

真空光學鍍膜的發展

The Progress Optical Vacuum Coatings

李正中

Cheng-Chung Lee

真空是指將一封閉空間的氣體分子抽掉留下極少的剩餘氣體。在科學研究上與工業應用方面，真空科技扮演極為重要的角色。因為真空應用極為廣泛，其中真空光學鍍膜亦即光學干涉鍍膜為光電科技發展的關鍵科技，因此本文對於光學干涉鍍膜在科學上的演進與工程的開發，包括理論、設計、製鍍技術與鍍膜材料的開發等依序一一陳述，對於一些先進的技術，包括新穎材料與量子點的應用也有所討論。

Vacuum means gas molecules are removed from a sealed space and leaving residual gases behind. There are many scientific and industrial applications based on vacuum technology. In this article we focused on the vacuum coatings for optical applications, named as optical interference coatings. Optical interference coatings play as an important role in the progress of optics and photonics. A brief review of the evolution of optical interference coatings from the theory, the design to the manufacture and applications was described. Some novel techniques including meta-material and quantum dots doping have also been discussed.

一、前言

真空是指將一封閉空間的氣體分子抽掉留下極少的剩餘氣體。因為剩餘氣體極為稀少，我們可在真空中進行近似理論所預期的實驗，因此真空科技在科學研究上與工業應用方面扮演極為重要的角色，其應用極為廣泛，對人類文明的演進有巨大的影響，是衡量一個國家進步的重要指標之一。真空中的微量氣體含量或其密度不容易量測，但氣體會因運動而呈現壓力(單位面積所受分子撞擊之力 $P = F/A$)，所以常以氣壓來表示真空度。1 標準大氣壓的氣體分子密度為 2.5×10^{19} molecules/cm³，稱為 1 atm = 760 Torr = 1.013×10^5 Pa (N/m²) = 1.013 Bar，所以 1 Torr = 133.3 Pa = 1.333×10^{-3}

Bar = 1.333 mbar。大略來說，氣壓大於 1 Torr 稱為低真空(可應用於冷凍乾燥、除氣、真空包裝、真空脫水、真空吸附、塑料射出成型、濃縮、輸送等等)，介於 $1 - 10^{-3}$ Torr 稱為中真空(可應用於處理材料熔煉、燒結、分子蒸溜、藥品製作、燈泡製作等等)， $10^{-3} - 10^{-7}$ Torr 稱為高真空(可應用於長晶、鍍膜、冶金、處理電子束、分子束、離子束等等)，低於 10^{-7} Torr 成為超高真空(可應用於分子磊晶、表面科學、加速器、太空科學、核融合等等)⁽¹⁾。因為本短文無法描述真空科技在科學研究與工業應用的全部，但是其中利用真空科技於光學干涉鍍膜(optical interference coatings)，亦稱真空光學鍍膜(optical vacuum coatings)的研發與工業應

用，對於光電科技的發展有極為關鍵的貢獻。事實證明：若無真空光學鍍膜，光電科學與技術應用不可能有今日的成果，甚至無法運作，更遑論推動。因此對於光學干涉鍍膜在科學上的探討與工程的開發，包括理論、設計、製鍍技術與材料選擇等的演進依序給予陳述。

所謂光學鍍膜是指在光學元件上，或獨立基板 (substrate) 上，鍍上一層，或多層之介電質膜 (dielectric films)，或金屬膜 (metallic film) 與保護介電質膜，或介電質膜與金屬膜交互組成之膜堆，來改變光波傳遞的特性。這些光學膜是藉由干涉作用 (optical interference)、材料特性與結構而達到其效果的，因為是干涉行為所以這一些膜的厚度約為波長的數量級，通常不大於微米，因此稱為光學薄膜。應用上我們習慣稱這些薄膜為抗反射膜 (antireflection coating, AR)、高反射膜 (high reflection coating, HR，雷射鏡為高反射鏡的一種)、分光膜 (beam splitter, BS) [包含中性分光 (neutral BS)、雙色分光 (dichroic BS or Color Filter)、偏振分光 (polarization BS)]、長波通濾光片 (long wave pass filter，冷光鏡 (cold mirror) 是其中一種)、短波通濾光片 (short wave pass filter，熱鏡 (heat mirror) 是其中一種)、帶通濾光片 (band pass filter)、帶止濾光片 (band stop filter)、輻射熱與發射率控制膜 (solar control coating 或稱 emissivity coating，有時稱 Low-E Coating)、相位膜 (phase film 或稱 phase retarder)、等等⁽²⁾。

光學薄膜雖早在 1817 年 Joseph von Fraunhofer (1787–1826) 已經開始利用酸蝕法製成了抗反射膜，Augustin-Jean Fresnel (1788–1827) 也於 1821 年建立了光波遇到介面時其穿透與反射 (含振幅和相位) 的理論公式，1850 年代也能利用化學方法製鍍銀膜提供天文望遠鏡使用，但光學薄膜真正的發展是歷經一個世紀，在 1930 年代真空蒸鍍設備出現以後。1933 年 John Donvan Strong (1905–1992) 設計金屬真空鍍膜機，為 Lick 天文台製鍍 36 吋高反射鋁膜天文望遠鏡，1936 年發表第一篇利用蒸鍍介電質薄膜做抗反射⁽³⁾，是真空鍍膜技術被用來製鍍光學薄膜於科學與工業應用的重要里程碑，雖然 1668 牛頓 (1643–1727) 已完成反射式望遠鏡，

但那反射鏡是他手工研磨，再以牛頓環技術檢測完成的，與真空技術無關。而後軍事需求，大力助長了光學薄膜的研究與開發。第二次世界大戰後，光學薄膜應用於民生光電用品的種類更多。1960 年代雷射開發後，光學薄膜的品質要求更高，光學薄膜的需求更形重要，薄膜光學理論及各種設計方法與鍍膜方法因而相繼被提出。而後計算機的出現使許多設計更為方便，光學薄膜的研究於是進步神速，並充分的被應用在各種光電系統及光學儀器中，如光干涉儀、照相機、手機、望遠鏡、顯微鏡、投影電視之光機與投影系統 (optical engine & projection system)、顯示器、投光器、半導體製程之曝光機、太陽能薄膜電池、隔熱與吸熱、光纖通訊、人造衛星、飛彈、氣體雷射、固體雷射、光纖雷射、半導體雷射、微機電系統、生醫檢測、資訊工業、積光系統、感測器、有機與無機發光元件、照明工業、建築帷幕、汽車工業、裝飾用品、有價證券、鈔票之防偽以及日常配戴的近視眼鏡和太陽眼鏡等等。時至今日，任何光學儀器很難不須光學鍍膜。尤其雷射系統、高級檢測儀、生醫檢測儀及光纖通訊系統的某些元件更需高級之光學鍍膜⁽²⁾。

二、光學薄膜的理論與設計

光學薄膜的理論與設計有時是純粹為了科學興趣，有時是為了解決工程應用問題。牛頓環，其 1664 年由 Robert Hooke (1635–1703) 發現有此現象，但直到 1717 年牛頓才認真的分析它，因此被稱為牛頓環。可以視為夾在兩玻璃片 (一平一圓凸) 間的薄空氣層 (空氣薄膜) 所造成的干涉條紋，但由於當時對於光的本質特性尚未有充分了解，牛頓所提出的光粒子運動理論 (corpuscular theory) 並沒能將牛頓環的成因詮釋成功。而後經荷蘭物理學家 Christiaan Huygens (1629–1695) 於 1678 提出光的波前理論 (wave front theory)，以及英國學者 Thomas Young (1773–1829) 於 1801 年以雙狹縫實驗證明光具有波的性質，使得法國學者 Augustin-Jean Fresnel (1788–1827) 視光為波，具有相位，於 1821 年以數學式子精確地表示光遇到不同折射率的介面時的反射係數與穿透係數，而能完整的算

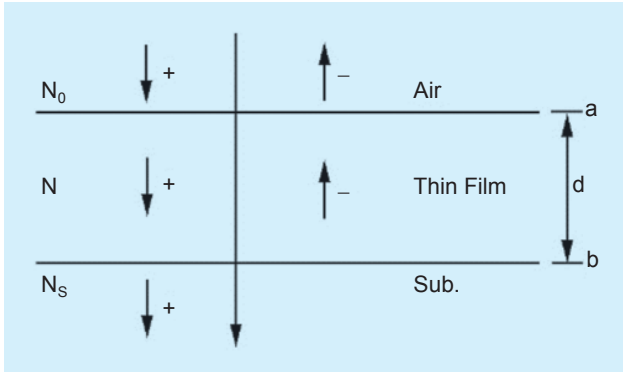


圖 1. 在基板 N_s 上鍍一層折射率為 N 的薄膜，厚度為 d ⁽²⁾。

出光的干涉與其條件，以及繞射、偏振等現象，確定牛頓環就是空氣薄膜的干涉現象。但以上對於波的描述還是侷限在波的機械運動論，對於光波的本質還是沒有深入的研究，真正闡明光是一種電磁波為英國學者 James Clerk Maxwell (1831–1879)。Maxwell 受到 Michael Faraday (1791–1867) 的電磁場會交互感應以及用電力線描述來電場的概念的啟發，加上自己導出隨時間變化的電場會衍生電位移場，而於 1865 年提出描述電磁波交互作用的理論公式，並算出電磁波的傳遞速度與當時量測的光速很接近，而預測光是一種電磁波，再經德國科學家與工程師 Heinrich Rudolf Hertz (1857–1894) 於 1886 年以實驗證明電磁波的存在與特性，於是光入射到薄膜的反應可以精確地用電磁波在膜層中的傳遞行為來描述。

例如 Lord Rayleigh (John William Strutt) (1842–1919) 探討電磁波在層層膜堆經過各界面的傳遞並建立了數學模式來描^(4, 5)，Monarch L. Cutler 以設計多層膜彩色濾光片做為其畢業的學士論文⁽⁶⁾，Katharine Blodgett 將抗反射薄膜之厚度、折射率以方程式表示⁽⁷⁾。Philip Hagar Smith (1905–1987) 設計了 Smith Chart 可以利用該圖來設計薄膜⁽⁸⁾，Sergei Alexander Schelkunoff (1897–1992) 進一步提出阻抗 (impedance, $Z = E/H$, E 為光波之電場強度， H 為磁場強度) 的概念開啟光學薄膜設計的新思維⁽⁹⁾。雖然鍍膜特別是抗反射膜在第二次世界大戰時期已經大量的被採用但都視為機密，第二次

