

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究-期末報告

高功率脈衝磁控濺鍍製作高性能抗反射薄膜研究

**Research of high performance anti-reflection coatings fabrication by
high power impulse magnetron sputtering**

計畫編號： 109A005

受委託機關(構)：明志科技大學材料工程系

計畫主持人：李志偉

聯絡電話：02-29089899 轉 4437

E-mail address： jefflee@mail.mcut.edu.tw

核研所聯絡人員：陳柏聞

報告日期： 2020 年 12 月 07 日

目錄

中文摘要	2
英文摘要	3
壹、計畫緣起與目的	4
貳、研究方法與過程	12
參、結果與討論	17
肆、結論	35
伍、參考文獻	36

中文摘要

本計畫使用高功率脈衝磁控濺鍍(high power impulse magnetron sputtering, HiPIMS)技術製作高性能抗反射薄膜(anti-reflection, AR coating)。目前 AR 薄膜常用磁控濺鍍方式在基板表面鍍製高低折射率不同的多層複合薄膜，高折射率的薄膜以 TiO_2 為主，低折射率的薄膜以 SiO_2 為代表。由於光線通過不同薄膜層之反射光互相產生破壞性干涉時，反射光就會被抵銷，因而達成抗反射的效果。

使用高功率脈衝磁控濺鍍(HiPIMS)技術由於可產生極高之靶材瞬間功率密度與高密度電漿，可在常溫鍍膜，並獲得結構緻密、厚度均勻性佳與附著性優異的薄膜，因此備受學術界與工業界的重視，目前已漸漸推展至工業應用。本計畫將透過模擬計算多層複合 TiO_2 - SiO_2 薄膜之厚度設計，以 HiPIMS 技術進行多層 AR 鍍膜測試。本研究以疊加型 HiPIMS 製備雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜，皆為非晶結構；製備四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜則為結晶 TiO_2 結構。雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜與四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜，其不同位置厚度差異都小於 5%，顯示極佳的均勻性。在機械性質方面，雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜隨著氧含量提升，其刮痕與磨耗性質有逐漸變好的趨勢，硬度值達 7.5GPa；四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜硬度值為 6.6 GPa，鍍製薄膜最高臨界荷重為 6.9 N。從光學特性分析結果可知，以氧流量 15 sccm 鍍製雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜，在 400 nm-700 nm 波段有較低的反射值，5.98%；四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜於 400-700nm 波段的平均吸收率為 1.72%，反射率為 1.40%，穿透率為 96.84%，此薄膜之光學性質已達到預期成果，在光學領域上有很好的潛力，可作為抗反射光學薄膜。

英文摘要

This project used the high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) technique to fabricate the high performance anti-reflection (AR) coatings. In general, the multilayered AR coatings with higher and lower refractive indexes have been deposited on the substrate using the typical magnetron sputtering process. The TiO_2 and SiO_2 thin films are used as the high and low refractive index coatings, respectively. The anti-reflection effect occurs due to the constructive interference among light reflections from multilayer thin films with different refractive indexes when the light passes through this multilayer structure.

The HiPIMS technique is characterized for its ability to produce extremely high peak target power density and high density plasma, which can be used to fabricate thin films at room temperature with dense microstructure, uniform film thickness and excellent adhesion properties. This unique performance of HiPIMS has attracted lots of attentions from academia and industries. In this project, we designed the thickness values of TiO_2 - SiO_2 multilayer thin films using simulation methods and grow these thin films using HiPIMS technology. The amorphous $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ films were obtained using the superimposed HiPIMS. Meanwhile, a crystalline TiO_2 structure was observed for the $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ multilayer thin films. The thickness difference values for these thin films are less than 5 % implying a very good coating thickness uniformity. The adhesion and wear resistance of $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ thin films increase with increasing oxygen content. The highest hardness of 7.5GPa and 6.6 GPa are achieved for $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ and $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ multilayer thin films, respectively. The highest adhesion critical load of 6.9 N is obtained for $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ multilayer film. The average reflectance of 5.98% ranging from 400 nm-700 nm wavelength is achieved for $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ thin film. On the other hand, the average reflectance of 1.40%, absorptance of 1.72% and transmittance of 96.94% in the range of 400 nm-700 nm wavelength are obtained for the $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ multilayer thin film, which already meets the required results and shows very promising anti-reflection application in the optical fields.

壹、計畫緣起與目的

一、計畫緣起

高透光(ultra-transparent)玻璃與抗反射(anti-reflection, AR)技術是光學鏡頭、展示玻璃、顯示器螢幕、觸控面板、手機面板與太陽能板的核心技術之一。理論上，超透光玻璃就是運用抗反射的原理而製作[1]。近年來隨著光電科技產業的發展，對於抗反射薄膜之需求日漸殷切，並已經成為極重要的發展技術。在光學領域中應用非常廣泛，在光學元件表面鍍上抗反射膜，可以增進光學儀器整體之表現。由於顯示器玻璃或塑膠基材的表面對於外來光線有 4~6% 的反射率，因此這些顯示器螢幕在使用過程受外界光線干擾而影響視覺效果，目前公認鍍製抗反射膜的表面處理已是解決顯示器對外來光線干擾的重要方法，抗反射薄膜不僅可以減少反射光線，也可以增加光線穿透率，亦能作為濾波功能，因而也可以應用於太陽光電板，以增加其光電效率。

抗反射薄膜通常利用漸進折射率和多層薄膜干涉[2-7]兩種方式來達成目的，不過後者技術成熟已日漸成熟而被廣泛應用於商用產品上。當入射光線通過不同種類之薄膜界面時，會產生部分光線穿透及部分光線反射的現象。當穿透區薄膜的折射率大於入射區薄膜之折射率時，反射波會產生 180 度反相；反之，如穿透區薄膜折射率小於入射區薄膜之折射率時，反射波會維持與入射波同相。因此利用光線穿過不同種類薄膜的界面時，會使這些不同薄膜產生的反射波形成破壞性干涉，因而達到多層薄膜光干涉之抗反射原理。對於單層薄膜而言，當薄膜之光學厚度(薄膜折射率乘上薄膜厚度之數值)為入射波波長四分之一的奇數倍時，其破壞性干涉效果最佳。若薄膜折射率為基材折射率之平方根時，則會得到最低反射率。抗反射薄膜可分為單層至多層結構，層數越多，其總體的抗反射效果越佳，低反射波長區域也越廣。低折射率薄膜的折射率越低，則其抗反射效果也越好。

二、計畫目的

抗反射多層薄膜通常選用 2 至 4 層不同折射率薄膜的堆疊，以達到較佳之抗反射效果。理論上層數越多，最低反射率可以降得越低，可見光區的平均反射率也降得越低。一般製作抗反射多層薄膜的方法很多，大多以反應式磁控濺鍍[2-7]以及溶膠凝膠等化學濕法[7-9]為多。雖然化學濕法製程來製備抗反射薄膜的成本較低，然而以該技術製作的薄膜層數越多，各層薄膜之厚度均勻性、附著性與良率也容易隨之變差，同時要達到低折射率與兼顧薄膜之抗刮傷等機械強度的要求，就變得非常困難。因此以反應式磁控濺鍍技術來製作抗反射薄膜已是重要的發展技術。

以反應式磁控濺鍍技術來製備抗反射多層薄膜已是極為重要的方法，然而反應式磁控濺鍍技術常會遇到靶材毒化的問題，若是不加以控制靶材毒化的比例，很容易造成薄膜的品質無法掌控、鍍膜速率亦偏低，因而引發各層薄膜厚度不均與附著性不佳的問題，因此本計畫將選用近年來快速發展的高功率脈衝磁控濺鍍(high power impulse magnetron sputtering, HiPIMS)技術來製作高性能抗反射薄膜，由於 HiPIMS 技術可產生極高之靶材瞬間功率密度與高密度電漿，可在常溫鍍膜，並獲得結構緻密、厚度均勻性佳與附著性優異的薄膜，因此備受學術界與工業界的重視，目前已漸漸推展至工業應用。本計畫將針對反應式高功率脈衝磁控濺鍍(Reactive HiPIMS)技術來探討各個工作參數，包括鈦靶與矽靶之 HiPIMS 電源功率、頻率、占空比、基材偏壓、工作壓力、氬/氧氣體流量比例與工作溫度等對鍍製複合式抗反射薄膜的薄膜厚度均勻性、附著性與抗反射性質之影響，進而找出 HiPIMS 技術鍍製高性能抗反射薄膜之最佳化製程參數；由於上述這些參數對 AR 薄膜性質的影響尚無文獻發表，因此執行本計畫可以在學理探討與發展 AR 薄膜之商業應用均具有極高的重要性。

鍍膜科技可以說是近四十年來最重要的薄膜材料製造與新材料開發的關鍵技術之一，透過鍍膜科技的實施，具有各種特定之光、電、磁、能源與機械特性的新穎薄膜材料陸續被開發出來，也創造出影響人類民生福祉的各種產業。鍍膜科技當

中的磁控濺鍍技術主宰了許多科技產業，包括半導體、光電與機械等等產業的發展，其中應用直流電源的磁控濺鍍 (DC magnetron sputtering, DCMS)技術占了極大的比例，但是其電漿當中的離子能量僅約 1-10 eV，離子通量也較低，主要都是氣體離子，只有不到 5%是來自解離的靶材原子，靶材功率密度最大不超過數十 W/cm²，因此鍍製之薄膜與基材結合力較弱，膜易剝落；相對而言，陰極電弧蒸鍍(cathodic arc evaporation, CAE)技術由於具有高的鍍膜速率、極高的靶材原子離化率(~90%)、高離子能量(10-200 eV)與高電漿密度，因此在過去二十年來已成為與 DCMS 匹敵的抗衡鍍膜技術，不過 CAE 會在鍍膜過程產生微滴與針孔，以及較大的殘留應力與缺陷密度，造成薄膜表面缺陷較多，韌性與耐磨特性的劣化，並不適於光電半導體與精密機械產業的應用，因而限制其應用領域[10]。

1999 年 Kouznetsov 等人[11]發表以高功率脈衝磁控濺鍍(high power impulse magnetron sputtering, HiPIMS)技術製備銅薄膜的研究成果，報導中發現經由該種新穎技術可以使薄膜的結構緻密、性質更優異、均勻的鍍膜與填溝覆蓋性，以及更好的附著性；自此之後全世界學術與產業界都被 HiPIMS 鍍膜技術的優點所吸引，由於 HiPIMS 電源是以電容充放電方式輸出短脈衝電壓至磁控靶材，瞬間放電之電壓電流數值皆比傳統磁控源大，在幾百 μ s 時間內瞬間電流可達到數百至上千安培，屬 MW 級高功率，脈衝時間內的電漿密度遠高於傳統磁控源所產生。因此 HiPIMS 技術的特點包括瞬間(1-100 微秒)產生極大的尖峰功率密度(1-3 kW/cm²)、電漿電子溫度高、高電漿密度、極高的靶材原子離化率(~70%)等等，然而其工作週期(或稱佔空比, Duty cycle)太低(1-10%)，使得鍍率偏低是一大缺點。不過由於高功率脈衝磁控濺鍍技術具有產生高密度電漿的特點，可說是近二十年來在鍍膜科技領域最吸引人的明日之星，已經吸引許多產業的注意[10]。

圖 1-1 是直流、脈衝直流與 HiPIMS 電源的工作週期與尖峰功率密度比較圖[12]，可以發現使用高功率脈衝電源系統與一般脈衝直流磁控濺鍍技術不同之處是該電源系統的工作週期或稱佔空比(duty cycle, on/off 時間比)極短(一般小 10%)，而且

在短脈衝時間(數十微秒)具有高達數 kW/cm^2 的功率密度,脈衝寬度(或稱脈衝時間, t_{on} , on-time)一般介於 $5\text{-}5000\ \mu\text{s}$, 脈衝週期則為 10Hz 至 10kHz , 在此狀況之下, 靶材尖峰電流密度可高達數 A/cm^2 , 為一般直流電源的數千倍之高。因此其電漿密度高達 10^{19} 個靶材金屬離子/ m^3 , 屬於高密度電漿系統的一種 PVD 濺鍍設備; 這比一般磁控濺鍍技術的電漿密度僅達 10^{15} 離子/ m^3 , 且皆為製程氣體離子的狀況優異許多; 另一方面, 雖然陰極電弧蒸鍍的電漿密度可高達 10^{18} 個靶材金屬離子/ cm^3 , 但是容易產生靶材的微小顆粒, 造成薄膜品質下降。圖 1-2 是各種電漿技術的電漿密度[12]比較圖, 由此可知, HiPIMS 電源系統最大特徵是具有極高電漿密度、極高靶材金屬離化率與高比例的氣體分子解離率[11-14]。HiPIMS 系統的靶金屬離子化程度會因放電之尖峰電流密度大小而變; 在較高電流密度時, 會得到較高價電子數的濺射金屬離子, 例如可獲得+5 價的鈮離子; 而出現較高價電子數離子的電漿, 其產生二次電子放射的效率更高, 同時使得電漿的電流增大。而 HiPIMS 系統可提高靶電場導致濺射量提升及電漿鞘增厚, 使濺射原子的離化率增高, 更多離化的濺射原子再被靶材的負電壓吸引而返回撞擊靶材, 即稱自濺(self-sputtering)效應, 圖 1-3 為靶材-試片間的原子/離子機率示意圖[16], 其中 α :離子化機率, β :離子返回機率, γ :靶材濺射率, 自濺效應可使離化率大為提高[12-14, 16], 可是卻會造成比一般磁控濺鍍技術還低的濺鍍速率[12-15]。

