

逢甲大學學生報告 ePaper

報告題名：

沉積角對氟化鎂薄膜於光學、殘留應力
及微結構特性之影響

Influence of Deposition Angles on Optical
Properties, Residual Stress and Microstructure
of MgF_2 Thin Films

作者：林采薇

系級：電機碩一

學號：M9900268

開課老師：田春林 教授

課程名稱：薄膜技術

開課系所：電機所光電組

開課學年：99 學年度 第二學期



摘要

近年來，由於光電領域技術與應用的蓬勃發展，薄膜技術也隨之重要。由於薄膜中殘留應力的存在，對光電元件及系統的功能會產生很大的影響，它不僅會導致薄膜龜裂、脫落，還會作用於基板，使基板發生形變，進而影響傳輸特性、降低了可靠性。因此，探討光學薄膜中的殘餘應力，並瞭解如何量測光學薄膜的物理特性是非常重要的課題。

本研究以斜向沉積之氟化鎂 (MgF_2) 光學薄膜為研究對象，利用電子槍蒸鍍法以不同的沉積角度製備 MgF_2 光學薄膜，探討其在光學特性、殘留應力以及在表面形貌和微結構方面所造成的影響。實驗儀器是以 UV/VIS 分光光譜儀檢測其光學特性，利用自製之 Twyman-Green 干涉儀及相位還原法執行殘留應力量測的曲率擬合及數值分析。並藉由掃瞄式電子顯微鏡、原子力顯微鏡以及顯微干涉術進行微結構和表面粗糙度的觀測。

關鍵字：氟化鎂薄膜、斜向沉積、殘留應力、電子槍蒸鍍法

Abstract

It is well known that mechanical stresses can be found in almost all thin films. In general, optical thin films process results in residual stress and it may cause buckling of the thin films or deformation of the substrate. Residual stress is a very important issue because the substrate bending and deformation caused by the residual stress can be related to the performance of thin films.

In this study, the influence of different deposition angles on optical properties, residual stress and microstructure of magnesium fluoride (MgF_2) thin films is investigated. E-beam evaporation method was used to prepare MgF_2 thin films with two different columnar angles. The transmittance spectrum and residual stress were measured by a UV/VIS spectrophotometer and a home-made Twyman-Green interferometer, respectively. In addition, we used scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM) and interferometric microscopy to observe surface morphology and roughness of MgF_2 thin films.

Keyword : E-beam evaporation method, glancing angle deposition (GLAD), MgF_2 thin films, residual stress

目錄

摘要	II
圖目錄	V
表目錄	VI
第一章 緒論	1
1.1 研究動機與目的	1
1.2 研究方法	2
1.3 MgF ₂ 薄膜之特性	3
2.1 光學常數特性與檢測	4
2.2 薄膜應力問題	4
2.3 薄膜殘留應力類型	5
2.4 薄膜殘留應力的檢測方法	6
2.4.1 懸臂樑法	6
2.4.2 牛頓環法	7
2.4.3 X 光繞射法	8
2.4.4 相移式干涉儀法	9
2.4.5 薄膜應力測定—快速傅立葉轉換法	10
第三章 實驗儀器及工具	14
3.1 UV/VIS 分光光譜儀	14
3.2 自製之 Twyman-Green 干涉儀	14
3.3 原子力顯微鏡 (AFM)	15
3.4 掃描式電子顯微鏡 (SEM)	15
3.5 薄膜應力量測系統	16
3.6 光學常數之測定方法	18
第四章 實驗結果與討論	19
4.1 光學常數測定	19
4.2 應力量測比較與分析	21
4.3 應力與微觀特性之關聯性	22
第五章 結論	25
參考文獻	30

圖目錄

圖 2.1 薄膜殘留應力示意圖	6
圖 2.2 懸臂樑法量測系統	7
圖 2.3 牛頓環法量測系統	8
圖 2.4 相移式干涉儀法量測系統	9
圖 3.1 薄膜應力量測系統架構圖	17
圖 3.2 薄膜應力量測流程圖	17
圖 4.1 基板編號 434 及 436 之斜向沉積 MgF_2 薄膜的光譜比較.....	20
圖 4.2 基板編號 434 之 MgF_2 薄膜.....	20
圖 4.3 基板編號 436 之 MgF_2 薄膜.....	20
圖 4.4 基板編號 434 之 MgF_2 薄膜.....	21
圖 4.5 基板編號 436 之 MgF_2 薄膜.....	21
圖 4.6 基板編號 434 之 MgF_2 薄膜.....	21
圖 4.7 基板編號 436 之 MgF_2 薄膜.....	21
圖 4.8 基板編號 434 之 MgF_2 薄膜於 SEM 所量測的表面形貌	23
圖 4.9 基板編號 436 之 MgF_2 薄膜於 SEM 所量測的表面形貌	23
圖 4.10 基板編號 434 之 MgF_2 薄膜於 AFM 所量測的 2D 表面形貌	23
圖 4.11 基板編號 436 之 MgF_2 薄膜於 AFM 所量測的 2D 表面形貌	23
圖 4.12 基板編號 434 之 MgF_2 薄膜於 AFM 所量測的 3D 表面形貌	23
圖 4.13 基板編號 436 之 MgF_2 薄膜於 AFM 所量測的 3D 表面形貌	23
圖 5.1 兩斜向沉積 MgF_2 薄膜的光譜比較.....	25
圖 5.2 兩斜向沉積 MgF_2 薄膜的 3D 輪廓圖.....	26
圖 5.3 SEM 所量測的微結構.....	27
圖 5.4 顯微干涉術量測的 3D 表面形貌.....	28

表目錄

表 4.1 待測之斜向沉積 MgF_2 光學薄膜.....	19
表 4.2 MgF_2 薄膜的曲率半徑及平均應力	22
表 4.3 斜向沉積 MgF_2 薄膜之微觀特性與應力的關聯性.....	24



第一章 緒論

1.1 研究動機與目的

由於近年來光電相關技術與應用之蓬勃發展，薄膜的應用範圍極為廣泛。然而在光學薄膜在製鍍過程中，會產生殘留應力，並造成基板彎曲、變形，進而直接影響到薄膜的良率、穩定性和可靠性^[1]，因此，要如何製鍍出高光學品質且具低應力的薄膜便是個很重要的環節。由於氟化鎂（ MgF_2 ）薄膜折射率低，化學與機械穩定性佳^[2,3]，很適合做單層抗反射膜，因此為一重要的光學薄膜。

對於一般的光學鍍膜而言，鍍膜原子是以正向入射的方式沉積在基板表面，然而 1959 年 Knorr 和 Hoffmann^[4]發現斜向沉積（glancing angle deposition）造成晶體在結構與薄膜應變上的改變，同年 Smith^[4]將基板放置傾斜 45 度角來蒸鍍鐵鎳材料，發現所產生的薄膜，其各區的磁性變化具有非均向性（anisotropy），這是由於斜向沉積在薄膜微結構所造成改變，以至於影響薄膜特性，此現象不僅發生在磁性材料，在光學、結構和機械特性也有類似的報導^[5-10]，而這些特性主要與薄膜的形貌（morphology）有關，因此可以在不改變材料的前提下，利用控制基板角度來改變薄膜微結構，使其特性亦隨之變化。

1966 年，Nieuwenhuizen 和 Haanstra^[6]由電子顯微鏡觀察證實了斜向沉積薄膜的微觀結構是由朝蒸鍍源方向生長的傾斜柱狀所組

成，並提出經驗公式 tangent rule 來描述沉積角與柱狀傾斜角的關係。

Nieuwenhuizen 和 Haanstra (1966) ^[6]將柱狀傾斜角定義為柱體的生長方向與基板法線的夾角，且將沉積平面定義為蒸鍍通量的入射方向與基板法線構成的平面，這些經驗公式對於研究薄膜的光學、應力特性、表面形貌和微結構等關係很重要，因為使用斜向沉積技術能控制薄膜結構和光學以及應力特性。而其實驗原理是將基板傾斜放置，使得蒸鍍通量以斜向入射的方式沉積至基板上，由於基板在沉積期間靜止不動，薄膜在自我遮蔽效應的影響下會有柱狀結構的產生。此一斜向沉積技術可製備出具有微奈米尺度的特殊形貌微結構，並觀察薄膜在微結構上之變化，或控制基板的週期翻轉，可設計並雕塑 (sculpture) 出不同形狀的柱狀結構薄膜。