世界大戰後鍍膜技術各家還是多所保留，但理論文章開始不斷的被發表，其中 Robert B. Muchmore 承接 Schelkunoff 阻抗的概念，並以矩陣表示，獲得最佳兩層膜抗反射膜的設計⁽¹⁰⁾，Florin Abelès 1949 年在他的博士論文：正弦電磁波在分層介質的傳播應用於薄膜 (Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces) 引用了膜特徵矩陣 (characteristic matrices) 作為理論計算的基礎，並認為每一層膜都可以以一個特徵膜矩陣來表示，以及 Paul J. Leurgans 所提出導納 (admittance, $Y = 1/Z = H/E$) 與折射率 (refractive index) 的關係 ($Y = N$)⁽¹¹⁾，使我們在計算與設計光學薄膜時非常方便，因為在觀念上我們可以去計算繁雜的介面間的來回光波，而直接對膜層本身做計算。例如當在基板 N_s 鍍上如圖 1 所示折射率為 N ，厚度為 d 之單層膜後，薄膜與基板構成兩個界面 a 和 b 。於是入射波由介電質 N_0 入射，經由界面 a 與 b 的反射，會在 a 、 b 界面形成淨電場與淨磁場 E_a 、 H_a 及 E_b 、 H_b ，其關係如公式 (1) 所示^(2, 12)。

$$\begin{bmatrix} E_a \\ H_a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & \frac{i}{N} \sin \delta \\ iN \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_b \\ H_b \end{bmatrix} \quad (1)$$

所以矩陣，以 M 表示如式子 (2)，連接了 a 、 b 兩界面間電磁場的關係，它代表了該單層膜的特性，因此稱之為薄膜之特徵矩陣 (characteristic matrix of the thin film)，簡稱膜矩陣， $\delta = 2\pi/\lambda$ 為膜的相厚度 (phase thickness)。

$$M = \begin{bmatrix} \cos \delta & \frac{i}{N} \sin \delta \\ iN \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \quad (2)$$

鍍上多層膜堆在數學上於是被簡化為只是多個矩陣相乘，其整組之膜矩陣為其各單層膜矩陣的乘積，如公式⁽³⁾：

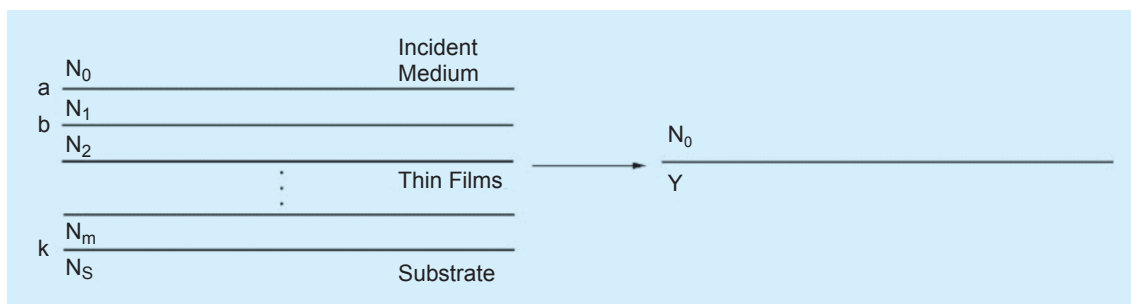


圖 2. 多層膜多層界面可用一個等效界面與膜面光學導納 Y 表示⁽²⁾。

$$\begin{bmatrix} E(z_0) \\ H(z_0) \end{bmatrix} = M_1 M_2 \cdots M_m \begin{bmatrix} E(z_m) \\ H(z_m) \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} E(z_m) \\ H(z_m) \end{bmatrix}$$

$$M = \prod_{j=1}^m M_j = \prod_{j=1}^m \begin{bmatrix} \cos \delta_j & \frac{i}{N_j} \sin \delta_j \\ i N_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \quad (3)$$

$$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} N_j d_j \cos \theta_j$$

因此多層膜系可以用如圖 2 之等效界面的來表示，其膜系之膜面光學導納 $Y = C/B$ ， B 與 C 由 (4) 式之矩陣求得。在此導納 Y 為平行於薄膜界面的磁場強度與電場強度的比值，但在光頻率中，磁場的影響可以忽略，所以可以導出 $Y = NY_0$ ， Y_0 為真空的光學導納，因此為方便起見，可以以 Y_0 單位，則介電質之折射率在數值上與其光學導納相等，亦即 $Y = N$ 。

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \prod_{j=1}^m \begin{bmatrix} \cos \delta_j & \frac{i}{N_j} \sin \delta_j \\ i N_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ N_s \end{bmatrix} \quad (4)$$

於是膜系之反射係數、透射係數、反射率與透射率由 (5)–(8) 式求得^(2, 12)。

$$\text{反射係數為 } \rho = \frac{N_0 - Y}{N_0 + Y} = \frac{N_0 B - C}{N_0 B + C} \quad (5)$$

$$\text{透射係數為 } \tau = \frac{2N_0/B}{N_0 + Y} = \frac{2N_0}{N_0 B + C} \quad (6)$$

反射率為

$$R = |\rho|^2 = \left(\frac{N_0 - Y}{N_0 + Y} \right) \left(\frac{N_0 - Y}{N_0 + Y} \right)^* = \left(\frac{N_0 B - C}{N_0 B + C} \right) \left(\frac{N_0 B - C}{N_0 B + C} \right)^* \quad (7)$$

透射率為

$$T = \frac{\text{Re}(N_s)}{N_0} |\tau|^2 = \frac{4N_0 \text{Re}(N_s)/BB}{(N_0 + Y)(N_0 + Y)^*} \quad (8)$$

$$= \frac{4N_0 \text{Re}(N_s)}{(N_0 B + C)(N_0 B + C)^*}$$

在理論發展過程中還有一些重要的概念被提出，對於後來的薄膜設計有很大的影響。例如 1899 年 Charles Fabry 及 Alfred Perot 所提出在兩個高反射面中間加一層薄膜其厚度為等效二分之一波長的多光束干涉，成為爾後窄帶濾光片設計的基礎⁽¹³⁾；1952 年 Epstein 所提出對稱膜堆 (symmetrical layers) 其等效折射率 (Herpin index) 顯示隨著光頻率有實數與虛數相間，成為長波通與短波通濾光片設計的基本架構⁽¹⁴⁾；Peter. H. Berning 及 Arthur Francis Turner (1906–1996) 於 1957 年發表的誘導濾光片 (induced transmission filter) 解決了金屬–介電質薄膜窄帶濾光片低穿透率的問題⁽¹⁵⁾，也是金屬–介電質薄膜窄帶濾光片設計的基礎；70 年代到 80 年代利用傅立葉轉換 (Fourier transform) 概念來設計帶止濾光片，也讓正弦波薄膜也是非均勻薄膜有了新的理論思維及不一樣的應用^(16–19)。例如公式 (9) 表示了帶止濾光片所需膜層折射率 (n) 隨膜層厚度 (z) 的正弦變化， n_a 為整個膜層的平均折射率， n_p 為正弦波膜層高峰與低谷折射率差。設此波型有 S 週期，每一週期之光學厚度為帶止濾光片之中心波長的二分之一，則帶止濾光片的半高寬 (full width at half maximum) $\Delta\lambda_h$ 可以以公式 (10) 表示。若要多個截止帶，例如 K 個截止帶，每一個截止帶中心波位在 λ_j ，可將 (9) 式改寫為 (11) 式。圖 3 是反射藍綠紅三色的帶止濾光片之範例，

可應用於顯示器⁽²⁾。

$$n(z) = n_a + \frac{n_p}{2} \sin\left(\frac{4\pi}{\lambda_0} n_a z + \phi\right) \quad (9)$$

$$\Delta\lambda_h = \frac{n_p}{2n_a} \lambda_0 \quad (10)$$

$$n(z) = \frac{1}{K} \sum_{j=1}^K \left\{ n_{a_j} + \frac{n_{p_j}}{2} \sin\left(\frac{4\pi}{\lambda_j} n_{a_j} z\right) \right\} \quad (11)$$

1960 年雷射開發成功後，鍍膜的品質與設計要求更為嚴苛，特別是高功率與超快速雷射的鍍膜。例如如何將膜與膜之間的介面及有吸收之膜層避開電場峰值的設計與降低薄膜吸收或缺陷的工程技術，以達到膜系有高損傷閾值 (damage threshold)^(20, 21) 與如何補賞色散使脈衝雷射能維持有極窄頻寬及高功率^(22, 23) 是極為重要而嚴苛的工作。為此自 1969 年以來每年都在美國 Boulder, Colorado 開雷射損傷國際研討會 (Laser Damage Conference) 討論此課題，因為會議地點一直都在 Boulder 而且很成功而戲稱此會議為 Boulder Damage Conference。

近年來利用金屬膜與介電質膜構成的微結構、特殊膜組、表面電漿等來開發負折射率新穎材料 (meta-material)，比起傳統層層堆疊的膜系可以視為二維 2D 結構的膜堆，只要處理介電係數 ϵ 的正

值，光波對薄膜材料引生的介電係數 ϵ 與薄膜材料的光學常數 $N(= n-ik)$ 有一定的關係⁽²⁾，當薄膜沒有吸收 ($k = 0$) 時薄膜材料的折射率 $n = \sqrt{\epsilon}$ 。而對於有微結構的新穎材料應以三維 3D 結構來處理，而且要處理介電係數 ϵ 與導磁率 μ 的正值與負值，導致此新穎材料的折射率為負值。因為藍移效應，斜向入射或入射光有錐角 (cone angle) 時會致使多層膜干涉截止濾光片或帶通濾光片的斜率變成不那麼銳利，理論上證明負折射率的新穎材料薄膜可以解決這種對於角度敏感困擾的問題，我們將負折射率薄膜加入膜系中，而設計出對入射角不敏感的窄帶濾光片及廣角同時是廣波域的抗反射膜⁽²⁴⁾，但完整的負折射率薄膜的干涉理論與大面積的製作工程技術的實現還有待努力。

此外利用做圖技巧來協助薄膜設計在光學薄膜的發展過程中也扮演了相當重要的腳色，除了前面第二段 Philip H. Smith 所提供的 Smith Chart 外還有其他的圖示法，如反射係數軌跡 (reflection coefficient locus) 法、向量法 (vector method)、導納軌跡 (admittance locus) 法等。其中向量法非常簡潔，其雖為近似法，但對於抗反射膜與規整四分之一膜系的分析還是非常方便有用。例如由向量法作圖我們很容易看出膜層之折射率若自基板逐漸降低到入射介質 (一般為空氣) 可以獲得廣波域的抗反射成效，也很容易看出高低折射率交互堆疊的膜堆