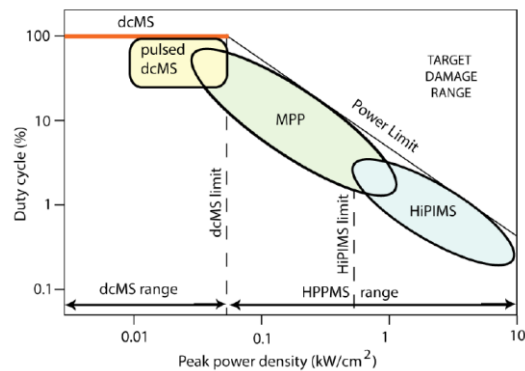


圖 1-1. 直流、脈衝直流與 HiPIMS 電源的工作週期與尖峰功率密度比較圖[12]

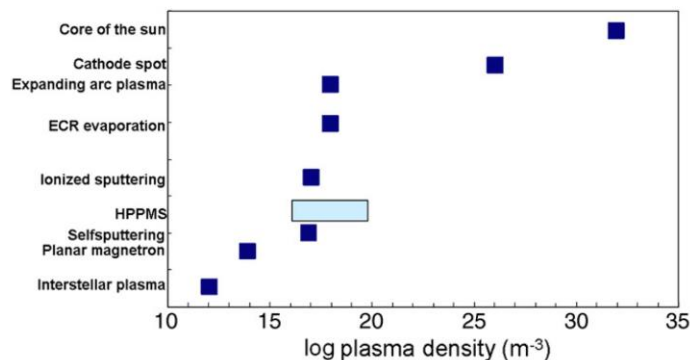


圖 1-2.各種電漿技術的電漿密度[12]

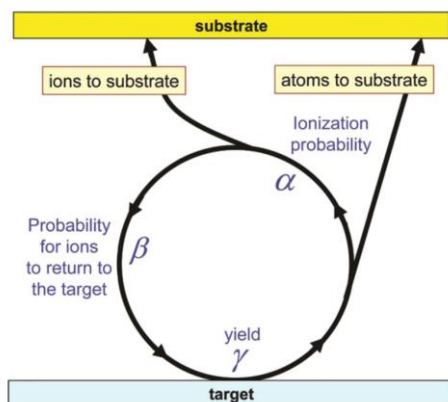


圖 1-3. 靶材-試片間的原子/離子機率示意圖[16]。(α:離子化機率, β:離子返回機率, γ:靶材濺射率)

HiPIMS 電源系統的基本裝置如圖1-4所示[14], 利用直流電源將脈衝系統的電容器充電, 再藉著快速開關於短暫的脈衝時間內將電源加到靶槍上, 因此產生瞬間的高電流與高功率。高功率脈衝磁控濺鍍系統的工作週期極短的原因是避免靶材以及其他元件產生過熱損壞問題。

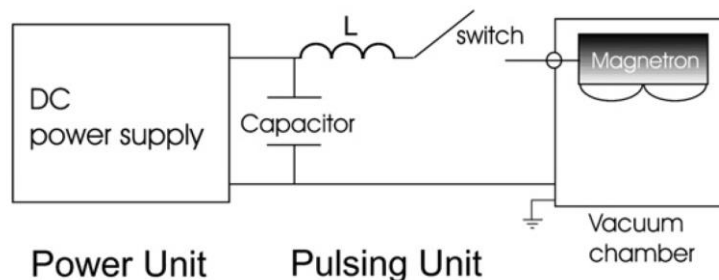


圖 1-4.HiPIMS 電源系統裝置示意圖[14]

圖1-5為一般直流電源與HiPIMS電源操作的靶電流密度(I)與靶電壓(V)關係圖[16]，根據Thornton的研究[17]， $I \propto V^n$ ，在一般直流電源，該指數 n 值約為5-15之間，而HiPIMS電源的 n 值在高電壓時則約為1[18]。而在650V時，I-V曲線斜率變成1，顯示電子被靶槍磁場侷限的現象消失[18]。

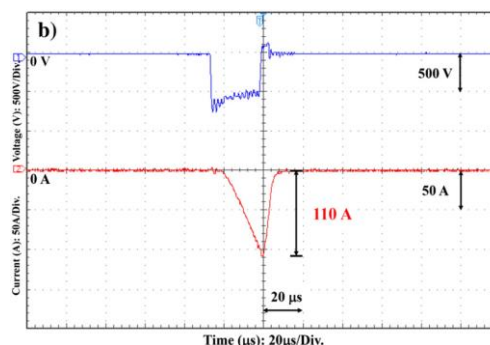
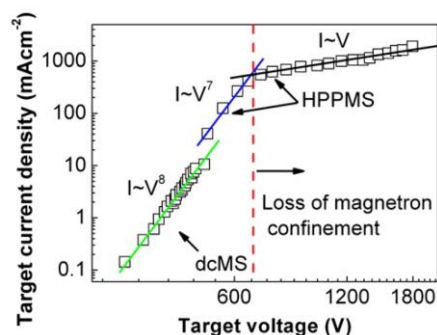


圖1-5. DC與HIPIMS的靶I-V密度關係[18] 圖1-6. HIPIMS靶V-I與時間關係圖[19]

圖1-6是申請人進行AlCrN鍍膜實驗[19]獲得之典型HiPIMS靶電流、靶電壓與時間關係圖，可觀察到將近110A 的尖峰高電流。HiPIMS系統最早的應用是由Kouznetsov 等人於1 μm 深，深寬比1:2的導孔濺鍍銅[11]，其電漿中的銅離子化比例高達70%。HiPIMS系統可做試片表面鍍膜前的蝕刻清洗處理，以增強薄膜附著性，例如Ehiasarian 等人[15]利用充滿金屬離子的HIPIMS電漿轟擊試片(偏壓-1200V)，可獲得極佳的薄膜附著性。同時當電流密度高於 0.5 A/cm^2 ，就可以提高薄膜的柱狀結構緻密性，且不產生孔洞。Ehiasarian 等人[20-22]在鍍製CrN/NbN 奈米多層膜之前亦以HIPIMS電漿來提升薄膜附著效果；他們在HiPIMS製程開始僅通入氬氣轟擊Cr或Nb靶，在基材施加極高偏壓(Cr 靶 $U_{\text{bias}} = -600 \text{ V}$ 與Nb靶 $U_{\text{bias}} = -1000 \text{ V}$)，產生強大的離子轟擊效果，有金屬離子植入的功效，並使界面污染物消除，之後再採用DC鍍膜製程，使薄膜順著基材原子排列方向呈現擬線成長(axiotaxial growth)，可大幅提升薄膜附著性。採用HiPIMS 前處理的CrN/NbN 奈米多層膜附著性的臨界荷重 L_C 值可達70N，若採用過濾陰極電弧前處理，則 L_C 值為51N，一般使用氬氣前處理， L_C 值僅25N [20]。類似的效果在Ehiasarian等人[23]以HiPIMS系統鍍製氮化鉻薄膜的報導亦被發現，TEM 驗證其微結構幾乎無空孔等缺陷，同

時具有高硬度，優異抗蝕性與低摩擦係數。

2004 年英國 Sheffield Hallam 大學與 Huttinger 公司合作開發使 HiPIMS 系統商業化，因此擴展在各種材質鍍膜的應用領域[24]。根據文獻報導，HiPIMS 系統已成功應用鍍製各種材質包括金屬、合金、氮化物、氧化物與碳化物等薄膜材料，詳如表 4 所列，可見得該技術的應用已經極為廣泛。

根據各種材質薄膜的 HiPIMS 製程研究結果顯示，使用 HiPIMS 電源鍍製薄膜的優點可歸納於下，(1)可提供極佳的底材附著性[19-23]、(2)較佳之機械性質(硬度、耐磨耗、耐刮痕)[19, 25-27] (3)薄膜結構緻密[19,27]、(4)薄膜密度高[28-29]、(5)較佳之抗腐蝕性[30]、(6)可低溫製備薄膜[31, 32]、(7)薄膜平滑，且階梯覆蓋性佳[11, 27]、(8)薄膜之殘留應力低[13]、(9)可利用高離子轟擊效果造成薄膜之優選取向[33]、(9)較佳之透明導電效果[25]、(10)較佳的抗菌能力[34,35]等等。而且利用反應式濺鍍來製備氧化物與氮化物薄膜的穩定度也在工業量產 HiPIMS 機台上被驗證，因此更被許多歐美國家的光電鍍膜產業視為未來發展的最重要鍍膜技術之一。

在反應式磁控濺鍍技術當中，各種濺鍍參數可用來控制成膜物質的能量，進而操控薄膜性質。其中離子轟擊是最廣為利用來提高成長中薄膜的能量，根據研究顯示[36]，電漿與薄膜的界面受到轟擊離子的能量、通量、離子種類與入射角所影響，這些參數決定了動量轉移給薄膜原子的效率，也影響了薄膜微結構、光學、機械與電學等性質。因此藉由 HiPIMS 電源系統可在試片表面產生高密度電漿與高離子通量電漿，而且其通量強度與成分都可藉著改變尖峰電流大小、氣體壓力、沉積角度與磁場強度等參數而改變，因此調變 HiPIMS 電源系統的相關參數將可操控薄膜之微結構與各種性質。再者靶材毒化比例的控制也是一個極重要的反應式鍍膜製程參數，因此非常值得深入探討。

在玻璃基板表面進行鍍製抗反射薄膜的最大的挑戰是各層氧化物薄膜的鍍膜速率、厚度均勻性與附著性；雖然採用傳統反應式直流磁控濺鍍製程有其便利性，然而在顧及鍍膜厚度要求、薄膜附著性與薄膜表面粗糙度等嚴格要求之下，現有之

鍍膜技術已遭遇嚴峻的挑戰，因此利用新穎的高功率脈衝磁控濺鍍系統來進行玻璃基板表面鍍製高性能抗反射薄膜已是全世界鍍膜領域的產業與學術研究單位努力發展的技術之一，也是本計畫的重要發展技術。

貳、研究方法與過程

一、模擬設計膜層厚度

高透光的抗反射膜層設計可簡單分成幾個類別：(1)單層抗反射膜層設計，(2)高/低折射率的雙層抗反射膜層設計，(3)中/高/低折射率的抗反射膜層設計，(4)高/低/高/低折射率的四層抗反射膜層設計。

茲將以上四種類別的抗反射鍍膜之設計原理分別說明如下：

1. 單層抗反射膜層設計：

若外界環境為空氣，理想的單層抗反射膜層的材料折射率為 $(n_s \times n_{\text{air}})^{0.5}$ ， n_s 、 n_{air} 分別為基板折射率與空氣折射率；例如玻璃基板折射率為 1.5、空氣折射率為 1.2，膜層的理想材料折射率經計算為 1.22。折射率低至 1.22 的材料不易獲得，通常採用奈米多孔的氧化矽結構來調控低折射率，此多孔性結構薄膜最大的問題在於機械強度不足，實際利用價值低。所以通常以折射率 1.38 的 MgF_2 作為單層抗反射的鍍層材料，明顯不是最佳設計的選擇。

2. 高/低折射率的雙層抗反射膜層設計：

高/低折射率的雙層抗反射膜層設計是常見的較低成本方案，但抗反射較佳的光波範圍有限，通常只能夠掌握 200 nm 的可見光波長範圍(例如 450nm 至 650nm)，可參考文獻[2]。由於抗反射效果無法完全覆蓋整個白光範圍(400nm 至 700nm)，因此外觀會呈現藍紫或紫紅色調，若將其淡淡的色調當作外觀特色，消費者尚可接受。

3. 中/高/低折射率的抗反射膜層設計：

中/高/低折射率的抗反射膜層設計可以拓寬抗反射的光波範圍(涵蓋整個白光)，但是實際上同樣會遭遇最佳化的中折射率材料難尋，因此常採用高/低折射率的複層奈米結構來調控所需的中折射率材料，利用 TiO_2 - SiO_x 的奈米複層結構創造出介於高折射率 TiO_2 與低折射率 SiO_2 ，之間的任意中折射率膜層，可參考文獻[3,4]。

然而從實務應用的角度上來說，複層奈米結構畢竟不是簡易的製程，這也就意味著良率與成本的問題。

4. 高/低/高/低折射率的四層抗反射膜層結構設計:

