄膜內部任一截面上，於熱平衡、不受外力施壓下，其單位截面的一側受到另一側施加的力稱為薄膜的內應力，一般用 σ 表示，單位為 Nt/mm^2 、 dym/mm^2 或是 GPa 。

在內應力中又可分為熱應力及本徵應力，由於製鍍的過程中，薄膜和基板都處於比較高的溫度，當製鍍完成時基板與薄膜回歸常溫，但是因為基板與薄膜的熱膨脹係數不同，而在內部產生熱應力，此種熱效應所產生的應力稱為熱應力，熱應力隨溫度差的不同而有不同，其為可逆的應力，公式如下：

$$\sigma_T = E_f(\alpha_f - \alpha_s)\Delta T$$

其中 σ_T 為熱應力， E_f 為薄膜材料的彈性模數， α_f 為薄膜的熱膨脹係數， α_s 為基板的熱膨脹係數， ΔT 為量測溫度與薄膜蒸鍍溫度之差。薄膜與基板的熱膨脹係數越接近、溫差越小、則熱應力也就越小。

另外一種應力為本徵應力(intrinsic stress)，於薄膜形成的過程中由於薄膜成長的缺陷而引起的應力。若按內應力在薄膜出現的部位，又可將本徵應力分為介面及薄膜成長應力，介面應力亦由於薄膜結構與基板結構介面處不匹配所產生，薄膜與基板接觸介面先出現失錯配位層，然後才是蒸鍍薄膜的結構層，另外薄膜生長應力是來源成長過程中所形成的各種結構缺陷。

2-3-2 內應力成因

一般而言薄膜的缺陷比塊狀物體還多，在薄膜形成的初期，島狀間相結合階段最容易產生缺陷及錯位，我們就以薄膜的點缺陷、錯位、晶格邊界來討論與應力的關係。

1. 點缺陷

在薄膜形成中，因膜材料由固態變汽態的蒸發、快速的凝結，此劇烈的變化使得膜分子無法找到一個最低能位，所以將產生許多缺陷，薄膜中的缺陷最容易產生原子空位，若空位更大則稱為空洞(Void)，造成薄膜體積與密度上的改變，因為堆積密度不高，折射率降低。又因為薄膜中有點缺陷使得雜質原子或分子併入薄膜中，造成薄膜生成應力。

2. 錯位

錯位是薄膜與薄膜間或薄膜與基板間邊界的不匹配所產生的，主要原因如下：

- (1) 取向不同的島膜結構合併時，邊界發生扭曲，在邊界處產生錯位。
- (2) 薄膜材料與基板晶格常數不匹配，引起介面畸變。
- (3) 形成初期有空洞產生，薄膜內應力在孔洞邊緣產生，造成錯位。

(4) 基板本身表面上的缺陷，於長膜時延伸至薄膜上。

薄膜形成時，分子彼此推擠所造成的應力是產生錯位的原因。

3. 晶格邊界

薄膜的邊界面面積遠大於塊狀材料，使薄膜性質有別於塊狀材料，影響薄膜晶粒大小的因素有很多，包括材料特性、基板溫度、蒸鍍速率、熱處理等。

2-4 應力量測方法

量測薄膜內應力的方法大體上可分為三大類，即懸臂樑法、干涉法和繞涉法。以下介紹幾種常用的應力測量方法。

2-4-1 懸臂樑法

將薄膜蒸鍍在基板上，基板受到薄膜應力的作用後將發生彎曲。當薄膜的內應力為張應力時，鍍膜後的基板表面成為凹面，若為壓應力時，基板的表面變為凸面。根據此道理，將一長條形基板的一端固定，另一端懸空，形成機械式的懸臂樑。當基板上沉積薄膜後，受薄膜應力的影響使基板發生形變，懸空的一端將發生位移，量測位移量並應用 Stoney 的公式就可以算出薄膜中的內應力：

$$\sigma_f = \frac{E_s t_s^2 \delta}{3(1-\nu_s) t_f \lambda^2}$$

基本架構如圖 2-3 所示。

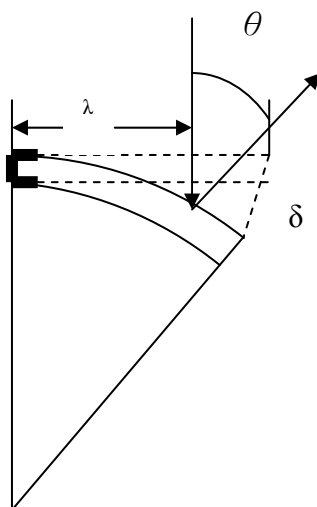


圖 2-3 懸臂樑法示意圖

其中 θ 為蒸鍍後此反射光的偏移量， δ 為自由端的偏移量， $\delta=\theta/2$ ， E_s 和 ν_s 分別為基板的楊氏模量及帕松比， λ 為光反射點距基板固定點的長度， t_s 為基板的厚度， t_f 為膜厚，彎曲半徑近似 $r=\lambda^2/\delta$ 。

