

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

固態氧化物燃料電池封裝材料一體成型壓鑄製程設計
Design of Glass Die Casting for SOFC Sealing Device

計畫編號：1012001INER037

受委託機關(構)：國立聯合大學

計畫主持人：林惠娟

聯絡電話：037-382242

E-mail address：hjlين@nuu.edu.tw

核研所聯絡人員：劉建國

報告日期：2012年11月30日

目錄

| | |
|-------------------|----|
| 目錄..... | I |
| 中文摘要..... | 1 |
| ABSTRACT..... | 2 |
| 壹、計畫緣起與目的..... | 3 |
| 二、計畫目的..... | 4 |
| 三、重要性..... | 4 |
| 貳、研究方法與過程..... | 6 |
| 一、研究方法..... | 6 |
| 二、實驗參數..... | 7 |
| (一)田口實驗計畫法..... | 7 |
| (二)濺鍍參數..... | 7 |
| (三)熱穩定性實驗..... | 8 |
| 三、實驗流程..... | 9 |
| 參、主要發現與結論..... | 15 |
| 一、多層膜參數最佳化分析..... | 15 |
| 二、熱穩定分析..... | 15 |
| (一)反覆沾黏實驗結果..... | 15 |
| (二)熱壓鑄實驗結果..... | 16 |
| (三)模造實驗..... | 17 |
| 三、鍍膜性質分析..... | 18 |
| 肆、結論..... | 30 |
| 伍、參考文獻..... | 31 |

中文摘要

本計畫為以一體成型壓鑄法製造固態氧化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)高溫封裝用玻璃陶瓷元件之製程設計。計畫將應用並結合先前之相關研究及成果，包括：壓鑄法製程之電腦模擬及相關材料實驗、壓鑄模具與鍍膜材料開發及選用，以及玻璃陶瓷與金屬及鍍膜之界面反應研究等，進一步實現固態氧化物燃料電池封裝材料一體成型壓鑄之製程設計。計畫之重點為以實驗科學所獲得知識及數據參數為基礎，進行工程科技之設計與實體化，本研究計畫配合核研所於 SOFC 高溫封裝用玻璃陶瓷元件應用開發之目標需求，選用適當的金屬模具材料，如 SKD11 工具鋼，及模具之表面鍍膜材料，如 TiTaN，以及由核研所提供之高溫封裝用玻璃陶瓷材料，如 GC9 等。配合最適化之壓鑄法製程及配合模具設計選用，製作一體成型之高溫封裝用玻璃陶瓷片材元件。

Abstract

The objective of this project is to establish a suitable process of glass die casting for manufacturing solid oxide fuel cells (SOFCs) sealing device of glass ceramic. Previous results, including computer simulation of glass die casting and materials properties, selection of coating materials of mold and interaction between glass and coating films, are applied and to carry out the formation of one-piece casting device. The project is based on the knowledge of experiments, and then to achieve the engineering design and product manufacture. The suitable mold material will be chose, i.e. SKD11. The multilayer films of Ta, Ti nitrides, and their composites will be coated on the surface of mold by PVD method. The GC9 glass which developed by INER will be used as the glass materials. The appropriate die casting process will be set up in order to offer the high reliability of sealing device and accord the trend of SOFC sealing devices industrialization.

壹、計畫緣起與目的

一、緣起

雖然目前玻璃陶瓷材料已廣泛應用於 SOFC 高溫封裝製程，然一般的作法是將配製成的玻璃陶瓷塊材研磨成粉末，再混合溶劑調成膠狀，塗佈於欲密封的位置，最後再加熱加壓燒結成氣密的玻璃/陶瓷結構。此方法雖然簡易方便，但因必須將玻璃研磨成粉末，存在有高孔隙率、玻璃結晶起始溫度低、使用溶劑及尺寸控制不易等缺點。故本計畫將配合 SOFC 電池堆組裝之目標需求，應用玻璃壓鑄成型技術，直接製作 SOFC 密封框架元件，以提供高可靠度及規格化的封裝元件，並符合 SOFC 封裝元件產業化的應用趨勢。

以壓鑄製程製造 SOFC 高溫封裝用玻璃陶瓷片材元件時，除了適當的模具方案設計及製程參數外，模具材料的選用及模具表面的鍍膜，皆會影響封裝元件的尺寸和表面精度，及模具的使用壽命。由於壓鑄溫度高於玻璃軟化點之上，且在反覆開模/關模成型過程，模具亦受到高/低溫度熱衝擊，因此如何選擇適當的模具材料及鍍膜是非常重要的。另外，玻璃陶瓷在壓鑄過程是處於高溫液態，具有很高的活性，容易與鍍膜或模具材料產生反應，不僅影響玻璃壓鑄件的表面品質，亦是模具使用壽命的重要影響因素。

在前幾期的研究中我們已建立壓鑄製程的條件資料庫，包括玻璃膏的澆鑄溫度、模具溫度及壓鑄速度等，在適當的壓鑄條件下，可以得到高品質之封裝元件。而在模具鍍膜部份，也已建立適當之鍍膜製程資料庫，並比較 TiN/Ti、(Ti,Ta)N/Ti 及 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 鍍膜的熱穩定性，發現 TiTaN/TiN/Ti 多層膜具有最佳的鍍膜穩定性。

二、計畫目的

本計畫將接續前期的計畫結果，藉由熱穩定性分析建立 TiTaN/TiN/Ti 多層膜的最佳膜厚參數，同時利用前期所建立的製程參數資料庫，使可應用於 GC9 玻璃陶瓷封裝框架的一體成型壓鑄，提供高可靠度及規格化的封裝元件，並符合 SOFC 封裝元件產業化的應用趨勢。

三、重要性

就目前 SOFC 密封材料與技術而言，在能獲得適當機械性質與化學性質之玻璃配方的前提下，生產成本的高低決定了產品的競爭優勢。傳統的作法，都是將熔製好的玻璃塊材，再經過粉碎、研磨及混合適當溶劑，製成膠狀的玻璃膏，於封裝時再塗佈於欲密封的位置，最後再加壓加熱燒結成氣密的玻璃/陶瓷結構。不僅製程繁複，且由於是以粉末當作起始原料，在燒結過程會有孔隙率過高、尺寸不易控制、溶劑污染等問題。因

此若能開發一體成型的玻璃壓鑄製程，對於 SOFC 的封裝技術將能帶來非常大的競爭優勢。

經由前期的製程模擬分析及模具鍍膜研究，我們已得到最適化的玻璃壓鑄製程參數及模具鍍膜設計，因此本計畫將參考前期的研究結果，再深入分析最佳化的多層膜參數，並以 GC9 玻璃材料製作一體成型之高溫封裝用玻璃陶瓷片材元件，進行工程科技之設計與實體化。

貳、研究方法與過程

一、研究方法

本研究以磁控濺鍍系統 (magnetron sputtering system) 進行反應式濺鍍，在工具鋼(SKD11)基板上製備 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層薄膜，固定最佳參數之濺鍍功率、氮氣分率、基板溫度及基板偏壓，控制多層膜的分層厚度。以 L_{18} 直交表為基礎，設定不同厚度之 Ti 緩衝層、TiN 阻障層及(Ti,Ta)N 工作層，製備 18 組 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜試片，進行熱反覆實驗，再以低掠角 X 光繞射儀 (GIXRD) 鑑定薄膜晶體結構；以分光測試儀 (X-Rite SP62) 量測鍍膜試片之亮度，找出最佳之多層膜厚參數。

為了瞭解(Ti,Ta)N/TiN/Ti多層膜的分層厚度對鍍膜熱穩定性的影響，將GIXRD峰值與試片亮度的數據，代入變異數分析並完成S/N訊雜比圖。信號與雜訊比(Signal to Noise ratio, S/N比)可做為品質特性的指標，S/N的比值越高則產品品質越好，其定義為：

$$\eta = S/N = \frac{\text{有用訊號}}{\text{有效訊號}} \quad (1)$$

在本研究中，期望繞射峰強度與亮度的變化最小，故可利用望小公式，其定義為：

$$S/N = -10 \log \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (2)$$

二、實驗參數

(一)田口實驗計畫法

本研究以表 2-1 的 L18 直交表參數，製備 18 組 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜試片來做參數最佳化分析。優點為利用有系統與相對較少的實驗次數，對鍍膜的性質進行趨勢分析並得到最佳的參數組合，且各項因子的交互作用平均分散在各行列中，不需進行交互作用分析。最後將製備完成的 18 組 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜，進行 500°C 熱反覆 100 次實驗後，記錄 XRD 峰值與試片亮度的數據，代入變異數分析並完成 S/N 訊雜比圖。

