

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

**SOFC 玻璃陶瓷封裝元件壓鑄製程之模具與鍍膜材料
開發及選用**

**Process of glass molding for SOFC sealing device with
development and selection of coating materials**

計畫編號：992001INER049

受委託機關(構)：國立聯合大學 材料系

計畫主持人：林惠娟

核研所聯絡人員：劉建國

聯絡電話：037-382242

E-mail address：hjin@nuu.edu.tw

報告日期：2010 年 11 月 25 日

目錄

目錄.....	i
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
一、緣起.....	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
(一) 田口實驗計畫法.....	6
(二) 變異數分析(Analysis of Variance, ANOVA).....	7
二、實驗參數.....	8
三、實驗過程.....	9
(一) 試片製備.....	9
1. TiN 系列鍍膜參數.....	9
2. TaN 系列鍍膜參數.....	9
3. Ti-Ta-N 共鍍之鍍膜參數.....	9
(二) 實驗方法.....	10
1. 熱壓鑄實驗.....	10

2. 熱反覆實驗.....	10
3. 高溫氧化反應.....	10
4. 百格刀測試.....	10
參、主要發現與結論.....	15
一、TiN 試片.....	15
(一) 初鍍膜性質.....	15
(二) 熱壓鑄實驗.....	16
(三) 熱反覆實驗.....	17
(四) TiN 薄膜結晶構造參數最佳化分析.....	18
(五) 高溫氧化實驗.....	21
(六) TiN 薄膜綜合討論.....	22
二、TaN 試片.....	22
(一) TaN 初鍍膜.....	22
(二) 熱反覆實驗.....	23
(三) 高溫氧化反應.....	23
(四) TaN 薄膜綜合討論.....	24
三、Ti-Ta-N 試片與複合層.....	24
四、結論.....	25
肆、參考文獻.....	43

中文摘要

燃料電池是一個乾淨、無污染的能源直接轉換裝置，而目前發展中的燃料電池依其所使用的電解質或燃料不同可分為很多類，其中固態氧化物燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell，SOFC）是使用固態電解質，故不會有電解液外漏及蒸發的問題；但因為操作溫度在 600~900°C 左右，所以材料複雜度也相對提高。利用壓鑄製程製造 SOFC 封裝用玻璃元件時，除了適當的模具方案設計外，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。

本研究探討 TiN、TaN 及其多層膜，對於壓鑄環境下的鍍膜氧化的情形，由實驗結果發現 TiN(#2)試片對於 500°C 熱循環以及 500°C 氧化實驗下，具有良好的熱穩定性，而 Ti-Ta-N 三元成分的鍍膜與多層膜也具有良好的熱穩定性。

Abstract

The fuel cells are clean and non-pollution energy conversion device. Among the different types of fuel cell, the solid oxide fuel cell (SOFC), using solid elements as electrolyte, has no problems of leaking and evaporation of liquid electrolyte. However, the operating temperature of SOFCs is at much higher temperature (600~900°C) and the choice of suitable material becomes critical. Produce the SOFC sealing device through glass molding process, in addition to proper mold design, the selection of mold material and mold surface coatings that influence the sealing device size, surface accuracy and lifetime.

In this study, TiN, TaN and multilayer films were oxidized in glass molding environment. From results, it is found that the sample TiN(#2) has good thermal stability in the 500°C thermal cycling process and the 500°C oxidation experiments, Ti-Ta-N ternary composition films and the multilayer films also has good thermal stability.

壹、計畫緣起與目的

一、緣起

燃料電池(Fuel Cell, FC)的研究可以追溯自 1839 年，W. R. Grove 發表了全世界第一篇有關燃料電池的研究報告^[1]，以鉑做電極，氫為燃料，氧為氧化劑。其中固態氧化物燃料電池採用固體氧化物作為電解質，這種氧化物在高溫下具有傳遞 O^{2-} 的能力，在電池中起著傳導 O^{2-} 和分隔氧化劑和燃料的作用。從原理與結構上觀測，固態氧化物燃料電池是一種理想的燃料電池，與其他燃料電池比較，除了具有高效、環保的優點外，因為固態氧化物燃料電池是全固體結構，無使用液體電解質帶來的腐蝕和電解液流失問題，可望實現長壽命運行。

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。由於玻璃陶瓷在壓鑄過程中處於高溫環境，與有很高的活性，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，亦是模具壽命的重要影響因素。而現今，模造玻璃常用於模具上鍍膜材料大部分以貴金屬為主，如 Pt、Ir...等貴金屬或其化合物^[2-9]，也有利用其他元素如 Ti^[2,3,7,10]、Ta^[2,3]、Cr^[2,3,4,7,11]、Si^[2,5,12,13]等其化合物或與貴金屬化合做