在高/低/高/低折射率的四層抗反射膜層結構設計當中，其中的高/低折射率的兩膜層可以視為一等效的中折射率材料，如此的四層抗反射膜層結構設計不僅拓寬抗反射的光波範圍，也降低了製作的複雜度，實際經驗上兩種不同材料系統， $\text{TiO}_2\text{-SiO}_x$ 與 AlN-SiO_x ，高/低/高/低折射率的四層抗反射膜層的製程窗口，單膜層厚度偏離理想厚度 10% 誤差內，即可獲得 98% 的可見光平均穿透率(雙面抗反射)，這是個理想的商業應用設計 [2,3,5]。

二、鍍膜實驗過程

實驗可簡單分成幾個類別說明: (1) 鍍膜規劃，(2) 疊加型 HiPIMS 的 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 雙層鍍膜實驗步驟，(3) $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 雙層之大面積抗反射鍍膜試作與(4) $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 四層大面積抗反射鍍膜試作。茲將各部分實驗說明如下:

1. 鍍膜實驗規劃: 所示包括底層 TiO_2 、雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜與四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜的鍍膜實驗，如圖 2-3。

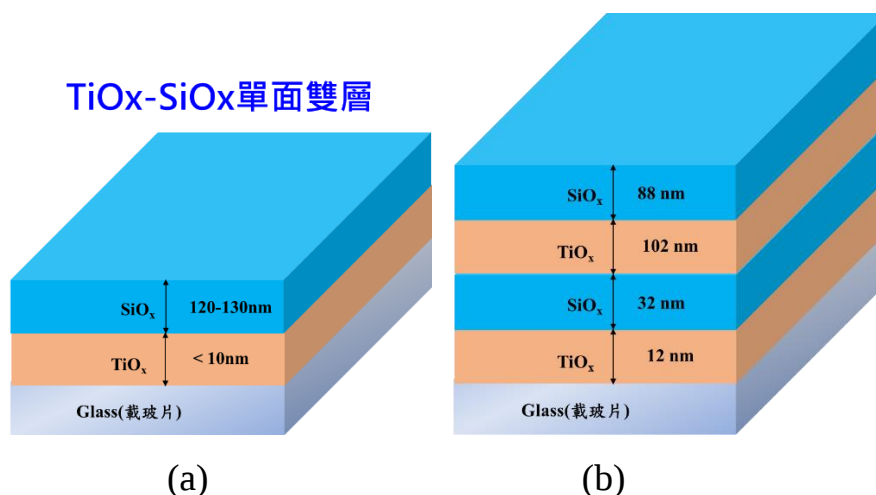


圖 2-3 (a)雙層與(b)四層 $\text{TiO}_x\text{-SiO}_x$ 薄膜之鍍膜實驗

2. 疊加型 HiPIMS 鍍膜實驗步驟

疊加型 HiPIMS 鍍膜實驗將使用本校電漿與薄膜科技中心的 3D-PVD 設備進行鍍膜實驗(如圖 2-4 所示),HiPIMS 電源是以電容充放電方式輸出短脈衝電壓至磁控靶材,瞬間放電之電壓電流數值皆比傳統磁控源大,在幾百 μs 時間內瞬間電流可達到數百至上千安培,屬 MW 級高功率,脈衝時間內的電漿密度遠高於傳統磁控源所產生。因此 HiPIMS 技術的特點包括瞬間(1-100 微秒)產生極大的尖峰功率密度($1\text{-}3\text{ kW/cm}^2$)、電漿電子溫度高、高電漿密度、極高的靶材原子離化率($\sim 70\%$)等等,然而其工作週期(或稱佔空比, Duty cycle)太低(1-10%),使得鍍率偏低是一大缺點。利用疊加型高功率脈衝磁控濺鍍(superimposed HiPIMS)可以增加濺鍍速率,改善 HiPIMS 鍍膜速率偏低的缺點;中頻疊加型高功率脈衝磁控濺鍍的脈衝波型示意圖如圖 2-5 所示。

本季鍍製底層 TiO_2 、雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜將使用疊加型 HiPIMS 設備進行鍍膜實驗,而單層 ZnO 薄膜將使用 In-Line PVD 鍍膜。鍍膜實驗的步驟如圖 2-6 所示。

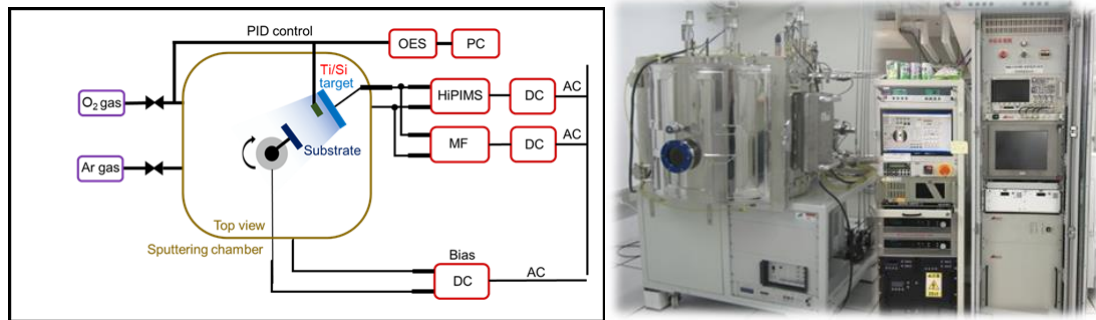


圖 2-4 疊加型 HiPIMS 設備之示意圖與設備外觀

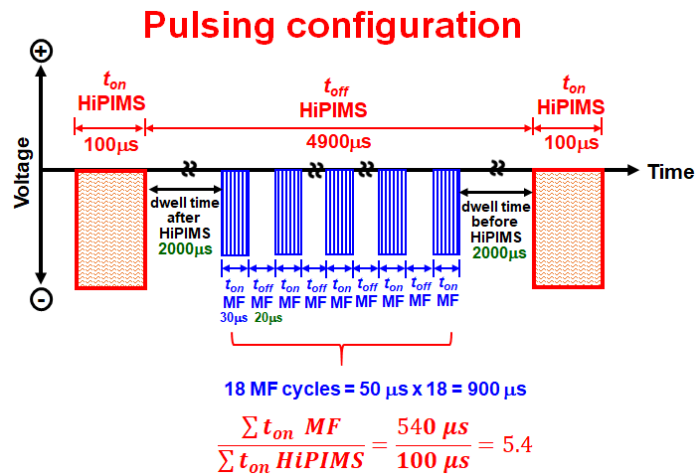


圖 2-5 中頻疊加型高功率脈衝磁控濺鍍的脈衝波型示意圖

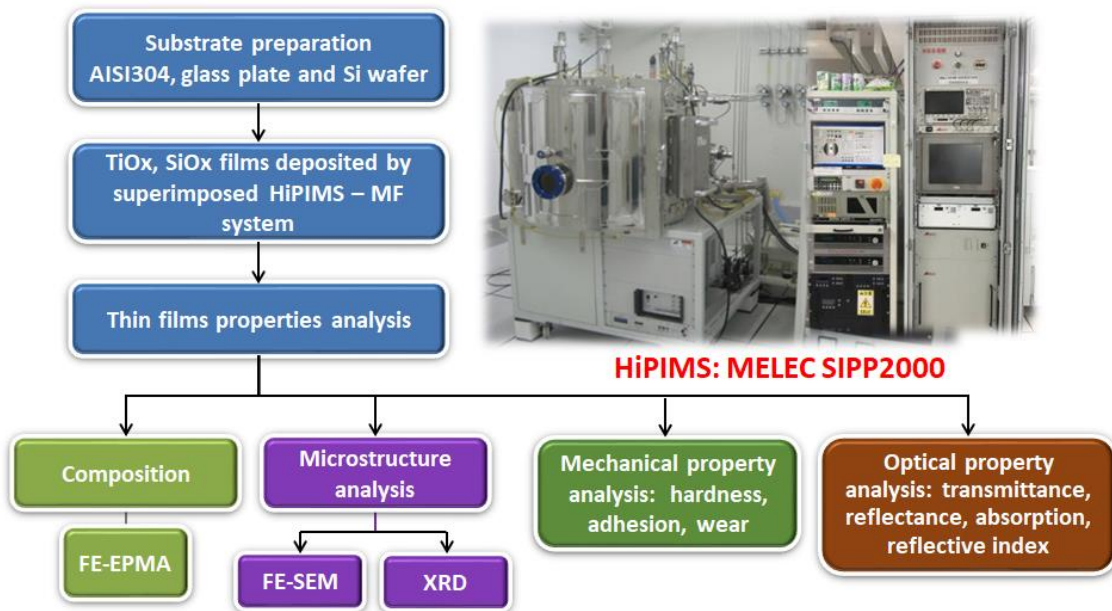


圖 2-6 單層與雙層薄膜製作及檢測的實驗步驟

3. 大面積抗反射鍍膜製作

圖 2-7 是第一季報告中的抗反射理論模擬結果，是在 PET 基板鍍製單面四層抗反射的膜層設計，在零吸收且膜層厚度如設計的理想狀況下，可獲得可見光範圍平均 95.20% 的穿透率與低於 5% 的反射率。我們在圖 2-4 的濺鍍設備真空腔體中進行大面積抗反射鍍膜試作，選用載玻片作為實驗基板，薄膜材料選擇高硬度的 TiO_x 與 SiO_x ，可以提高產品穿透率與降低反射率至 5% 以下。本季將實際鍍膜出成品並作光學與機械性質的驗證。

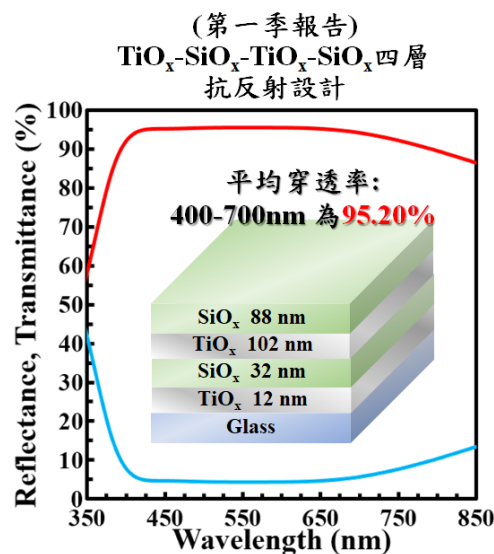


圖 2-7 第一季報告中的抗反射理論模擬結果

參、結果與討論

一、底層 TiO_x 薄膜

為了能精確測量 SiO_x 薄膜的光學性質，必須在玻璃基板上先鍍製底層 TiO_x 薄膜； TiO_x 薄膜的鍍膜實驗參數如表 3-1 所列。經由電漿放射監控儀(PEM)進行回饋控制的結果如圖 3-1 所示。由圖 3-1(a)可觀察到電漿光譜都是 Ti 原子(Ti^0)與離子(Ti^+)所產生，圖 3-1(b)是 Ti^0 於 453.5nm 波長的光譜強度與氧氣流量關係圖，由遲滯曲線圖得知，一開始靶表面為金屬模式，當氧氣流量慢慢增加時，Ti 的光譜訊號逐漸下降，直到靶材完全毒化。之後將氧氣流量降低，讓氬正離子有足夠的時間清潔靶材表面，使靶表面回復至金屬模式。本研究利用電漿診斷與回饋控制系統，可即時監控光譜強度，並確保製程的穩定性。

表 3-1 鍍製底層 TiO_x 實驗參數

Sample No.		Ti95
Background pressure (torr)		6×10^{-6}
Working pressure (mtorr)		6
HiPIMS frequency (Hz)		200
HiPIMS on time/ off time (μs)		100/4900
HiPIMS duty cycle (%)		2
MF frequency (Hz)		20000
MF on time / off time (μs)		30/20
MF duty cycle (%)		60
(total MF on-time /HiPIMS on-time) / cycle		5.4
Ti target power (W)	HiPIMS	1000
	MF	800
Input gas (sccm)	Ar	60
	O2 (Controlled by PEM)	poisoning ratio: 95%
Deposition time (min)		1.85
Sample and target distance (cm)		20