本研究目的為利用電子槍蒸鍍法製備斜向沉積 MgF_2 光學薄膜，並探討兩種不同沉積角度的 MgF_2 光學薄膜，在殘留應力與光學特性以及在表面形貌和微結構方面所造成的改變。

1.2 研究方法

本研究分為兩大部份，一為光譜量測，二是殘留應力的測定。前者以UV/VIS分光光譜儀 (SHIMADZU UV-1201) 作為穿透性光譜之量測工具，並配合MATLAB程式所發展的包絡法進行數值分析，進而求解光學常數；後者使用自製之Twyman-Green干涉儀來做量測^[11]，

並配合MATLAB程式使用相位還原法進行曲率擬合及數值分析。

1.3 MgF₂ 薄膜之特性

MgF₂ 薄膜的分子量 62.31，密度範圍在 2.9~3.2，其折射率為 1.32~1.39，在 $\lambda = 550\text{nm}$ 處為 1.38，長波折射率值稍有降低，在波長 $\lambda = 2\mu\text{m}$ 處為 1.35。MgF₂ 薄膜的結構通常都是呈現結晶狀態，但對於較薄的膜或冷基板上製備的薄膜來說，要比厚膜或熱基板上的膜的晶粒細得多。MgF₂ 薄膜具有在蒸氣入射角方向擇優生長的趨勢，並且在其膜厚大於 1000\AA 時形成非均勻薄膜。MgF₂ 薄膜有很高的張應力，而且其應力會隨膜厚的增加而增加，在薄膜厚度達 1000\AA 左右時，其張應力值約為 $3000\sim 5000\text{ kg/cm}^2$ 。

由於 MgF₂ 薄膜的低折射率和高機械強度，使其在抗反射膜中占有特別重要的位置，但由於其本身高的張應力，所以單層 MgF₂ 薄膜的厚度不能超過 $2\mu\text{m}$ ，否則在真空中就會產生薄膜破裂的現象。

MgF₂ 之所以成為應用最早、最常採用，且具有優良的物理及化學性能之光學鍍膜材料^[12]，是因為它是所有低折射率材料中最為耐用的薄膜。由於它在紫外光、可見光以及紅外光範圍內具有很寬的透射視窗，且具有很低的光學折射率、高抗損傷性，以及容易澱積、薄膜機械強度大、穩定性好.....等優異性能^[12]，因此，MgF₂ 被廣泛地用於各種光學薄膜的設計研製與開發。

第二章 薄膜特性檢測

2.1 光學常數特性與檢測

一般而言，薄膜的光學常數包括折射率 n 、消光係數 k 與膜厚 d ，此三項可由穿透光譜及包絡法測出。

目前在光學常數的檢測方法中，較常用的是橢圓偏振法及光度法。橢圓偏振法是一個極敏感的薄膜特性測量技術，常利用於推算光學常數，其具有非破壞性和非接觸性之優點，但橢圓偏振儀價格昂貴，且需要較佳量測及分析技巧；相較之下，光度法設備較簡單，且操作方便。

2.2 薄膜應力問題

薄膜材料中的應力是普遍存在的，其最大值可達 1 GPa，它對薄膜品質的影響是一個極為重要的問題^[12]。膜中的應力對整個薄膜和基板的各種性能都會產生很大影響，它會使薄膜和基板之間的結合力減弱，破壞外延膜的完整性，也會在薄膜表面產生異常的析出。

在薄膜製鍍的工業中，薄膜應力是製程所需考慮的一項重要因素，當膜中的應力過大時，薄膜非常容易產生破裂、皺摺，或是剝離的現象，這些現象對於光學元件將會造成許多問題，除了產生雜訊及鬼影之外，也會明顯地降低光學系統的穩定度與可靠度，並使系統的

不良率提升。

一般來說，薄膜的應力大小與基板材質、膜質材料、組成成分、微觀結構、製鍍方法及製鍍參數等都有關係。

2.3 薄膜殘留應力類型

若依薄膜應力的成因分類，則薄膜應力可分為本徵應力、熱應力以及外應力。本徵應力存在於所有鍍膜方法所製作的薄膜中，它的大小與薄膜和基板材料以及製備技術有關；熱應力是當薄膜從沉積溫度冷卻到室溫的過程中，由於薄膜與基板的熱膨脹係數不同所引起的；而外應力則是由外力作用施加於薄膜所引起。

薄膜殘留應力是依基板彎曲所造成的形變方向來區分，分為張應力（tensile stress）和壓應力（compressive stress）兩種。所謂的張應力是當薄膜施力向外擴張時，基板向內收縮，形成一凹面，如果薄膜的張應力超過彈性限度，將會使薄膜破裂、剝離基板而翹起；而壓應力則是當薄膜施力向表面擴張時，薄膜表面呈現外凸情形，如果壓應力到達一定極限，則會使薄膜向基板內側捲曲，產生皺摺。數學上以正號表示張應力，負號表示壓應力。

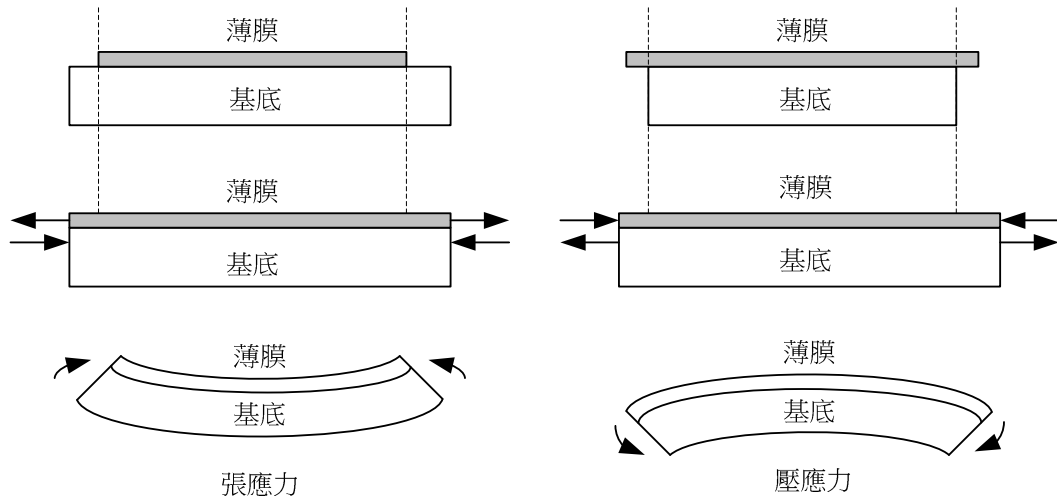


圖 2.1 薄膜殘留應力示意圖

2.4 薄膜殘留應力的檢測方法

常見的薄膜應力的量測方法有兩種，一是接觸式，另一為非接觸式。接觸式的量測方法必須利用接觸薄膜的表面以外部能量來激發薄膜微結構藉以萃取其殘留應力，但此方式容易傷害薄膜表面，因此在薄膜應力檢測上較適合以非接觸式的方法來作量測。

以下為幾種常見的非接觸式薄膜殘留應力檢測方法。

2.4.1 懸臂樑法

懸臂樑法（Cantilever beam）的基本架構是將基板的一端固定，而另一端懸空，形成機械式的懸臂樑^[13]，如圖 2.2 所示。

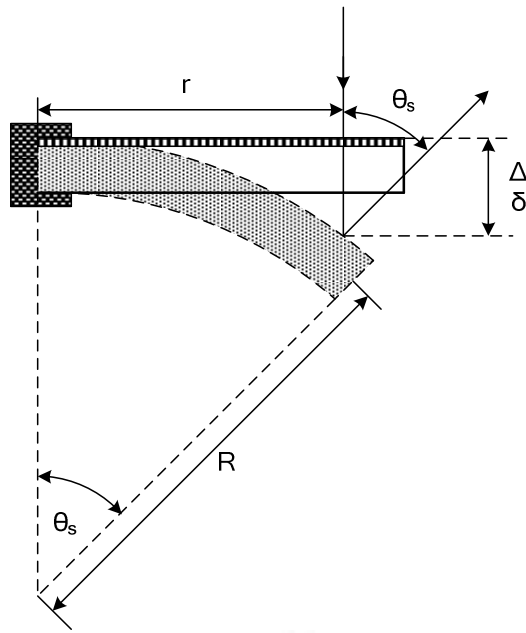


圖 2.2 懸臂樑法量測系統

其量測原理為：將雷射光打在自由端上的一點，並在蒸鍍之後再以相同的方法量測一次。薄膜蒸鍍於基板上，基板會受到薄膜應力的作用後而發生形變，使得懸空的一端產生位移，因此可由所得到反射光偏移量，進而求得薄膜的殘留應力。