為中介層或保護層，來改善鍍膜之性質。因此，本研究計畫將配合 SOFC 電池堆組裝之目標需求，選擇適當的模具材料，建立適當的鍍膜材料與技術，以提高模具的使用壽命、降低製作成本，以及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。

二、計畫目的

本計畫之目的是在建立玻璃壓鑄製程之模具與鍍膜材料之選用，利用物理氣相沉積法，在模具材料表面披覆 Ta、Ti 氮化物及其複合鍍膜等，探討鍍膜的在不同溫度之反應，從中找出適當的鍍膜材料，進而建立適當的模具與鍍膜材料之選用，提高模具的使用壽命。

三、重要性

欲掌握玻璃壓鑄的製程技術，除了對製程基本物理現象的了解外，對於模具的設計、模具與鍍膜材料的選用、玻璃的物性及製程參數的最適化，也是非常重要的。玻璃元件在壓鑄過程，模具必需先預熱至 500°C 以上，而壓鑄的溫度亦在玻璃的軟化溫度以上；因此在反覆地開模/關模過程中，模具本身必需能承受高/低溫度衝擊。另外，由於壓鑄過程是在大氣下操作，模具材料容易在高溫下氧化，其氧化物極易和玻璃中的氧化物起反應因而造成嚴重的擴散沾黏，不僅使模具表面精度急遽劣化，也會污染玻璃元件。因此除了適當選擇模具材料外，模具表面的鍍膜處理也是非常重要。適當的鍍膜處理不僅可以

增長模具的使用壽命，也可以避免與玻璃產生沾黏。

貳、研究方法與過程

一、研究方法

本計畫以射頻磁控濺鍍系統進行反應式濺鍍，在工具鋼(SKD11)基板上製備 Ti-N 與 Ta-N 及其複合薄膜，藉由控制濺鍍功率、氮氣分率、基板溫度及基板偏壓，配合田口實驗計畫法以 $L_9(3^4)$ 直交表設定各參數，探討各參數對於對鍍膜之影響。

(一) 田口實驗計畫法^[14-16]

1950年代田口玄一(Genichi Taguchi)博士發展出一套改善產品品質的有效方法，依設計參數(即控制因子)及水準(level)的數目，選用適當的直交表，透過有效的分析，快速找到使產品變異縮小的設計或製造參數，並進而得到最佳參數組合。

田口博士使用信號與雜訊比(Signal to noise ratio, S/N比)做為品質特性的指標。定義為：

$$\eta = S/N = \frac{\text{有用訊號}}{\text{有效訊號}}, \text{ S/N的比值越高，品質越好。}$$

依品質特性，S/N值可區分為三大型態：

1. 望小特性：非負數值且其值越小越好，其理想值為0。

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

2. 望大特性：非負值，越大越好的特性就是望大特性。

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

3. 望目特性：其特性為越接近目標值越好。

$$S/N = 10 \log \left(\frac{\bar{y}}{y_s^2} \right) \quad (3)$$

其中， y 為量測到之數據， y_s 為所量測到 y 之平方差， \bar{y} 為量測數據 y 之平均值。

(二) 變異數分析(Analysis of Variance, ANOVA)

ANOVA 為利用數學計算方式，量化評估每一控制因子平均效應來自整個實驗平均效應的偏差量，估算方式以平方和(Sum of Square)為基礎，其計算式如下：

1. 全變動 S_t

其為各實驗條件之 S/N 的變異總量，為各條件的 S/N 值(Y_i)與平均的 S/N 值之差的平方和，如下式：

$$S_t = \sum_{i=1}^n Y_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n Y_i \right)^2 \quad (4)$$

2. 各因子的變動率 SS

$$SS_A = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^p Y_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n Y_i \right)^2 \quad (5)$$

p 為因子 A 具有的水準數

m 為每一個水準的實驗次數

3. 因子自由度 f

$$f=p-1 \quad (6)$$

4. 因子變動率 V ，以判斷何者將列入誤差因子

$$V_A = \frac{SS_A}{f} \quad (7)$$

5. 變異比 F_{test} ，可看出誤差因子對每一因子的影響

$$F_{test} = \frac{V_A}{V_{error}} \quad (8)$$

6. 貢獻率 P ，每一個因子對實驗的影響程度

$$P_A = \frac{S_A - f_A \times V_{error} \times 100}{S_t} \quad (9)$$

貢獻率越大代表此因子對於實驗的影響程度越大。

二、實驗參數

應用田口實驗計畫法，選用 $L_9(3^4)$ 直交表，利用工具鋼(SKD11) 為濺鍍基材，以 Ti 靶材(純度>99.9%)製備 TiN 薄膜，其參數設定如表 2-1 所示，並將此組參數代號稱為 Ti#。Ta#系列鍍膜參數以 SKD11 為鍍膜基材，以 Ta 靶材(純度>99.9%)製備 TaN 薄膜，其參數設定如表 2-2 所示。將兩靶材以共鍍的方式濺鍍於 SKD11 基板上，其參數設定如表 2-3 所示。