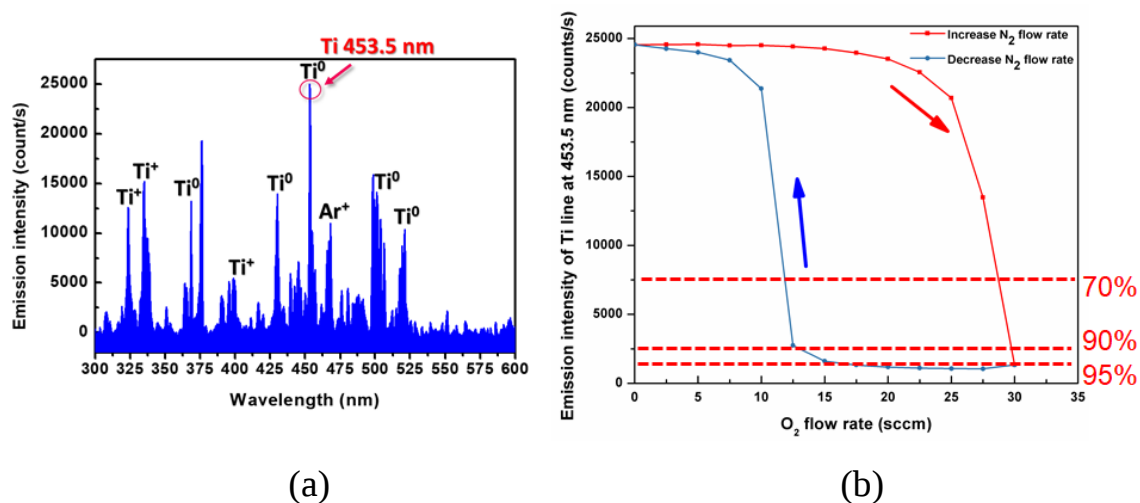


圖 3-1 進行氧化鈦鍍膜之(a)電漿光譜與(b)回饋控制 Ti⁰ 於 453.5nm 波長的光譜強度與氧氣流量關係圖

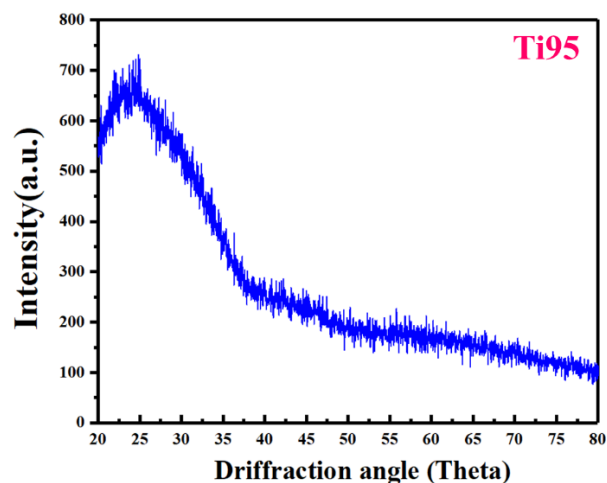


圖 3-2 Ti95 薄膜的 XRD 圖

TiO_x 薄膜的 X 光繞射圖如圖 3-2 所示，從圖中可發現薄膜為非晶結構，此非晶結構是因為鍍膜製程使用基板不加熱與不加偏壓的狀態，因此使得成膜的原子能量較低，無法形成結晶成核使然。表 3-2 是薄膜的 EPMA 定量分析，Ti95 薄膜的 O/Ti 比例為 2.16。

表 3-2 薄膜成分 EPMA 定量分析

Sample #	Chemical composition (at.%)		O/Ti 比值
	Ti	O	
Ti95	31.56± 0.16	68.44± 0.16	2.16

圖 3-3 為 Ti95 薄膜的厚度模擬比對計算結果與薄膜截面照片。根據厚度模擬比對軟體計算，Ti95 薄膜厚度為 175 nm，鍍率為 3.50 nm/min。而根據截面厚度 SEM 影像計算，Ti95 薄膜厚度為 200 nm，鍍率為 4.00 nm/min。

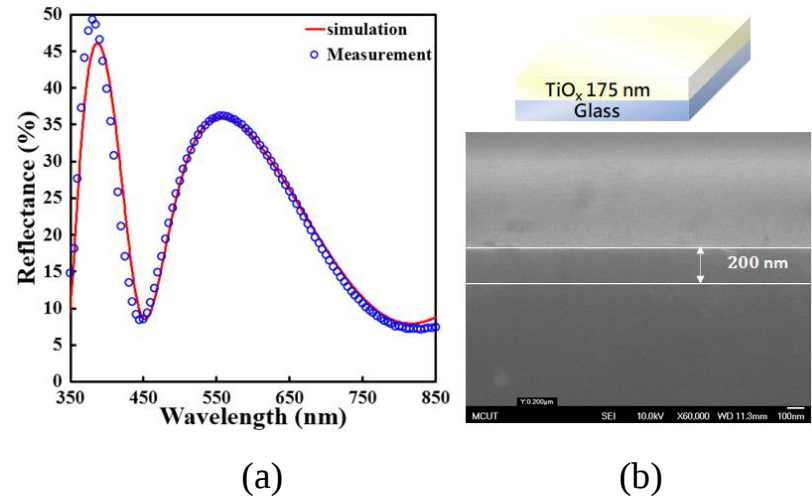


圖 3-3 Ti95 薄膜的厚度(a)模擬比對計算結果與(b)薄膜截面照片

Ti95 薄膜的光學性質分析曲線圖如圖 3.4 所示，根據光學測量結果，毒化 95% 的 Ti95 薄膜於 400-700 nm 波段的平均吸收為 1.207%，以達到預期數值，由於底材為一般載波片，若是改用康寧玻璃，可預期此薄膜之平均吸收會更低。圖 3.5 為第二季之 Ti90 薄膜(靶材毒化 90%所鍍製)與 Ti95 薄膜的光學折射率，折射率差越大，抗反射的效果越好，相對起來製作抗反射薄膜也更容易成功。本圖亦顯示 Ti95 薄膜具有較佳的抗反射性質。

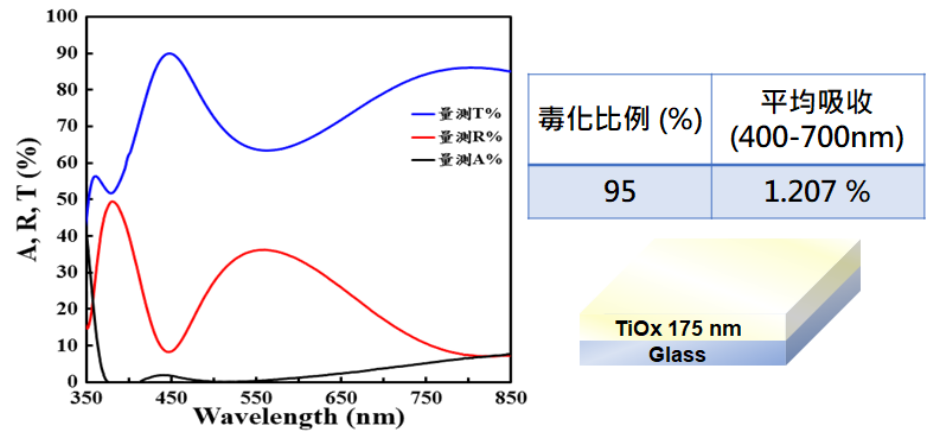


圖 3.4 Ti95 薄膜的光學性質分析曲線圖

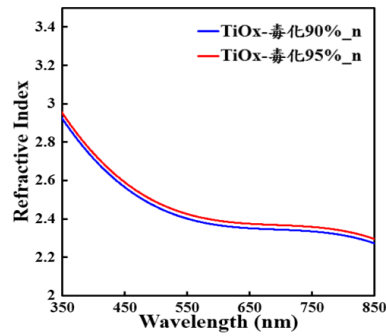


圖 3.5 Ti90 與 Ti95 薄膜的光學折射率圖

圖 3.6 是 Ti90 與 Ti95 薄膜以奈米壓痕儀分析的機械性質，顯示 Ti95 薄膜的硬度(6.8 GPa)與彈性係數(160 GPa)均略高於 Ti90 者。圖 3.7 是 Ti95 薄膜的刮痕試驗之後的薄膜刮道照片與臨界荷重分析。Ti95 薄膜的下臨界荷重(L_{C1})數值為 1.5 N，而薄膜的上臨界荷重(L_{C2})大於 30N 以上，顯示薄膜具有不錯的附著性。

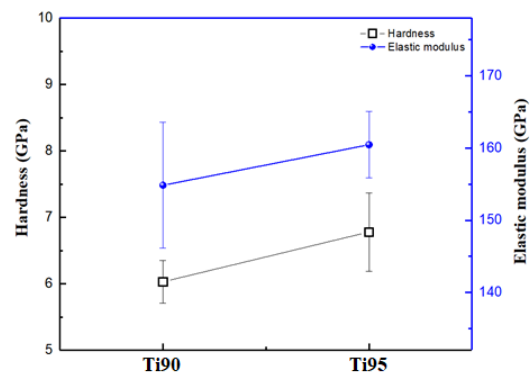


圖 3.6 Ti90 與 Ti95 薄膜的機械性質奈米壓痕分析

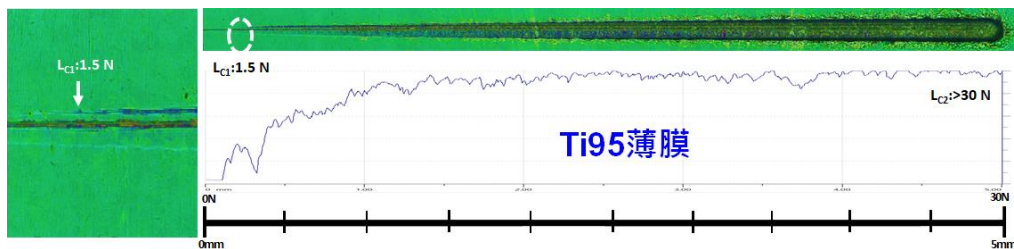


圖 3.7 Ti95 薄膜刮痕試驗之後的薄膜刮道照片

二、雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜

雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜的鍍膜實驗參數如表 3-3 所列。第一層的 TiO_x 薄膜選用上節所說明之製程，經由電漿放射監控儀(PEM)進行回饋控制鍍毒化比例 95%的 TiO_x 薄膜結果與圖 3-1 相同。由先前電漿放射監控儀(PEM)進行回饋控制在毒化 95%時有最低的平均吸收 1.207%，因此選擇此參數當作鍍製 SiO_x 的底層。第二層鍍製 SiO_x 薄膜的過程遇到 PEM 控制的問題，矽靶的遲滯曲線圖如圖 3.8 所示，當進行 SiO_x 鍍膜，於通入不同氬氣流量條件下，選擇 288.1nm 波長之 Si^0 光譜強度與氧氣流量之遲滯曲線圖變化太大，甚至無法正確控制其回饋訊號，因此在考慮實驗進度緊迫的狀況，只好改成手動調整氧氣流量來觀察改變矽靶毒化的比例對於鍍製 SiO_x 薄膜特性的影響。因此本研究固定工作壓力 3 mtorr、氬氣流量為 40 sccm，改變不同的氧氣流量，探討不同氧流量對矽靶之 HiPIMS 與 MF 電源的輸出功率、雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜光學性質、機械性質、微結構等影響。

表 3-3 鍍製雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 實驗參數

Sample No.		Si4	Si7	Si9	Si11	Si13	Si15	Si22	Si26	Si30
Background pressure (torr)		6×10^{-6}								
Working pressure (mtorr)		3								
HiPIMS frequency (Hz)		200								
HiPIMS on time/ off time (μs)		100/4900								
HiPIMS duty cycle (%)		2								
MF frequency (Hz)		20000								
MF on time / off time (μs)		30/20								
MF duty cycle (%)		60								
(total MF on-time /HiPIMS on-time) / cycle		5.4								
Ti target power (W)	HiPIMS	1000								
	MF	800								
Input gas (sccm)	Ar	40								
	O_2	4	7	9	11	13	15	22	26	30
Deposition time (min)		15	15	15	19.55	15	24	27	35	40
Sample and target distance (cm)		20								

圖 3-9 是使用不同氧流量進行氧化矽鍍膜的 HiPIMS 與 MF 電源的靶電壓與靶電流的示波器曲線圖，整理出來的靶材尖峰電流與瞬間尖峰功率密度如表 3-4 所列，顯示氧流量增加對於 HiPIMS 對矽靶的尖峰電流與瞬間尖峰功率密度影響不大。

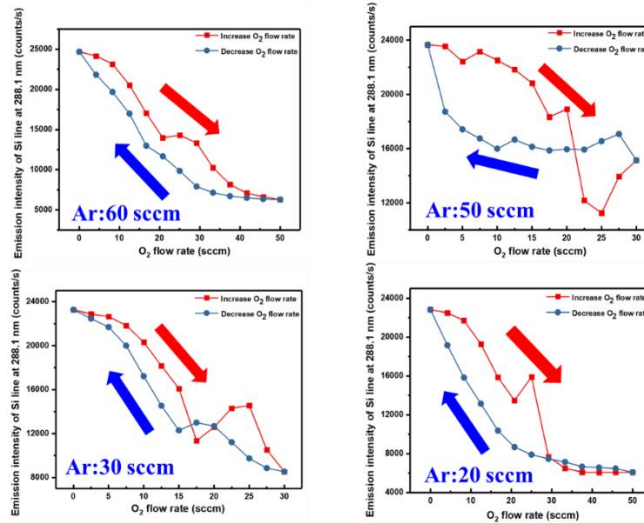


圖 3-8 進行氧化矽鍍膜，不同氬氣流量條件下，選擇 288.1nm 波長之 Si^0 光譜強度與氧氣流量之遲滯曲線圖

雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜的 X 光繞射圖如圖 3-10 所示，從圖中可發現薄膜皆為非晶結構，此非晶結構是因為鍍膜製程使用基板不加熱與不加偏壓的狀態，因此使得成膜的原子能量較低，無法形成結晶成核使然。雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜的光學性質分析曲線圖如圖 3-11 所示，根據先前光學測量結果，在毒化 95%時薄膜於 400-700 nm 波段平均吸收為 1.207%，已達到預期數值，因此選擇此參數當作鍍製 SiO_x 的底層，由表 3-5 為 10 種雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜光學性質分析表，其中 A 代表吸收率，T 代表穿透率，R 代表反射率。從表中可知在氧流量為 22 sccm 和 26 sccm 有最低的吸收值 1.41%，故選其氧流量為 26 sccm 的再進行康寧玻璃的鍍製，可以發現吸收值從 1.41%下降至-0.22%。不過這 10 種鍍膜的反射率最佳為 Si15 薄膜，為 5.98%。