2-4-2 牛頓環法

牛頓環法是利用蒸鍍前後基板的曲率變化，將基板放在光學平面上，用垂直於表面的光照射，此時在試件表面與光學平台之間出現干涉條紋的牛頓環，架構如圖 2-4 所示，則量測牛頓環間距與條紋數，推算基板的曲率半徑，帶入應力公式。

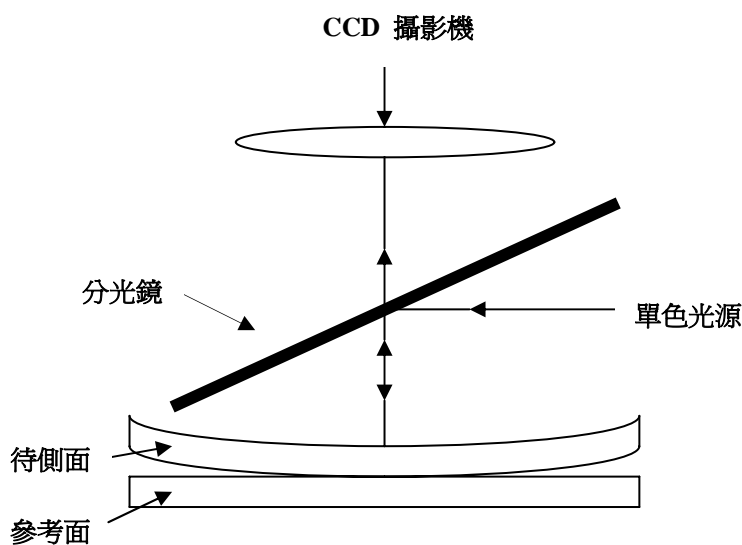


圖 2-4 牛頓環法量測儀器

$$R = \frac{D_m^2 - D_n^2}{4\lambda(m - n)}$$

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1 - \nu_s) t_f} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right)$$

式中R為曲率半徑， λ 為光源的波長，m和n皆為牛頓環的級數， D_m 和 D_n 則為第m條和第n條牛頓環直徑， t_f 為薄膜厚度， t_s 為基板厚度。

2-4-3 X 光繞射法

繞射法量測應力或應變，是利用晶體內晶面間距之變化來測定的。通常藉著薄膜平面(film plane)晶格常數而獲得薄膜應力值。因為在應力作用下，晶格會發生畸變，從而使晶格常數發生變化，因此測量晶格畸變可以計算出薄膜的應力。實驗樣品置於測角儀上，根據繞射峰的布拉格角 θ ，即可求出薄膜原子面間距

$$2d \sin \theta = \lambda$$

其中 λ 為X射線波長，但膜厚在 100nm以下時，難以出現清晰的繞射圖像，為使繞射峰不過於寬化(broaden)，薄膜的厚度至少數百奈米以上。假設晶體未發生畸變時的塊狀原子面間隔為 d_0 ，則薄膜內應力：

$$\sigma = \frac{E_f}{2\nu_f} \frac{d_0 - d}{d_0}$$

式中 E_f 和 ν_f 是薄膜的楊氏係數和帕松比。因為 d_0 和 d 是用X射線或是電子繞射法確定的，所以稱為繞射法。由於繞射法不能測定膜內無定形區及微晶區的內應力，因此對非晶態的薄膜而言，並不適用。