(二)濺鍍參數

磁控濺鍍系統如圖 2-1 所示，以工具鋼(SKD11)為基材，Ti 靶材(純度>99.9%)各 Ta 靶材(純度>99.9%)為濺鍍源，並通入高純度氮氣，進行反應式濺鍍製備 Ti/TiN/TiTaN 多層薄膜。固定腔體總壓力為 2×10^{-3} torr，靶材到基板之工作距離為 9 cm，以氮/氬氣流量比例 10%、基板偏壓-100 V、濺鍍功率 125 W 以及基板溫度 400°C 濺鍍參數製備 Ti 與 TiN 層，最後利用直流磁控濺鍍進行 Ta 元素摻雜製備成(Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜。

(三)熱穩定性實驗

1. 熱反覆實驗

進行熱反覆試驗時，先將爐溫加熱到 500°C，再將試片降至爐體中心持溫 15 秒，然後取出空冷 60 秒，反覆操作 100-1000 次循環，間隔流程如圖 2-2 所示。

2. 反覆沾黏實驗

利用熱反覆系統與力回饋裝置進行鍍膜與玻璃的反覆沾黏試驗，如圖 2-3 所示。其實驗步驟為：試片從最高點（position 3）下降至溫度為 500°C 的位置（position 1）持溫 10 秒讓試片預熱，接下來降至最底部（position 3）與玻璃產生接觸（900°C）。為了避免在高溫下玻璃軟化，造成試片並未接觸到玻璃塊材，因此我們自行設計一組力回饋裝置來觀察試片是否接觸到玻璃塊材，當試片接觸到玻璃塊材時，會再下降約 5 mm 的高度，此時力回饋裝置會被壓縮並得知試片與玻璃塊材接觸，而當試片與玻璃塊材接觸 5 秒之後，將直接上升至最高點冷卻，此時力回饋裝置也將會回彈至原來位置，確保試片有接觸到玻璃塊材，並進行 500 次的循環測試。

3. 熱壓鑄實驗

先將玻璃塊材研磨成粉末，設定升降爐以每分鐘 10°C 速率升溫至 800°C ，再將玻璃粉末倒入氧化鋁坩堝中，再升溫至 1500°C 並且持溫 3 小時。試片與模具以 500°C 預熱 1 分鐘後，將玻璃膏倒入模具內與試片接觸，以 3.2 kg 壓力持壓 5 秒後，將成形玻璃放置退火爐中以 500°C 退火 10 小時消除內應力。

4. 模造實驗

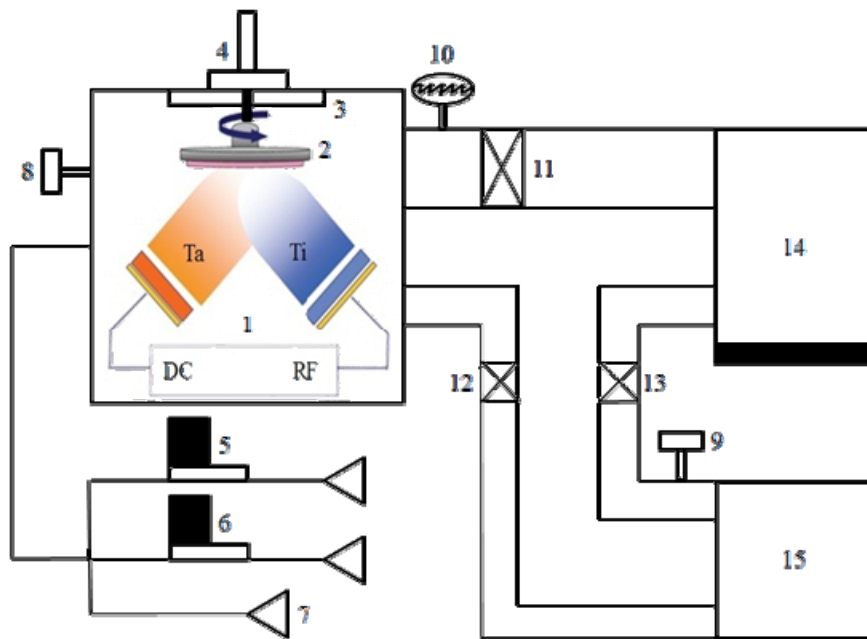
使用模造機台測試鍍膜抗沾黏性以及熱穩定性，其裝置配置如圖 2-4 所示。

三、實驗流程

本研究之實驗流程如圖 2-5 所示，先利用濺鍍系統製備多層膜試片，再進行各項性質分析。

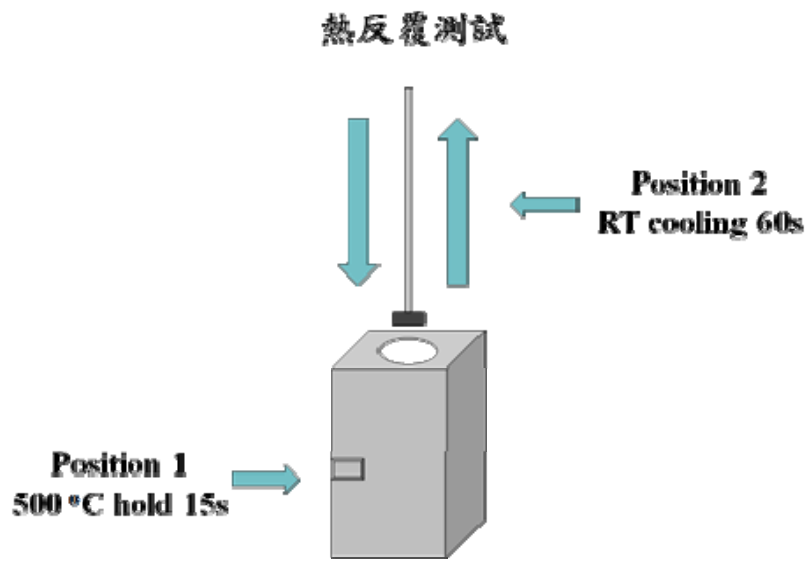
表 2-1 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜參數之 L18 直交表

| A=Ti 層 B=TiN 層 C=(Ti, Ta)N 層 A*B、A*C、B*C=交互作用 | | | | | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------|
| S | A*C | B | C | B*C | B*C | A | A*B | A*B | 厚度 |
| 1 | 1 | 100 | 220 | 1 | 1 | 100 | 1 | 1 | 420 nm |
| 2 | 1 | 100 | 440 | 2 | 2 | 200 | 2 | 2 | 740 nm |
| 3 | 1 | 100 | 660 | 3 | 3 | 300 | 3 | 3 | 1060 nm |
| 4 | 1 | 200 | 220 | 1 | 2 | 200 | 3 | 3 | 620 nm |
| 5 | 1 | 200 | 440 | 2 | 3 | 300 | 1 | 1 | 940 nm |
| 6 | 1 | 200 | 660 | 3 | 1 | 100 | 2 | 2 | 960 nm |
| 7 | 1 | 300 | 220 | 2 | 1 | 300 | 2 | 3 | 820 nm |
| 8 | 1 | 300 | 440 | 3 | 2 | 100 | 3 | 1 | 840 nm |
| 9 | 1 | 300 | 660 | 1 | 3 | 200 | 1 | 2 | 1160 nm |
| 10 | 2 | 100 | 220 | 3 | 3 | 200 | 2 | 1 | 520 nm |
| 11 | 2 | 100 | 440 | 1 | 1 | 300 | 3 | 2 | 840 nm |
| 12 | 2 | 100 | 660 | 2 | 2 | 100 | 1 | 3 | 860 nm |
| 13 | 2 | 200 | 220 | 2 | 3 | 100 | 3 | 2 | 520 nm |
| 14 | 2 | 200 | 440 | 3 | 1 | 200 | 1 | 3 | 840 nm |
| 15 | 2 | 200 | 660 | 1 | 2 | 300 | 2 | 1 | 1160 nm |
| 16 | 2 | 300 | 220 | 3 | 2 | 300 | 1 | 2 | 820 nm |
| 17 | 2 | 300 | 440 | 1 | 3 | 100 | 2 | 3 | 840 nm |
| 18 | 2 | 300 | 660 | 2 | 1 | 200 | 3 | 1 | 1160 nm |

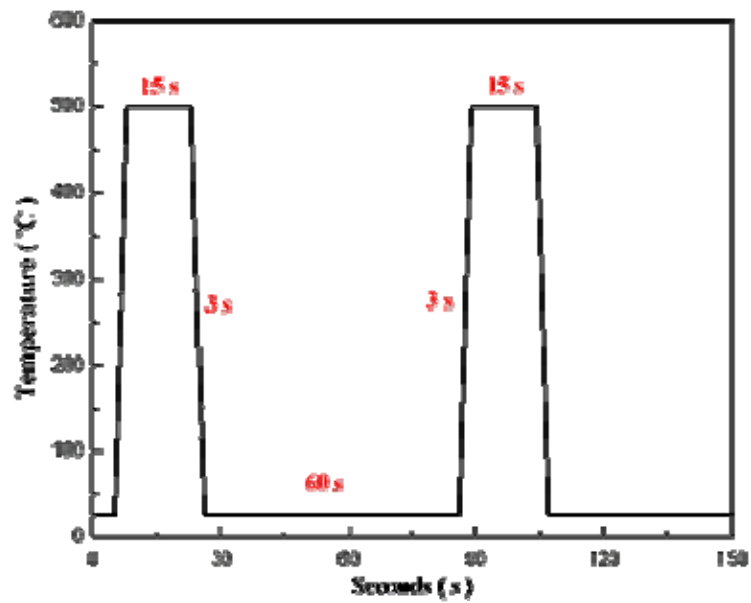


- 1.靶材(2吋) 2.基板夾具 3.石英加熱燈管
 4.轉速控制器 5.氬氣流量控制器 6.氮氣流量控制器
 7.破真空閥門 8.低真空計(腔體) 9.低真空計(管路)
 10.高真空離子計 11.主閥門(MV) 12.腔體閥門(BV)
 13.管路閥門(FV) 14.擴散幫浦(DP) 15.機械幫浦(MP)