三、實驗過程

(一) 試片製備

1. TiN 系列鍍膜參數

將工具鋼基板以固定的研磨拋光製程至鏡面，其中研磨拋光之製程為：以 180#砂紙對工具鋼進行研磨，將試片切削之痕跡去除，隨用利用 400#、600#、800#以及 1200#砂紙研磨，再利用 0.3 μm 之氧化鋁粉進行拋光至鏡面，以清水沖去表面氧化鋁粉後，利用丙酮以超音波震盪方式 15 分鐘，再用酒精清洗後，以高壓氮氣吹乾試片表面，放入鍍片室中；濺鍍部分，首先固定腔體總壓力為 2×10^{-3} torr，再配合表 2-1 參數設定進行鍍膜，鍍膜時間固定為 1 小時。

2. TaN 系列鍍膜參數

將工具鋼基板以固定研磨拋光製程至鏡面，丙酮震盪 15 分鐘後，再用酒精清潔，以氮氣槍吹乾，配合表 2-2 參數鍍製 Ta-N 薄膜。

3. Ti-Ta-N 共鍍之鍍膜參數

將工具鋼基板以固定研磨拋光製程至鏡面，丙酮震盪 15 分鐘後，再用酒精清潔，以氮氣槍吹乾，配合表 2-3 參數鍍製 Ti-Ta-N 薄膜及多層膜。

(二) 實驗方法

1. 熱壓鑄實驗

將 GC9 玻璃塊材研磨成粉，置入白金坩堝中，以每分鐘 10°C 升溫至 1450~1500°C 並且持溫 1 小時，試片與 3.2 公斤重之 H 型鋼以 500°C 預熱 1 分鐘後，再將玻璃膏滴在試片上，以 H 型鋼施壓 10 秒後，將 H 型鋼移除，並將玻璃放置退火爐中以 500°C 退火 16 小時。

2. 熱反覆實驗

將試片直接放置於溫度為 500°C 之爐中 10 分鐘後，再將試片移至爐外冷卻至室溫，此一次熱反覆過程，如圖 2-1 所示。至多達 50 次熱反覆。

3. 高溫氧化反應

500°C 高溫反應：將試片放置於高溫爐中，在大氣下以每分鐘 10°C 升溫至 500°C，持溫 30 分鐘。

700°C 高溫反應：將試片放置於高溫爐中，在大氣下以每分鐘 10°C 升溫至 700°C，持溫 3 小時，流程如圖 2-2 所示。

4. 百格刀測試

利用百格刀(Zehntner ZCC 2087)對薄膜進行附著性測試，以百格刀刀頭刮起塗佈物，再配以標準膠帶 3M™ 600 進行測試，其黏附強度為 44 N/100mm，操作流程為：(1)握住橡膠握把，以穩定下

壓力劃過樣本表面，刀頭刮起塗佈物，(2)再作 90° 交叉切割，形成「十字交叉」方格狀，(3)軟毛刷以 45° 斜角，輕輕掃去碎屑，(4)將標準膠帶撕去 2 圈，捨棄不用，(5)以穩定速度撕取 7.5 cm 標準膠帶，黏在切割區域，用鉛筆尾端橡皮擦輕壓貼平，(6)短時間內，以「180° 夾角」(膠帶背對背)迅速撕起膠帶。附著力評估表如圖 2-3 所示。

表 2-1、Ti#系列鍍膜參數表

Ti#	氮氣分率(%)	基板偏壓(-V)	RF 功率(W)	基板加熱(°C)
Ti#1	10	50	100	350
Ti#2	10	100	125	400
Ti#3	10	150	150	450
Ti#4	20	50	125	450
Ti#5	20	100	150	350
Ti#6	20	150	100	400
Ti#7	30	50	150	400
Ti#8	30	100	100	450
Ti#9	30	150	125	350
腔體壓力：2 mTorr				

表 2-2、Ta#系列鍍膜參數表

Ta#	氬氣流量(sccm)	氮氣流量(sccm)	RF 功率(W)	基板偏壓(-V)
Ta#1	25	5	100	0
Ta#2	25	10	125	75
Ta#3	25	15	150	150
Ta#4	35	5	125	150
Ta#5	35	10	150	0
Ta#6	35	15	100	75
Ta#7	45	5	150	75
Ta#8	45	10	100	150
Ta#9	45	15	125	0
腔體壓力：2 mTorr				
	氮氣分率(%)	RF 功率(W)	基板偏壓(-V)	基板加熱(°C)
Ta#10	10	100	50	350
Ta#11	10	125	100	400
Ta#12	10	150	150	450
腔體壓力：2 mTorr；總氣流流量：50 sccm				