2-4-4 干涉儀法

本實驗採用此法，悉利用 Twyman-Green 干涉儀，如圖 2-5 所示，量測膜曲面與參考平面之干涉圖，套用牛頓環法的公式求基板與薄膜的應力。

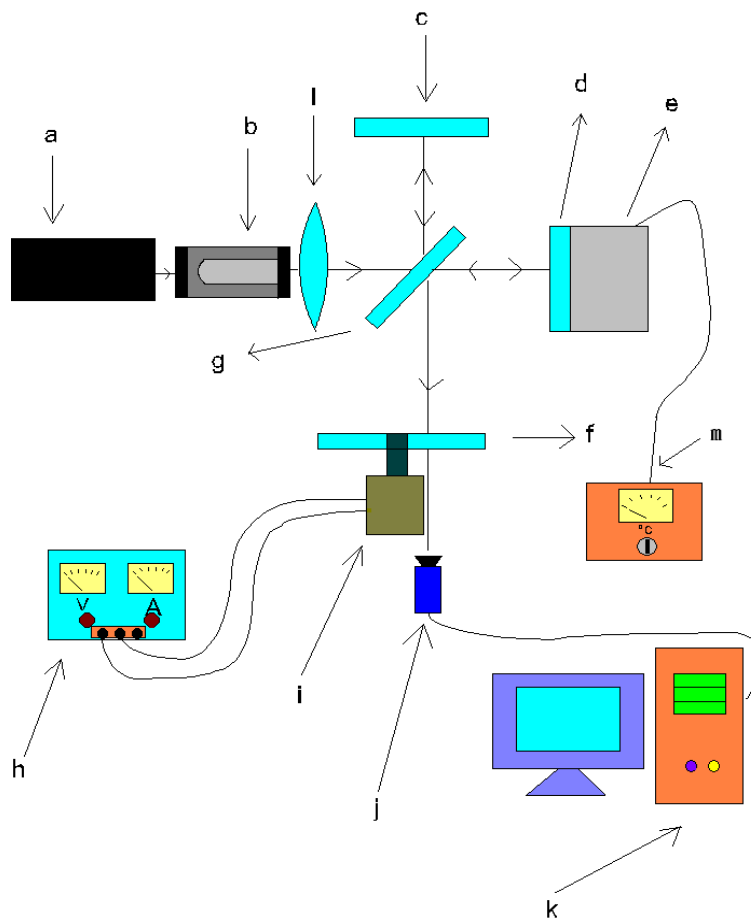


圖 2-5 薄膜熱應力量測系統



圖 2-6 平整度為一個波長之 BK7 基板的干涉圖

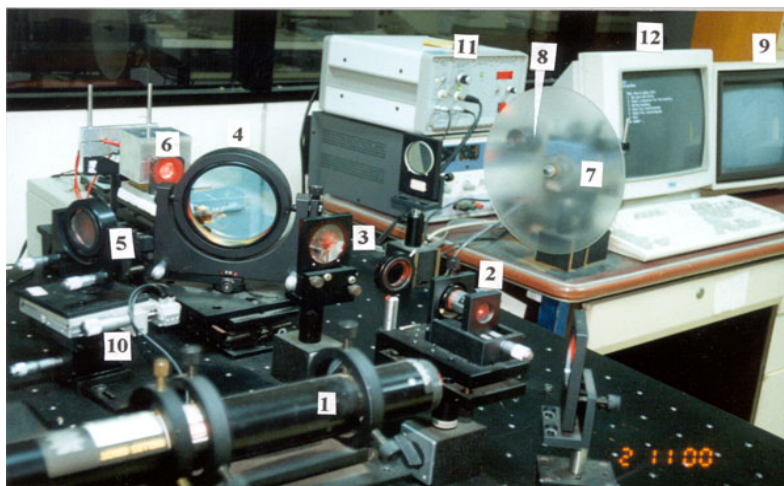


圖 2-7 薄膜熱應力量測系統實體

- a. 氦氖雷射(He-Ne laser) 波長 632.8nm，功率為 5mW。
- b. 空間濾波器(Spatial filter) 由顯微物鏡和 5 μ m 的 pinhole 組成，空間濾波器的功能是把雷射光高頻雜訊濾掉，使其在通過 pinhole 後形成一點光源以產生強度均勻的球面波。
- c. 參考面鏡(Reference plate) 材質為 BK7 玻璃，單面拋光另一面打毛，平整度為 $\lambda/8$ 。
- d. 待測面(Test plane) BK7 玻璃基板未鍍膜、BK7 玻璃基板鍍上 Al_2O_3 、Pxrrex 玻璃基板鍍上 Al_2O_3 、Vycor 玻璃基板鍍上 Al_2O_3 ，單面拋光另一面打毛，拋光面鍍膜，未鍍膜的拋光面平整度皆為一個 λ 。
- e. 鋁製加熱塊 內部放置導熱管，用一台控制器用於調節與控制溫度。

- f. 屏幕 由馬達驅動的而旋轉的毛玻璃(ground glass)，旋轉的作用
是將干涉條紋的散斑(speckle)平均掉，以方便 CCD 取得清晰影像
- g. 分光鏡(beam splitter) 平整度為 $\lambda/10$ ，分光比為 1:1
- h. 電源供應器(power supply) 由調整電流電壓輸出來調整屏幕旋
轉速度
- i. 小馬達 由電源供應器供電使馬達轉動帶動屏幕轉動，用來消除
圖像散斑。
- j. CCD Camera 可擷取屏幕上的影像
- k. 個人電腦 CPU 為 3GHz，解析度為 320x240 之影像擷取卡，以
自製之 LabVIEW 程式對 CCD 之灰階影像進行圖像及數據的存
取，以利分析。
- l. 雙凸透鏡 $f=100\text{mm}$ ， $\psi=50^\circ$ 。
- m. 控溫器 控制與調節導熱管的溫度。

如圖 2-7 所示，光學系統由一氬氬雷射經由顯微物鏡與 pinhole 所構成的空間濾波器之後，形成一點光源，再經由雙凸透鏡產生一均勻的平面波前(wavefront)，藉分光鏡分成兩道光束，分別經由參考面和待測面反射之後，兩反射光再經分光鏡重新合併為單一光束，成像在毛玻璃屏幕上形成一同心圓的干涉條紋，利用 CCD 攝影機擷取影像並將干涉圖顯示在電腦螢幕上，由影像擷取卡擷取 CCD 攝影機所拍攝的影像做處理與分析。