2.4.2 牛頓環法

“牛頓環”是一種利用分振幅方法而產生的等傾干涉條紋。其基本原理與懸臂樑法相似，也是藉由基板的曲率變化來量測薄膜的內應力。牛頓環法^[14] (Newton's fringe method) 其主要架構是由一塊曲率半徑較大的平凸玻璃透鏡，將其凸面放在一塊光學玻璃平板上所構成，如圖2.3所示。

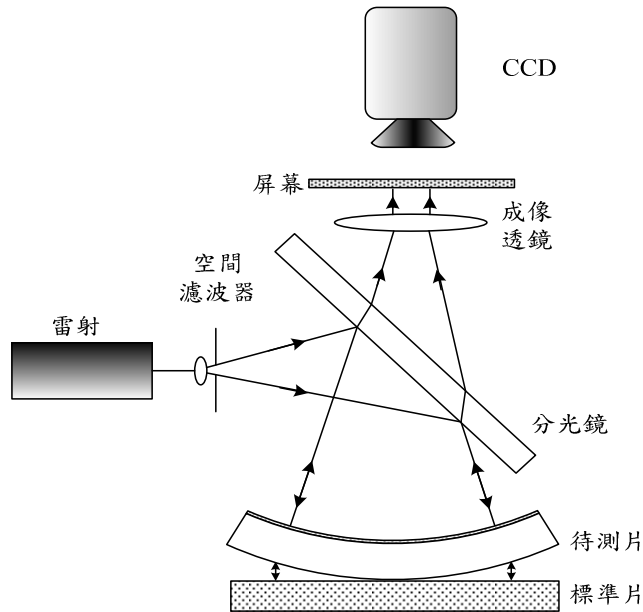


圖 2.3 牛頓環法量測系統

平凸透鏡的凸面與玻璃平板之間形成一空氣層，其厚度從中心接觸點到邊緣逐漸增加。若以平行單色光垂直照射到牛頓環上，則經空氣層上、下表面反射的二道光束存在著光程差，它們在平凸透鏡的凸面相遇後，將產生干涉。經調制後，可以得到一個中心為明暗相間之同心圓環的牛頓環干涉條紋。量測牛頓環間距與條紋數，推算基板的曲率半徑，代入應力公式後，便可求出應力大小。

2.4.3 X 光繞射法

德國物理學家勞厄(Max Von Laue)於 1912 年以 X 光照射硫酸銅晶體而發現了繞射現象，這項實驗除了證實 X 光具有波動性以及晶體內部組成原子呈現規則排列之外，同時也為材料科學相關研究提供了十分基本而有效的研究方法—X 光繞射法。

X 光繞射法^[14]以干涉為分析基礎，利用晶格的晶面間距會因為殘留應力而產生應變的原理來量測應力。X 光繞射法對於材料的分析上是一個非常有力的工具，其優點為可鑑別結晶相的變化。該方法雖然測試靈敏度高，受樣品尺寸影響小，但是對於非晶態的薄膜而言，X 光繞射法並不適用，因為此種方法無法測定薄膜內無定形區及微晶區的內應力。

2.4.4 相移式干涉儀法

相移式干涉儀法^[15]是以 Twyman-Green 干涉儀作為主要架構，如圖 2.4 所示。

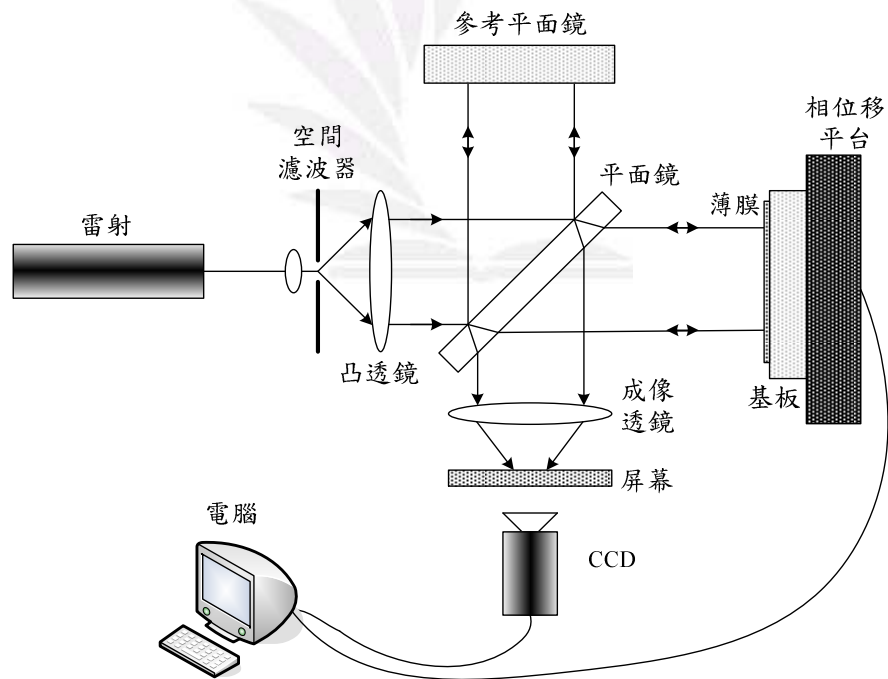


圖 2.4 相移式干涉儀法量測系統

Twyman-Green 干涉儀是從邁克森干涉儀演變而來的，基本原理是用一個準單色點光源作為這種干涉儀的光源，並由一透鏡將光作準直的動作，形成一個平面波，然後再經由一個分光鏡將波面依振幅分割。光線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，成像在屏幕上形成一同心圓的干涉條紋。透過 CCD 擷取欲量測的薄膜曲面干涉圖，並利用相位移的方式求出鍍膜前後的基板曲率半徑，進而求得薄膜應力值。

2.4.5 薄膜應力測定—快速傅立葉轉換法

快速傅立葉轉換法^[16]用以處理分析干涉圖，並還原待測薄膜表面相位，由曲率擬合來求出曲率變化量。其優點為適用於即時動態量測、還原單張干涉圖，且量測速度快速。而缺點是此法需要有適當的空間載波，才能準確的運算出其數值。

一般而言，在雙光束干涉中，干涉強度的計算公式為：

$$i(x, y) = a(x, y) + b(x, y) \cos[2\pi f_0 x + \phi(x, y)], \quad (1)$$

其中 $a(x, y)$ 為背景訊號的強度， $b(x, y)$ 是條紋圖案的局部對比度， $\phi(x, y)$ 是像素 (x, y) 的干涉相位， f_0 是空間載波頻率。強度分佈可以寫成下式：

$$i(x, y) = a(x, y) + c(x, y) \exp(2\pi i f_0 x) + c^*(x, y) \exp(-2\pi i f_0 x), \quad (2)$$

其中星號表示共軛複數， $c(x, y) = \frac{1}{2} b(x, y) \exp[i\phi(x, y)]$ 是一個複數

的干涉條紋圖。(2)式可用二維快速傅里葉轉換 (FFT) 描述如下：

$$I(u, v) = A(u, v) + C(u, v) + C^*(u, v), \quad (3)$$

其中大寫字母表示傅立葉光譜， u 和 v 是在 X 和 Y 方向的空間頻率。

(3)式的振幅頻譜是一個三峰函數，與 $A(u, v)$ 形成一個廣泛的零峰和二峰，即 $C(u, v)$ 和 $C^*(u, v)$ ，位於原點對稱兩側。透過帶通濾波，零峰 $A(u, v)$ 和 $C^*(u, v)$ 被消除，其餘譜不再對稱，且反轉換之後會產生一個非零虛部。然後，將相位分佈進行傅立葉反轉換， $\phi(x, y)$ 就可以被計算出來：

$$\phi(x, y) = \tan^{-1} \left(\frac{\text{Im}[c(x, y)]}{\text{Re}[c(x, y)]} \right), \quad (4)$$

其中 $\text{Re}[c(x, y)]$ 和 $\text{Im}[c(x, y)]$ 分別為 $c(x, y)$ 的實部和虛部。(4)式是以快速傅立葉轉換為基礎，只要擷取單張干涉圖像即可分析相位函數 $\phi(x, y)$ 。