表 2-3、Ti-Ta-N 共鍍與多層鍍膜參數表

	Ta(W)	Ti(W)	氮氣分率(%)	基板偏壓(-V)	基板加熱(°C)
15W	DC-15	RF-125	10	100	400
30W	DC-30	RF-125	10	100	400
45W	DC-45	RF-125	10	100	400
Ti-TiN-TiTaN		RF-125			
		RF-125	10	100	400
	DC-30	RF-125	10	100	400
Ta-TaN-TiTaN	RF-125				
	RF-125		10	100	400
	RF-125	DC-30	10	100	400
腔體壓力：2 mTorr					

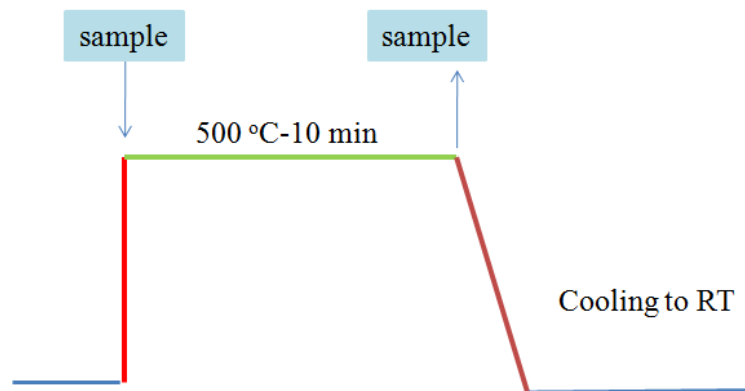


圖 2-1、熱反覆實驗熱處理程序。

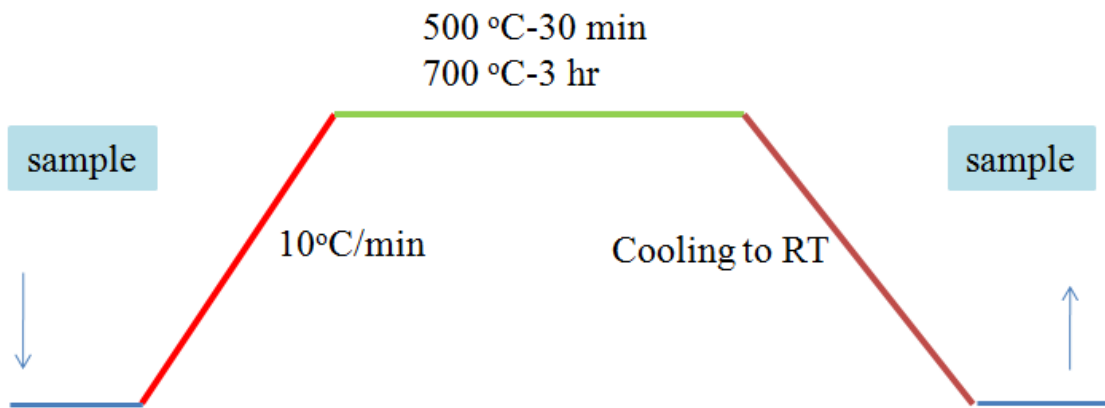


圖 2-2、高溫氧化實驗熱處理程序。

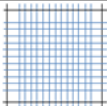
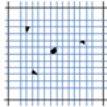
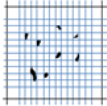


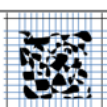
ASTM D3359	剝落區域	DIN EN ISO 2409(說明)	圖例
5B	0%	Gt 0 :切割邊緣平滑完整，完全無剝落	
4B	低於5%	Gt 1 :在切割線交叉處有小碎屑，剝落區域少於總切割面積5%	
3B	5%~15%	Gt 2 :在交叉線或交叉點有剝落，剝落區域在總切割面積5~15%之間	
2B	15%~35%	Gt 3 :在切割線邊緣有部分或全部剝落，且/或小方格有部分或完全剝落，剝落區域在總切割面積的15~35%之間	
1B	35%~65%	Gt 4 :在切割線邊緣有部分或全部剝落，且/或小方格有部分或完全剝落，剝落區域在總切割面積的35~65%之間	
0B	大於65%	Gt 5 :任何高於Gt 4的剝落程度	

圖 2-3、塗膜附著力評估表。

參、主要發現與結論

一、TiN 試片

(一) 初鍍膜性質

圖 3-1 為 Ti#初鍍膜之 OM 圖，由圖中 Ti#6 試片在初鍍膜時即可觀察有白色之物體，將基板利用蝕刻液(鹽酸:硝酸:水=10:3:100)蝕刻後 5 秒後，可以發現白色之物體為基板之析出物，如圖 3-2 所示。而 Ti#8 試片則是與其他試片顏色不同，呈現較深的顏色。將 Ti#試片利用百格刀進行鍍膜與基板附著性測試，測試結果如表 3-1 所示，由表中可以得知除了 Ti#1 試片外，其他試片對於 SKD11 的附著性良好。