不同氧流量之雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜於不同位置的截面形貌如圖 3-12 所示，可看出各薄膜都是非常緻密的結構，各薄膜的厚度分析列於表 3-6，其厚度都非常均勻，誤差量都在 5% 以內，顯示鍍膜均勻性極佳。

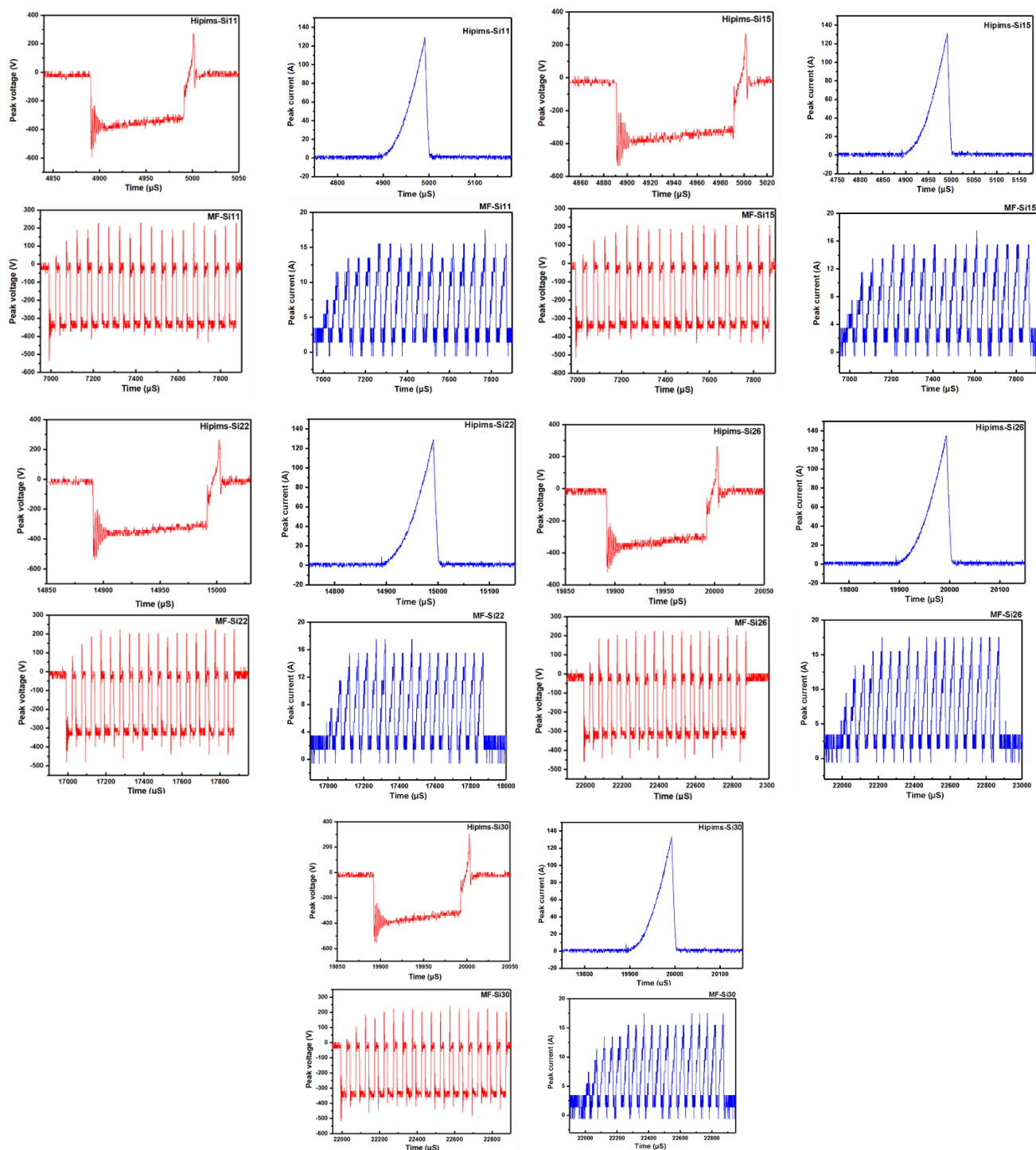


圖 3-9 使用不同氧流量進行氧化矽鍍膜的 HiPIMS 與 MF 電源的靶電壓與靶電流的

示波器曲線圖

表 3-4 鍍製雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 實驗的 HiPIMS 與 MF 尖峰電流與瞬間尖峰功率密度

Sample No.	HiPIMS			MF		
	Peak voltage (V)	Peak current (A)	Peak power density (W/cm^2)	Peak voltage (V)	Peak current (A)	Peak power density (W/cm^2)
Ti95	536.22	243.80	653.65	497.99	25.55	63.62
Si11	351.39	129.15	226.91	344.06	15.45	26.57
Si15	362.87	131.05	237.77	342.53	15.5	26.55
Si22	356.68	129.4	222.15	322.23	17.5	28.19
Si26	343.35	135.2	232.10	323.19	17.5	28.27
Si30	369.13	133.1	245.65	339.25	17.5	29.68

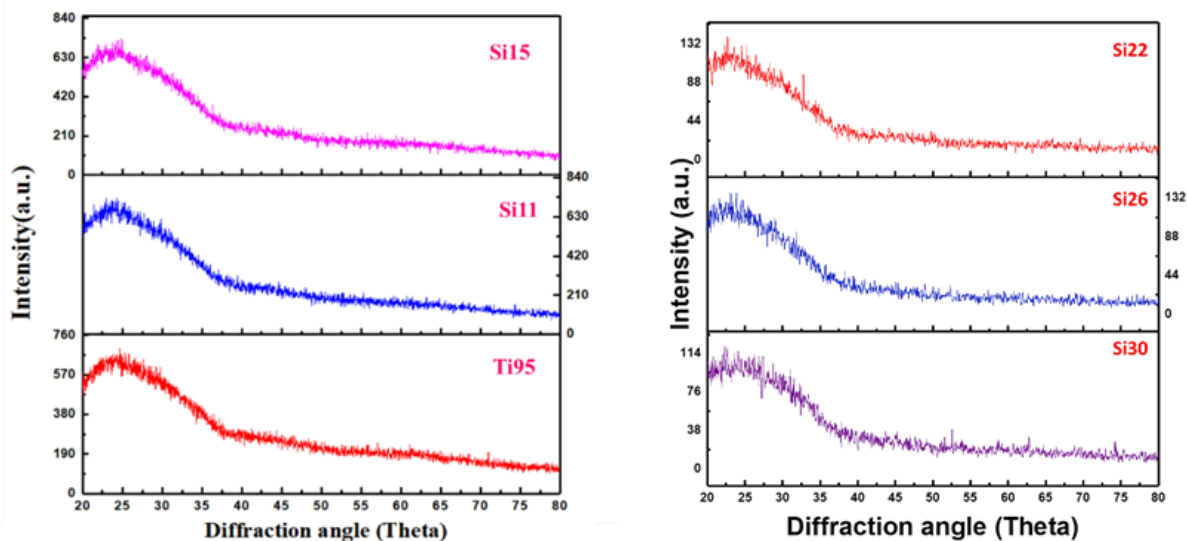


圖 3-10 不同氧流量之雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜的 XRD 圖

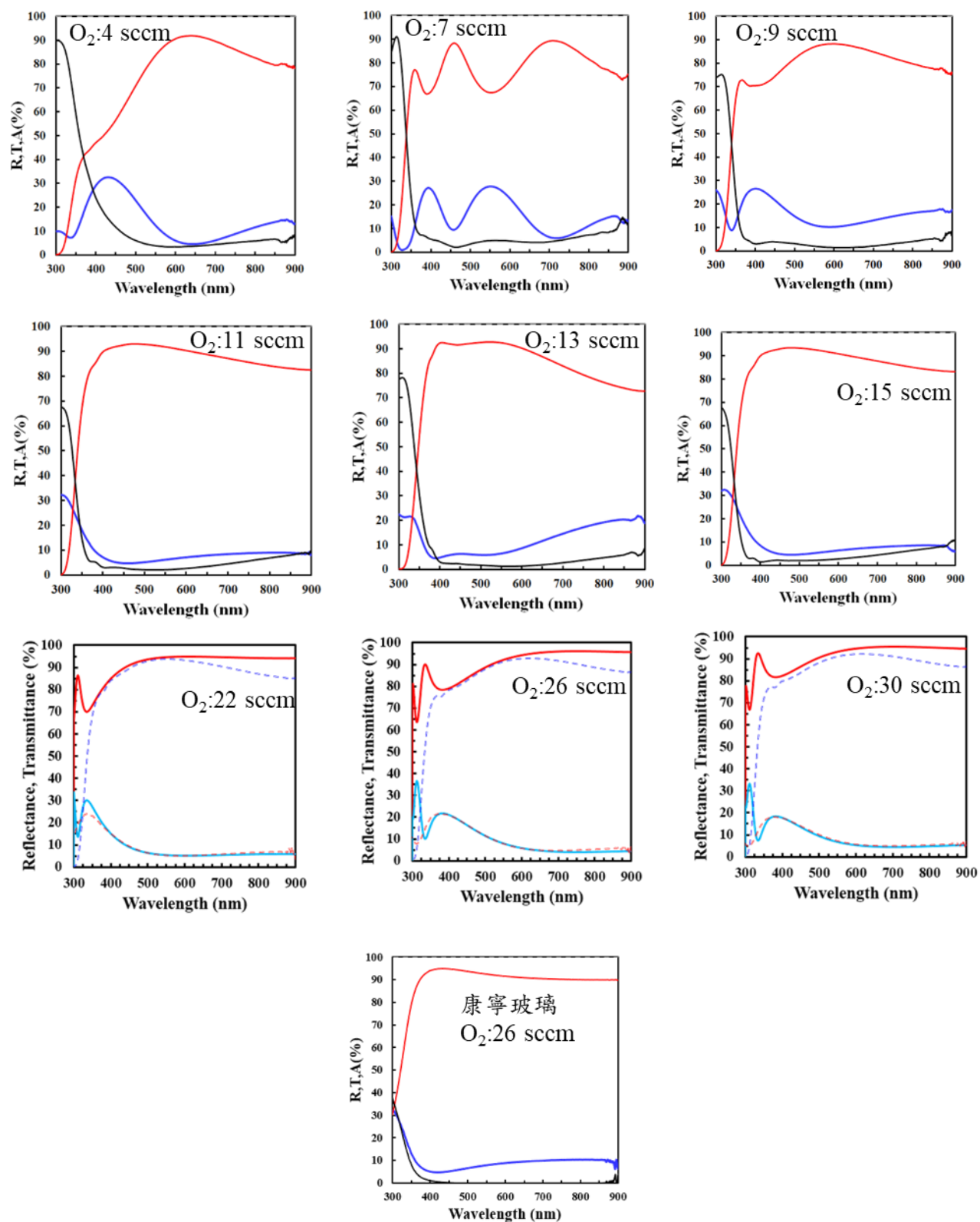
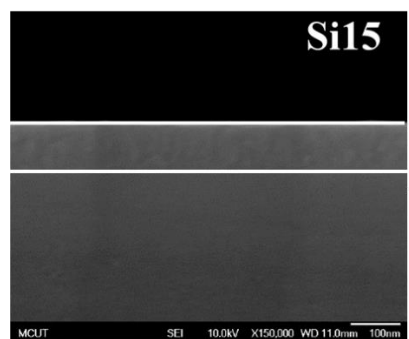
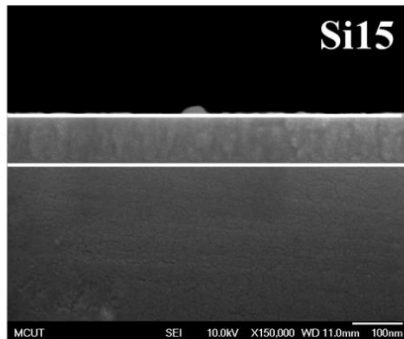
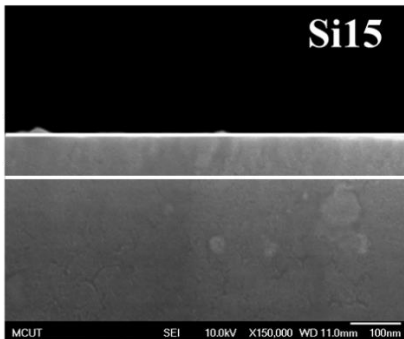
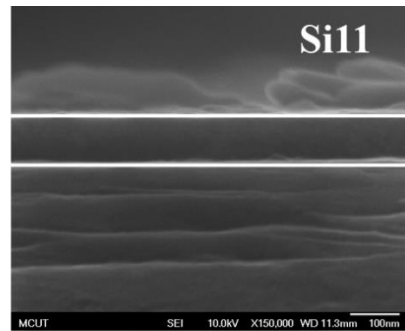
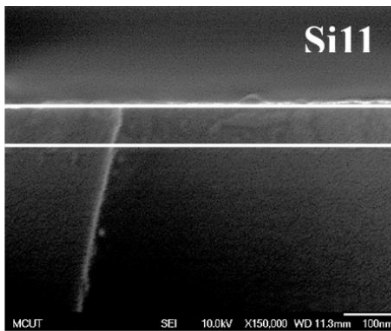
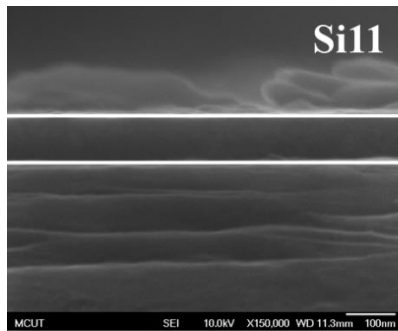