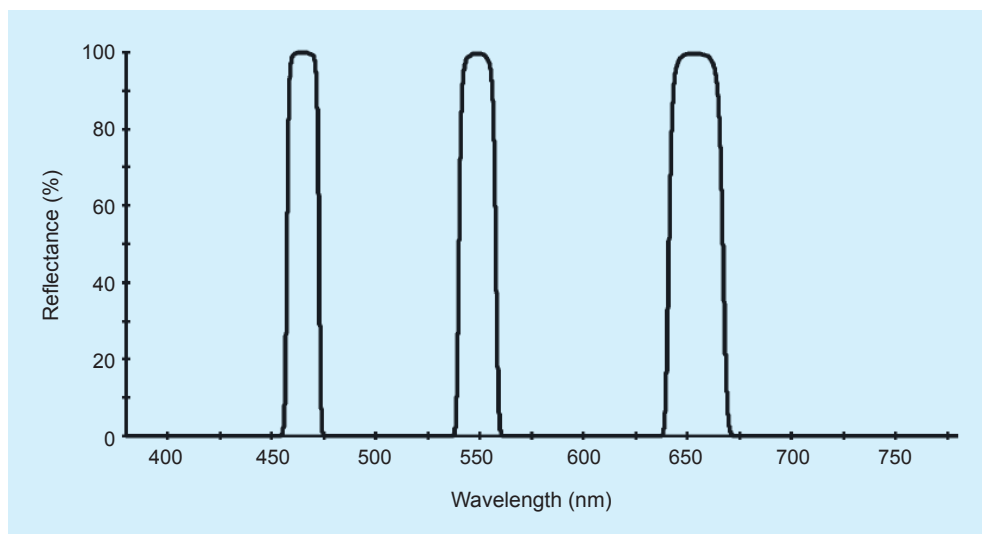


圖 3. 反射 RGB 三色之帶止濾光片光譜圖⁽²⁾。

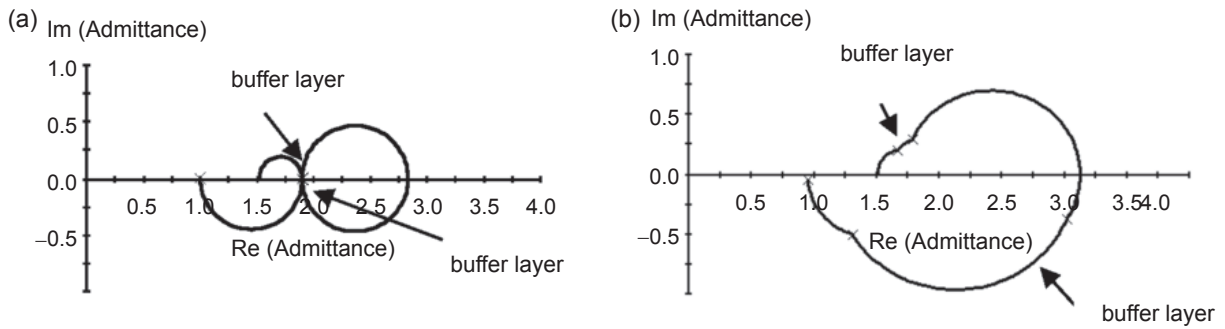


圖 4. 設計為 S|M B' H H B''L| Air, $\lambda_0 = 505 \text{ nm}$: (a) = 505 nm 的導納軌跡；(b) = 1.06 μm 的導納軌跡⁽²⁾。

可以有高反射率，但只有當每一膜層的光學厚度都為四分之一波其反射率最高，再經由第二段所提的膜矩陣的計算可以知道其高反射波域也最寬。高反射波域的半高寬 $\Delta\lambda_h = (\Delta g/g)\lambda$ ， Δg 如公式 (12) 所示，式中 $g = \lambda_0/\lambda$ 為相對波數， λ 為波長， λ_0 為參考波長， n_H 及 n_L 為高低折射率膜層的折射率，反射係數為各介面之反射係數相加⁽²⁾。

$$2\Delta g = \frac{4}{\pi} \sin^{-1} \left(\frac{n_H - n_L}{n_H + n_L} \right) \quad (12)$$

利用做圖技巧來協助薄膜設計中由 H. A. Macleod 所開發出來的導納軌跡圖示法 (admittance diagram) 是一個精準的計算方法⁽¹²⁾，由導納軌跡可

以看出膜層成長的走向，因此可以清楚的判斷如何來設計最佳的膜系，特別對於同一膜系在不同波長的光學成效 (optical performance) 的分析非常方便。圖 4 說明了如何設計在可見光區及近紅外光 $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ (Nd:YAG 雷射) 兩個波段同時有相當低的反射，調整膜層 B' 及 B'' 的厚度使導納軌跡走向實數軸 1.0 而獲得在兩個波段同時有低的反射率，所以稱 B' 及 B'' 為緩衝層 (buffer layers)，圖 5 是此設計的光學成效圖。另外我們由圖 6 (左) 也可以很容易看出如何利用金屬銀與介電質膜的組合來設計透明熱鏡(紅外光區高反射但可見光區高穿透)⁽²⁵⁾，圖 6 (右) 是它的光學成效光譜圖。由於導納軌跡表示了膜的成長走勢，因此可以利用導納軌跡圖來做鍍膜時的膜厚監控⁽²⁶⁻²⁹⁾。

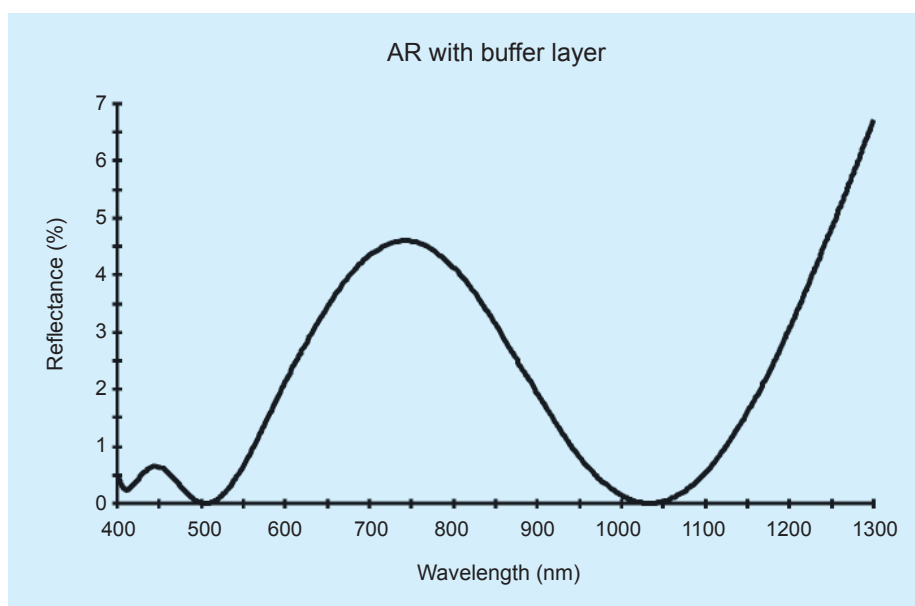


圖 5. 利用緩衝層使可見光區及近紅外光區 $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ 都有低反射。

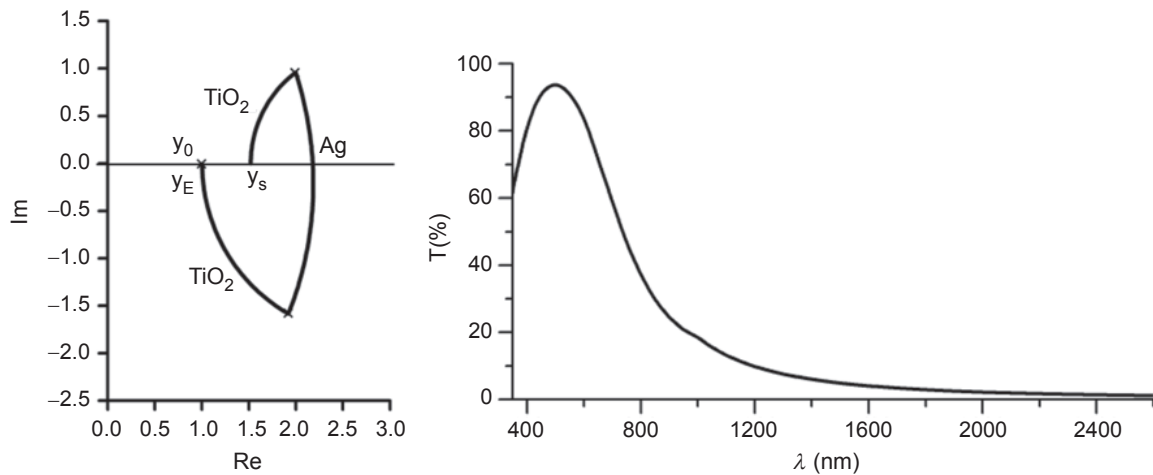


圖 6. 透明熱鏡之導納軌跡(左)與光譜圖(右)⁽²⁵⁾。

三、光學薄膜的製鍍

自 1933 年 John Strong 利用真空鍍膜機，製鍍高反射鋁膜天文望遠鏡後，及 1936 年發表第一篇利用蒸鍍介電質薄膜做抗反射後，真空鍍膜技術開始被用來製鍍光學薄膜於科學與工業應用，如何做好真空鍍膜機也因此成為重要課題。採用何種低揮發的腔體材料與封真空元件、選用何種抽氣泵 (pump)、如何將固態材料變成氣態通過真空沉積在低溫的基板 (不管是用蒸鍍、濺鍍、離子濺鍍) 等等都有嚴格的要求，務必使在鍍膜時的平均自由路徑 L 夠大 ($L \approx 5 \times 10^{-3}/P$, P 為真空氣壓以 torr 單位表示)。由 Hass 發表在不同真空狀態下及不同蒸發速率的鋁膜反射率的文章⁽³⁰⁾，可知真空度越高及鍍率越快金屬膜品質越好，理由是對大多金屬來說，高真空度與高的蒸發速率有助於得到較純淨較緻密的金屬膜，膜之表面也將較平滑⁽²⁾。