圖 3-3 為 Ti#試片初鍍膜之 SEM 結果，以 SEM 觀察 Ti#試片初鍍膜，可以看到試片表面平整，沒有明顯的裂紋或是團簇的現象產生。

圖 3-4 為 Ti#試片經低掠角 XRD 量測後之結果，入射角度 1° ，掃描範圍 $20\sim 80^\circ$ ，發現 Ti#系列初鍍膜試片其結構有 $\text{TiN}^{[17]}$ 、 $\text{Ti}_2\text{N}^{[18]}$ 以及兩者混相，其中 TiN 與 Ti_2N 的判別，係藉由圖 3-5^[19]來判別，發現如果有 $\text{TiN}(220)$ 的結晶面，其結構為 TiN，如果發現 $\text{Ti}_2\text{N}(111)$ 的結晶面，其結構則為 Ti_2N 。經過對比後 Ti#1、Ti#3、Ti#7 為 TiN 結構，Ti#6、Ti#8 為 Ti_2N ，Ti#2、Ti#4、Ti#5、Ti#9 則為 TiN 以及 Ti_2N 混相，兩者混相之鍍膜其機械性質會優於只有單一相^[19]。表 3-2

為 Ti# 系列參數利用 MDI Jade 5.0 軟體，將原始低掠角 XRD 資料去背景值後，其 TiN 與 Ti₂N 相之各繞射峰強度，而表中數值為 1 是代表無此繞射峰，而只是為了方便於田口實驗計畫法之計算，將 0 之數值以 1 作為表示。

對於 TiN 薄膜而言，其應變能大小為 [200] > [220] > [111]^[20]，而表面能大小剛好相反，如果讓鍍膜不受熱影響而產生破裂的情況下，應要趨向應變能較低的結晶方向 [111]，而應變能較高的 [200] 的結晶方向要低。關於 TiN [111] 方向的生成，其與濺鍍功率、基板偏壓和氮氣分壓有關^[20]，當濺鍍功率與基板偏壓升高時，會使入射到基板表面的粒子能量增加，造成單位體積的應變能增加，使優選方向為 TiN [111]；而當氮氣分壓增加時，薄膜單位體積的應變能則會減少，促使 TiN [200] 方向的生成，因此若欲形成 TiN [111] 方向需使用低氮氣分壓、高基板偏壓與高濺鍍功率等參數。所以可利用 RF 功率與基板偏壓，來調配所需的結晶方向。

(二) 熱壓鑄實驗

圖 3-6 為 Ti# 試片初鍍膜後之表面，圖 3-7 為 Ti# 試片經由 1450~1500°C 璃膏傾倒後壓鑄之結果。由兩圖中可以看出，Ti# 試片上之鍍膜與 GC9 玻璃並無產生沾黏或是反應，但除了 Ti#2、Ti#5、Ti#9 試片外其餘試片在壓鑄之後皆會留下深色區域，形狀約為壓鑄前倒入試片表面上熔融態玻璃的大小，可能是由於熱效應的影響。接下

來針對 Ti#2、Ti#5 以及 Ti#9 試片進行更高溫(1545°C)的實驗，結果三個試片皆會留下深色的區域，如圖 3-8 所示。但玻璃覆蓋之區域還是保持原本之顏色。

(三) 熱反覆實驗

圖 3-9 為 Ti#初鍍膜經過 50 次熱反覆實驗之後的結果，由圖中可以看到經過熱反覆實驗後所有試片都呈現較深的顏色，而 Ti#1 試片可以發現有明顯破裂的區域出現，藉由比較基板與破裂處，如圖 3-10 所示，可察覺破裂處與基板的材質相仿，Ti#6 試片在基板析出物之位置，可發現鍍膜因為熱循環之影響而使鍍膜變薄，越容易觀察到基板之析出物，如圖 3-11 所示，而 Ti#9 試片與 Ti#6 試片出現相同的情形，其餘試片則無太大變化。

圖 3-12 為 Ti#試片經由 50 次熱反覆後之 SEM 結果，由圖中可以看到 Ti#1 試片有明顯的破裂情形，而從 EDX 分析圖中較亮的區域，發現有碳元素的存在，而較暗的區域則沒有碳元素的存在。Ti#3 試片則發現大範圍鍍膜的剝落；Ti#5 試片有部分範圍鍍膜剝落的情形；Ti#6 試片則有發現類似塌陷的區域，以 EDX 分析的結果，在塌陷的區域也有發現碳元素的存在；Ti#7 試片上之鍍膜明顯有破裂區域；Ti#8 試片發現較暗的位置有裂紋的情形產生，且以 EDX 分析此處，相較於其他處發現多了碳元素的存在；Ti#9 試片也有發現鍍膜破裂的情形。由熱反覆前後之 OM 圖比較後發現，含有 TiN 單