圖 3-11 不同氧氣流量所鍍製之 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜的光學性質分析曲線圖(紅:穿透率 T%，藍:反射率 R%、黑:吸收率)

表 3-5 雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 光學特性分析

試片編號	TiO_x 層	SiO_x 層	R%	T%	A%	Ti95 厚度 (模擬)	SiO_x 厚度 (模擬)	備註
Si4	靶材 毒化 95%	O_2 :4 sccm	19.63	72.25	8.1	=====	=====	測試爐
Si7		O_2 :7 sccm	18.22	77.76	4.0	=====	=====	測試爐
Si9		O_2 :9 sccm	14.80	82.77	2.42	=====	=====	測試爐
Si11		O_2 :11 sccm	6.33	90.94	2.73	10 nm	107 nm	正式爐
Si13		O_2 :13 sccm	8.06	90.17	1.75	=====	=====	測試爐
Si15		O_2 :15 sccm	5.98	91.46	2.56	10 nm	112 nm	正式爐
Si22		O_2 :22 sccm	6.93	91.65	1.41	11 nm	143 nm	正式爐
Si26		O_2 :26 sccm	9.82	88.76	1.41	11 nm	182 nm	正式爐
Si30		O_2 :30 sccm	8.79	88.70	2.49	9 nm	171 nm	正式爐
Si26-1		O_2 :26 sccm	7.57	92.64	-0.22	8 nm	99 nm	正式爐；康寧玻璃



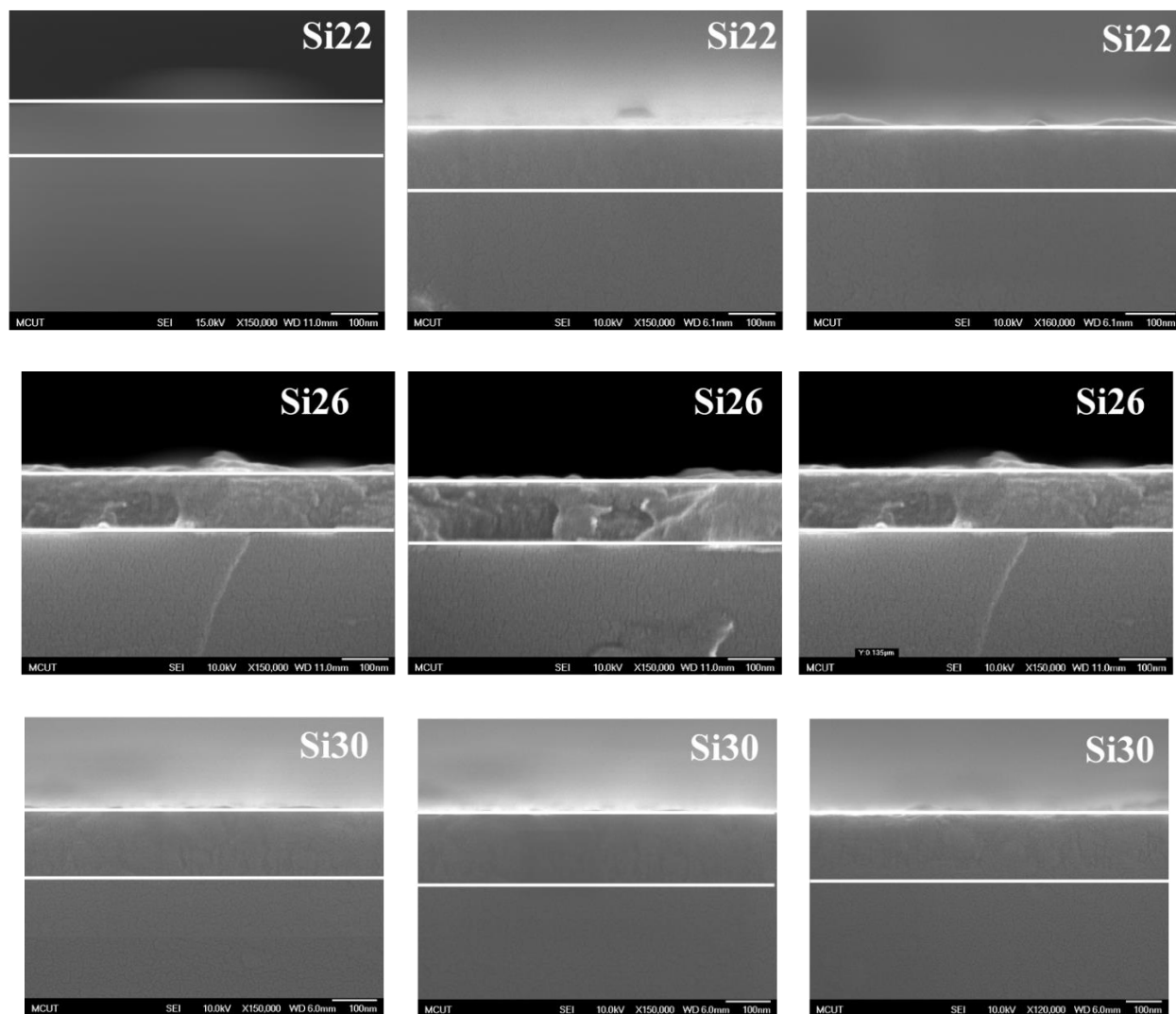


圖 3-12 不同氧流量鍍製之雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜於不同位置的截面形貌與厚度分析

表 3-6 雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 膜層厚度比較

試片名稱	厚度(nm)			平均厚度 (nm)	標準差 (nm)
	位置 1	位置 2	位置 3		
Si11	102	98	103	101.0	2.6
Si15	103	99	98	100.0	2.6
Si22	131	133	134	132.7	1.5
Si26	135	128	135	132.7	4.0
Si30	173	170	171	171.3	1.5

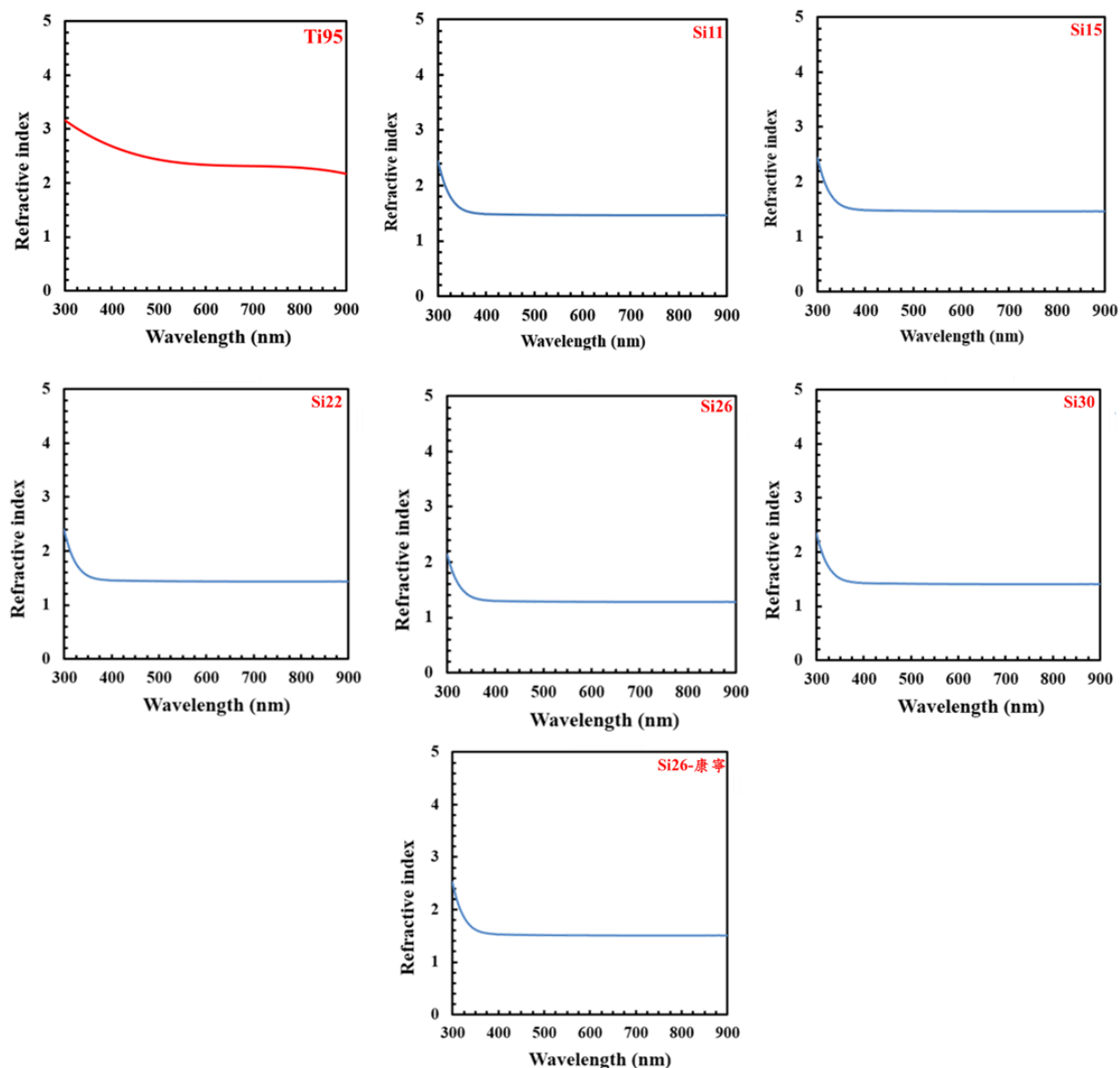


圖 3-13 不同氧流量鍍製之雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜之折射率

以奈米壓痕儀對鍍製矽晶片上之單層 TiO_x 與雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜進行硬度與彈性係數分析，各試片進行 8 次硬度分析，以求平均值和標準差，其數據如圖 3-14 與表 3-7 所示。顯示單層 TiO_x 與的硬度最高，達到 8.3 GPa。在雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜當中，Si22、Si26 與 Si30 三種薄膜都有相同的硬度(7.5 GPa)，但其彈性係數隨者氧含量的增加反而些微的降低。

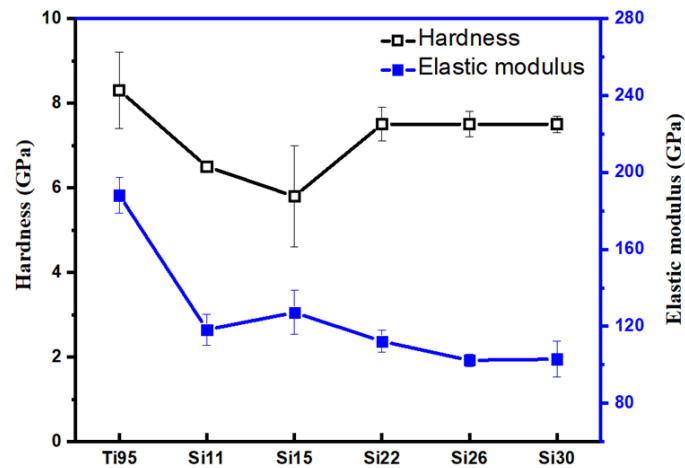


圖 3-14 單層 TiO_x 與雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜機械性質奈米壓痕分析

表 3-7 單層 TiO_x 與雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜機械性質奈米壓痕分析表