圖 2-1 濺鍍系統設備示意圖



(a) 熱反覆實驗設備示意圖



(b) 熱反覆流程圖

圖 2-2 熱反覆實驗設備及流程示意圖

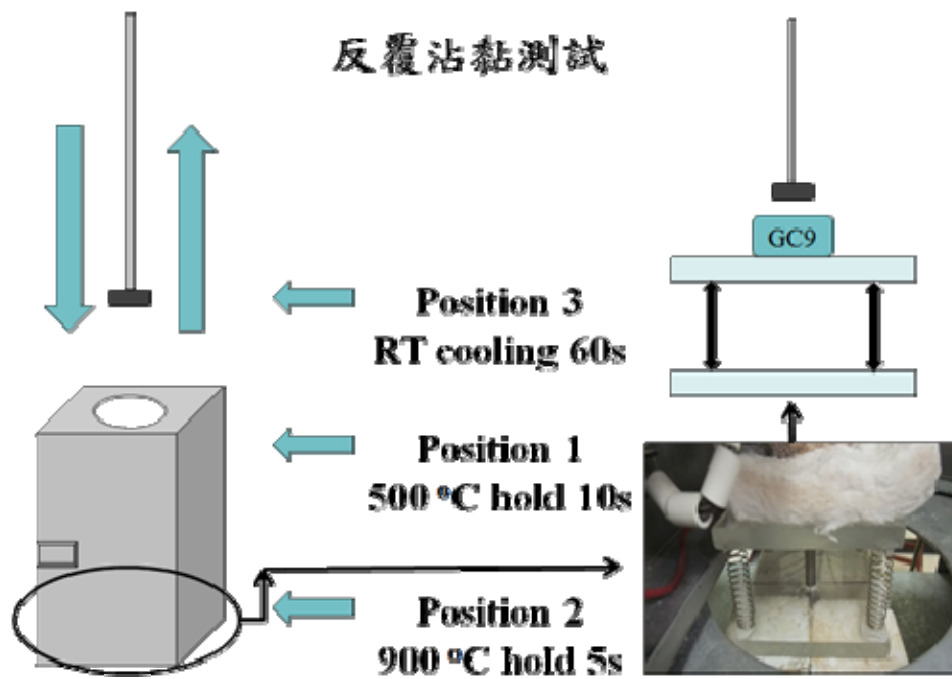


圖 2-3 反覆沾黏實驗流程示意圖

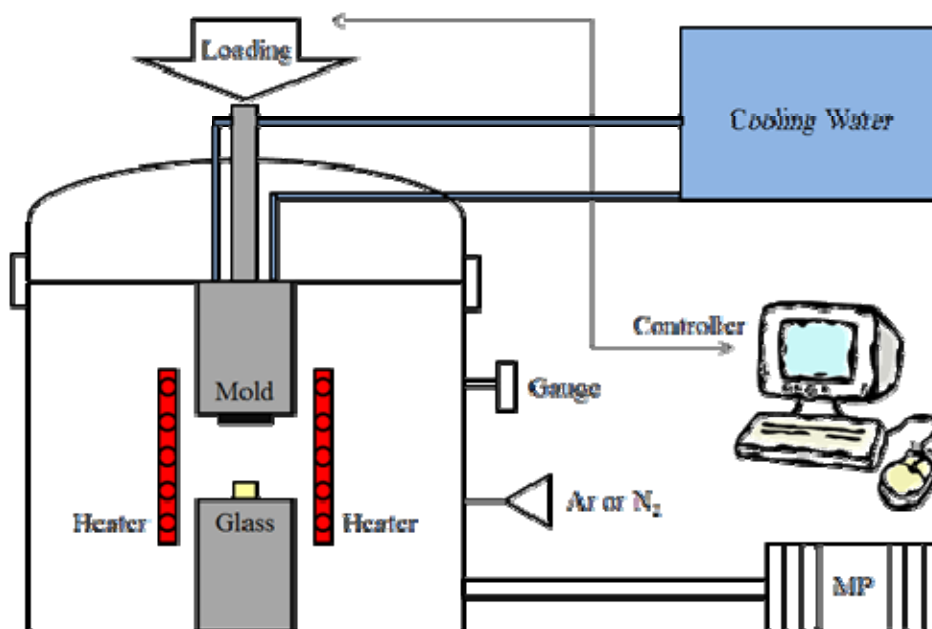


圖 2-4 模造機台配置示意圖

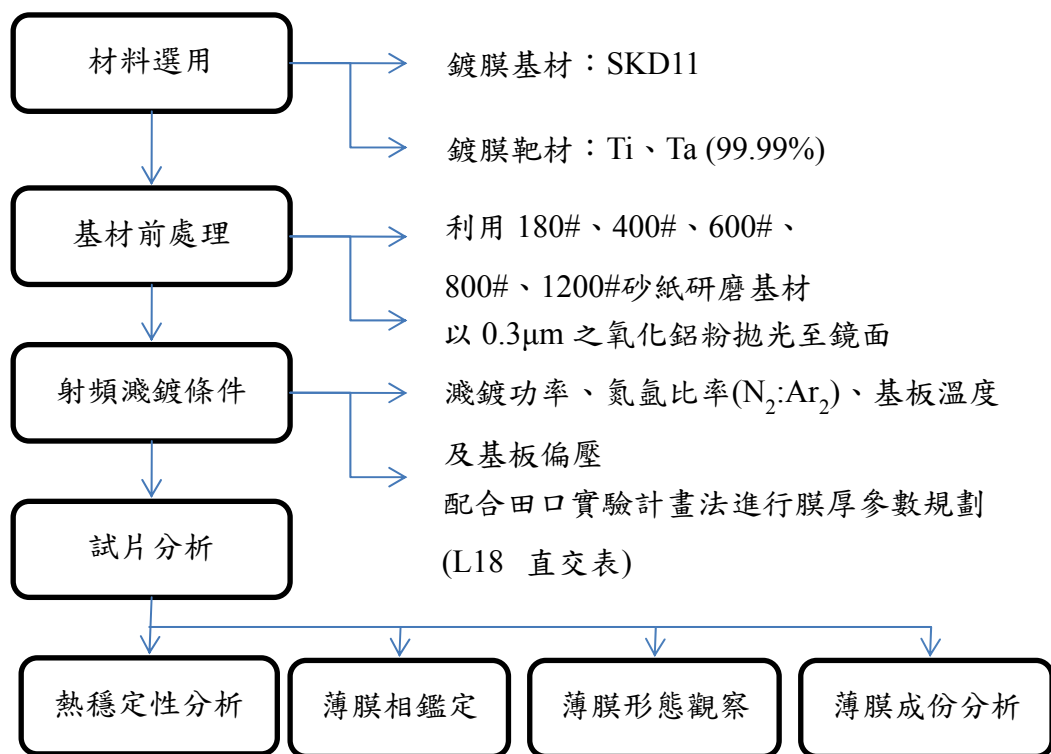


圖 2-5 多層薄膜製備及分析流程圖

參、主要發現與結論

一、多層膜參數最佳化分析

將製備完成的 18 組(Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜，進行 500°C 熱反覆 100 次實驗後，記錄 XRD 峰值與試片亮度的數據，代入變異數分析並完成 S/N 訊雜比圖。圖 3-1(a)為利用低掠角繞射圖譜中的(111)主繞射峰，計算其熱反覆前後繞射峰強度的變化，作出不同分層厚度的 S/N 訊雜比圖。A 為 Ti 層分為 100、200、300 nm，B 為 TiN 層分為 100、200、300 nm，C 為 TiTa₂N 層分為 220、440、660 nm；由圖中可以發現到 A2B2C1 為最佳的分層厚度，此結果與前期所分析之 T4 試片相同。圖 3-1(b)為利用熱反覆前後的亮度變化，計算不同分層厚度的訊雜比，由圖中可以發現，擁有最佳亮度之參數為 A2B3C1，與 XRD 分析結果之差異為 TiN 層需增厚 100 nm，方可達到理論的最佳實驗結果。