於(4)式中的 $\phi(x, y)$ 代表相位角函數與樣本輪廓產生的光程差 (Δ) 有關，為了獲得薄膜表面形貌，相位展開法需要加減 2π 倍數以消除相位函數的不連續性。在這項研究中，相位展開法遵循 Macy^[8] 的運算法則。相位展開階段 $\Phi(x, y)$ 是取自包裹相位， $\phi(x, y)$ 能測定整個二維 CCD 陣列中干涉場的每個像素。在待測物表面上局部的高度輪廓 $h(x, y)$ 可以表示如下：

$$h(x, y) = \frac{\lambda}{4\pi} \Phi(x, y), \quad (5)$$

其中 λ 為雷射光源的波長。薄膜表面形變量可以很容易地由薄膜沉積前後的表面輪廓相減而獲得，因此薄膜表面的形貌可以重建。一般來說，沉積於基板上的薄膜會因應力而使基板彎曲。通過量測薄膜沉積前後不同的基板曲率半徑，並假設應力是各向同性，沉積於基板的薄膜其應力會與基板變形量成正比。各向同性薄膜應力可以 Stoney 方程式^[9-10]來測定，如下式：

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

其中 σ 是薄膜的殘餘應力， R_1 和 R_2 是薄膜沉積於基板前後的曲率半徑。 R 為薄膜的半徑曲率；BK7 基板的楊氏模量 $E_s=81$ GPa，BK7 基板的泊松比 $\nu_s=0.208$ 。 t_s 是基板的厚度， t_f ($t_f \ll t_s$) 是薄膜的厚度。薄膜的厚度是由一個光譜橢偏儀來測定。這裡假設在薄膜中的是分佈均勻的，它的厚度變化與變形的基板相比是很微小的。

一般習慣用法， σ 為壓應力時，以負號表示，而 σ 為張應力時，則以正號表示。薄膜的三維表面輪廓可以用來判斷張應力或壓應力。傳統計算應力的方法是以一整個樣本的平均曲率半徑來計算殘餘應力，且 Stoney 方程式^[9]僅適用於薄膜中各向同性的殘餘應力。

在各向異性應力的樣本中，薄膜應力的狀態是由 σ_x 及 σ_y 兩個主應力所描述。如果基板的徑向為 X 軸向且其邊緣與切線方向（即 Y 軸）是一致的，那麼薄膜各向異性應力可用一個修正後 Stoney 方程

式^[11-12]來計算：

$$\sigma_x = \frac{1}{6} \frac{E_s}{1-\nu_s^2} \left(\frac{1}{R_x} + \frac{\nu_s}{R_y} \right) \frac{t_s^2}{t_f}, \quad (7)$$

$$\sigma_y = \frac{1}{6} \frac{E_s}{1-\nu_s^2} \left(\frac{1}{R_y} + \frac{\nu_s}{R_x} \right) \frac{t_s^2}{t_f}, \quad (8)$$

其中 σ_x 和 σ_y 是薄膜的雙軸應力，和 R_x 和 R_y 分別是薄膜在 X 軸（徑向方向）和 Y 軸方向的曲率半徑。如果各向同性條件 ($R_x = R_y = R$) 成立，則(7)式和(8)式可以簡化為(6)式。



第三章 實驗儀器及工具

3.1 UV/VIS 分光光譜儀

在光學薄膜的應用上，光譜儀主要是用於量測在特定波長範圍內的穿透率。

本研究使用 UV/VIS 分光光譜儀 (SHIMADZU UV-1201) 作為穿透性光譜之量測工具，經由對波長範圍 200-1100nm 穿透率光譜的量測，並配合 MATLAB 程式所發展的包絡法進行數值分析，進而求解光學常數。

3.2 自製之 Twyman-Green 干涉儀

本研究所使用的薄膜殘留應力量測系統是自製的 Twyman-Green 干涉儀，如圖 3.3 所示，其主要架構包含：

1. 波長為 633 nm，功率為 20 mW 之氦氖雷射。
2. 空間濾波器，由倍率 60 之顯微物鏡和 5 μm 的 pinhole 所組成，其功用為將氦氖雷射之高頻雜訊濾除。
3. 雙凸透鏡，其功用為將空間濾波器所產生之點光源形成一平行光。
4. 平整度為 $\lambda/10$ 的分光鏡。
5. 平整度為 $\lambda/8$ 的單面拋光之參考面鏡。

6. 放置基板用的支撐平台。
7. 屏幕為一由馬達驅動而旋轉的毛玻璃，其功用為去除干涉條紋之散斑。
8. 型號為 SONY XCD X710 的 CCD 攝影機，其傳輸介面為 IEEE 1394。

3.3 原子力顯微鏡 (AFM)

本研究使用原子力顯微鏡 (AFM) 來量測斜向沉積 MgF_2 薄膜的二維及三維表面形貌資料，主要可以從中看出其沉積密度。

其檢測方法是利用微小探針來感測待測基板表面，而探針會因為電力、磁力、機械接觸力等產生偏移，然後再由上方的雷射去測量其偏移量，進而得到樣本的立體影像。

原子力顯微鏡 (AFM) 的優點是不論在導體、半導體或非導體上都可使用，且除了能提供樣本的三維表面形貌資料外，還能提供交互作用力的資料。而其缺點則在於速度慢、成像範圍太小、易受探頭的影響。

3.4 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

本研究藉由掃描式電子顯微鏡 (SEM) 進行微結構的觀測。其檢測方法是透過場發射或熱游離電子槍產生高能電子束，經過電磁透鏡

組，將電子束聚焦於試片上，並利用掃瞄線圈來控制電子束的偏折方向。當電子束與試片作用時，會產生各種不同的訊號，由試片室內之偵測器，偵測其訊號後，經數位放大在螢幕上顯像。

掃描式電子顯微鏡 (SEM) 的優點為景深大、解析度高，它能夠在高倍率下清晰地觀察到待測物表面的三度空間立體影像，對於觀察材料表面結構的功效特別顯著。

3.5 薄膜應力量測系統

本研究所使用的薄膜應力量測系統是以 Twyman-Green 干涉儀為主要架構，如圖 3.1 所示，薄膜應力量測光學系統由一氬氬雷射經由空間濾波器形成一點光源，再經由雙凸透鏡產生一均勻的平面光，藉由分光鏡形成兩道光束，分別經由參考面和待測之斜向沉積 MgF_2 光學薄膜反射之後，兩反射光再經由分光鏡重新合併為單一光束，成像於由馬達驅動而旋轉的毛玻璃屏幕，並形成一同心圓的干涉條紋，利用型號為 SONY XCD X710 的 CCD 擷取影像，並將干涉條紋圖顯示於電腦螢幕。最後，由影像擷取卡擷取 CCD 攝影機所拍攝的影像，配合程式語言 MATLAB 以相位還原的方式重建 MgF_2 光學薄膜表面，其量測流程如圖 3.2 所示。