2-5 折射率及消光係數量測

薄膜光學常數，折射率 n 、消光係數 k ，是薄膜基本的光學特性，折射率夠大，消光係數夠小是好的薄膜所必須擁有的。量測薄膜光學常數有許多方法，其中包絡法(envelope method)僅需對薄膜系統做穿透光譜的量測，便可得到各波段之薄膜光學常數，使用起來較為方便，所以本研究即以此方法來求得平均折射率及平均消光係數，茲簡介其量測及計算方式：

- (1)量取薄膜的穿透光譜，波長範圍為 400nm~750nm。
- (2)分別劃出穿透光譜圖上、下極值的包絡線 $T+$ 與 $T-$ ，如圖 2-8 所示。

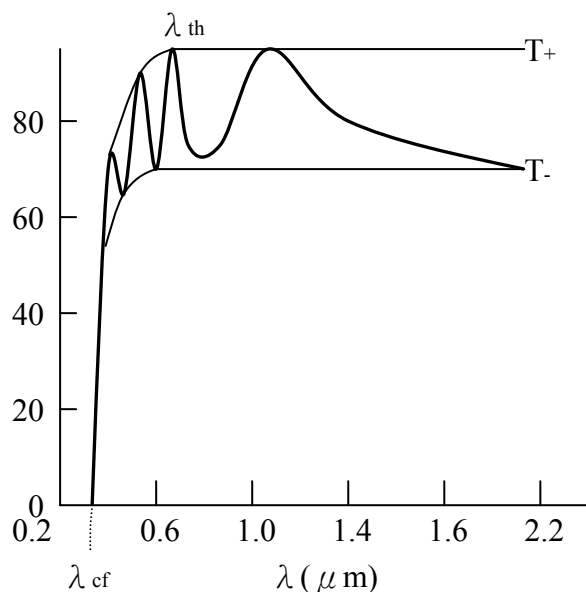


圖 2-8 包絡線與穿透光譜圖

- (3) 找出一特定波長 λ 位於 T_+ 、 T_- 曲線之數值，代入下列計算公式，求出該波長的折射率 n 與消光係數 k 值（式中 n 為薄膜折射率， n_s 為基板折射率）。

$$n(\lambda) = \frac{1}{2} \left[\sqrt{8n_s c(\lambda) + (n_s + 1)^2} + \sqrt{8n_s c(\lambda) + (n_s - 1)^2} \right]$$

$$k(\lambda) = \frac{\lambda}{4\pi d} \ln \left[\frac{u(\lambda) + \sqrt{U^2(\lambda) - C^2(\lambda) + \sigma}}{2\alpha_+} \right]$$

$$\text{其中 } U(\lambda) = \frac{T_+(\lambda) + T_-(\lambda)}{2T_+(\lambda) \cdot T_-(\lambda)} \quad C(\lambda) = \frac{T_+(\lambda) - T_-(\lambda)}{2T_+(\lambda) \cdot T_-(\lambda)}$$

$$\alpha_+ = \frac{(n+1)^3 \cdot (n+n_s^2)}{16n_s \cdot n^2} \quad \sigma = \left[\frac{n_s^2 - 1}{8n_s} \right]^2 \cdot \left[n(\lambda) - \frac{1}{n(\lambda)} \right]^2$$

- (4) 重複上述步驟求取最少兩點以上的折射率 n 、消光係數 k 值，

並利用複迴歸分析 (Multiple Regression Analysis) 求出適合該材料的科西 (Cauchy) 密合曲線方程式，如此便可推測任何波長下該薄膜的折射率與消光係數。計算步驟如下：

a. 設複迴歸方程式為 $\bar{y} = a + b_1 X_1 + b_2 X_2$

其中 \bar{y} 為自變數 x_1 與 x_2 所建立迴歸式之預測值， y 為量測值；自變數 $X_1 = 1/\lambda^2$ ， $X_2 = 1/\lambda^4$ 。

b. 採用最小平方法 (Method of Least Squares) 來估計複迴歸方程式的係數，以使得垂直離差 $y - \bar{y}$ 的平方和最小，

即

$$\Sigma(y - \bar{y})^2 = \Sigma[y - (a + b_1 X_1 + b_2 X_2)]^2$$

c. 分別以式(4)對 a ， b_1 及 b_2 取偏微分並令其值為零，可導出三個聯立方程式即 $\Sigma y = N_a + b_1 \Sigma X_1 + b_2 \Sigma X_2$ ，

$$\Sigma X_1 y = a \Sigma X_1 + b_1 \Sigma X_1^2 + b_2 \Sigma X_1 X_2$$

$\Sigma X_2 y = a \Sigma X_2 + b_1 \Sigma X_1 X_2 + b_2 \Sigma X_2^2$ 。其中 N_a 為量測數據總數。

d. 解聯立方程式，可求得迴歸係數 a 、 b_1 及 b_2 。

e. 在任何波長下該材料的折射率 $n(\lambda)$ 及消光係數 $k(\lambda)$ 均可由 $\bar{y} = a + b_1/\lambda^2 + b_2/\lambda^4$ 的公式求出。