最簡單便宜的蒸鍍方法是用熱阻片，當電流 I 通過熱阻片其電阻 R 時會產生熱能，其功率 P 正比於 I^2R ，可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，如 SiO 、 ZnS 等)，氣態薄膜材料之原子或分子同時因具有加溫後之動能 (約小於 0.1 eV) 而飛向基板 (速度約 1 Km/sec) 沉積成為固體薄膜。此電阻片材料一般可選用化學性質穩定之高熔點 (T_M) 之鎢 (W, $T_M = 3380^\circ\text{C}$) 或鉭 (Ta, $T_M = 2980^\circ\text{C}$) 或鉬 (Mo, $T_M = 2630^\circ\text{C}$) 或石墨 (C, $T_M = 3730^\circ\text{C}$)，電阻片因所

要裝放的材料不同可以有多種形式。但電阻片能加熱之溫度有限，對於高熔點之氧化物需要改用電子鎗蒸鍍，電子帶有電荷，所以可以施以電場加速，亦即施以電位差 V ，則電子束所擁有的動能為 $1/2 mev^2 = eV$ ， me 為電子質量， v 為電子之速度，一般 V 為 5 kV 到 15 kV，設 V 為 10 kV，則電子速度可高達 6×10^4 Km/sec，如此高速電子撞擊在膜材料上將轉換成熱能，溫度可高達數千度而把膜材料蒸發成氣體飛向基板沉積為膜。電子鎗體可以設計成有多個坩鍋以便鍍多種材料或多層膜，也可以設計成環形坩鍋乘載更多材料以便鍍多層膜 (如 SiO_2)。

我們亦可利用電漿中的正離子 (如氫離子) 撞擊靶材，將薄膜材料之原子或分子敲出沉積在基板上，和前述熱蒸發蒸鍍法不同的是這不是靠熱蒸發而是靠正離子的撞擊將原子或原子團一顆一顆的敲出靶面飛向基板而沉積為膜，其飛向基板之力比前者為大，所以可預見其膜之附著性要好很多，此法稱為電漿濺鍍法，可以濺鍍各種金屬、半導體材料及複合材料，而且鍍率穩定。靶材一般為平板式，底下裝磁鐵及冷卻水槽以增加電漿解離度，如此可以在比較高的真空下進行濺鍍。由磁場分佈不均致使平板靶材無法充分被使用，而有圓柱靶的設計，圓柱靶內有磁鐵及冷卻槽，濺鍍時圓柱靶滾動使靶材均勻地被濺鍍，因此圓柱靶靶料的使用率比平板式靶材高很多。濺鍍的缺點是長膜處之真空度較差故膜質不佳，不是成柱狀結構就是含有雜質。前述

之熱蒸鍍法由於長膜時的自我遮影效應，鍍出來的膜也會成柱狀結構，這種柱狀結構膜會吸水而使薄膜光學厚度變厚而造成濾光片光譜往長波飄^(2-圖11-9)，這種缺點可以另外加裝離子源轟擊成長中的膜，把柱狀結構打散成為無結構膜 (amorphous film)，稱之為離子助鍍 (ion assisted deposition, 簡稱 IAD)⁽³¹⁾。或者直接利用離子源將原子或原子團一顆一顆的敲出靶面，在高真空下飛向基板而沉積為膜，稱為離子束濺鍍法 (ion beam sputtering deposition, IBSD)。用 IBSD 製鍍出來的膜層沒有結構 (amorphous) 且密度很高，因此散射很小，可做高級之鏡片，如低損耗雷射陀螺儀用之雷射鏡⁽³²⁾、測重力波干涉儀所需之雷射鏡等。此法另一優點是膜折射率穩定均勻，膜厚精準，可鍍很薄之膜而誤差很少，遠比其他方法好，缺點是鍍膜速率慢⁽²⁾。圖 7 是中央大學薄膜技術中心用 IBSD 方法所鍍 Ta₂O₅ 薄膜，用原子力顯微鏡量其表面粗糙度只有 0.095 nm。圖 8 是以 Ta₂O₅ 及 SiO₂ 兩種材料用 IBSD 鍍出的雷射鏡並利用 Ring down cavity loss meter 量出之損耗值量測曲線^(33, 34)，包括散射、吸收及透射共只有 77 ppm，若扣除穿透率 67.5 ppm 則真正損耗 (散射加吸收) 只有 9.5 ppm，而反射率高達 99.993%^(35, 36)，達到雷射陀螺儀所需雷射鏡的規格。

另外也可以採用化學氣相鍍膜法 (chemical

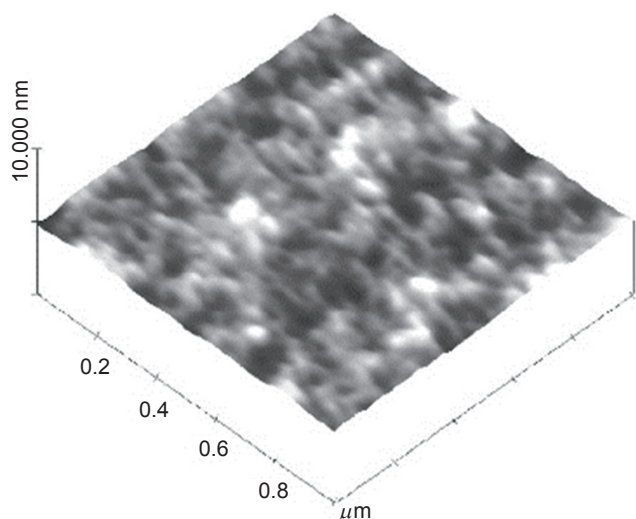


圖 7. 原子力顯微鏡量出 Ta₂O₅ 之表面粗糙度為 0.095 nm。

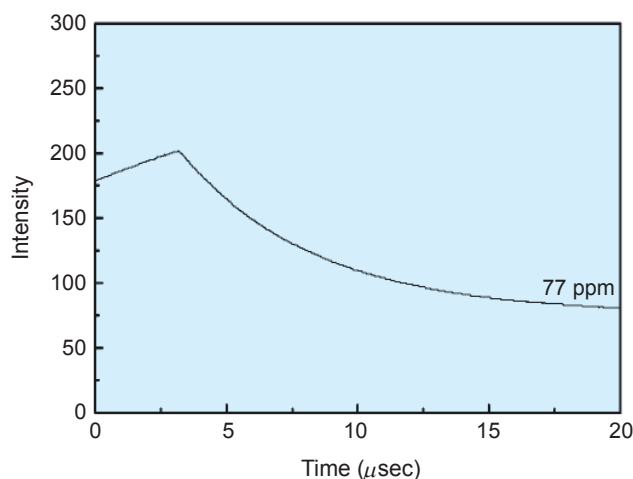


圖 8. 以 IBSD 做出雷射鏡用 ring down cavity loss meter 量出損耗 77 ppm，若不計穿透率 67.5 ppm 則總損耗只有 9.5 ppm^(33, 34)。

vapor deposition, CVD) 鍍膜，此法為利用膜材料之氣體化合物在高溫或電磁輻射下經由熱分解或/及化學反應生成膜之固體物質而沉積在基板上。也可以利用電漿、雷射、強紫外光等來增加化學反應，例如 PECVD (plasma enhance CVD)，以射頻 (RF) 產生電漿來分解反應氣體並加強 CVD 的作用，此可沉積如 Si₃N₄ 作為矽基太陽能電池的抗反射膜、SiO₂ 或 CH₄ 沉積類鑽石膜或充其他氣體沉積多層膜如 TiO/SiO/TiO₂/SiO₂/……。最近技術已逐漸成熟的原子層沉積法 (atomic layer deposition, ALD)，逐次沉積一個一個的原子層，因此可長成晶態膜、奈米膜、隨被鍍體的立體形狀而長膜，其膜質比一般鍍法優異，是一項被看好的新鍍膜技術，目前需要克服的是如何提高沉積速率與如何增大鍍膜面積。

高功率脈衝磁控濺鍍 (high power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 以其高電漿解離度的優勢、優異的膜質、低溫製程，也將逐漸被採用作為鍍光學膜的方法，這是利用高電壓脈衝產生近似弧光放電之大電流而產生高密度電漿離子，具有離子披覆 (ion plating) 效果。由於是脈衝式製程，影響鍍膜速率，若能提高濺鍍速率與克服薄膜的吸收或可達到完美化學匹配比 (stoichiometry) 的薄膜，則是成為製鍍高附著性、高硬度、快速沉積光學薄膜的新方法。

如何將一層一層的薄膜依設計很精準的鍍好有賴精確的膜厚監控方法，監控方法有眼視色差判斷法、計時法、石英振盪法及光學監控法等。如果鍍率慢而且鍍膜過程中折射率不變，計時法與石英振盪法比較簡易方便。但一般膜系常會有很多層，所以會希望能快速鍍完而盡量增加鍍率，至於折射率也常會因鍍膜環境的變化而小有變異，所以光學監控器成為光學鍍膜機的必備儀器。所謂光學監控是當膜厚增加時，看其反射率 R 和穿透率 T 的變化，當反射率或穿透率走到極值點 (turning point) 時可知所鍍膜之光學厚度 nd 為監控波長 λ_0 的四分之一的整數倍，此法稱之為極值法 (turning point monitoring method)，簡單容易識別，通常適用於以四分之一波膜為主的設計之濾光片，但極值法之誤差大，因為當反射率或穿透率在極值附近變化很緩慢，亦即膜厚增加 Δnd 很多， ΔR 或 ΔT 才起一點點變化。為補救極值法的缺點，可改用定值監控法 (level monitoring method)，此法是利用停鍍點不在監控波長之四分之一波位，可能的話選擇之監控波長 λ_1 要能使反射率 (或穿透率) 超過極值 (如此可校正所鍍膜之折射率)，並接近八分之三波位，亦即靈敏度高的地方，然後經由電腦計算在 λ_1 時總膜厚之反射率 (或穿透率) 為多少，此值即為停鍍之定值點，但其先決條件為監控光源之光強度穩定度要很好或利用調制方法使其不穩定量消除。另外由於薄膜成長之導納軌跡，除了有視覺上容易辨識之膜成長軌跡圖外，還有明確的起始點與終止點，因此我們可以利用導納軌跡圖來做光學監控，稱為光學導納軌跡監控法 (optical admittance loci monitoring)⁽³⁷⁻⁴¹⁾。光學導納軌跡監控法有諸多優點，特別對於鍍膜過程中膜的折射率有變化時可以隨時修正下一層的厚度來補償，詳細描述請參見參考文獻 2 的第 12 章第 2.2 節，此參考文獻也說明了其他幾種光學監控方法並舉實例說明其有何優異，如膜堆相位 (phase shift) 監控法、廣波域光譜掃描監控法 (broadband monitoring)、導納做廣波域監控 (broadband equivalent optical admittance monitoring)、廣波域反射係數監控法 (reflection coefficient monitoring through broadband spectrum) 等。1997-2000 年光通訊急需高密度多波分工