Sample No.	Hardness (GPa)	Elastic modulus GPa)	H/E	H^3/E^2 (GPa)
Ti95	8.3 ± 0.9	188.1 ± 9.2	0.04	0.02
Si11	6.5 ± 0.1	118.2 ± 8.1	0.05	0.02
Si15	5.8 ± 1.2	127.2 ± 11.4	0.05	0.01
Si22	7.5 ± 0.4	112.2 ± 5.7	0.07	0.03
Si26	7.5 ± 0.3	102.3 ± 3.3	0.07	0.04
Si30	7.5 ± 0.2	102.9 ± 9.3	0.07	0.04

圖 3-15 是單層 TiO_x 與不同氧流量鍍製之雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜的刮痕試驗後的薄膜刮道照片與臨界荷重分析。各薄膜的下臨界荷重(L_{C1})數值以及薄膜的上臨界荷重(L_{C2})接隨著氧含量的提升，下臨界荷重(L_{C1})數值也隨之升高，上臨界荷重(L_{C2})亦隨之提升。

將鍍製在 304 不銹鋼上的雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜利用磨耗試驗機以高鉻鋼球進行磨耗試驗，荷重為 1N，固定切線速度為 10cm/sec，磨耗距離設定為 100 公尺，總共時間為 16.5 分鐘。各薄膜的磨耗曲線如圖 3-16 所示，可看出磨合期、過渡期和穩定期，平均磨耗是取自於穩定期，並將其取平均值列於表 3-8，可看到 Si30 薄膜有最小的磨擦係數 0.784。

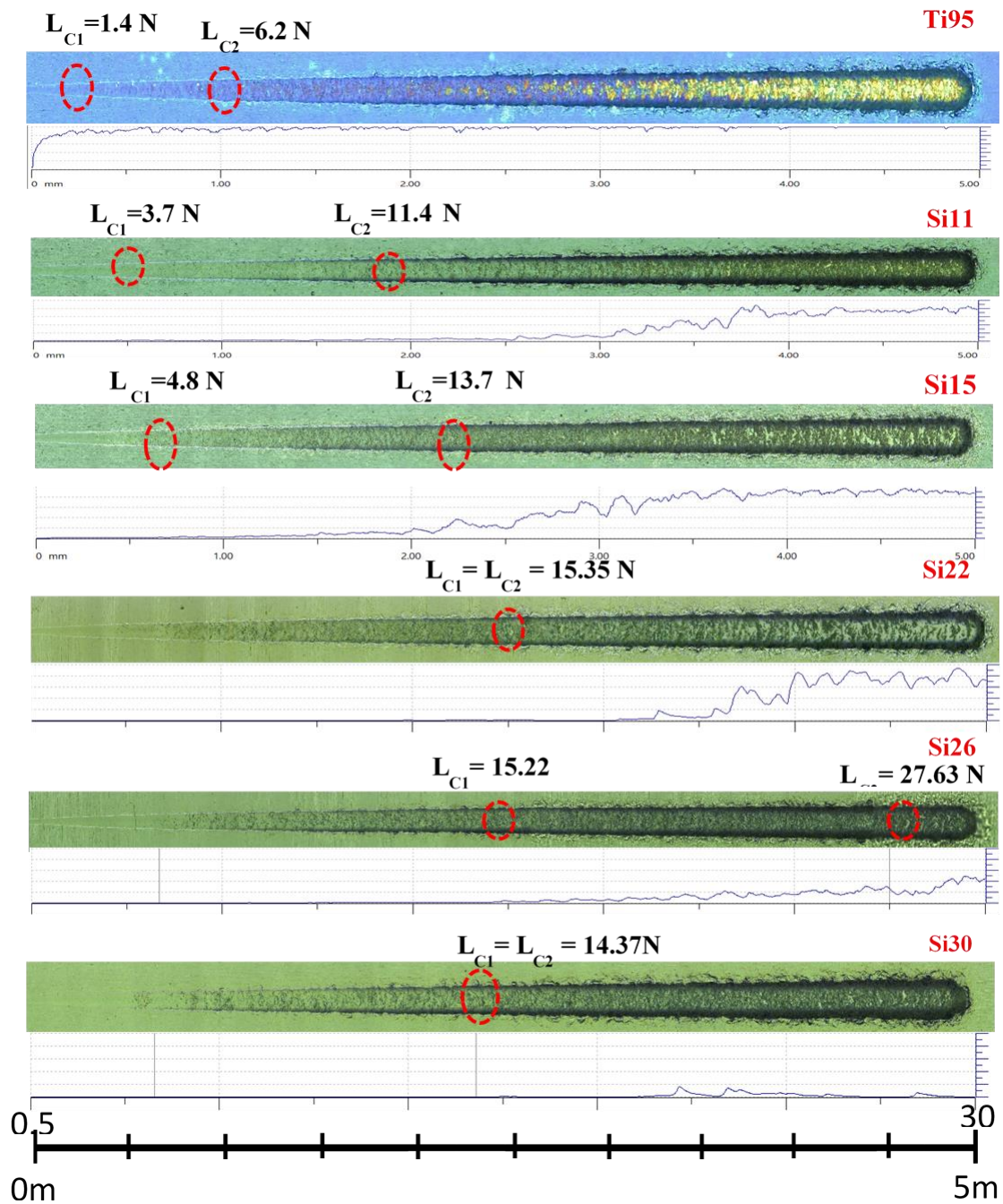


圖 3-15 單層 TiO_x (Ti95) 與不同氧流量鍍製之雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜，Si11、Si15、Si22、Si26、Si30 的刮痕試驗之後的薄膜刮道照片與臨界荷重分析

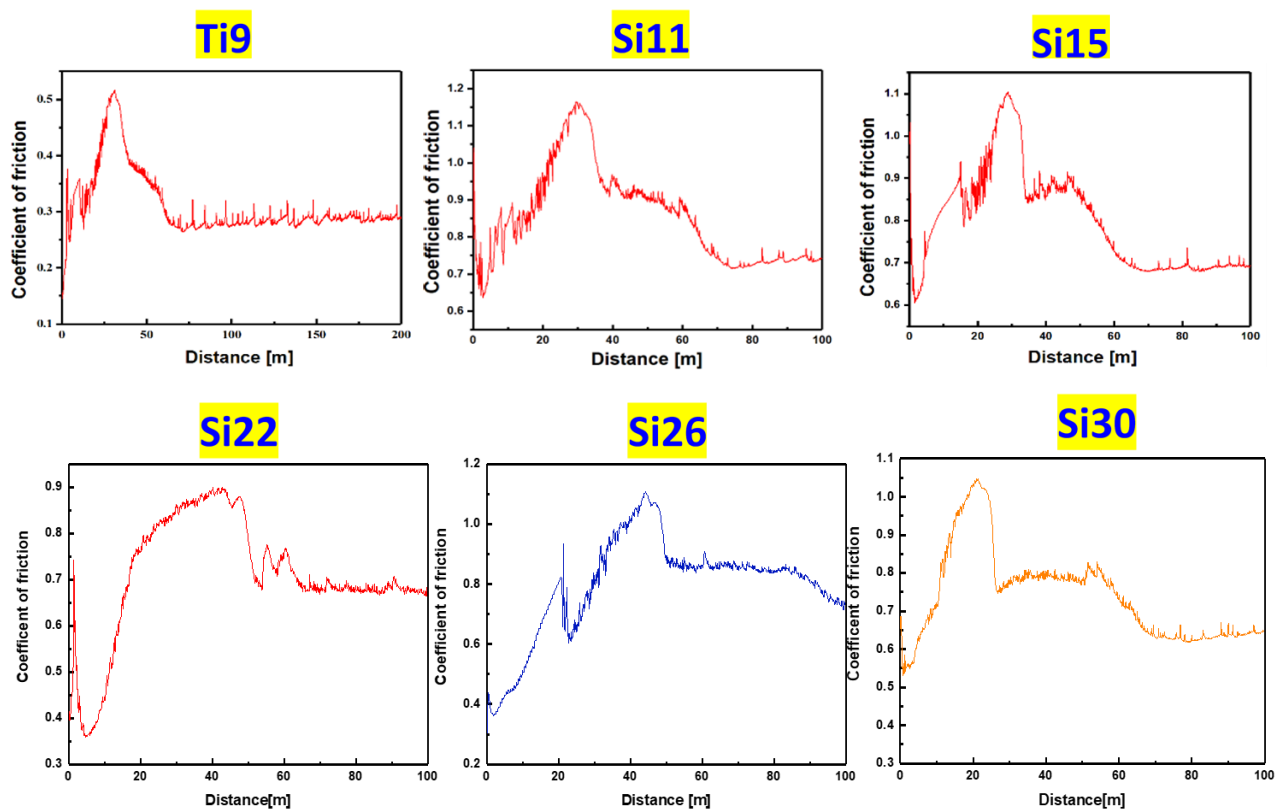


圖 3-16 單層 TiO_x (Ti95)與不同氧流量鍍製之雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜的磨耗曲線圖

表 3-8 單層 TiO_x (Ti95)與不同氧流量鍍製之雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜之磨擦係數

Sample No.	Ti95	Si11	Si15	Si22	Si26	Si30
Average COF	0.285	0.899	0.871	0.848	0.857	0.784

三、單面四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜

本小節為載玻片單面鍍製四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜的鍍膜實驗。濺鍍時，分別使用 4 吋鈦靶(直流電源 400W)與 3 吋鈦靶(直流電源 200W)下進行鍍製，固定氬氣流量為 50 sccm 和氧氣流量為 4.5 sccm，接著再鍍製 SiO_x 分別使用 4 吋矽靶與 3 吋矽靶(射頻電源皆為 150 W)，固定氬氣流量 50sccm 和氧氣流量 2.5 sccm。單面四層 $\text{TiO}_x\text{-SiO}_x\text{-TiO}_x\text{-SiO}_x$ 薄膜的 X 光繞射圖如圖 3-17 所示，從圖中可得知薄膜為 TiO_2 結構。單面四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜的光學性質分析曲線如圖 3-18 所示，根據光學測量結果，薄膜於 400-700nm 波段的平均吸收率為 1.72%，反射率為 1.40%，穿透率為 96.84%，此薄膜之光學性質已達到預期抗反射薄膜的成果。

圖 3-19 是單面四層 $\text{TiO}_x\text{-SiO}_x\text{-TiO}_x\text{-SiO}_x$ 薄膜之不同位置的截面形貌，厚度測試數據列於表 3-9，可看出厚度非常均勻，標準差僅 1.5 nm。單面四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜以奈米壓痕儀對鍍製載玻片上進行硬度與彈性係數分析，各試片進行 8 次硬度分析，以求平均值和標準差。由表 3-9 其顯示此薄膜硬度為 6.6 GPa，彈性係數為 70.7 GPa，與有良好的抵抗彈性與塑性能力值為 0.09 和 0.06 GPa。