二、熱穩定分析

以 A2B2C1 最佳的分層厚度試片，即(Ti,Ta)N(220 nm)/TiN(200 nm)/Ti(200 nm)來做熱穩定實驗，並與其他鍍膜比較。

(一)反覆沾黏實驗結果

圖 3-2 為(Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜試片經過 900°C 反覆沾黏 500 次實驗後之試片表面狀況圖，由圖中可以發現到，初鍍膜

的試片（圖 3-2(a)）表面相當平整，並沒有發現裂紋或是孔洞的缺陷，經過 500 次的反覆沾黏實驗後試片的表面不會產生沾黏或破裂的情況，如圖 3-2(b)所示。

進行 XPS 元素訊號縱深分析後發現（如圖 3-3），鍍膜與玻璃經過反覆接觸沾黏後，在鍍膜最表面深約 20 nm 的厚度，偵測到玻璃內的成分元素 Si、Al、Ca、Zr、Ba、La 與 B，但是超過 20 nm 後玻璃成分就不會擴散到鍍膜內部，而鍍膜成份也顯示為 Ti、Ta、N 與 O 元素的訊號。而接近表面的鍍膜成分訊號主要以 Ti、Ta、N 與 O 元素為主，雖然 O 的訊號較強，推測 Ti 與 Ta 的氧化程度較嚴重，但是在相同的深度也有偵測到 N 的訊號，表示在此高溫下鍍膜的結構並沒有被完全氧化，還是有部分的 Ti、Ta 與 N 的鍵結，顯示鍍膜的耐高溫氧化與熱衝擊的性能。在鍍膜內部約 200 nm 的深度，Ta 與 O 的訊號減少，而 Ti 與 N 的訊號開始增強，顯示經過此高溫的衝擊後，鍍膜的氧化擴散被阻擋在 TiN 層的外面，不會破壞鍍膜內部的結構。

(二)熱壓鑄實驗結果

圖 3-4 為無鍍膜及(Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜試片經過 900°C/200 次熱反覆實驗及熱壓鑄後的試片表面狀況圖。由圖中可以發現，沒有鍍膜的試片，在經過 200 次的熱反覆實驗

後，試片表面氧化嚴重；但(Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜試片雖經過 900°C/200 次熱反覆實驗及熱壓鑄實驗，其表面仍然具有很好的光澤性。

圖 3-5 為 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜試片熱壓鑄前及 25 次熱壓鑄後試片表面的 AFM 分析結果。由圖中可以發現進行熱壓鑄前，試片的表面平坦且粗糙度(Ra)很低，約為 2.86 nm；經過 25 次熱壓鑄實驗後，鍍膜的粗糙度僅些微上升至 4.82 nm。

圖 3-6 為(Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜試片經過 1000 次熱反覆實驗，並在每 200 次熱反覆後，都經過熔融玻璃的熱壓鑄實驗之結果。由圖中可以發現到經過 200 次熱反覆實驗後試片表面會產生氧化反應而造成變色現象，且在經過熱壓鑄實驗後鍍膜會產生與玻璃形狀大小相同的熱影響區，隨著熱反覆與熱壓鑄次數的增加，鍍膜表面的氧化情況與熱影響區會越明顯，但鍍膜表面皆呈現良好的鏡射情況，顯示鍍膜經過熱反覆後作熱壓鑄實驗，其表面不會與玻璃發生反應並產生沾黏現象。

(三)模造實驗

圖 3-7 為未鍍膜及鍍膜模具經過模造實驗後，試片表面的外觀圖。由圖 3-7(a)中可以發現，未鍍膜模具在玻璃持壓的過程中，軟化玻璃會被擠入基板溝槽中，然後在基板表面與溝槽內產生反應，造成沾黏的情況發生。但經過(Ti,Ta)N/TiN/Ti 多

層膜鍍膜之模具，經過模造實驗後，玻璃不會與模具產生沾黏，如圖 3-7(b)。

三、鍍膜性質分析

圖 3-8 為 TiN/Ti、TiTaN/Ti 及 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜在 600°C 大氣退火前後之 XRD 比較圖，由圖中可以發現經過 600°C 大氣退火後最早產生鐵氧化物的是 TiN/Ti 試片，接下來是 TiTaN/Ti 試片最後則是 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜試片，由此顯示 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜擁有最佳的阻障特性與熱穩定性。

圖 3-9 為 TiN/Ti 及 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜在 600°C 大氣退火後之表面形貌，圖中可以發現 TiN/Ti 鍍膜在退火 6 小時後，表面已有明顯的隆起物（如圖 3-9(a)）；但是 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜試片雖經 600°C 退火 8 小時，表面仍相當平坦，未氧化成粗糙的氧化層，這與 XRD 的分析結果相當吻合。

圖 3-10 為 TiN/Ti 與 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜在 600°C 大氣退火 6 小時後之截面圖，由圖中可以發現 TiN/Ti 鍍膜內部開始形成鐵氧化物顆粒，而 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜則是在表面呈現氧化的現象，但其內部並未形成鐵氧化物顆粒，顯示多層膜的高溫阻障與穩定性。

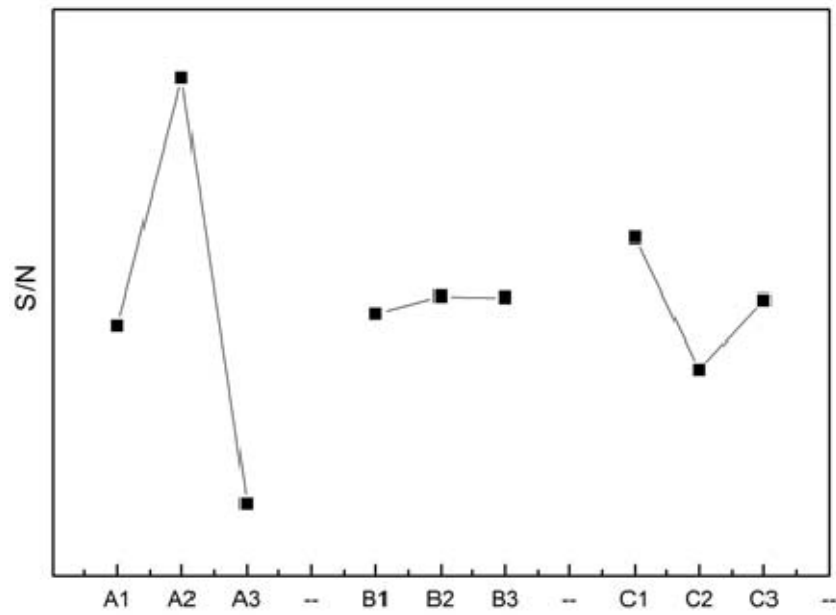
為了瞭解鍍膜的微結構與擴散的關係，以矽晶片作鍍膜基板，將試片進行 600°C 大氣退火後，並觀察其微結構的變化。

圖 3-11 為 TiN/Ti 鍍膜試片之截面形態隨退火時間之變化情形，由圖中發現到隨著退火時間上升，鍍膜的厚度以及柱狀晶寬度也會隨之增加。圖 3-12 為 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜試片經過 600°C 不同時間大氣退火後之截面 SEM 圖，由圖中可以發現 (Ti, Ta)N 多層膜經過 2 個小時退火後，其 Ti 與 TiN 層還是保持柱狀晶的結構，但是最外層的 TiTa_n 開始轉變成較緻密的結構。綜合以上結果，TiN/Ti 試片由於退火前後微結構都是以柱狀晶為主，其晶界以垂直基板的方向成長，因此 Fe 在往表面擴散的過程中，容易與擴散進來內部的 O 在鍍膜內部或界面形成鐵氧化物，造成鍍膜被推擠破裂；而 (Ti, Ta)N/TiN/Ti 多層膜由於在退火初期最外層就形成緻密的結構，因此能夠阻擋外部的 O 擴散進入鍍膜內部，所以可以阻擋鐵氧化物生成。