濾光片 (dense wavelength-division multiplexing, DWDM filters) 時，此濾光片不但膜層比一般濾光片多很多，一百多層甚至兩百多層，而且通帶穿透率要高，半高寬也要小於 1 nm (100 GHz 的濾光片半高寬 0.8 nm，50 GHz 的濾光片半高寬 0.4 nm)，成本考量下鍍膜可用面積也要大，這些要求把鍍膜機設計技術與鍍膜科技推到歷年來的高峰，其中精準正確的光學監控是成功製鍍 DWDM 濾光片的關鍵技術⁽⁴²⁾。由於光纖使用的環境不可避免的會有溫度變化，所以 DWDM 濾光片溫飄要求也非常嚴謹，在 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 內其波位溫飄量必須小於 $0.003\text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ ，甚至小於 $0.001\text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ ，高橋晴夫依彈性應變模型推測溫飄與膜應力及基板特性有關⁽⁴³⁾，而對於膜材料與基板的選擇做出建議，是鍍膜科技再度往前推進的重要里程碑。

一般鍍膜機為單批次型 (batch type)，但鍍膜機的設計可以是全天候多天數持續加膜材料型，若膜層數不多要持續鍍膜以 inline 系統較為常見，也可以是由多腔體組成梅花瓣型 (cluster type) 以便鍍不同特性的薄膜，及使用不同的鍍膜源 (如蒸鍍加濺鍍及/或 PECVD)。由於軟性基板的開發，卷對卷的鍍膜方式可以在較小的空間濺鍍很長的軟性基板，已成為普遍被接受的鍍膜機台。但若度非常大件如 6 米或 8 米以上之天文望遠鏡、飛機視窗、飛機罩窗等還是以單批次型為主，但濺鍍靶或蒸鍍源要很多個以便鍍出的膜其厚度很均勻。

四、薄膜材料的開發

鍍膜最重要的是重覆性 (reproducible)，而在薄膜成膜以後我們需要關心的薄膜特性包括有薄膜的光學常數 (optical constant) $N = n - ik$ 、色散、堆積密度 (packing density)、均勻性、化學匹配比 (stoichiometry)、結構 (是 amorphous 或是有為結構、微結晶、有無缺陷)、高雷射輻射損傷閾值 (laser induced damage threshold)、熱膨脹係數、耐磨性、應力、導電性、附著性、不溶解度、抗化學腐蝕度等。這些特性及鍍膜的重覆性與所採用來鍍膜的起始材料 (start material) 和鍍膜條件如基板的清洗方法、蒸鍍 (濺鍍) 方法、蒸鍍 (濺鍍) 速率、

真空度、蒸發角度、離子源參數、基板溫度、真空腔體材質及冷卻水的溫度等等都有密切的關係。

光學領域所採用的薄膜材料包括有金屬薄膜如金、銀、鋁、銅、鉻、鎳、鈮、銻、白金等及介電質薄膜如氧化物、硫化物、氟化物、矽、銻、碲化鉛等。一般來說，紫外光區比較缺高折射率材料，可見光區比較缺中間折射率材料，紅外光區比較缺低折射率材料。雖然利用很薄的高與低折射率膜層的組合^(43, 44)及對稱膜堆可以解決中間折射率材料缺乏的問題，但因為色散很大，其可用波段很窄。因此有共蒸鍍法 (co-evaporation)⁽⁴⁴⁻⁴⁹⁾與共濺鍍法 (co-sputtering)⁽⁵⁰⁾的方案被提出，但從量產製程觀點來說，蒸發源或濺鍍源越簡單重覆性才會越高，而且層數不要太多層。因此取而代之的是用單一材料如 Si 在鍍膜過程中充入氧或氮產生反應 (reactive processes) 長出 SiO_x 或 SiN_x 或 SiO_xN_y 薄膜^(51, 52)，不同的 x 值及 y 值的薄膜會有不同的折射率，依鍍膜條件折射率可由 1.9 變化到 1.45。理論上鍍上單層膜其折射率由高漸次變低 (稱為非均勻膜，inhomogeneous film) 有廣波域與廣視角的抗反射效果 (broad band and wide angle anti-reflection)^(2, 53)，此種非均勻膜也可以利用電漿蝕刻 (plasma etching)^(54, 55)、奈米壓印⁽⁵⁶⁾、次微米陣列⁽⁵⁷⁾、斜向沉積鍍膜 (glancing-angle deposition film, GLAD film)^(58, 59) 等成膜技術達成。斜向沉積鍍膜 (GLAD film) 有時稱為結構膜 (structured film)，除了可以當抗反射膜外，亦可作成正向入射的偏振片 (normal incident polarizer)、相位片 (phase retarder)⁽⁶⁰⁻⁶²⁾ 等，比起需要斜向入射才能有偏振效應及相位差的層層疊加之膜堆要節省很多空間與膜層層數，在光學系統架設中也比較好安排。上述非均勻膜及 GLAD film 要如何增加其機械強度及日常使用時如何避免污染還需要特殊的技術處理。

有些顯示面板除了抗反射外，有時也需要抗炫光 (anti-glare) 以減少外面強光反射到眼睛產生不舒適，這時鍍的薄膜需要有一點吸收，如此字幕與影像投射到眼睛只經過一次吸收，但由外面打到螢幕的光要經過兩次吸收才會射到眼睛，這樣對比度 (contrast，或訊雜比 S/N) 就增高，眼睛受炫光的干擾就會減少。這種兼具抗反射外與抗炫光的薄膜

可由金屬薄膜及其氧化物薄膜如 Cr/CrO_x 或 Fe/FO_x 或 ITO/SiO_2 或 $\text{TiNO}_x/\text{SiO}_2$ ⁽⁶³⁾ 或 $\text{TiN}_x\text{W}_y/\text{SiO}_2$ ⁽⁶⁴⁾ 疊加組合，並以濺鍍方法製鍍完成。

有些顯示器如 TFT LCD、觸控面板、E-papers、low-E 玻璃、電致變色裝置等等需要施加電壓才能運作，因此必須採用透明導電膜 (transparent conductor film)。基於外在環境有變化時要有穩定的化學性，一般會選擇透明導電氧化膜 (transparent conductive oxide, TCO)，其中以氧化銦錫 (Indium tin oxide, ITO) 最早被開發並廣泛使用。ITO 為在 In_2O_3 中摻有 5% 到 10% 的 SnO_2 ，所摻含量因用途不同而定，一般顯示器螢幕所需的 ITO 膜其 SnO_2 的含量約為 10%，其自由電子濃度很高，電漿共振頻率 ω_p 在近紅外光區 (約 1–3 μm ，視載子濃度 N_e 而定， $\omega_p = \sqrt{N_e e^2 / \epsilon_0 m_e} \approx 56.4 \sqrt{N_e}$ Hz)，所以在紅外光區不透光，而在可見光區透明。其能隙約在 3.5 eV，所以紫外光也被隔離，但有導電之效果。其折射率及導電率與 In_2O_3 之含量及製程有關。可以用電子鎗加離子助鍍或濺鍍來鍍成，除當電極使用外亦可當視窗除霧及防止電磁輻射 (EMI) 之鍍膜，其與 SiO_2 搭配可做成多層抗反射膜供各種螢幕使用。若基板為含有鈉之玻璃時要先鍍 SiO_2 層以防止鈉離子滲入 ITO 膜影響其特性。由於地球 In 含量不多，所以有人開發 SnO_2 、ATO($\text{SnO}:\text{Sb}$)、FTO($\text{SnO}:\text{F}$)、ZnO、AZO($\text{ZnO}:\text{Al}$)、GZO($\text{ZnO}:\text{Ga}$)、FZO($\text{ZnO}:\text{F}$) 及 $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($x \leq 0.06$) 等等，使其電阻率 (resistivity) ρ 降到作透明導電膜所需的 $10^{-3} - 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 來取代 ITO⁽⁶⁵⁻⁷⁰⁾ 當 TCO。 ρ 是導電率為導電率 σ 的倒數，與電阻 $R(\Omega)$ 關係為 $R = \rho(l/wd)$ ， l 、 w 、 d 是膜的長、寬、厚。透明導電膜有時會以片電阻 (sheet resistance) 表示，片電阻是指當 $l = w$ 時， $R = \rho/d$ 之名稱，表以 R_s ，單位為 Ω/\square (ohm/square)。作為透明導電膜除了摻雜不同價位的元素或改變氧含量使電阻率 ρ 下降，吸收不能太大，因為當作光學膜，在可見光區平均透射率也要在 80% 以上。

利用 CH_4 或 C_2H_2 等碳化合物在高溫化學反應製程 (CVD) 下可以鍍出不同結構的碳薄膜，如類鑽膜 (diamond like carbon film) 與石墨烯 (graphene)。類鑽膜二十多年前已經開發完成，其

超硬耐膜並具有透明的光學特性已經被採用於高速飛行器如飛彈的頭罩，目前鍍在玻璃基板上其硬度可達 10 GPa，耐磨度 9H，但鍍在樹膠基板上的硬度還有待改進。石墨烯須在極高溫 (大於 1000 °C) 先鍍在具有催化作用(以解離碳氫鍵)的金屬板 (如銅、金、白金等)上，然後再轉印在透明基板 (如玻璃、PET 等)，金屬板以銅 Cu (111) 最佳，在大氣壓化學鍍 (atmospheric-pressure chemical vapor deposition, APCVD) 可以獲得大於 97.5% 穿透率，其片電阻為 354 Ω/\square ，遷移率(electrical mobility) 1238 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的石墨烯⁽⁷¹⁾。California Institute of Technology 的 N. -C Yeh 研究團隊以電漿輔助 (PECVD) 降低製程溫度 (小於 420 °C)，並先將銅板上的氧化膜清除，而獲得遷移率高達 $(6.0 \pm 1.0) \times 10^4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ⁽⁷²⁾。低溫的製成可以減少石墨烯膜與銅板之間在降到室溫時有應力差的拉扯，而有助於遷移率的提高，若能增大鍍膜面積則在光電上將有很大的應用。