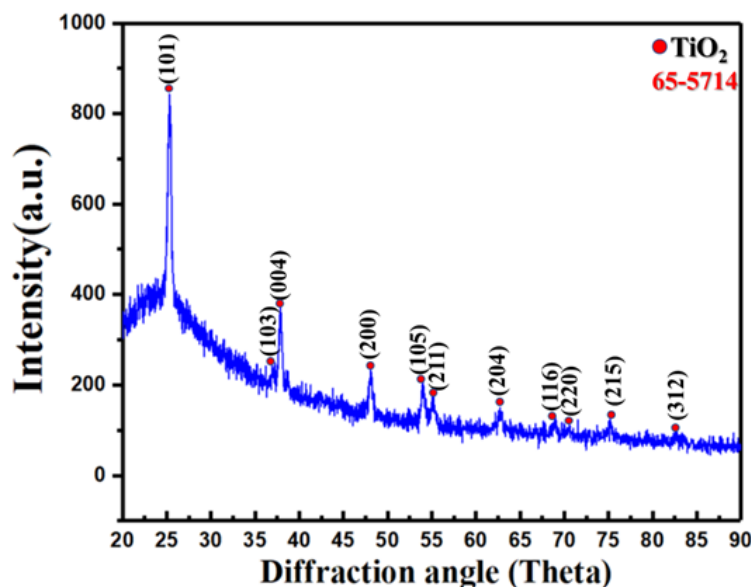


圖 3-17 單面四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜的 XRD 圖

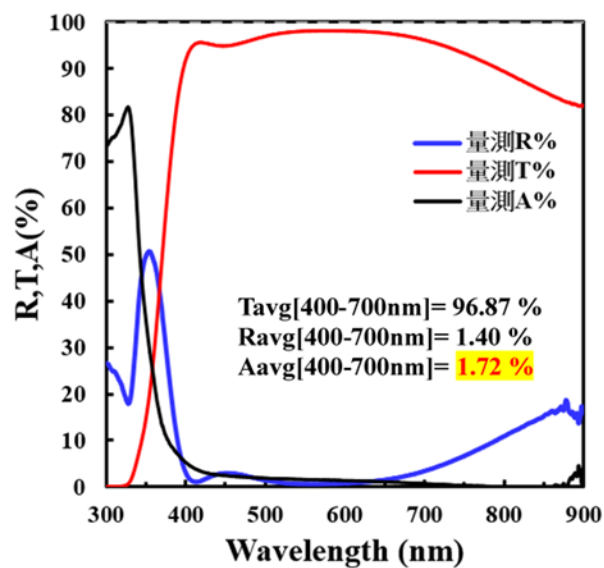


圖 3-18 單面四層 $\text{TiO}_x\text{-SiO}_x\text{-TiO}_x\text{-SiO}_x$ 薄膜的光學性質分析曲線圖

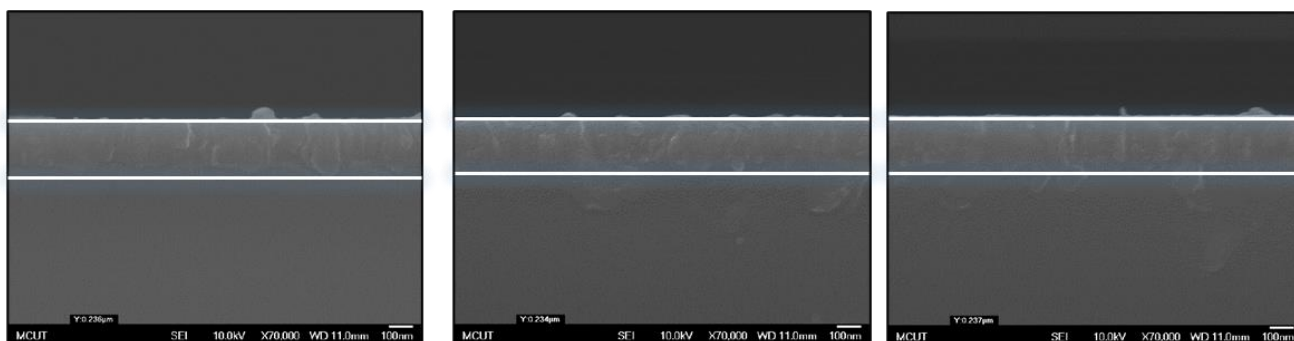


圖 3-19 單面四層 $\text{TiO}_x\text{-SiO}_x\text{-TiO}_x\text{-SiO}_x$ 薄膜之不同位置的厚度測試

表 3-9 單面四層 $\text{TiO}_x\text{-SiO}_x\text{-TiO}_x\text{-SiO}_x$ 薄膜厚度比較

試片名稱	厚度(nm)			平均厚度(nm)	標準差(nm)
	位置 1	位置 2	位置 3		
$\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$	236	234	237	235.7	1.5

表 3-10 單面四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜機械性質分析表

Sample	Hardness (GPa)	Elastic modulus (GPa)	H/E	H^3/E^2 (GPa)
$\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$	6.6 ± 0.1	70.7 ± 3.2	0.09	0.06

圖 3-20 是單面四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜做刮痕試驗之後的薄膜刮道照片與臨界荷重分析。可以看到薄膜的下臨界荷重(L_{C1})數值等於薄膜的上臨界荷重(L_{C2})，在薄膜刮到 6.9N 時，周圍第一個破裂點底材已經裸露出來了，因此判斷 $L_{C1} = L_{C2}$ 皆為 6.9 N。

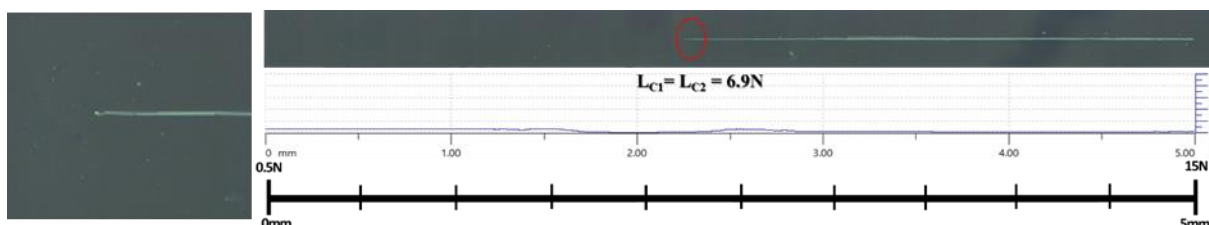


圖 3-20 單面四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 刮痕試驗之後的薄膜刮道照片

鍍製在載玻片上的單面四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜利用磨耗試驗機以高鉻鋼球進行磨耗試驗，荷重為 1N，固定切線速度為 10cm/sec，磨耗距離設定為 100 公尺，總共時間為 16.5 分鐘。其磨耗試驗的曲線如圖 3-21 所示，未鍍製薄膜的載玻片平均摩擦係數為 0.51，鍍製單面四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜平均磨擦係數提升到 0.75。

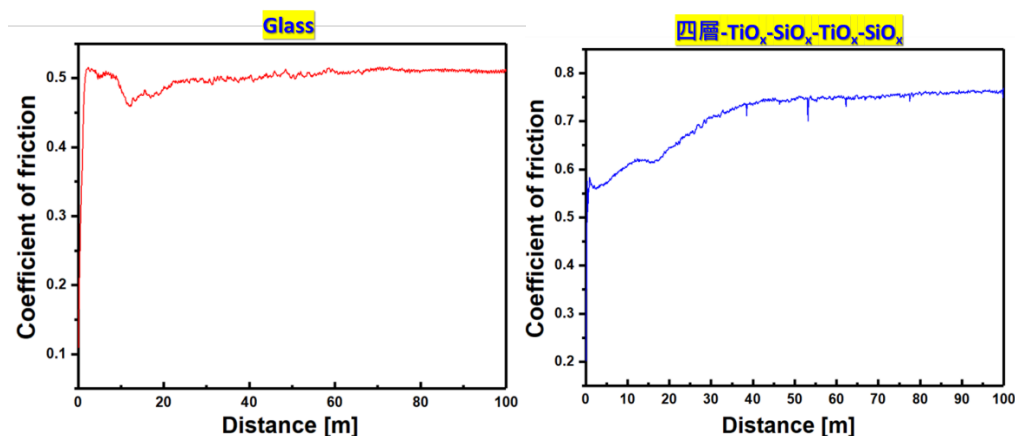


圖 3-21 未鍍製薄膜的載玻片與單面四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜磨擦係數

肆、 結論

本委託合作計畫，以疊加型高功率脈衝磁控濺鍍技術製備雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜，皆為非晶結構；以直流電源製備四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜為 TiO_2 結構。雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜與四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜，其不同位置厚度差異都小於 5%，顯示極佳的均勻性。另外，在機械性質方面，雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜隨著氧含量提升，其刮痕與磨耗性質有逐漸變好的趨勢，在硬度方面 Si22、Si26 以及 Si30 有較高的硬度值，達 7.5GPa；四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜硬度值為 6.6 GPa，鍍製薄膜最高臨界荷重為 6.9 N。最後，元件之光學特性分析結果可知，以氧流量 15 sccm 鍍製雙層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜，在 400 nm-700 nm 波段有較低的反射值，5.98%；四層 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 薄膜於 400-700nm 波段的平均吸收率為 1.72%，反射率為 1.40%，穿透率為 96.84%，此薄膜之光學性質已達到預期成果，在光學領域上有很好的潛力，可作為抗反射光學薄膜。

伍、參考文獻

- [1] E. Hecht, Optics (Addison-Wesley, Reading, MA, 2002) 4th ed., pp. 113, 385.
- [2] Jong-Hong Lu, Jen-Wei Luo, Zong-Han Syu, and Hsuan-Chung Wu, “Optimizing the design of transparent conductive substrates”, J. Vac. Sci. Technol. A 33(6), 061511 (2015).
- [3] Jong-Hong Lu, Jen-Wei Luo, Shiou-Ruei Chung, and Bo-Ying Chen, “Antireflection coatings with SiO_x-TiO₂ multilayer structures”, Japanese Journal of Applied Physics. 53, 11RA06 (2014).
- [4] Jong-Hong Lu, Bo-Ying Chen, and Chih-Hsuan Wang, J. Vac. Sci. Technol. A 32(2), 02B107 (2014).
- [5] Jong-Hong Lu, Ting-Wei Huang, Chih-Yuan Cheng, Jyh-Wei Lee, J. Vac. Sci. Technol. A 34(5) 051513 (2016).
- [6] Jong Hong Lu and Bo Ying Chen, J. Vac. Sci. Technol. A 32(2), 02B106 (2014).
- [7] H. K. Raut, V. A. Ganesh, A. S. Nair, S. Ramakrishna, Energy Environ. Sci.4 (2011)3779-3804.
- [8] D. Chen, Solar Energy Materials & Solar Cells 68 (2001) 313-336.
- [9] K. H.Nielsen, D. K.Orzol, S. Koynov, S. Carney, E. Hultstein, L. Wondraczek, Solar Energy Materials & Solar Cells, 128(2014)283-288.
- [10]吳錦裕、梁文龍、艾啟峰，(2009)「新鍍膜技術-高功率脈衝磁控濺射之介紹及研發」，真空科技，第22卷，第4期，頁24-33。
- [11]V. Kouznetsov, K. Macák, J.M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, Surf. Coat. Technol. 122(1999) 290.
- [12]D. Lundin, K. Sarakinos, J. Mater. Res. 27 (2012) 780.
- [13]Gudmundsson, J. T., N. Brenning, D. Lundin, and U. Helmersson, J Vac. Sci. Technol. A 30 (2012) 030801.
- [14]K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 1661.
- [15]A.P. Ehiasarian, R. New, W.-D. Munz, L. Hultman, U. Helmersson, V. Kouznetsov,

- Vacuum 65(2002) 147.
- [16] André Anders, J. Vac. Sci. Technol. A 28 (2010) 783.
 - [17] J.A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1978) 171.
 - [18] A.P. Ehiasarian, R.New, W.-D. Munz, L. Hultman, U. Helmersson, V. Kouznetsov, Vacuum 65(2002) 147.
 - [19] Y.C. Hsiao, J.W. Lee, Y.C. Yang, B.S. Lou, Thin Solid Films 549(2013)281.
 - [20] A. P. Ehiasarian, J. G. Wen, I. Petrov, J. Appl. Phys. 101, (2007) 054301.
 - [21] A. P. Ehiasarian, P. E. Hovsepian, L. Hultman, and U. Helmersson, Thin Solid Films 457 (2004)2.
 - [22] C. Reinhard, A. P. Ehiasarian, and P. Eh. Hovsepian, Thin Solid Films 515 (2007)3685.
 - [23] A. P. Ehiasarian, W.-D. Munz, L. Hultman, U. Helmersson, and I. Petrov, Surf. Coat. Technol. 163–164 (2003) 267.
 - [24] A.P.Ehiasarian, R. Bugyi, (2004). "Industrial size high power impulse magnetron sputtering". 47th Ann. Techn. Conf. Proc. Society of Vacuum Coaters (Dallas, TX: Society of Vacuum Coaters) April 2004: 486–490. ISSN 0737-5921.
 - [25] E. Lewin, D. Loch, A. Montagne, A. P. Ehiasarian, J. Patscheider, Surf. Coat. Technol. 232 (2013) 680.
 - [26] S. Yang, X. Li, K.E. Cooke, D. G. Teer, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 2062.
 - [27] K. Bobzin, N. Bagcivan, P. Immich, S. Bolz, R. Cremer, T. Leyendecker, Thin Solid Films 517 (2008) 1251.
 - [28] K. Sarakinos, A. Braun, C. Zilkens, S. Mráz, J.M. Schneider, H. Zoubos, P. Patsalas, Surf. Coat. Technol. 206 (2012) 2706.
 - [29] A. Aijaz, K. Sarakinos, D. Lundin, N. Brenning, U. Helmersson, Diamond Related Mater. 23 (2012) 1.
 - [30] Y.P. Purandare, A.P. Ehiasarian, M.M. Stack, P.Eh. Hovsepian, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 1158.
 - [31] C.T. Chang, Y.C. Yang, J.W. Lee, B.S. Lou, Thin Solid Films, 572 (2014)161–168.

- [32]P.J. Kelly, P.M. Barker, S. Ostovarpour, M. Ratova, G.T. West, I. Iordanova, J.W. Bradley, *Vacuum* 86 (2012) 1880.
- [33]R. Machunze, A.P. Ehiasarian, F.D. Tichelaar, G.C.A.M. Janssen, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1561.
- [34]O. Baghriche, A.P. Ehiasarian, E. Kusiak-Nejman, C. Pulgarin, R. Sanjines, A.W. Morawski, J. Kiwi, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 227 (2012) 11.
- [35]V. Stranak, H. Wulff, H. Rebl, C. Zietz, K. Arndt, R. Bogdanowicz, B. Nebe, R. Bader, A. Podbielski, Z. Hubicka, R. Hippler, *Mater. Sci. Eng. C* 31 (2011) 1512.
- [36]A. Anders, Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS), *J. Appl. Phys.* 121 (2017) 171101.