第三章 儀器及工具

3-1 真空鍍膜機

薄膜蒸發為發展最早，應用最廣的一種技術，其原理為利用升高薄膜材料之溫度使之熔解然後氣化（或直接由固體昇華為氣體），氣態薄膜材料之原子或分子同時因具有加溫後之動能而飛向基板沉積而成為固體薄膜。

本研究採用之鍍膜機(型號:DMC-1100-EB)為大永真空技術股份有限公司製造，如圖 3-1，結構分為真空系統、電子槍蒸鍍系統、監控系統等三大系統，茲簡述如下：



圖 3-1 真空鍍膜機

1. 真空系統

本實驗架設之真空系統，如圖 3-2，採用機械幫浦配合魯氏幫浦

的輔助做粗抽，當真空度抽至 8×10^{-4} Pa 左右，轉換成冷凝幫浦做高真空的抽取。當真空度抽到 8×10^{-4} Pa 才開始進行實驗。當真空度介於 $1.33 \times 10^2 \sim 1.33 \times 10^{-1}$ Pa 範圍以熱導式真空計監控真空度，在 $1 \sim 1 \times 10^{-6}$ Pa 範圍內則以 Ion Gauge 真空計監控之。

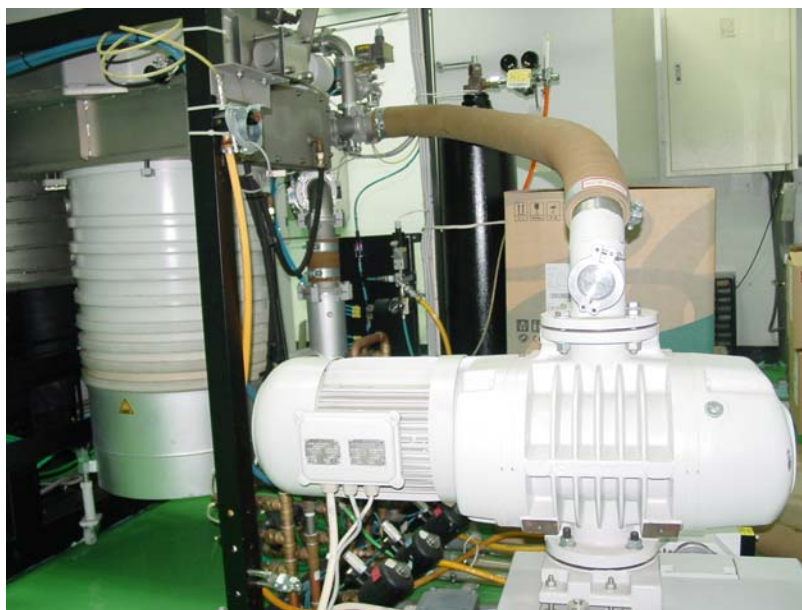


圖 3-2 真空系統

2. 電子槍蒸鍍系統

光學薄膜的製造是以真空蒸鍍方式製作，大體可分為三種方式：熱電阻式、電子槍式和濺射方式。最普通的方式為熱電阻式，是將蒸鍍材料在真空蒸鍍機內置於電阻絲或盛片上，在高真空的情況下，加熱使材料成為蒸氣，直接鍍於鏡片上。由於有許多高熔點的材料，使用此種方式不易使之熔化、蒸鍍，而以電子槍改進此缺點即所謂電子束蒸鍍法 (Electron Beam Evaporation, 簡稱 EBE)，如圖 3-3 所示。圖 3-3 為一電子槍運作機制示意圖，通常系統是處於不鏽鋼或玻璃所構成之真空室中，而欲蒸鍍之材料則置於一個由高熔點金屬材料所製

成的載鉢 (boat) 或坩堝中，藉由加熱的方式使蒸鍍材料熔化並且蒸發。在蒸鍍過程中，基板溫度對蒸鍍薄膜的性質有很重要的影響，通常基板也要適當的加熱，使蒸鍍原子具有足夠能量，可以在基材表面自由移動，如此才能形成均勻的薄膜。