一相之試片黑點的數量會大量增加，而含有 Ti_2N 單一相的試片薄膜厚度較薄，在熱反覆的過程中容易破裂，所有試片以 EDX 分析下除了 Ti#1 與 Ti#8 試片外，其他試片在分析鍍膜的位置時，並無發現氧元素的存在，所以除了 Ti#1 與 Ti#8 外，其餘試片鍍膜沒有發生氧化的情形。以熱反覆的結果中，Ti#2 試片與 Ti#4 試片經由 50 次熱反覆循環後，鍍膜表面無破裂。

將 Ti#1、Ti#2、Ti#6、Ti#8、Ti#9 等試片進行低掠角 XRD 分析，其結果如圖 3-13 所示，Ti#1、Ti#2 與 Ti#9 試片其 TiN 結晶相變少，部分轉變為彈性模數較低的 Ti_2N 相^[20]，使得鍍膜機械性質變差，鍍膜容易因熱應力而導致破裂，Ti#6 與 Ti#8 試片，經由 50 次熱反覆實驗，其結晶相還是為 Ti_2N 之結晶相。

TiN 與 Ti_2N 之混相結構中有較佳的彈性模數，而為 TiN 單一相或是為 Ti_2N 單一相結構較易因熱反覆而產生破裂，這與先前理論相符合。

(四) TiN 薄膜結晶構造參數最佳化分析

利用田口實驗計畫法，以望大的方式處理表 3-2 之數據，並導入變異數分析，所得各參數對於各繞射峰強度之結果，如表 3-3 所示，由表 3-3 中可以發現基板加熱之條件，對於各繞射峰的強度影響並不明顯，而其他三個控制因子，對於各繞射峰強度皆有影響，如 TiN(111)的繞射面強度，以 RF 功率和基板偏壓的貢獻度最高，

需以較高的功率以及較低的偏壓值，如圖 3-14 所示(其中 A1、A2、A3 為氮氣比例 10%、20%、30%，B1、B2、B3 為基板偏壓-50V、-100V、-150V，C1、C2、C3 為 RF 功率 100W、125W、150W，D1、D2、D3 為基板加熱 350°C、400°C、450°C)，根據參數最佳化之望大型 S/N 值的結果，參數最佳組合為 A1B1C3D1，即氮氣流量比例 10%、基板偏壓-50 V、功率 150 W 及基板溫度 350°C，可以獲得較高的 TiN(111)繞射面強度。

圖 3-15 為 TiN(200)結晶相望大型 S/N 值之結果，根據參數最佳化之望大型 S/N 值的結果，最佳參數組為 A2B1C1D3，即氮氣流量比例為 20%、基板偏壓-50V、功率 100W 及基板溫度 450°C，可得到最強的 TiN(200)繞射面。

圖 3-16 為 TiN(220)結晶相望大型 S/N 值之結果，根據參數最佳化之望大型 S/N 值的結果，最佳參數組為 A1B1C3D1，即氮氣流量比例為 10%、基板偏壓-50V、功率 150W 及基板溫度 350°C，可得到最強的 TiN(220)繞射面。

圖 3-17 為 Ti₂N(200)結晶相望大型 S/N 值之結果，根據參數最佳化之望大型 S/N 值的結果，最佳參數組為 A2B2C1D2，即氮氣流量比例為 20%、基板偏壓-100V、功率 100W 及基板溫度 400°C，可得到最強的 Ti₂N(200)繞射面。

圖 3-18 為 Ti₂N(111)結晶相望大型 S/N 值之結果，根據參數最

佳化之望大型 S/N 值的結果，最佳參數組為 A2B2C2D1，即氮氣流量比例為 20%、基板偏壓-100V、功率 125W 及基板溫度 350°C，可得到最強的 Ti₂N(111)繞射面。

根據參數最佳化的結果，與 OM 表面觀察以及 XRD 結構分析比較後發現，以含有 TiN[111]方向與 Ti₂N[111]方向的試片擁有較佳的高溫熱穩定性，因為含有混相結構的試片具較佳的機械性質與穩定性^[20]。先前討論已知形成 TiN[111]方向需使用低氮氣分壓、高基板偏壓與高濺鍍功率等參數，與圖 3-14 參數最佳化的結果符合，其中基板偏壓為誤差項，因為在高功率的情況下，基板偏壓的影響較小。而要形成 Ti₂N[111]方向則需要較高的氮氣分壓、基板偏壓以及濺鍍功率，但其混相比例 Ti₂N 相不能大於 TiN 相，以避免薄膜偏向 Ti₂N 之較低硬度與彈性模數^[19]，而降低薄膜之機械性質。這與 Ti#9 試片結果相符，由於熱反覆實驗後，部分 TiN 轉變為 Ti₂N 使得試片因為機械性質變差，而在熱反覆實驗中發生破裂。