由於半導體製程線寬不斷的下降，20 nm、10 nm、8 nm、5 nm...，光學鍍膜必須往短波長設計 (光學蝕刻的解析度與波長成反比)，所以深紫外 (DUV) 波域 (主要是 ArF laser 193 nm) 甚至極紫外光 (EUV) 波域的鍍膜也日漸重要，DUV 及 EUV 的鍍膜不但鍍膜材料難找，鍍膜技術也相當嚴苛。我們提出一種很便宜有效的鍍膜新技術，即以純鋁靶充以 CF_4 氣及 O_2 氣在石英基板上濺鍍 AlF_3 及 $\text{F:Al}_2\text{O}_3$ 薄膜，膜結構為 AlF_3 (40.7 nm) / $\text{F:Al}_2\text{O}_3$ (31.5 nm) / AlF_3 (28.5 nm)，在 193 nm 的穿透率高達 99.23%⁽⁷³⁾。在極紫外光 (EUV) 波域 (例如 13.5 nm) 材料的折射率幾乎都是 1，不能以傳統方法設計，光學系統也須由穿透式改為反射式。利用兩種微吸收膜當高低材料鍍上多對膜層，每一對其厚度都滿足 Bragg 條件，即兩層膜厚度和 $d_H + d_L \approx \lambda/2$ 可以達到高反射，所選用材料包括 Mo/Si, Cr/C, Cr/Sc, La/ B_4C , Mo/ B_4C , Si/C, Si/SiC, Mg/SiC, Mo/Y 及 Ru/Y 等。因為膜層很薄只有幾個奈米後，兩膜層間材料不能有滲透 (no diffusion) 以滿足 Bragg 條件，因此兩膜層會加鍍阻隔層如 B_4C ，最上面再加鍍一層保護膜 RuO_2 以防阻水及碳氫化合物的侵蝕⁽⁷⁴⁾。

五、結論與討論

真空鍍膜技術的應用很廣，薄薄的膜層即具有很大的功能，除本文所述的光學功能，其功用雖然已經很多，影響二十世紀到今日二十一世紀的光電的發展甚鉅，但限於主題與篇幅，沒有論述的薄膜功能還有很多，例如表面改質膜: 改變物件的硬度、耐磨性、潤滑性、摩擦力、耐熱、耐腐蝕等；具有特殊功能膜：例如增加導電、加強絕緣、增磁、阻水阻氧供藥物食品光電元件封裝、抗霉抗菌除汗 (如奈米 TiO_2 、奈米 Cu-Ti-O 、奈米 Ag 薄膜)、裝飾、防電磁輻射的物件與布料、薄膜天線 (antenna) 等；生醫檢測用之薄膜; 以及防污防水氣的親水或疏水作用的薄膜等等。但防污防水氣的親水或疏水膜目前的真空蒸鍍技術還沒辦法鍍出比溶膠凝膠 (sol-gel) 鍍出來的膜硬及耐久，這不但涉及鍍膜技術，也與材料有關。如何利用真空技術鍍有機膜 (organic material formed film) 是一個重要課題，雖然在製作有機發光二極體 OLED (organic light emission diode) 與有機電晶體 (organic transistor) 已有鍍有機膜的產品，但要在卷對卷鍍膜機台中，於軟性基板上鍍出阻水達 $10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 及阻氧達 $10^{-5} \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 的量產目標還是有很大的挑戰，此對於軟性電子的普及化關係至為密切，將無機膜 (如 SiO_2) 與有機膜 (如 PMMA) 交互堆疊可以達到很好的阻水氣阻氧氣效果，但機台設計與良品率至為關鍵。事實上在塑膠基板上的鍍膜必須是低溫製程，如何增加薄膜附著性、減少應力以免變形一直是有趣的課題。

在計算多層薄膜的光學成效的技術之演進中，Philip Baumeister 於 1958 年引進計算機 (computer)，不但使多層薄膜光學成效的計算變得容易方便，也使設計多層膜自動化變成可能，我們只要知道光學規格，便可以利用商用設計軟體就獲得膜層設計。不過充分了解薄膜的光學理論還是需要，因為利用軟體自動化設計出來的膜層只是滿足數學要求的設計，不一定是製作上最佳的設計，更遑論生產線上所需要的設計。計算機越做體積越小，計算速度越快功能越高，因此不但可以利用它來輔助薄膜設計，設計好的膜層也可以輸入鍍膜機

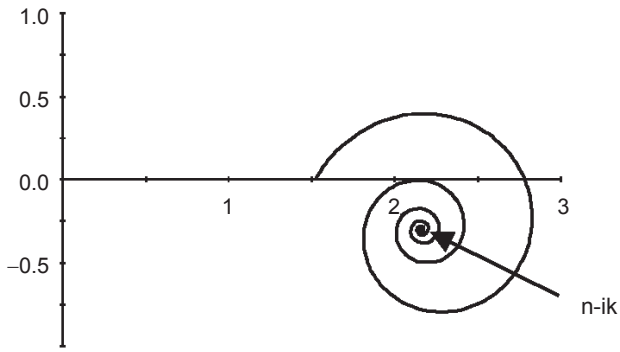


圖 9. 當單層薄膜的消光係數 k 為正值時 ($N = 2.16 - i0.3$, 即 $k = 0.3$), 導納軌跡隨厚度增長會往內縮到其光學常數 $n-ik$ 那一點。

的鍍膜程式, 修正鍍膜材料的 tooling 因子後 (不同材料因放置位子及蒸發分佈不同其 tooling 因子也會不同), 再配合鍍膜機台的自動化, 幾乎可以自動完成鍍膜。自動化的好處不只節省人工, 最主要的是再現性高, 因此誤差容易修正, 良品率高, 而且還可以設計成遙控操作, 人不一定要在鍍膜機旁, 可以在非無塵室, 在比較舒適的房間從事鍍膜工作。

本短文將光視為是一種電磁波來論述, 光的另一個面貌是 (光子 photon), 量子效應在設計 LD、LED、OLED 等膜層時都會討論到。若在薄膜中加入量子點也會有量子效應的貢獻。利用四分之一波

膜堆只要薄膜的層數夠多, 可使反射率比金屬膜高, 若有 $2p + 1$ 層其反射率如 (13) 式所示, 式中 n_s 、 n_H 、 n_L 分別為基板、高折射率膜、低折射率膜之折射率。

$$R = \left| \frac{1 - \left(\frac{n_H}{n_L}\right)^{2P} \frac{n_H^2}{n_S}}{1 + \left(\frac{n_H}{n_L}\right)^{2P} \frac{n_H^2}{n_S}} \right|^2 \quad (13)$$

由 (13) 式可以知道其反射最高只能趨近於 100%, 但還是小於 100%。要使反射率高於 100% 必須在膜層中加入增益材料 (gain material)。若薄膜的消光係數 k 為負值時是有機會成為增益材料, 則藉由增益效應可以彌補能量損耗, 甚至使能量增多。增益膜的製鍍可以藉由引入量子點 (quantum dot) 來達成, 這是因為薄膜摻入量子點後能階會分散, 於是在遵守 selection rules 下, 可吸收高能階 (短波) 光子轉注 (down transition) 到低能階 (長波), 而使薄膜之長波域光子有增益效應, 此時膜的消光係數 k 為負值。從導納軌跡圖來分析, 當單層薄膜的消光係數 k 為零時導納軌跡是一個順時鐘走的圓軌跡, 若 k 不是零而且是為正值時, 導納軌跡隨厚度增長而往內縮 (spiral clockwise) 到其光學常數那一點 $n-ik$, 如圖 9 所示。相反的, 當單層薄膜的消

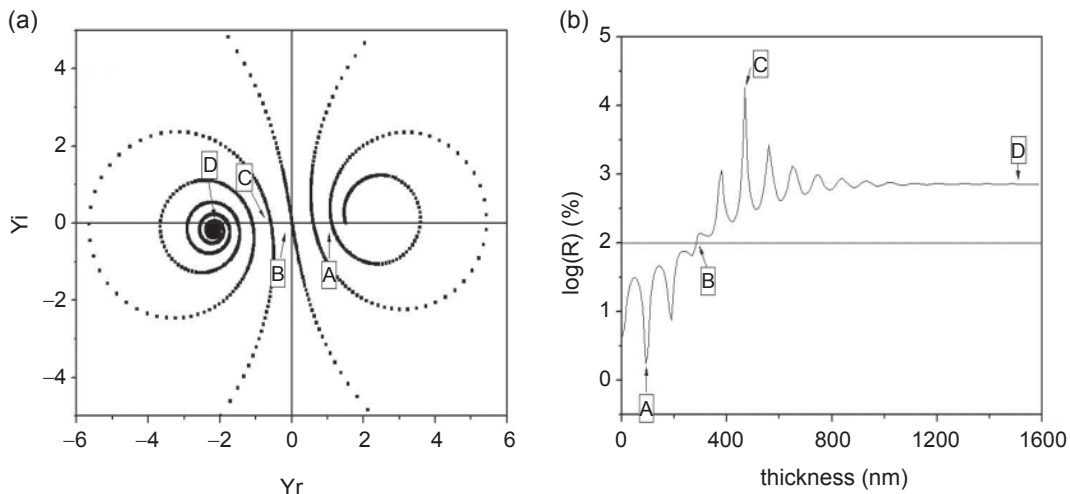


圖 10. (a) 當單層薄膜的消光係數 k 為負值時 ($N = n-ik = 2.16 + i0.19$), 導納軌跡隨厚度增長會往外擴展到負座標區 (負 Yr); (b) 當薄膜厚度大於 B 點後反射率 R 開始大於 100%⁽⁷⁵⁾。