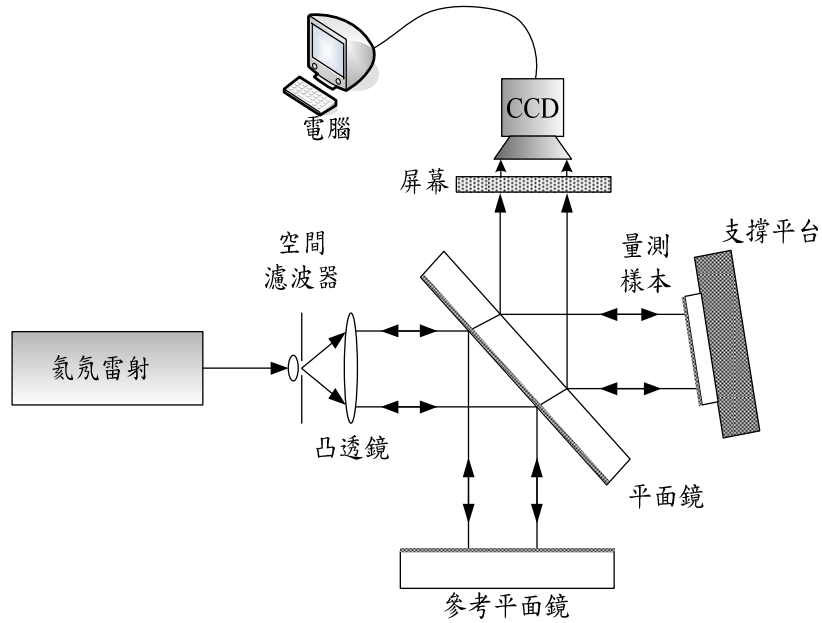


圖 3.1 薄膜應力量測系統架構圖

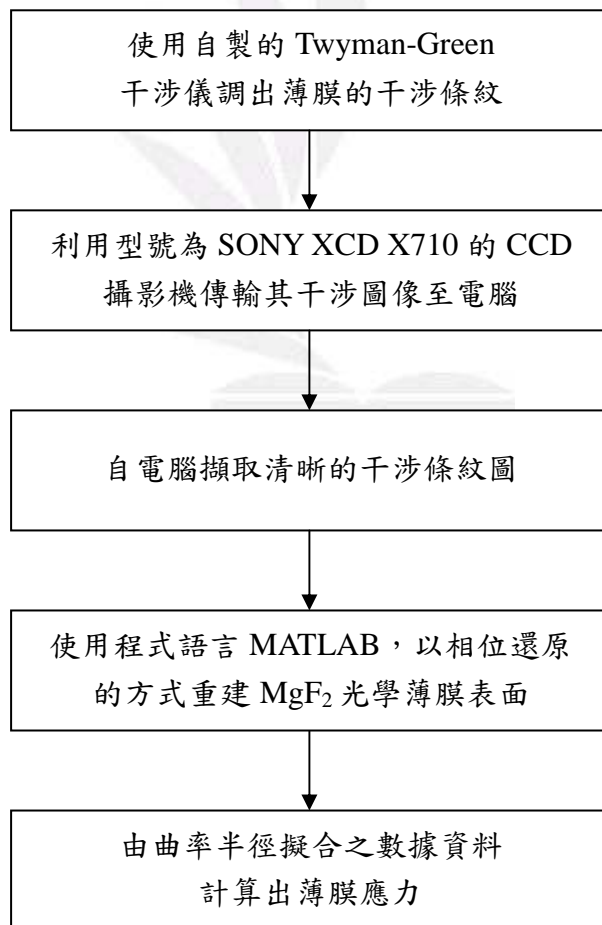


圖 3.2 薄膜應力量測流程圖

3.6 光學常數之測定方法

本研究使用 UV/VIS 分光光譜儀 (SHIMADZU UV-1201) 來量測穿透率光譜，且配合程式語言 MATLAB 來使用包絡法進行數值分析，進而測定薄膜的折射率、消光係數、及厚度等光學常數，並從分析圖中觀察每個波段所對應的折射率、折射率與波長之關係，以及消光係數與波長之關係。



第四章 實驗結果與討論

4.1 光學常數測定

本研究所量測之斜向沉積 MgF_2 薄膜有兩種，編號分別為 434 及 436，其參數如表 4.1 所示。

表 4.1 待測之斜向沉積 MgF_2 光學薄膜

基板編號	434	436
基板折射率	$n = 1.518$	$n = 1.518$
膜折射率	$n = 1.30$	$n = 1.30$
膜厚	363.8 nm	360.0 nm
柱狀角度	44.8 度	42.9 度

本研究使用 UV/VIS 分光光譜儀 (SHIMADZU UV-1201) 來量測穿透率光譜，並配合程式語言 MATLAB 來使用包絡法進行數值分析。

圖 4.13 為本研究依光譜儀所量測的光譜數據資料，使用 Origin 軟體所繪出的光譜比較圖。在可見光區編號 436 基板 MgF_2 薄膜的透射率達較編號 434 基板的透射率略高，另外，由圖中可得知，基板 434 之 MgF_2 薄膜在紫外區擁有較基板 436 之 MgF_2 薄膜低的透射率。