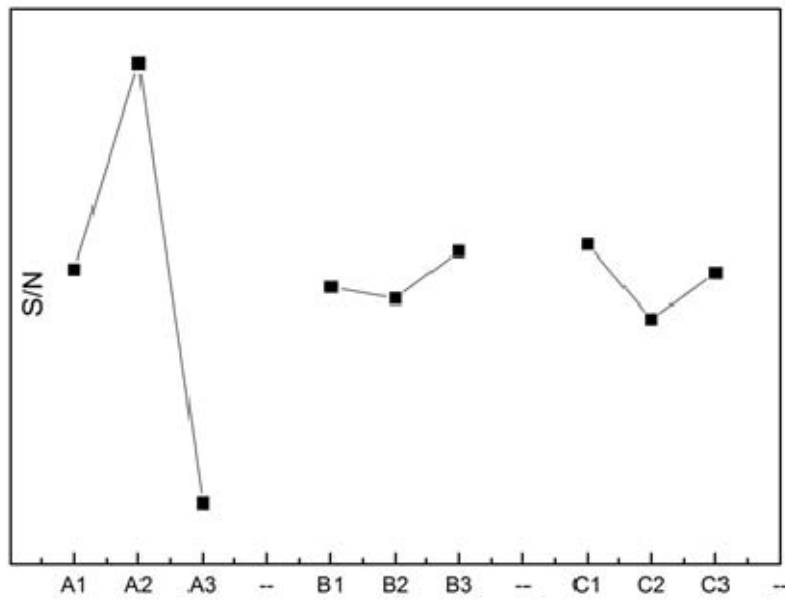
圖 3-13 為 TiN/Ti 鍍層與 (Ti, Ta)N 多層膜初鍍膜之 AES 分析圖，由圖中可以發現兩種鍍層的界面都非常明顯，除了在鍍膜表層有 O 的訊號外，鍍膜內部只有起始元素，顯示真空腔體的潔淨度。TiN 鍍層之 Ti 元素成分約 60%，N 元素約 40%，而 (Ti,Ta)N 多層膜之 Ti 元素約 45%，N 元素仍維持在約 40%，顯示當 Ta 摻雜進去 TiN 內時，將與 Ti 元素產生置換。

圖 3-14 為 TiN/Ti 鍍層與 (Ti,Ta)N 多層膜經過 600 °C 大氣退火 8 小時後之 AES 分析圖，由於退火後兩種鍍層的厚度皆增加

超過 $1\mu\text{m}$ ，但是縱深分析只到 800 nm 停止，因此只能討論靠近外部分層的氧化現象。由圖中可以發現 TiN 鍍層經過退火後，O 元素的成分隨著厚度增加而上升，而 N 元素成分則是下降；而 (Ti,Ta)N 多層膜經過退火後，內部元素分佈較平均，在界面處可以發現 O 元素成分大於 N 元素成分，然後 O 元素成分隨著厚度增加而減少，N 元素則是上升。綜合以上結果，顯示 (Ti, Ta)N 多層膜在阻障性與熱穩定性皆優於 TiN 鍍層，此與截面分析及熱穩定分析之結果都互相吻合。



(a) (111)繞射峰強度



(b) 鍍膜亮度

圖 3-1 以田口法分析(111)繞射峰強度(a)和鍍膜亮度(b)之訊雜

比

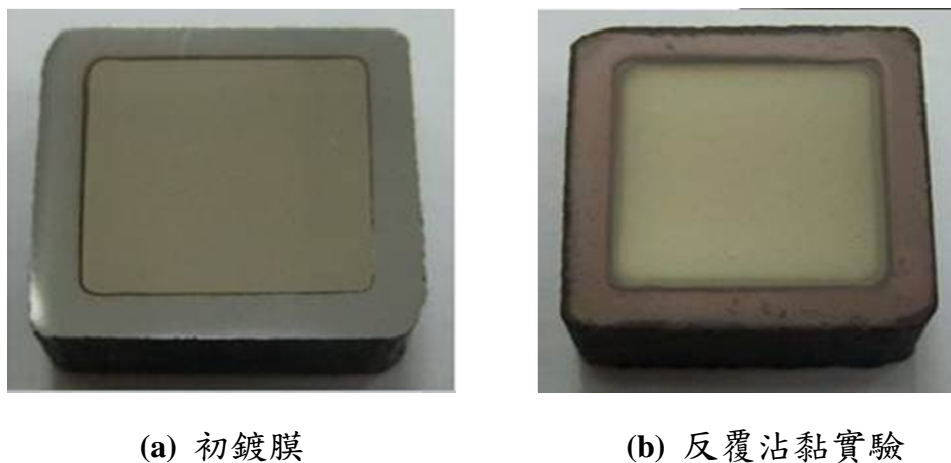


圖 3-2 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜試片初鍍膜(a)及經過 900°C 反覆沾黏 500 次實驗後之試片表面狀況圖

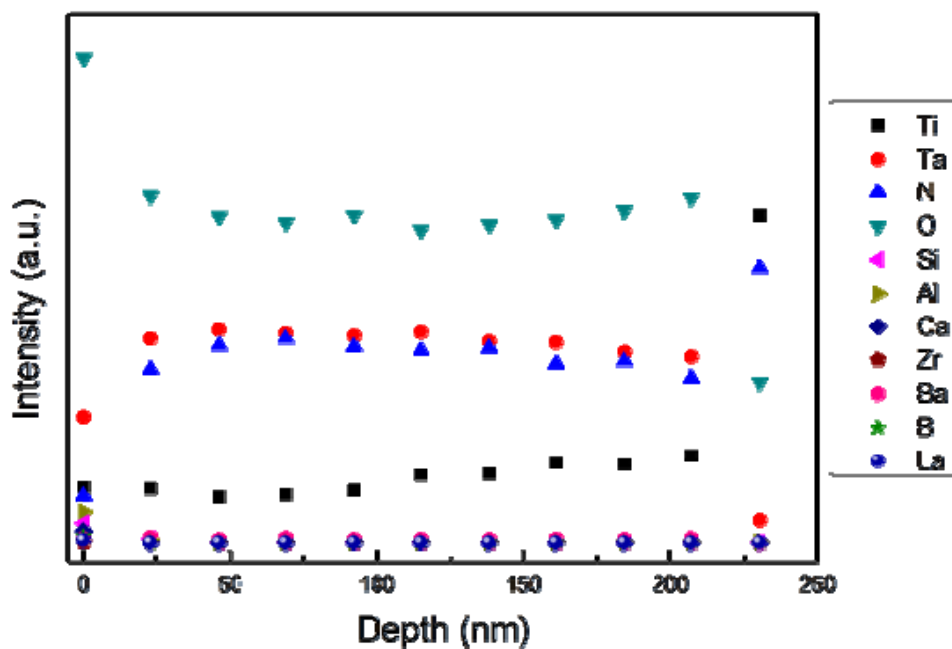


圖 3-3 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜試片經過反覆沾黏後鍍膜表面之 XPS

縱深分析

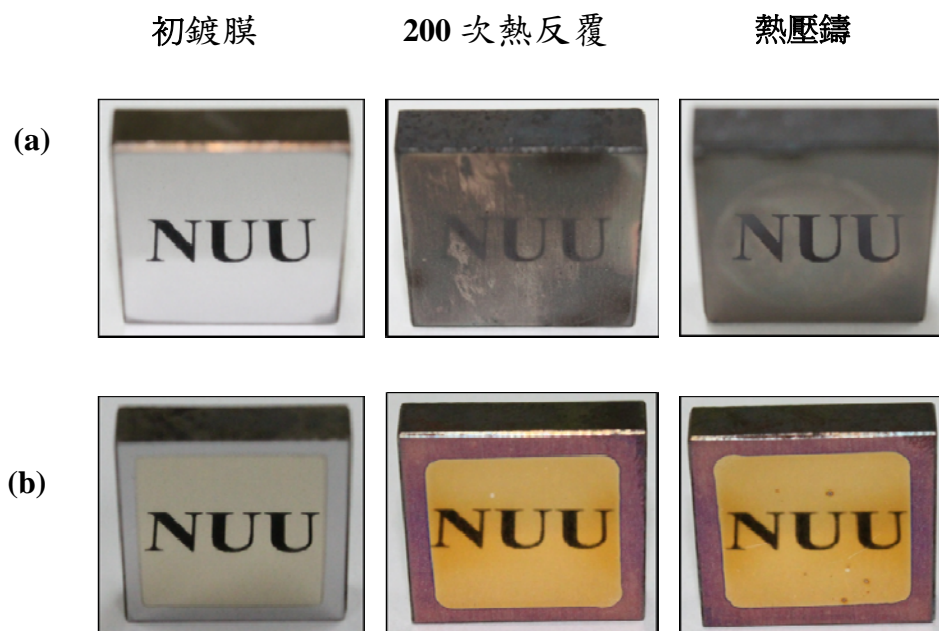


圖 3-4 無鍍膜(a)及(Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜(b)試片經過 900°C/200 次熱反覆實驗及熱壓鑄後的試片表面狀況圖