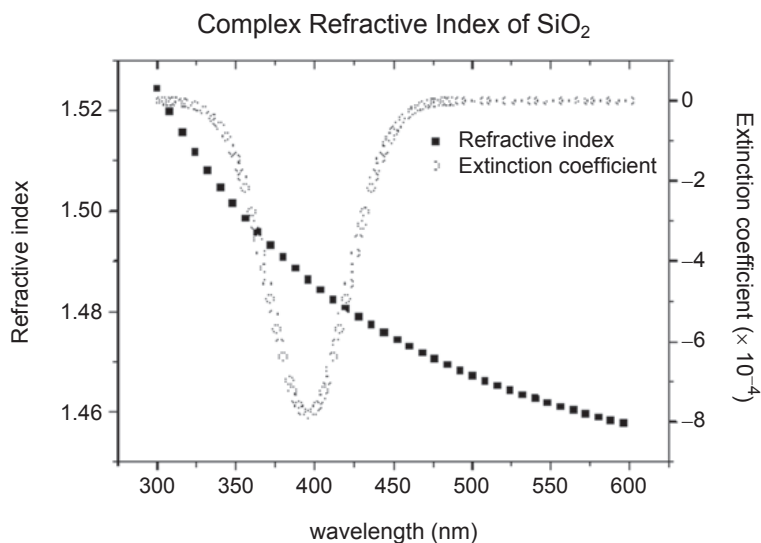


圖 11. 利用異相成核將 2.5 nm 的 CdS 量子點加在無吸收之 SiO₂ 介電質膜中所得增益膜的光學常數⁽⁷⁵⁾。

光係數 k 為負值時，導納軌跡隨厚度增長會往外擴展，膜若夠厚軌跡會到負座標 ($-Y_i$) 區且呈反時鐘走 (spirals anticlockwise)，如圖 10(a) 所示，在此導納以 $Y = Y_r + Y_i$ 來表示。於是呈現反射率大於 100% 的現象，如圖 10(b) 所示⁽⁷⁵⁾。

量子點的製作方法已商業化，產生量子點的方法其中之一是利用化學浸泡法 (chemical bath method, CBM)⁽⁷⁶⁾，例如利用化學浸泡法產生 2.5 nm 的 CdS 量子點，再利用異相成核 (heterogeneous nucleation) 將量子點加在無吸收之 SiO₂ 介電質膜中而得增益膜。以 He-Cd laser (波長 325 nm) pump 該薄膜並測量其光譜，而證實確實有增益效果，此增益膜 (thin film gain layer) 在 393 nm 波長之光學常數 $N_{L'} = 1.483 + i0.0008$ ，亦即有最大負值的消光係數 $k = -0.0008$ ，如圖 11 所示⁽⁷⁵⁾。

利用此增益膜組成的四分之一膜堆其反射率 R 可以大於 100%，如圖 12 所示，我稱此膜堆為 eHR (extra-high reflection filter)，圖中 $N_H = 2.3$ ， $N_{L'} = 1.483 + i0.0008$ ， $\lambda_0 = 393$ nm。但此種設計用太多增益膜 L' ，製程上比較困難。若只有在一般的四分之一膜堆的最後一層加一層增益膜 L' 或在 L' 上再加一層高折射率膜 H ，都可以完成 eHR，如圖 13(a) 所示，圖 13(b) 是與之對應的導納軌跡圖

⁽⁷⁵⁾。

反射率超過 100% 並沒有違反能量守恆定律，這是因為量子點擴大能階間距，致使電磁波能被短波域吸收，而轉注 (down transition) 增益了長波域之能量。此量子點亦可應用在 solar cell 增加其效率⁽⁷⁷⁾。預計在其他光電科學與工程方面也會有廣泛的應用，包括 LED、光子晶體、各種濾光片及

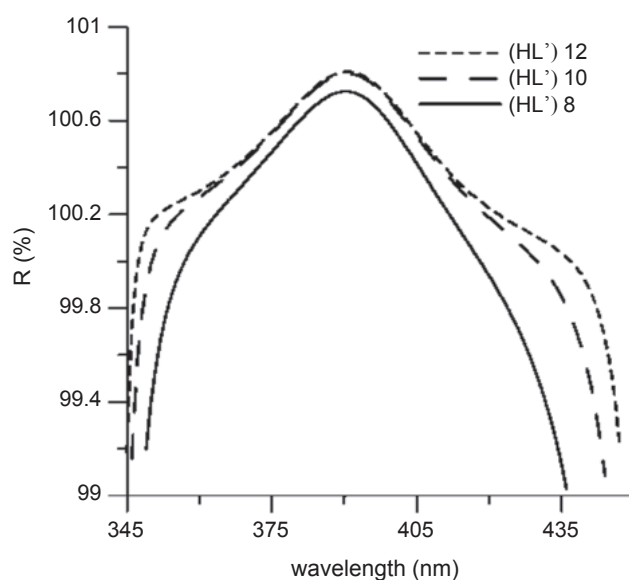


圖 12. 利用四分之一膜堆組成的 eHR (extra-high reflection filter)⁽⁷⁵⁾。

使用新穎材料的光電元件等等。

第二節所述用離子束濺鍍法 IBSD 製鍍出來的膜層損耗很小，所完成之雷射鏡的損耗只有 9.5 ppm，可做低損耗雷射陀螺儀用之雷射鏡，也可以做偵測宇宙重力波之干涉儀 (Laser Interferometer for Gravitational-Wave Observatory, LIGO) 的雷射鏡。宇宙重力波是於 1916 年 Albert Einstein 依其廣義相對論提出的論說，重大星體的加速移動會影響時空場曲 (the curvature of space-time) 而釋放出重力波浪，如同一塊石頭丟進水池會引起波浪一樣。當兩個重大星體靠近時會互相旋繞扭曲時空場曲也會以光速釋放出更強的重力波浪，於合併成一體時，也會將多餘的質量 m 以 $E = mc^2$ 的能量釋放出重力波浪。但這信號對地球來說都很微弱，需要兩臂很長 (LIGO 用 4 公里) 的干涉儀懸掛有損耗很小的雷射鏡才有機會偵測到，當沒有外力影響時干涉儀的兩臂等距，兩臂雷射鏡反射回來的雷射波相位相反干涉信號為零，當重力波傳入造成干涉儀的兩臂不等距，於是有信號可被偵測到。LIGO 觀測站 2015 年 3 月完成 LIGO 靈敏度的提升 (10 倍以上) 稱為 Advanced LIGO，可偵測 10^{-23} 的變化量，於 2016 年 2 月 11 日第一次宣布 (News Release. Feb. 11, 2016) 在 2015 年 9 月 14 日觀測到宇宙重力波^(78, 79)，2016 年 6 月 15 日再次宣布 (News Release. June 15, 2016) 觀測到宇宙重力波^(80, 81)。目前欲將 LIGO 再升級稱以便偵測更小的信號，所以雷射鏡

膜的熱雜訊 (thermal noise due to Brownian motion of the mirror coatings) 必須盡量降低。以 TiO_2 -doped Ta_2O_5 取代 Ta_2O_5 當高折射率膜層配合低折射率膜層 SiO_2 被證明四分之一膜堆的機械損耗可以減少 40%⁽⁸²⁾，優化膜層厚度的非四分之一膜堆⁽⁸³⁾ 或使用新材料如 HfO_2 及/或 III-V crystalline materials⁽⁸⁴⁾ 或採用多層數奈米膜層組成一層四分之一波或近四分之一波厚的膜層，再層層堆疊成雷射鏡⁽⁸⁵⁾ 也可以降低損耗。

電化學鍍膜所使用的電解液是個大污染源，真空鍍膜沒有此問題，但所採用形成薄膜的材料 (PVD 製程) 或氣體 (CVD 製程) 若有毒，雖然量少也應收集處理。再者真空鍍膜耗電量很大，開發省能源零污染製程的鍍膜方法也是值得研發的課題。

誌謝

感謝趙煦教授、謝章興教授、郭倩丞教授、陳裕仁博士、詹世豪博士等提供資訊使本文得以完成。

參考文獻

1. 張存續真空講義 <http://www.phys.nthu.edu.tw/~thschang/notes/VAC01.pdf>
2. 李正中 “薄膜光學與鍍膜技術”，藝軒出版社，台北，(第八版，2016 年)。

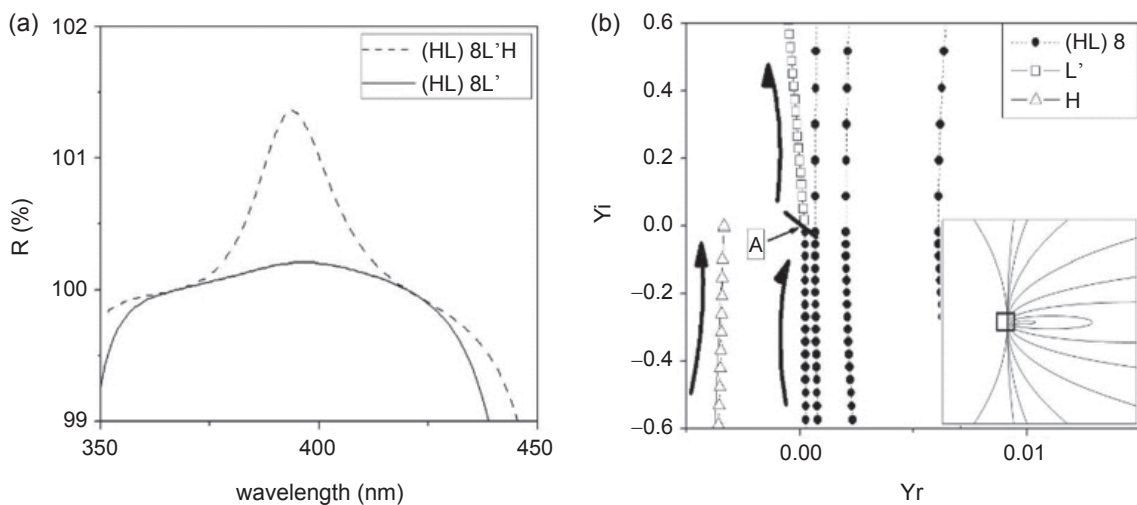
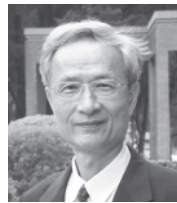


圖 13. (a) 在四分之一膜堆的最一層 A 加一層增益膜 L' 或在 L' 上再加一層高折射率膜 H 所構成的 eHR, $\lambda_0 = 393 \text{ nm}$; (b) 與 a 對應的導納軌跡圖⁽⁷⁵⁾。