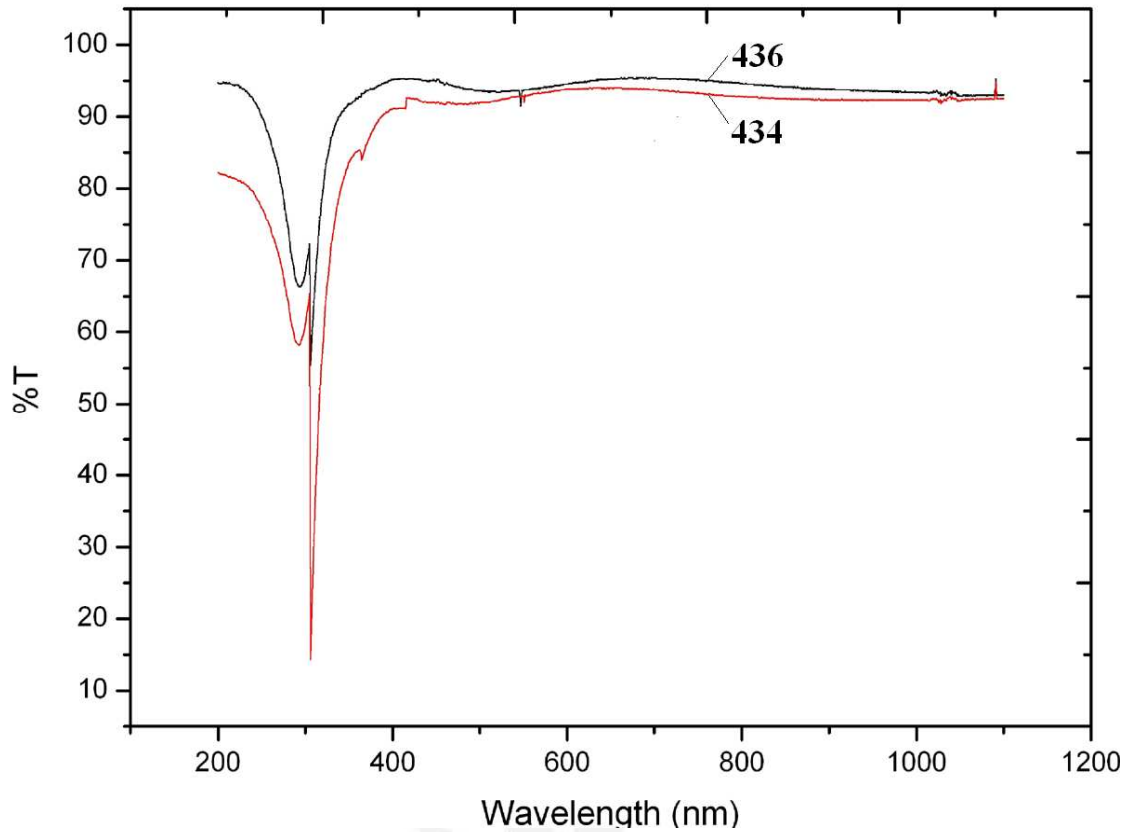


圖 4.1 基板編號 434 及 436 之斜向沉積 MgF_2 薄膜的光譜比較

以下分別為兩種不同沉積角度之 MgF_2 光學薄膜的透射式光譜圖、折射率與波長之色散關係圖，以及消光係數與波長之關係圖。

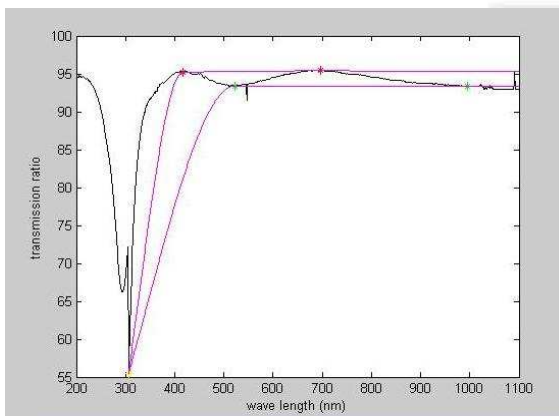


圖 4.2 基板編號 434 之 MgF_2 薄膜透射式光譜圖

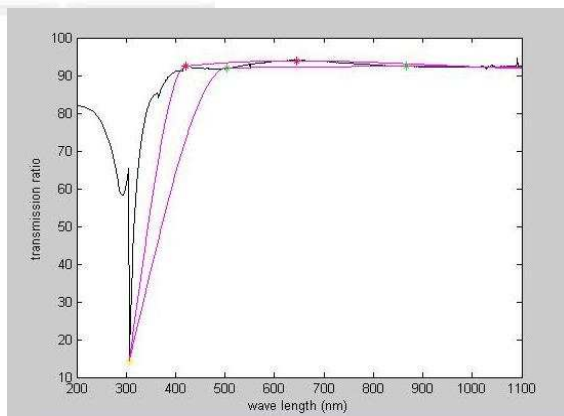


圖 4.3 基板編號 436 之 MgF_2 薄膜透射式光譜圖

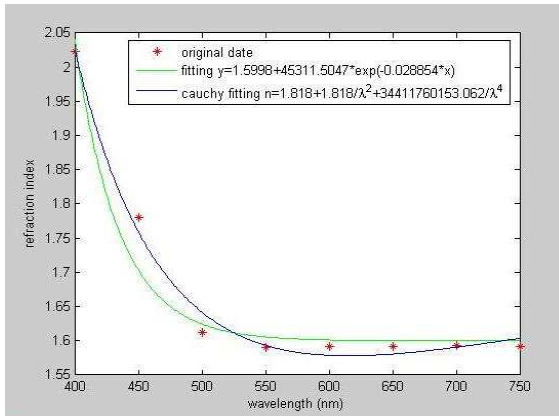


圖 4.4 基板編號 434 之 MgF_2 薄膜
折射率與波長之關係

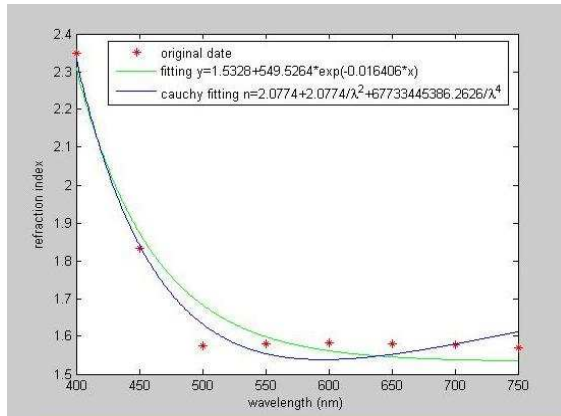


圖 4.5 基板編號 436 之 MgF_2 薄膜
折射率與波長之關係

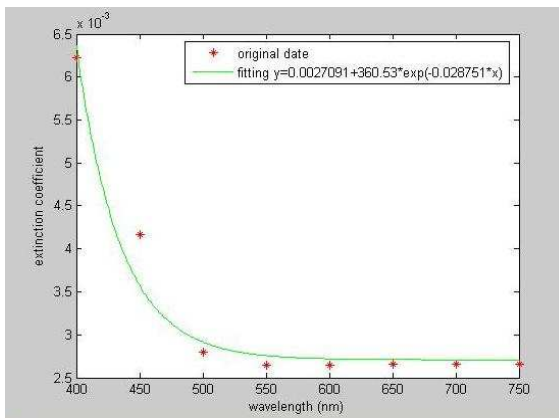


圖 4.6 基板編號 434 之 MgF_2 薄膜
消光係數與波長之關係

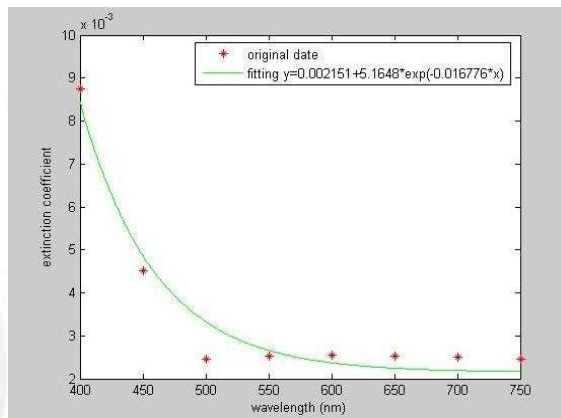


圖 4.7 基板編號 436 之 MgF_2 薄膜
消光係數與波長之關係

4.2 應力量測比較與分析

本研究所量測之斜向沉積 MgF_2 薄膜的曲率半徑及平均應力如表 4.2 所示。研究發現不同沉積角所製鍍出的 MgF_2 薄膜，其平均應力表現為張應力。其中編號 434 之 MgF_2 薄膜平均殘留應力為 0.389 GPa，而編號 436 之 MgF_2 薄膜平均殘留應力為 0.572 GPa。

表 4.2 MgF₂ 薄膜的曲率半徑及平均應力

基板編號	434	基板編號	436
全域擬合曲率半徑	362.8223 m	全域擬合曲率半徑	135.1208 m
X 軸擬合曲率半徑	292.4976 m	X 軸擬合曲率半徑	121.8762 m
Y 軸擬合曲率半徑	505.3766 m	Y 軸擬合曲率半徑	507.6324 m
平均應力	0.389 GPa	平均應力	0.572 GPa

4.3 應力與微觀特性之關聯性

本研究使用掃描式電子顯微鏡 (SEM)、原子力顯微鏡 (AFM) 及顯微干涉術觀察 MgF₂ 薄膜的表面形貌，從中量測出其沉積的角度、厚度，並藉以比較兩種不同沉積角度之 MgF₂ 光學薄膜的沉積密度與其應力有何相關性。