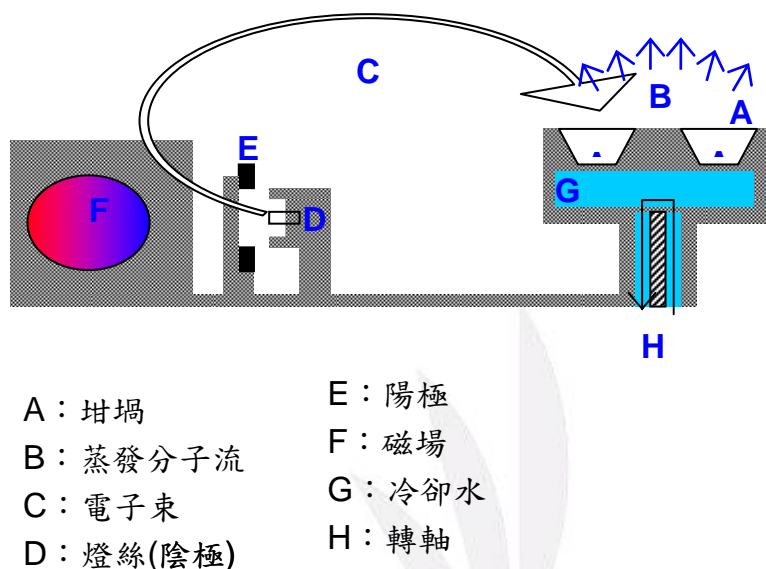


圖 3-3 電子槍運作機制示意圖

本研究採用電子槍蒸鍍系統來蒸鍍各式光學薄膜，電子槍蒸鍍的優點在於因為電子束直接加熱在被蒸鍍材料上且一般裝被蒸鍍材料坩堝之鎗座都有水冷卻，因此比起熱電阻加熱法污染較少，薄膜品質較高，又由於電子束可加速到很高能量，一些膜性質良好的氧化層在電阻加熱法中不能蒸鍍的，在此皆可。而且可以做成許多個坩堝裝放不同被蒸鍍材料排成一圈，要鍍時就轉到電子束打擊位置，因此很適合製鍍多層膜鏡片。

採用電子槍蒸鍍加上離子束助鍍的理由：

早期光學鏡片的製作是以熱蒸鍍法（包含電子槍蒸鍍法在內）為

主，但因薄膜材料之原子或分子變成氣態飛向基板時的動能不大，以致原子或分子間會互相堆積遮擋，形成柱狀細微結構，此結構中間多孔係，表面粗糙，容易吸收水氣，對基板附着力差，膜層易剝落，且製程中因鍍膜真空度低，容易使薄膜受來自於擴散幫浦（Diffusion Pump）的油氣、真空腔壁放出的雜氣、盛填蒸鍍材料器皿等污染，使得鏡片本身之表面散射量增大。

為改進上述缺失，即需增加沉積原子或分子的動能，其方法包括對基板加熱、偏壓輔助蒸鍍、聚團離子蒸鍍、電漿離子助鍍及離子披覆反應蒸鍍等，這當中又以離子助鍍效果最為明顯，原因是離子質量大，動能高，且離子的電壓、電流、轟擊角度及擴散角度均可獨立操作。但必須在離子達到基板前使其電性中和，以避免造成局部放電擊傷膜面。

1976 年雖已開發離子束濺鍍技術（Ion Beam Sputter Deposition, IBSD），使得光學薄膜具有低散射率、低溫形成、高硬度、高附著性、抗化學腐蝕等諸多優點，但因靶材與基板之間距離僅 5~15 公分，薄膜厚度及均勻性較難精準控制，且每一離子源僅可供單一靶材使用，若要製鍍光學混合膜，則需增設離子源，設備成本必然大幅提昇。

電子鎗蒸鍍法可以將許多個（約 12~15 個）坩堝內盛裝不同被蒸鍍材料，依序排列成一圈，要鍍時就轉到電子束打擊位置，因此非常適合多層膜使用，這也是業界普遍採用的方式，所以本實驗即採行電子鎗蒸鍍加離子束助鍍的方式進行研究。

3. 監控系統

在實驗過程中使用石英震盪膜厚計(如圖 3-4)監控膜厚與蒸鍍速

率，並使用法拉第電流感測器測量電流密度。石英震盪膜厚計是利用石英共振頻率 f 與其質量成反比的原理，來測定其膜厚，也就是當石英震盪片鍍上膜厚 Δd 後，其振盪頻率減少 Δf ，因此可由 Δf 反求出 Δd 值。

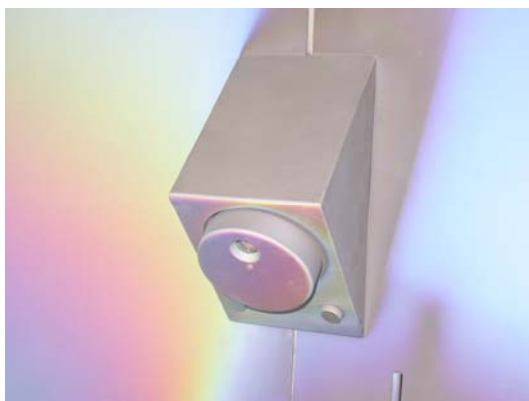


圖 3-4 石英震盪膜厚計

3-2 紫外/可見光光譜儀 (UV-VIS Spectrophotometer)

光譜儀在光學薄膜的應用上，主要是用於量測在不同波長入射光的照射下，薄膜的穿透率、反射率及散色率的變化。且經由對穿透率光譜的量測，可進而計算出薄膜的折射率、消光係數、及厚度等光學常數。