3. J. Strong, *J. Opt. Soc. Am.*, **26**, 37 (1936).
4. Lord Rayleigh, *Proceedings of the Royal Society of London*, **A 86**, 2076 (1912).
5. Lord Rayleigh, *Proceedings of the Royal Society of London*, **A 93**, 565 (1917).
6. M. L. Cutler, Reflection of light from multilayer films”, Bachelor Thesis, *Massachusetts Institute of Technology*, 1939.
7. K. B. Blodgett, *Phy. Rev.*, **55**, 391 (1939).
8. P. H. Smith, *Electronics*, **12**, 130 (1944).
9. S. A. Schelkunoff, *Bell System Technical Journal*, **17**, 17 (1938).
10. R. B. Muchmore, *J. Opt. Soc. Am.*, **38**, 20 (1948).
11. P. L. Leurgans, *J. Opt. Soc. Am.*, **41**, 714 (1951).
12. H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters*, 4^{ed}. CRC Press, Boca Raton, London, New York, 2010.
13. C. Fabry and A. Perot, *Ann. Chim. Phys.*, **16**, 115 (1899).
14. L. I. Epstein, *J. Opt. Soc. Am.* **42**, 806 (1952).
15. P. H. Berning and A. F. Turner, *J. Opt. Soc. Am.*, **47**, 230 (1957).
16. E. Delano, *J. Opt. Soc. Am.*, **57**, 1529 (1967).
17. J. A. Dobrowolski and D. Lowe, *Appl. Opt.*, **17**, 3039(1978).
18. B. G. Bovard, *Appl. Opt.*, **27**, 3062(1988).
19. W. H. Southwell, *J. Opt. Soc. Am.*, **5**, 1558 (1988).
20. C. C. Lee and C. W. Chu, *Appl. Opt.*, **26**, 2544 (1987).
21. N. Kaiser, H. Uhlig, U.B. Schallenberg, B. Anton, U. Kaiser, K. Mann, E. Eva, *Thin Solid Films*, **260**, 86 (1995).
22. R. Szpoc, A. Koházi-Kis, *Applied Physics B*, **B65**, 115 (1997).
23. M. Hacker, G. Stobrawa, and R. Sauerbrey, *Optics Letters*, **28**, 209 (2003).
24. 蔡榮烈, 負折射率材料應用於抗反射與窄帶濾光片之設計, 中央大學光電系碩士論文, 2009, 台灣.
25. C. C. Lee, S. H. Chen and C. C. Jaing, *Appl. Opt.*, **35**, 5698 (1996).
26. C. C. Lee and Y. R. Chen, *Opt. Express*, **16** (9), 6119 (2008).
27. C. C. Lee, K. Wu, S. H. Chen and S. J. Ma, *Opt. Express*, **15** (26), 17536 (2007).
28. K. Wu, C. C. Lee, and T. L. Ni, *Optics Express*, **20**, 3883 (2012).
29. C. C. Lee, K. Wu and T. L. Ni, Optical Admittance Loci Monitoring for Thin Film Deposition, LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co., 2012.
30. G. Hass, *J. Opt. Soc. Am.*, **72**, 27 (1982).
31. P. J. Martin, H. A. Macleod., R. P. Netterfield, C. G. Pacey, and W. G. Sainty, *Appl. Opt.*, **22**, 179 (1983).
32. D. Wei and A. Louderback, U.S. Patent 4,142,958 (1979); U.S. Patent Re 32,849 (1989); assignee: Litton Systems.
33. Anderson D. Z., Frisch J. C. and Massor C. S., *Appl. Opt.*, **23**, 1238 (1984).
34. O’Keefe A. and Deacon D. A., *Rev. Sci. Inst.* **59**, 2544 (1988).
35. Wong D. H., “The research of low loss optical thin film and its application by ion beam sputtering deposition”, Master Thesis, IOS, NCU, Taiwan (1998).
36. Hsu J. C., “The research of optical thin films by dual ion beam deposition”, Ph. D. Thesis, IOS, NCU, Taiwan (1997).
37. Chen Y. R., Optical Monitoring of Thin-Film Through Admittance Diagram, MS Thesis, National Central University, Taiwan (2004).
38. Chun B., Hwangbo C. K., and Kim J. S., *Opt. Express*, **14**, 2473 (2006).
39. Lee C. C. and Chen Y. R., *Opt. Express*, **16** (9), 6119 (2008).
40. Lee C. C. and Wu K., *Optics Letters*, **32** (15), 2118 (2007).
41. Lee C. C., Wu K., Chen S. H. and Ma S. J., *Opt. Express*, **15** (26), 17536 (2007).
42. 李正中, 高密度多波分工干涉濾光片之製作, 光學工程, 第六十一期, 37 (1998).
43. Takahashi H., *Appl. Opt.*, **34**, 667 (1995).
44. W. H. Southwell, *Appl. Opt.*, **24**, 457 (1985).
45. S. I. Zaitso, T. Jitsuno, M. Nakatsuka and T. Yamanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2442 (2002).
46. V. N. Yadava, S. K. Sharma and K. L. Chopra, *Thin Solid Films*, **17**, 243 (1973).
47. R. Jacobson, Physics of Thin Films; *Academic Press*, **8**, 51 (1975).
48. J. S. Chen, S. Chao, J. S. Kao, H. Niu, and C. H. Chen, *Appl. Opt.*, **35**, 90 (1996).
49. Y. Tsou and F. C. Ho, *Appl. Opt.*, **35**, 5091 (1996).
50. C. C. Lee, C. J. Tang and J. Y. Wu, *Appl. Opt.*, **45**, 1333 (2006).
51. C. C. Lee, H. L. Chen, J. C. Hsu and C. L. Tien, *Appl. Opt.*, **38**, 2078 (1999).
52. M. Lipinski, S. Kluska, H. Czernastek, P. Zieba, *Materials Science-Poland*, **24**, 1009 (2006).
53. W. H. Southwell, *Opt. Lett.*, **8**, 584 (1983).
54. S. R. Kennedy and M. J. Brett, *Appl. Opt.*, **42**, 4573 (2003).
55. U. Schulz, C. Präfke, C. Gödeker, N. Kaiser, and A. Tünnermann, *Appl. Opt.*, **50**, C31 (2011).
56. Y. F. Huang, S. Chattopadhyay, Y.J. Jen, C. Y. Peng, T. A. Liu, Y. K. Hsu, C. L. Pan, H. C. Lo, C. H. Hsu, Y. H. Chang, C. S. Lee, K. H. Chen and Li-Chyong Chen, *Nature Nanotechnology*, **2**, 770 (2007).
57. B. Paivanranta, T. Saastamoinen., and M. Kuittinen, *Nanotechnology*, **20**, 375301 (2009).
58. J.-Q. XI, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S.-Y. Lin, W. Liu and J. A. Smart, *nature photonics*, **1**, 176 (2007).
59. I. Hodgkinson, Q. H. Wu and A. McPhun, *Opt. Soc. of Am. Tech. Digest*, **9**, Opt. Interference Coatings Conference, FB3, 457 (1998).
60. I. Hodgkinson and Q. H. Wu, “Birefringent Thin Films and Polarizing Elements”, World Scientific Publishing Co. Ltd. (1997).
61. Y. J. Jen and A. Lakhtakia, C. W. Yu, C. F. Lin, M. J. Lin, S. H. Wang and J. R. Lai, *Nature Communications*, **2** (1-5), 363 (2011).
62. Y. J. Jen, M. J. Lin, S. K. Yu, and C. C. Chen, *Optics Letters*, **37**, 4296-8. doi: 10.1364/OL.37.004296 (2012).
63. Y. Zheng, K. Kikuchi, M. Yamasaki, K. Sonoji, and K. Uehara, *Appl. Opt.*, **36**, 6335 (1997).

64. H. Ishikawa and B. Lippey, Proceedings of 10th International Conference on Vacuum Web Coating, Nov. **12**, 221 (1996).
65. 楊明輝, 透明導電膜, 藝軒圖書出版社, 台北 (2006).
66. K. Tominaga, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, T. Morifa and I. Nakabaayashi *Thin Solid Films*, **334**, 35 (1998).
67. V. Bhosle, A. Tiwari, and J. Narayan, *J. Appl. Phys.*, **100**, 033713 (2006).
68. Y. S. He, J. C. Campbell, and R.C. Murphy, *J. Mater. Res.*, **8**, 3131 (1993).
69. M. C. Li, C. C. Kuo, S. H. Peng, S. H. Chen and C. C. Lee, *Appl. Opt.*, **50**, C197 (2011).
70. B. H. Liao, C. C. Kuo, P. J. Chen and C. C. Lee, *Appl. Opt.*, **50**, C106 (2011).
71. Shih-Hao Chan, Yen-Lin Chu, Sheng-Hui Chen, Chien-Cheng Kuo, *Optics Express*, **23**, 22544 (2015).
72. D.A. Boyd, W.-H. Lin, C.-C. Hsu, M.L. Teague, C.-C. Chen, Y.-Y. Lo, W.-Y. Chan, W.-B. Su, T.-C. Cheng, C.-S. Chang, C.-I. Wu & N.-C. Yeh, nature communications, DOI: 10.1038/ncomms7620 (2015).
73. B. H. Liao and C. C. Lee, *Opt. Express*, **19**, 7507 (2011).
74. S. Bajt, H. N. Chapman, N. Nguyen, J. Alameda, J. C. Robinson, M. Malinowoki, E. Gullikson, A. Aquila, C. Tarrío and S. Grantham, *Appl. Opt.*, **42**, 5750 (2003).
75. Yu-Jen Chen, Cheng-Chung Lee, Sheng-Hui Chen, and François Flory, *Optics Letters*, **38**, 3377 (2013).
76. Isaiah O. Oladeji and Lee Chow. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2342 (1997).
77. Hung-Ju Lin, Sylvain Vedraïne, Judikael Le-Rouzo, Sheng-Hui Chen, François Flory, Cheng-Chung Lee, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **117**, 652 (2013).
78. <https://www.ligo.caltech.edu/news/ligo20160211>
79. B. P. Abbott *et al.* (LIGO Scientific Collaboration and Virgo Collaboration), *Phys. Rev. Lett.*, **116**, 061102 (2016).
80. <https://www.wired.com/2016/06/ligo-announces-new-gravitational-wave-observation/>
81. B. P. Abbott *et al.* (LIGO Scientific Collaboration and Virgo Collaboration), *Phys. Rev. Lett.*, **116**, 241103 (2016).
82. G. M. et al. Harry, *Classical and Quantum Gravity*, **24**, 405 (2007).
83. Eric D. Black, *et al.*, *Physics Letters A*, **328**, 1 (2004).
84. LIGO Scientific Collaboration, *LIGO Document*, T1100309-V5 (2011).
85. I. M. Pinto, M. Principe and R. Desalvo, **13**, Optical Coatings and Thermal Noise in Precision Measurement, Ed. Gregory Harry, Timothy P. Bodiya and Riccardo Desalvo, Cambridge University Press, 217 (2012).



李正中教授為美國亞利桑那大學光學中心博士，現任國立中央大學光電科學與工程學系榮譽退休教授。

Cheng-Chung Lee received his Ph.D. in University of Arizona, USA, Optical Sciences Center. He is currently a honorary chair professor at Department of Optics and Photonics, National Central University, Taiwan.