以下分別為兩種不同沉積角度之 MgF₂ 光學薄膜的表面形貌量測圖示比較。

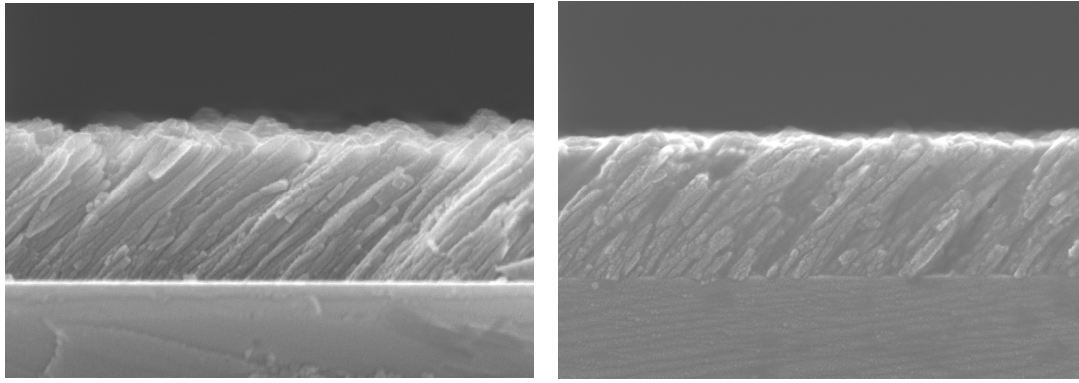


圖 4.8 基板編號 434 之 MgF_2 薄膜於 SEM 所量測的表面形貌其柱狀角度為 45.2 度，沉積膜厚為 363.8nm

圖 4.9 基板編號 436 之 MgF_2 薄膜於 SEM 所量測的表面形貌其柱狀角度為 47.1 度，沉積膜厚為 360.0nm

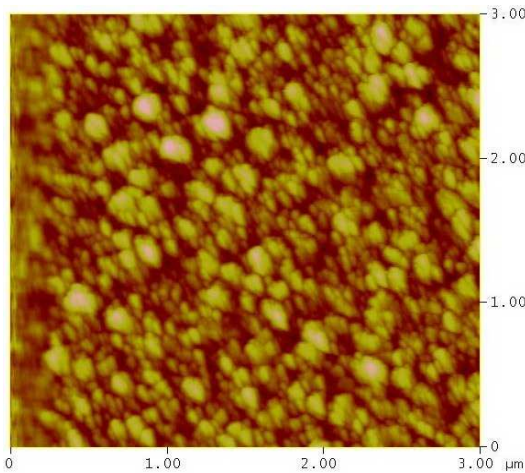


圖 4.10 基板編號 434 之 MgF_2 薄膜於 AFM 所量測的 2D 表面形貌

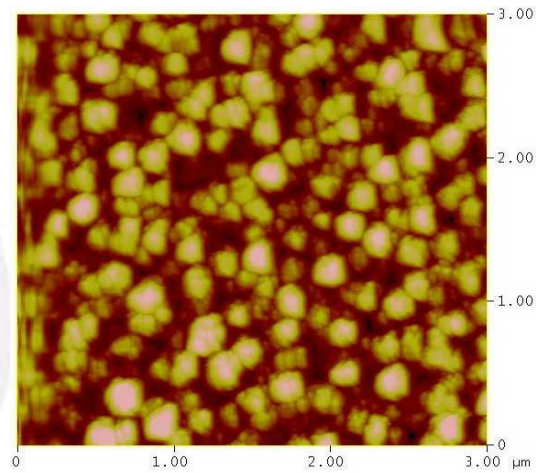


圖 4.11 基板編號 436 之 MgF_2 薄膜於 AFM 所量測的 2D 表面形貌

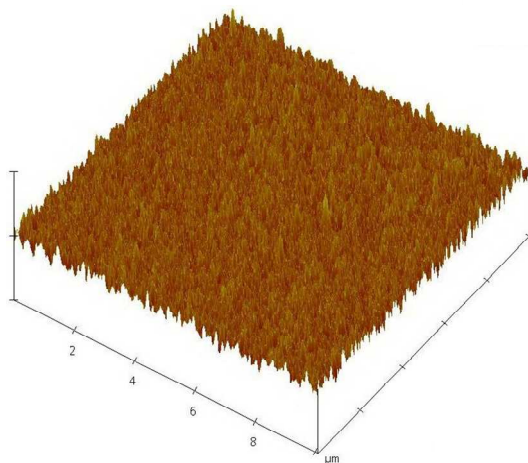


圖 4.12 基板編號 434 之 MgF_2 薄膜於 AFM 所量測的 3D 表面形貌，平均表面粗度為 9.020 nm

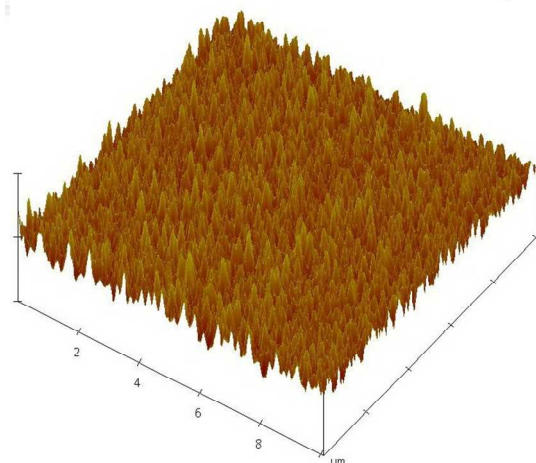


圖 4.13 基板編號 436 之 MgF_2 薄膜於 AFM 所量測的 3D 表面形貌，平均表面粗度為 15.098 nm

表 4.3 斜向沉積 MgF_2 薄膜之微觀特性與應力的關聯性

<p>基板編號 434</p>	<ol style="list-style-type: none">1. 從 AFM 所量測的表面形貌中可看出其顆粒較細，生長較密集且均勻。2. 基板編號 434 之 MgF_2 薄膜相位還原圖看起來較平坦。
<p>基板編號 436</p>	<ol style="list-style-type: none">1. 從 AFM 所量測的表面形貌中可看出其顆粒較粗，生長不均勻、參差不齊、凹凸差異明顯。因其堆積密度較低，所以呈現出張應力。2. 基板編號 436 之 MgF_2 薄膜相位還原圖看起來較呈 U 字型，符合上述張應力的情況。

第五章 結論

本研究發現， MgF_2 薄膜確實擁有高透射率（圖5.1），而基板編號434之 MgF_2 薄膜在紫外區的透射率較基板編號436之 MgF_2 薄膜低，原因可能與薄膜的沉積條件有關，將說明如後。

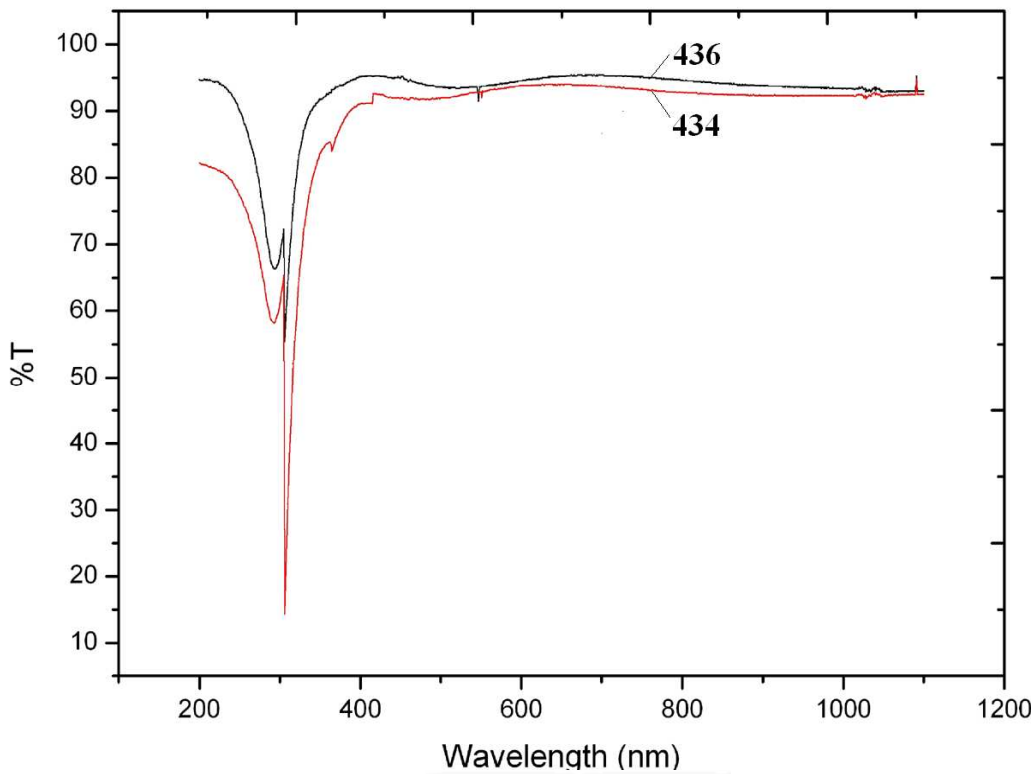


圖 5.1 兩斜向沉積 MgF_2 薄膜的光譜比較

MgF_2 薄膜的平均應力表現為張應力（圖5.2）。其中編號434之 MgF_2 薄膜平均殘留應力為 0.389 GPa，編號436之 MgF_2 薄膜平均殘留應力為 0.572 GPa，由此可知薄膜中應力狀況與微結構密切相關，柱狀角度為42.9度的薄膜（編號436）平均張應力較柱狀角度為44.8度的薄膜（編號434）大。

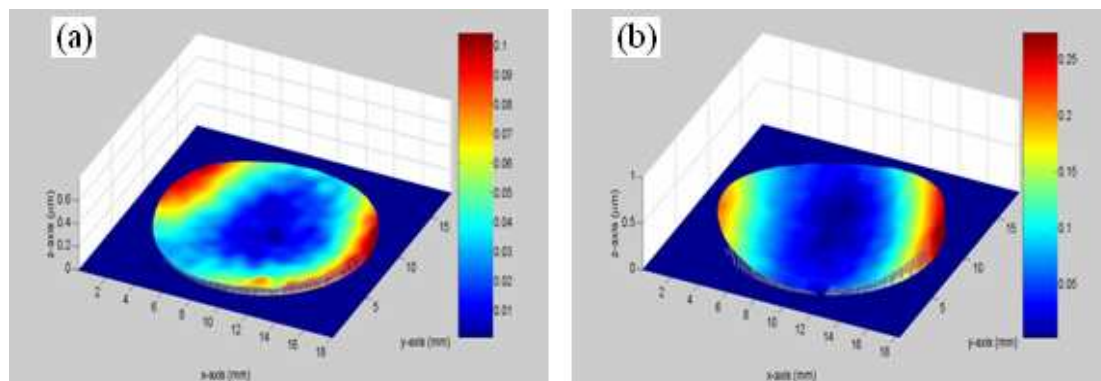


圖 5.2 兩斜向沉積 MgF_2 薄膜的 3D 輪廓圖(a)為編號 434 之 MgF_2 薄膜；(b)為編號 436 之 MgF_2 薄膜

一般以蒸鍍技術製備的薄膜結構鬆散，會呈現張應力；反之，以濺鍍技術製備的薄膜結構較緻密，則呈現壓應力。此外，鍍膜製程參數也會影響薄膜應力的生成，若薄膜沉積後顆粒較粗，生長不均勻、甚至表面凹凸差異明顯，則其堆積密度較低，將呈現張應力。正向沉積的薄膜緻密度相對比較高，而斜向沉積其具傾斜分立的柱狀薄膜且柱與柱之間充滿了的間隙，緻密度相對比較低，這是由於受到遮蔽效應的影響，在薄膜成長的初期，入射原子會散亂分布在基板表面並產生成核區，對於斜向沉積的薄膜而言，會有部份成核區被擋住而無法接受到入射原子，然而遮蔽只發生在單一方向，因此沒有受到遮蔽的成核區會繼續形成島狀，也使得柱與柱之間有一定的間隙。

此道理也可應用在正向沉積薄膜（柱狀角度很小），由於成核的區域沒有受到遮蔽，所形成的柱狀結構就會沿著垂直基板表面的方向生長，入射子填補空隙的能力提高，也因此正向沉積的薄膜緻密度相