圖 3-5 紫外/可見光光譜儀

第四章 應力比較與分析

從參考文獻[17-20]中，對於 ZnS 薄膜的製程參數與應力的影響

如表 4-1 所示。

作者	出處	製程方式	基板溫度 (°C)	基板	膜厚 (nm)	應力值 (Gpa)	應力類型
曲喜新、過壁君	電子工業出版社 薄膜物理	蒸鍍沉積	110	玻璃	500	-0.1	壓應力
同上	同上	同上	室溫	玻璃		-0.1	壓應力
P.V. Patil, R.K. Pwi, Vijaya Puri	Materials Chemistry and Physics 49 (1997) 156-159	蒸鍍沉積	室溫		50-100	0.62	張應力
同上	同上	同上	室溫		100-150	0.46	張應力
同上	同上	同上	室溫		150-200	0.37	張應力
Giedrius Laukaitis, Seppo Lindroos, Sigita Tamulevicius, Markku Leskela	Applied Surface Science 185(2001) 134-139	Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR)	室溫	(100)GaAs	33	0.4	張應力
同上	同上	同上	室溫	(100)GaAs	40	0.6	張應力
同上	同上	同上	室溫	(100)GaAs	60	0.2	張應力
同上	同上	同上	室溫	(100)GaAs	67	0.1	張應力
同上	同上	同上	室溫	(100)GaAs	92	-0.1	壓應力
同上	同上	同上	室溫	(100)GaAs	136	-0.6	壓應力
G. Laukaitis, S. Lindroos, S. Tamulevicius, M. Leskela, M. Racikaitis	Materials Science and Engineering A288 (2000) 223-230	Successive ionic layer adsorption and reaction	室溫	(100)GaAs	33	0.45	張應力

		(SILAR)					
同上	同上	同上	室溫	(100)GaAs	50	0.7	張應力
同上	同上	同上	室溫	(100)GaAs	60	0.25	張應力
同上	同上	同上	室溫	(100)GaAs	67	0.1	張應力
同上	同上	同上	室溫	(100)GaAs	93	-0.1	壓應力
同上	同上	同上	室溫	(100)GaAs	135	-0.6	壓應力
Judith A. Ruffner, Marc D. Himel, Victor Mizrahi, George I. Stegeman, and Ursula J. Gibson	APPLIED OPTICS, Vol. 28, No. 24 5209-5214	ion assisted deposition (IAD)	-70		500	0.1	張應力
同上	同上	同上	-50		同上	0.025	張應力
同上	同上	同上	-55		同上	-0.025	壓應力
同上	同上	同上	-35		同上	-0.035	壓應力
同上	同上	同上	-24		同上	-0.088	壓應力
同上	同上	同上	-20		同上	-0.15	壓應力

表 4-1 硫化鋅製程參數與應力的比較

由表4-1，硫化鋅的應力隨著基板溫度和薄膜厚度的變化會導致應力變化，應力隨正負號的不同分別會有張應力和壓應力的區別。應力為正號為張應力，反之為壓應力。由Giedrius Laukaitis等人在Applied Surface Science 期刊[17]所發表的數據，如圖4-1所示，其應力變化有隨膜厚而減少的趨勢。由Judith A. Ruffner等人在Applied Optics期刊[18]所發表的數據如圖4-2所示，硫化鋅薄膜應力類型由張應力轉為壓應力，基板溫度大約在-50°C為張應力轉壓應力的轉換點，低於-50°C為張應力，反之為壓應力。