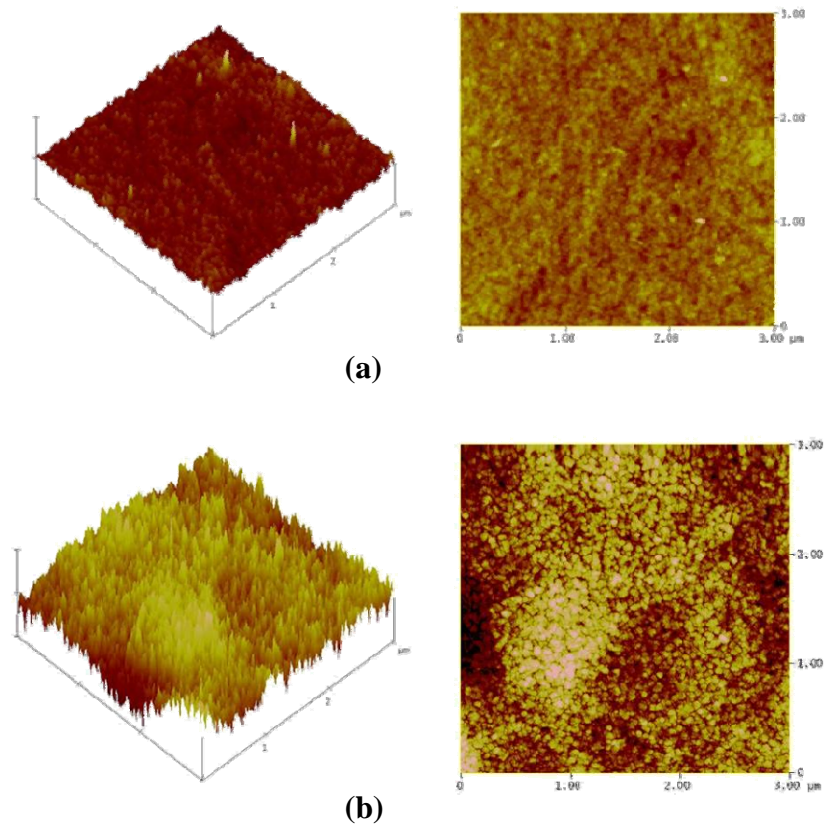


圖 3-5 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜試片熱壓鑄前(a)及 25 次壓鑄後(b)之 AFM 表面形貌圖



圖 3-6 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜試片經過熱反覆與熱壓鑄實驗後之試片表面狀況

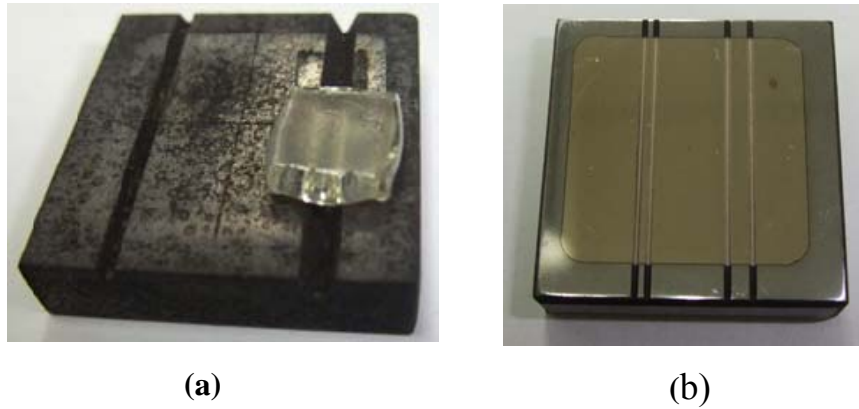


圖 3-7 未鍍膜(a)及(Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜鍍膜(b)模具經過模造實驗後，試片表面的外觀圖

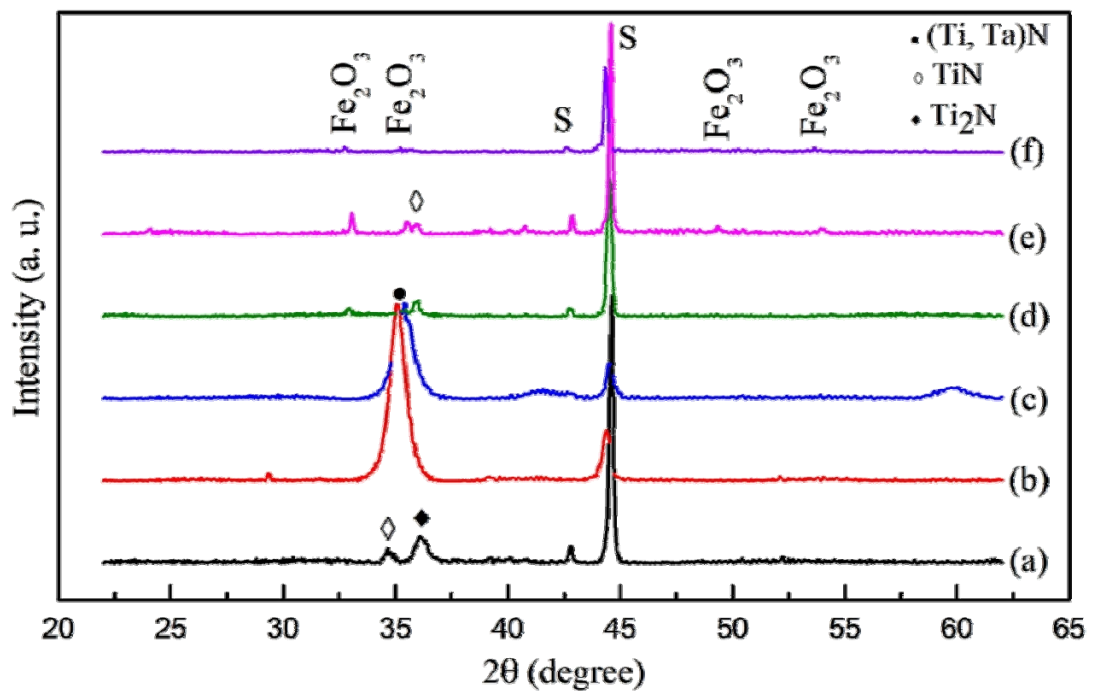


圖 3-8 鍍膜試片在 600 °C 不同時間大氣退火前後之 XRD 圖(a)TiN/Ti 初鍍膜 (b)TiTaN/Ti 初鍍膜 (c)(Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜初鍍膜 (d)TiN/Ti (5hr) (e)TiTaN/Ti (6hr) (f)(Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜 (8hr)

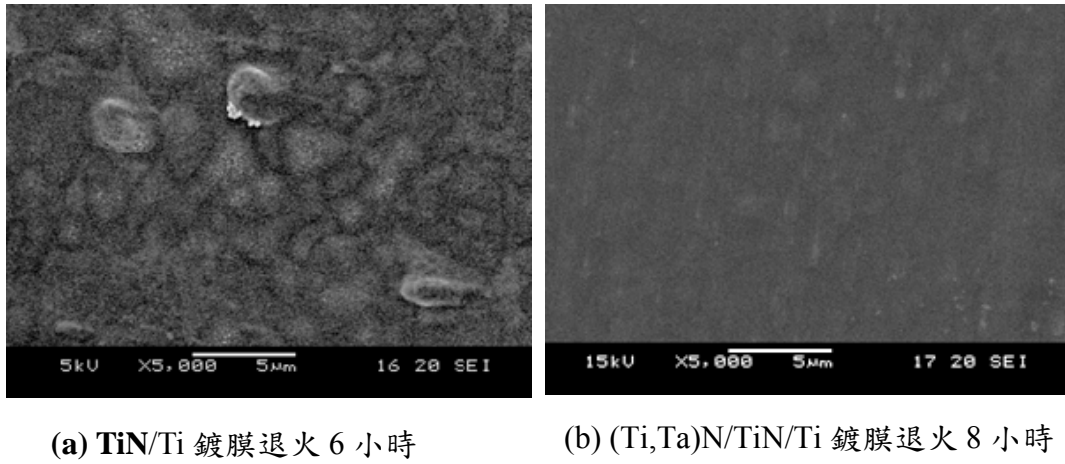


圖 3-9 鍍膜試片在 600 °C 不同時間大氣退火後之表面形態

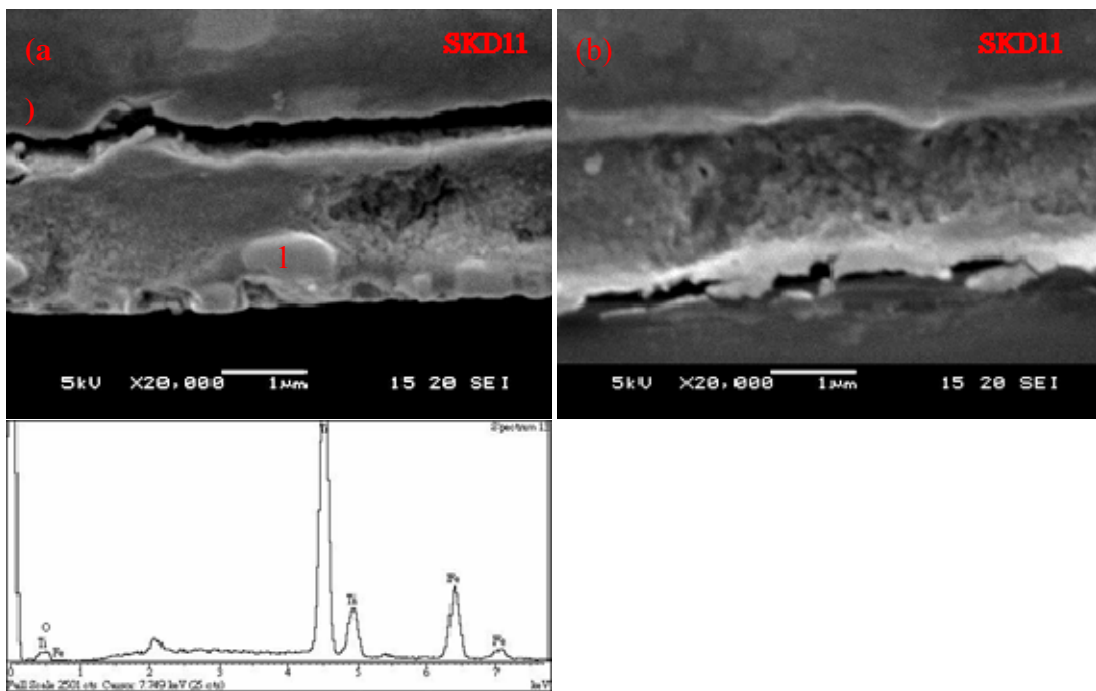
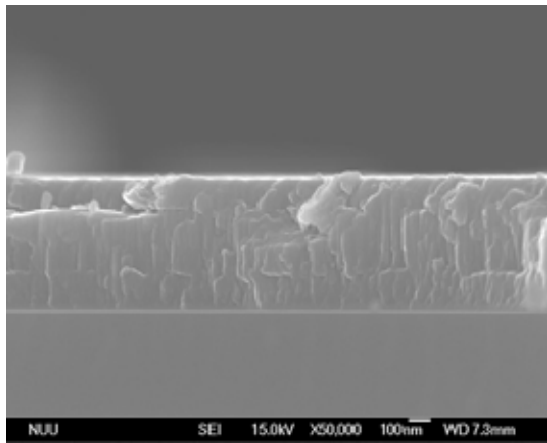
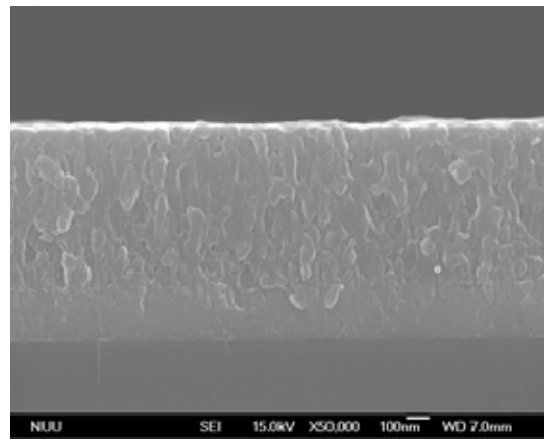


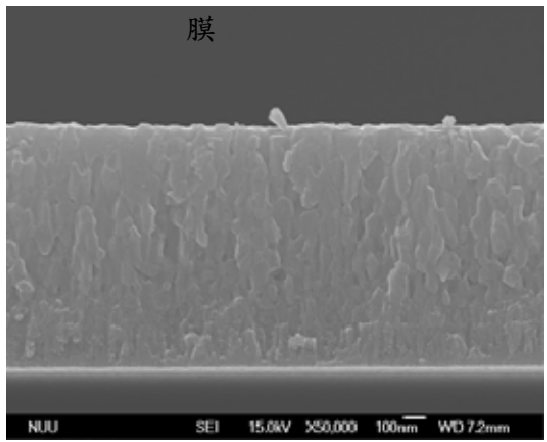
圖 3-10 TiN/Ti 鍍膜(a)及(Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜(b)試片在 600°C 大氣退火 6 小時後之截面圖與成份分析



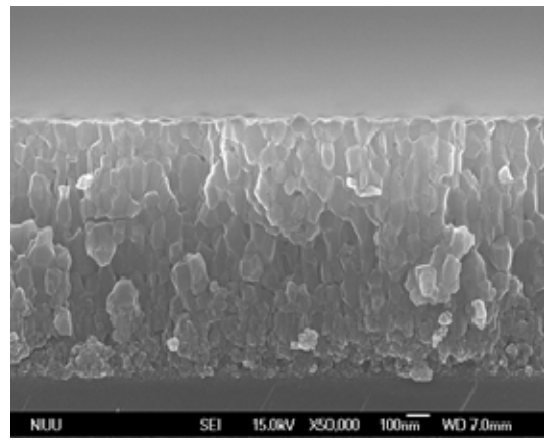
(a) 初鍍



(b) 退火 2 小時

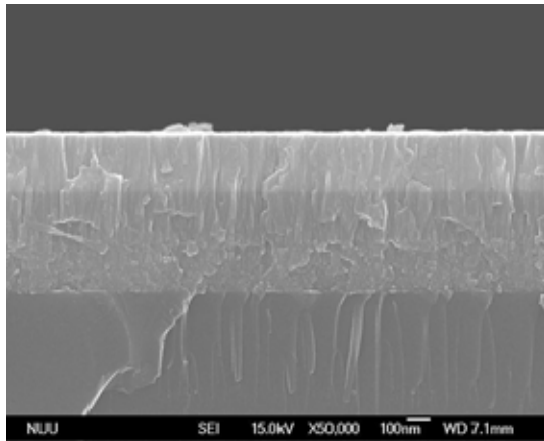


(c) 退火 4 小時

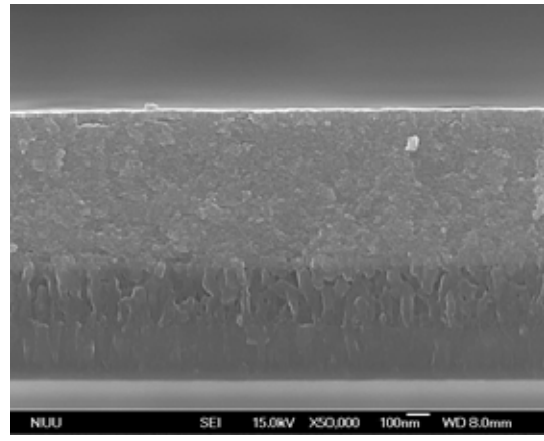


(d) 退火 8 小時

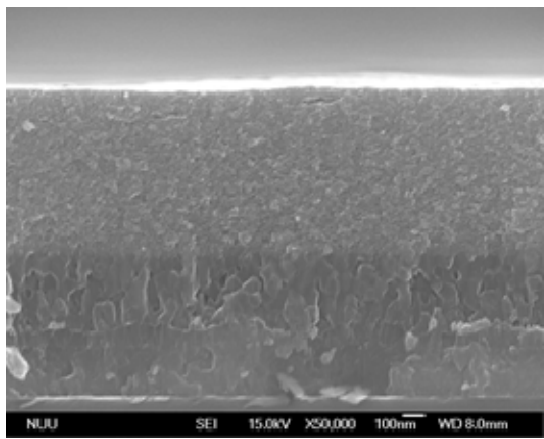
圖 3-11 TiN/Ti 試片經過不同時間 600 °C 大氣退火後之截面 SEM 圖