田口實驗計畫法中變異數分析來分析結晶相，所推論出最佳結晶相為 A1B2C3D1。TiN[111]最佳參數為 A1B1C3D1，但主要控制為 B 與 C。Ti₂N[111]最佳參數為 A2B2C2D1，但主要控制為 A 與 C，TiN[200]最佳參數為 A2B1C1D3，主要控制為 A 與 B。但最佳參數下可能也抑制 Ti₂N[111]的生成，所以稍微降低 RF 功率(C2)使 Ti₂N[111]較易產生，調整後之參數為 A1B2C2D1，與 2#2 試片

A1B2C2D2 參數相近(因為基板溫度 D 對於各繞射峰的影響最小)，所以將 2#2 試片列為結晶相分析中最佳之試片。

(五) 高溫氧化實驗

圖 3-19 為 Ti#試片經由 500°C 氧化實驗後之 SEM 結果圖，由圖中可以得知 Ti#1、Ti#2、Ti#6 試片其表面形貌平整，Ti#3、Ti#5、Ti#9 試片表面已產生明顯的氧化物(圖中較亮的點)，Ti#4 則有較大的氧化物生成，Ti#7 與 Ti#8 試片則經由氧化過程後，由 SEM 觀察下發現其表面形貌較初鍍膜粗糙。Ti#試片鍍膜厚度約為 100 nm 附近，如表 3-4 所示。根據文獻^[21]得知溫度 500°C，時間 30 分鐘下，鐵在 TiN 薄膜中，其理論擴散距離約為 100 nm。在 500°C 氧化實驗中 Ti#8 試片已有鐵擴散至表層與氧產生反應形成氧化鐵，而 Ti#3、Ti#4、Ti#5 及 Ti#9 試片鍍膜表面有些許氧化的情形，但其鍍膜厚度皆大於 100 nm，所以鐵原子是由另一個方式移動至鍍膜表面，這些氧化物為一小區域或是一小團的方式出現，與文獻^[22]中氧化物生成的方式類似，如圖 3-20a 所示，是由於鍍膜中雜質或不緻密性所導致，鐵原子容易沿著雜質或是鍍膜不緻密處移動，進而與鍍膜外的空氣產生反應而形成氧化物，其示意圖如 3-21 所示。由於 GC9 玻璃 Tg 溫度約在 680°C 附近，所以將先前討論最佳試片 Ti#2 試片，進行 700°C 高溫氧化實驗，其結果如圖 3-22 所示。由結果中發現，Ti#2 試片產生嚴重的氧化以及破裂的情形。

(六) TiN 薄膜綜合討論

根據先前所敘述，經熱反覆實驗得知 Ti#1 試片會因為熱反覆實驗而破裂，Ti#3 試片會產生剝落，Ti#5 試片也產生剝落，Ti#6 試片則發現鍍膜在析出物上會產生塌陷的情形，此部分也會導致鍍膜破裂，Ti#7 試片有破裂的情形，Ti#8 試片有裂紋的產生，Ti#9 試片也有破裂的情形。在此可以獲得 Ti#2 與 Ti#4 試片有較好的性質。

結晶相分析而言，Ti#2 試片具有較佳的機械性質。熱壓鑄實驗下，各試片幾乎不會與玻璃產生反應。高溫氧化實驗中，溫度為 500°C 以下時，Ti#1、Ti#2、Ti#6 試片為較佳的試片。但在 700°C 實則具有較佳的機械性質的 Ti#2 試片，也會發生劇烈的氧化以及破裂。

綜合以上所整理後，發現 Ti#2 試片在溫度 500°C 以下使用時，為 TiN 試片實驗中最好之鍍膜。

二、TaN 試片

(一) TaN 初鍍膜

圖 3-23 為 Ta#試片初鍍膜之 OM 圖，由圖中可觀察到部分初鍍膜上有些許黑點，且 Ta#3 試片與 Ta#6 試片之顏色與其他試片不同。將 Ta#試片進行低掠角 XRD 分析後之結果，如圖 3-24 所示。可以發現 Ta#1、Ta#4、Ta#7 試片皆有明顯之結晶相，其結構為 TaN^[22]，而其他試片則沒明顯的結晶。與前人研究比較發現^[24]，氮氣分率小於 20%，有利於 TaN 薄膜結晶相的生成，如圖 3-25 所示，由於在較高

N₂ 分壓下，Ta 其在基板上的遷移率較低，容易以非晶態的形貌出現，而其中 Ta#1 氮氣比例為 16.7%，Ta#4 為 12.5%，Ta#7 為 10%，其他試片氮氣比例為 22~37.5%，所以不利於結晶相的生成。將 Ta#試片利用百格刀進行鍍膜與基板附著性測試，測試結果如表 3-1 所示，由表中可以得知 Ta#試片對於 SKD11 的附著性並不好。