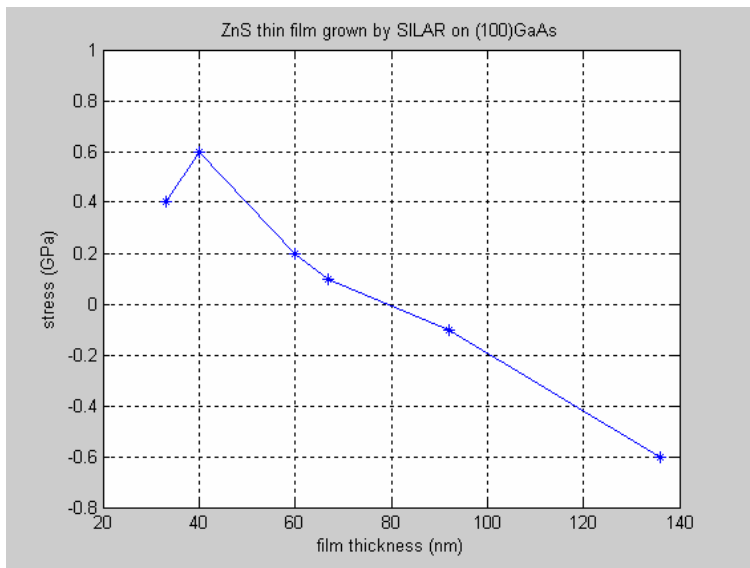


圖 4-1 硫化鋅薄膜應力與膜厚的關係

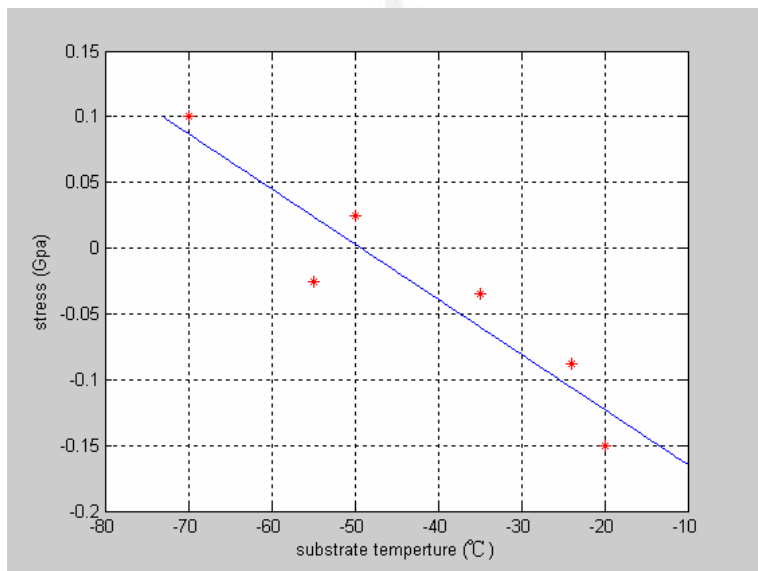


圖 4-2 硫化鋅薄膜應力與基板溫度的關係

第五章 結論

藉著量測硫化鋅薄膜應力和控制薄膜製程參數來了解其中的特性，進而有效控制薄膜應力，以提昇薄膜之光學品質。硫化鋅非新的材料，以前有許多文章發表，但是其用途頗廣，例如，太陽能版、紅外線與紫外線元件，還有半導體工業。所以本研究將對硫化鋅的光學特性與應力做深入的研究。未來的研究方向有下列五點：

1. 量測 ZnS 薄膜的穿透光譜，以瞭解其光譜特性及透光區域。
2. 若用離子束助鍍(IAD)，則可能使薄膜成為非晶態，可採用 X 光繞射儀加以驗證。
3. 由原子力顯微鏡可檢測 ZnS 薄膜樣本的表面粗糙度，並討論其與光學性質的關係。
4. 測量 ZnS 薄膜的折射係數 (n)、消光係數 (k) 及膜厚 (d) 與鍍膜參數之關係，以尋求最佳製程參數。
5. 測定 ZnS 薄膜的應力特性，以利後續與低折射率材料搭配，製鍍多層濾光片之參考。

參考文獻

- [1] J. A. Ruffner, M. D. Himel, V. Mizrahi, G. I. Stegeman, and U. J. Gibson, *Appl. Opt.*, Vol. 28, No. 24, 5209-5213(1988).
- [2] P. J. Martin, H. A. Macleod, R. P. Netterfield, C. G. Pacey, and W. G. Sainty, *Appl. Opt.*, Vol. 22, No. 1, 178-184(1983).
- [3] 李正中, 薄膜光學與鍍膜技術, 第四版, 藝軒圖書出版社, P.338, (2004).
- [4] A. A. J. Al-Douri, *Optica Acta*, Vol.33, 1207(1986).
- [5] M. Hacskey, and C. J. Feldman, *Appl. Phys.*, 33, 3042(1962).
- [6] P. Goldfinger, and P. Jeunehomme, *Adv. Mass. Spectron.* ,1, 534(1959).
- [7] W. R. Oliver, *Optica Acta*, 17, 593(1970).
- [8] W. R. Oliver, *Phil. Mag.* , 21, 1229(1970).
- [9] E. Barocela, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4, 1983(1986).
- [10] H. K. Pulker, *Coatings On Glass* (Elsevier, New York, 1984).
- [11] M. D. Himel, J. A. Ruffner and U. J. Gibson, *Appl. Opt.*, 27, 2810(1988).
- [12] H. K. Pulker and J. Maser, *Thin Solid Films*, 59, 65(1979).
- [13] H. Bangert and H. Pfefferkorn , *Appl. Opt.* , 19, 3878(1980).
- [14] J. T. Cox and J. E. Waylonis, W.R. Hunter, *J. Opt. Am.* , Vol.49, 807 (1959).
- [15] H. Cox, and J. Waylonis, *Opt. Soc. Am.* , 48, 281(1958).
- [16] 藺善文, 陳源樹, 田春林, “起始鍍材對蒸鍍TiO₂薄膜光學特性及穩定度之比較”, 第一屆應用科技研討會論文集, (2004).
- [17] G. Laukaitis, S. Lindroos, S. Tamulevicius, and M. Leskela *Applied Surface Science*, 185, 134(2001).
- [18] J. A. Ruffner, M. D. Himel, V. Mizrahi, G. I. Stegeman, and U. J. Gibson, *APPLIED OPTICS*, Vol. 28, No. 24, 5209(1989).
- [19] 曲喜新、過壁君, 薄膜物理, 電子工業出版社, P.81.
- [20] P. V. Patil, R. K. Pwi, and V. Puri, *Materials Chemistry and Physics* , 49, 156-159(1997).
- [21] G. Laukaitis, S. Lindroos, S. Tamulevicius , M. Leskela , and M.

以離子源助鍍法蒸鍍 ZnS 光學薄膜應力特性之研究

Rac̆kaitis, Materials Science and Engineering, A288, 223–230(2000).