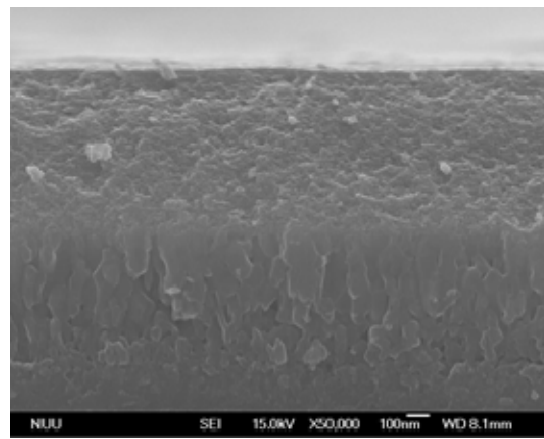
(a) 初鍍膜



(b) 退火 2 小時



(c) 退火 4 小時



(d) 退火 8 小時

圖 3-12 (Ti,Ta)N/TiN/Ti 多層膜試片經過不同時間 600 °C 大氣退火後之截面 SEM 圖

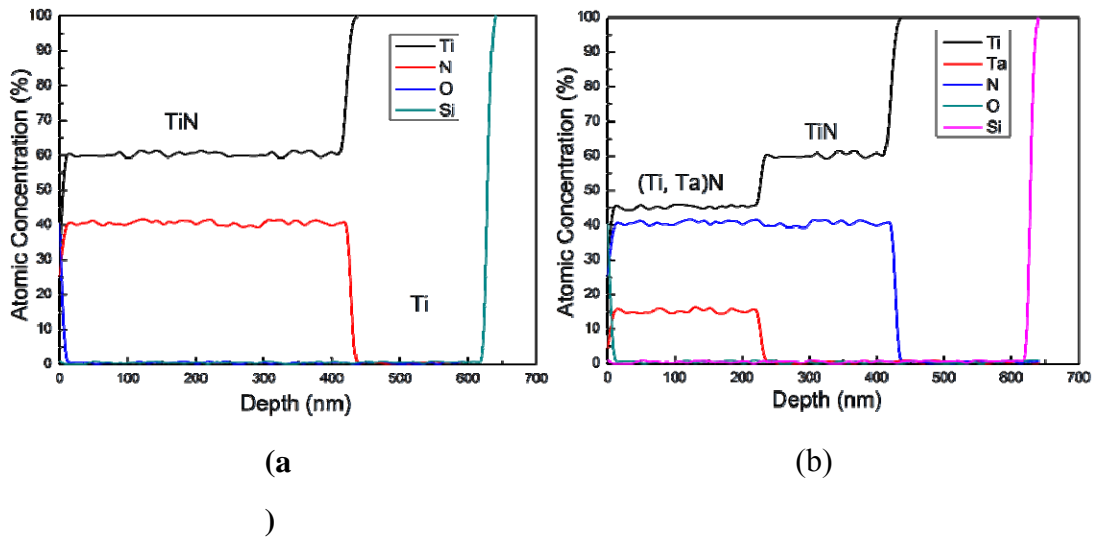


圖 3-13 TiN/Ti 鍍膜與(Ti, Ta)N/TiN/Ti 多層膜初鍍膜之 AES 分析圖

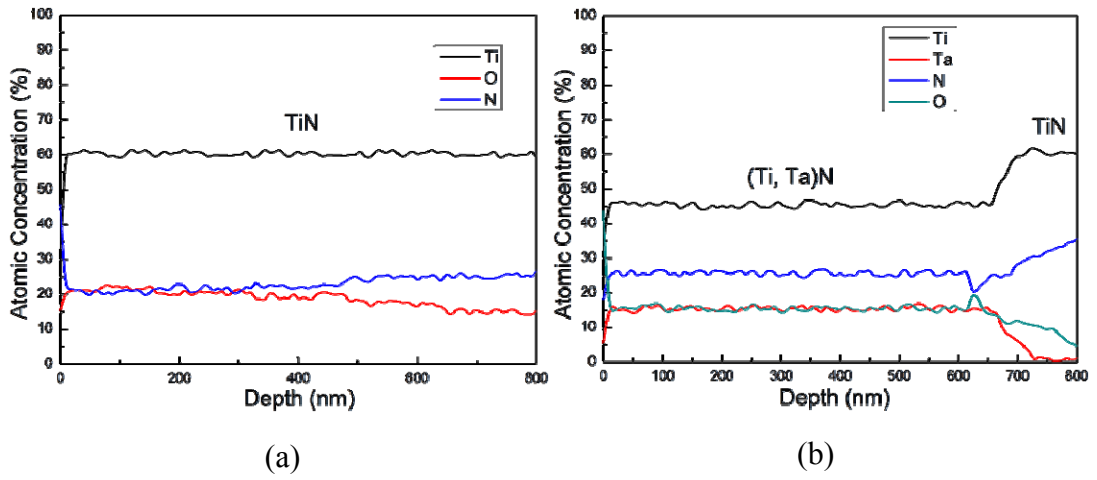


圖 3-14 TiN/Ti 鍍膜與(Ti, Ta)N/TiN/Ti 多層膜經過 600 °C 大氣退火 8 小時後之 AES 分析圖

肆、結論

從第一年的製程模擬分析及至目前的熱壓模具材料與鍍膜選用及分析，有關固態氧化物燃料電池封裝材料一體成型壓鑄製程設計及鍍膜材料選用我們可以得到以下的結論：

1. 在壓鑄製程設計部份，於合模口區域玻璃膏溫度小於 T_g 之百分比，若能控制在 15% 以內時，可以得到完整的玻璃元件形貌。若小於 T_g 區域之面積在 15% 以上，則容易有噴濺或成形不完整。
2. 在玻璃性質部份，當玻璃膏的黏度隨溫度變化越平緩，成形越容易。
3. 利用田口實驗規劃法設計實驗參數，成功以射頻磁控濺鍍法在 SKD11 工具鋼上製備 TiN 鍍層與 (Ti, Ta)N 多層膜，其最佳參數為：氮氣流量比率 10%、濺鍍功率 125W、沉積溫度 400 °C、偏壓 -100V，Ti 層厚度 200 nm、TiN 層厚度 200 nm、TiTaN 層厚度 220 nm。
4. 經過 XRD 鑑定後發現 TiN 及 (Ti, Ta)N 多層膜主要為 (111) 繞射峰，結構緻密且穩定；經過 SEM 觀察後發現鍍層微結構以柱狀晶為主，表面平坦沒有裂紋產生。
5. (Ti, Ta)N/TiN/Ti 多層膜擁有最佳之熱穩定性，經過 500 °C

1000 次熱反覆實驗後其結構幾乎沒有變化，經過 900 °C 500 次與玻璃反覆接觸沾黏實驗後，其玻璃成分不會擴散到鍍膜內部，顯示(Ti, Ta)N 多層膜的阻障特性。

6. 經過 AES 縱深分析後發現，(Ti, Ta)N/TiN/Ti 多層膜經過 600 °C 退火後，其最外層會由柱狀晶轉變成細緻的奈米結構，不僅可以防止鐵氧化物的生成，也可以降低 Fe 與 O 的擴散速率。

伍、參考文獻

1. P. Batfalsky, V. A. C. Haanappel, J. Malzbender, N. H. Menzler, V. Shemet, I. C. Vinke, and R. W. Steinbrech, “Chemical interaction between glass–ceramic sealants and interconnect steels in SOFC stacks,” *J. Power Sources*, 155(2), 128-137 (2006).
2. K. D. Fischbach, K. Georgiadis, F. Wang, O. Dambon, F. Klocke, Y. Chen, A. Y. Yi, “Investigation of the effects of process parameters on the glass-to-mold sticking force during precision glass molding”, *Surface and Coatings Technology*, 205(2), 312-319(2010).
3. J. Sakurai, S. Hata, R. Yamuchi, M. Abe, and A. Shimokohbe, “Searching for Pt-Zr-Ni thin film amorphous alloys for optical glass lenses molding materials,” *Precision Engineering*, 34(3), 431-439 (2010).

4. H. C. Barshilia, K. Yogesh, and K. S. Rajam, "Deposition of TiAlN coatings using reactive bipolar-pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering," *Vacuum*, 83(2), 427-434 (2008).
5. A. Akbari, J. P. Riviere, C. Templier, and E. L. Bourhis, "Structural and mechanical properties of IBAD deposited nanocomposite Ti-Ni-N coatings," *Surf. Coat. Tech.*, 200(22-23), 6298-6302 (2006).
6. A. Rizzo, M. A. Signore, M. F. De Riccardis, L. Capodieci, D. Dimaio, and T. Nocco, "Influence of growth rate on the structural and morphological properties of TiN, ZrN and TiN-ZrN multilayers," *Thin Solid Films*, 515(17), 6665-6671 (2007).
7. L. Rebouta, C. J. Tavares, R. Aimo, Z. Wang, K. Pischow, E. Alves, T. C. Rojas, and J. A. Odriozola, "Hard nanocomposite Ti-Si-N coatings prepared by DC reactive magnetron sputtering," *Surf. Coat. Tech.*, 133-134, 234-239 (2000).
8. G. Zhang, B. Li, B. Jiang, F. Yan, and D. Chen, "Microstructure and tribological properties of TiN, TiC and Ti(C, N) thin films prepared by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating," *Appl. Surf. Sci.*, 255(21), 8788-8793 (2009).

9. Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, D. V. Shtansky, M. I. Petrzhik, E. A. Levashov, and B. N. Mavrin, "Thermal stability and oxidation resistance of Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N films," *Surf. Coat. Tech.*, 201(13), 6143-6147 (2007).
10. J. Gerth and U. Wiklund, "The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on high-speed steel," *Wear*, 264(9-10), 885-892 (2008).
11. J. Li, and A. Dasgupta, "Failure mechanism models for material aging due to interdiffusion", *IEEE Trans. Reliability*, 43(2), 2-10 (1994) .
12. G.S. Fox-Rabinovich, A.I. Kovalev, D.L. Wainstein, "Investigation of self-organization mechanism in complex TiN-based coating during working of cutting tools, using EELFAS and AES methods ", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 85(1-2), 65-72(1997).
13. M. Drygas, C. Czosnek, R.T. Paine and J.F. Janik, "Two-stage aerosol synthesis of titanium nitride TiN and titanium oxynitride TiOxNy nanopowders of spherical particle morphology", *Chemistry of Materials*, 18(13), 3122-3129 (2006).

14. M. Zier, S. Oswald, R. Reiche, K. Wetzig, "XPS and ARXPS investigations of ultra thin TaN films deposited on SiO₂ and Si ", *Applied Surface Science*, 252(1), 234-239(2005).
15. C. Gonzalez-Valenzuela, L. Cota, R. Gonzalez-Valenzuela, W. de la Cruz, A. Duarte-Möller, "Study by AES of the titanium nitration in the growing of TiN thin films by PLD technique ", *Applied Surface Science*, 252(10), 3401-3405(2006).