對比較高，綜前所述可以說明柱狀角度較小的薄膜，遮蔽效應的影響較小，薄膜緻密度相對比較高，所測得的平均應力較大。

以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察其橫剖面的薄膜顯微形貌得知，斜向沉積具傾斜分立的柱狀薄膜，且柱與柱之間充滿了孔隙，如圖5.3所示。圖5.3 (a)為編號434斜向沉積 MgF_2 薄膜以SEM所量測的橫截面微觀結構影像，其柱狀角度為44.8度，沉積膜厚為363.8 nm；圖5.3 (b)為編號436斜向沉積 MgF_2 薄膜以SEM所量測的橫截面微觀結構影像，其柱狀角度為42.9度，沉積膜厚為360.0 nm。

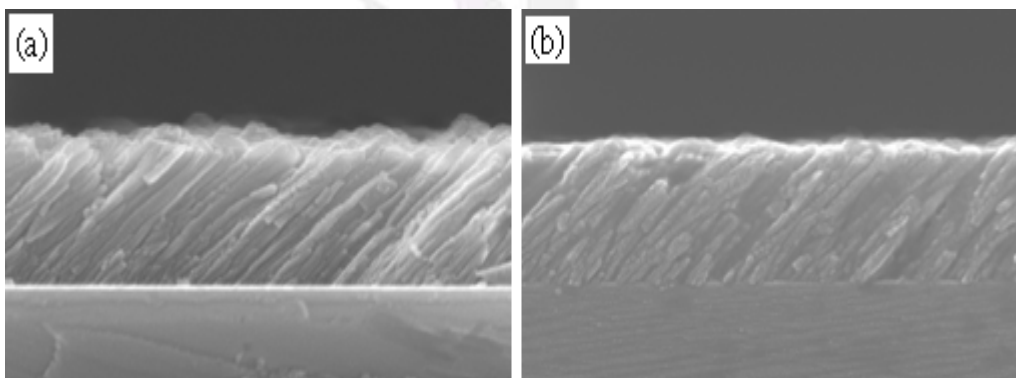


圖 5.3 SEM 所量測的微結構 (a)為編號 434 之 MgF_2 薄膜；(b)為編號 436 之 MgF_2 薄膜

通常對於高角度入射方向所產生特殊形貌的薄膜會較明顯，這是因為高角度對於入射原子的接受能力較低，也就是說入射原子較不易填補柱與柱的間隙，故其遮蔽效應明顯而造成的現象，使得柱與柱之間有一定的孔隙。在微觀表面形貌方面，編號434之 MgF_2 薄膜的平均

表面粗度3.0648 nm，較編號436之 MgF_2 薄膜所量測的平均表面粗度為2.644 nm為大，如圖5.4所示。對於編號434斜向沉積角較大的入射原子而言，因其有遮蔽效應的存在，對斜向沉積薄膜來說，入射原子有類似半準直之現象，故其表面形貌較容易看到凸出之柱狀圓頂，而有較高的表面粗糙度。另一可能是由於無足夠能量進行擴散，只能於相鄰的柱狀結構結合形成部分島狀突出的表面，使得薄膜表面粗糙度增大。

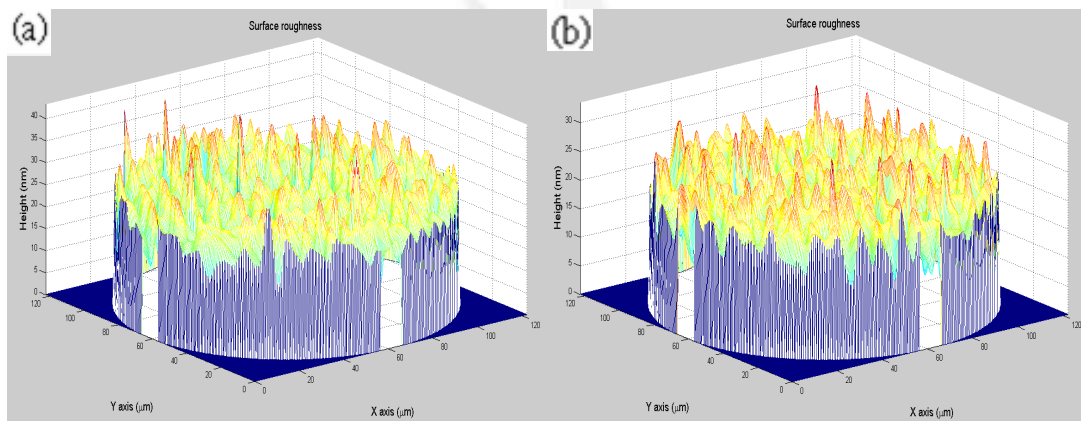


圖 5.4 顯微干涉術量測的 3D 表面形貌 (a)為編號 434 之 MgF_2 薄膜；(b)為編號 436 之 MgF_2 薄膜

綜合上述，本研究發現利用斜向沉積技術會造成 MgF_2 薄膜的顯微結構產生變化，不僅可以產生具有傾斜的柱狀結構薄膜，且柱與柱之間充滿了孔隙。此外，實驗結果亦發現斜向沉積相較於正向沉積，因其有遮蔽效應的存在，對低折射率的 MgF_2 薄膜來說，入射原子有

類似半準直之現象，故其表面形貌較容易看到凸出之柱狀圓頂，而有較高的表面粗糙度，而且其光學及應力特性也與斜向沉積角度有關。藉由斜向沉積方式製鍍 MgF_2 薄膜了解其光學及應力特性，以降低反射率及殘留應力、提高穿透率，將有助於未來的薄膜製備技術的提升與特殊光學元件的研發。



參考文獻

- [1] 國家實驗研究院儀器科技研究中心，網址 [http:// www.itrc.org.tw](http://www.itrc.org.tw)。
- [2] D. Jacob, F. Peiro , E. Quesnel, D. Ristau, “Microstructure and composition of MgF₂ optical coatings grown on Si substrate by PVD and IBS processes”, *Thin Solid Films*, vol. 360, pp. 133-138, 2000.
- [3] D. O. Smith, “Anisotropy in Permalloy Films”, *J. Appl. Phys.* , vol. 30, pp. 264S-265S, 1959.
- [4] R. W. Hoffman, in *physics of nonmetallic Thin Films*, edited by C. H. S. Dupuy and A. Cachard, Plenum Press: New York, p.273, 1976.
- [5] H. Yu, H. Qi, Y. Cui, Y. Shen, J. D. Shao, Z. X. Fan, “Influence of substrate temperature on properties of MgF₂ coatings”, *Appl Sur Sci.*, vol. 253, pp. 6113-6117, 2007.
- [6] J. M. Nieuwenhuizen and H. B. Haanstra, “Microfractography of thin films”, *Philips Tech. Rev.*, vol. 27 , pp.87-91, 1966.
- [7] K. Robbie, J.C. Sit, and M.J. Brett, “Advanced Techniques For Glancing Angle Deposition”, *J. Vac. Sci. Technol. B16* , pp. 1115–1122, 1998.
- [8] M. Kamiya, K. Hats, T. Hashimoto, K. Okamoto and H. Fujiwara, “A study of crystallites in obliquely deposited iron films by ellipsometry”, *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 52, No. 10, pp. 3585-3591, 1983.
- [9] R. N. Tait, T. Smy and M. J. Brett, “Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films”, *Thin Solid Film*, vol. 226, pp. 196-201, 1993.
- [10] T. G. Knorr and R. W. Hoffmann, “Dependence of Geometric Anisotropy in Thin Iron Films”, *Physical Review*, vol. 113, No. 4, pp. 1039-1046, 1959.
- [11] 田春林，“光學薄膜應力與熱膨脹係數量測之研究”，國立中央大學光電科學研究所博士論文，2000年。
- [12] 孫兆奇，呂建國，何玉平，宋學萍，“射頻磁控濺射的不同厚度MgF₂薄膜的微結構和應力特性”，*矽酸鹽學報*，第32卷 第6期，2004年6月。
- [13] 李正中，“薄膜光學與鍍膜技術”，藝軒圖書出版社，第四版，2004年8月。
- [14] A. Majumdar, “Microscale heat conduction in dielectric thin films,” *J. of Heat Transfer*, Vol. 115, pp.7-16, 1993.
- [15] 潘鼎翔，“光學薄膜應力量測與分析之探討”，國立中央大學光電科學研究所碩士論文，2003年。
- [16] C. L. Tien and H. D. Zeng, "Measuring residual stress of anisotropic thin film by fast Fourier transform," *Opt. Express*, Vol. 18, pp. 16594-16600, 2010.