(二) 熱反覆實驗

圖 3-26 為 Ta#試片經由 30 次熱反覆實驗後之 OM 結果圖，由圖中可以發現 Ta#3 試片與 Ta#6 試片有明顯的斑點形狀產生，這對於薄膜是不良，但以 XRD 分析 Ta#3 之初鍍膜及 30 次熱反覆後之鍍膜，並沒有發現其他特別的繞射峰且。降低氮氣分率重新鍍製 Ta#10~12 試片，其參數如表 2-2 所示。將其氮氣流量控制為 10%，再配以不同的 RF 功率、基板偏壓與基板加熱。

(三) 高溫氧化反應

圖 3-27 為 Ta#10~12 試片經由 500°C 氧化反應後之 SEM 結果，由圖中可以看到 Ta#10 試片有較明顯的氧化物，Ta#11 試片與 Ta#12 試片的氧化物較少(圖片中的亮點)。為加速氧化實驗，將氧化溫度提升至 700°C 氧化反應，結果如圖 3-28 所示。由圖中可以發現，Ta#10 試片與 Ta#11 試片已經明顯的產生氧化鐵(圖(3-28b)中針狀結構)，Ta#12 試片則只有微裂紋。因此認為 Ta#10 試片與 Ta#11 試片在此實驗中，並無法有效的抵擋鐵的擴散，而 Ta#12 試片擇較優於其他兩試

片。

(四) TaN 薄膜綜合討論

綜合上述 TaN 薄膜實驗，可以發現 TaN 試片對於 SKD11 基板的附著性不佳，且在較高的氮氣比例下，Ta 原子的遷移率過低，容易以非晶態的形貌出現。所以討論較低氮氣分率之 Ta#10~12 試片，在 500°C 氧化實驗下，Ta#11 與 Ta#12 試片有較佳的耐氧化性，而在 700°C 氧化實驗下，Ta#12 試片其耐氧化性優於其他試片，但試片會產生微裂紋。

三、Ti-Ta-N 試片與複合層

根據先前實驗發現，TiN 試片對於 SKD11 基板有較佳的附著性，但在 700°C 氧化實驗下，其耐氧化程度大幅衰退，而 TaN(#12)試片在 700°C 氧化實驗下，具有較佳的耐氧化性，但對 SKD11 基板附著性不佳。另外，文獻指出^[24]，增加第三元素，可改善原化合物的機械性質，由於 TiN 與 TaN 皆屬於 NaCl 之結構^[24]，Ta 原子固溶取代 Ti 原子的位置，進而增加鍍膜的硬度與強度，且金屬 Ta 的熔點較金屬 Ti 高。所以在此利用 Ti#2 試片參數為底，以共鍍的方式，來增加 Ti#2 試片的耐熱性與機械性質，共鍍參數如表 2-3 所示。

圖 3-29 為 Ti-Ta-N 共鍍後經由 500°C 氧化反應之結果，由圖中可以看出代號為 15W 之試片經由 500°C 氧化反應後，鍍膜表面有較大的氧化物生成；30W 之試片鍍膜表面沒有明顯的氧化物；45W 之試

片其表面有明顯的氧化物出現。因此代號 30W 之試片其熱穩定性優於其他兩試片。

考慮各材質間的熱膨脹的不同，採多層膜的方式進行改善，先於基材上鍍上一層純金屬，再通入氮氣形成氮化物，再加入第三元素，形成 Ti-Ta-N 薄膜，鍍膜參數如表 2-3 所示。圖 3-30 為 Ti-TiN-TiTaN 與 Ta-TaN-TiTaN 試片經由 500°C 氧化實驗後之結果，由圖中可以觀察到 Ti-TiN-TiTaN 試片表面沒有發現氧化，而 Ta-TaN-TiTaN 試片發現有氧化物的產生，所以 Ti-TiN-TiTaN 試片在 500°C 氧化實驗下具有較佳的耐熱性。

四、結論

本實驗中，對於 TiN、TaN、以及其共鍍與複合層進行探討，其中在 Ti#系列試片中，可以發現一較佳之參數，Ti#2 試片，其對於 500°C 熱循環，500°C 氧化實驗下，具有良好的穩定性，對於 SKD11 基板也有不錯的附著性。而 Ta#試片鍍膜與 SKD11 基板的附著性不佳。代號為 30W 試片再 500°C 氧化反應下也具有較好的熱穩定性。而藉由多層膜方式改善基板與鍍膜間的膨脹係數問題，發現 Ti-TiN-TiTaN 多層膜比 Ta-TaN-TiTaN 多層膜更具耐熱性。

表 3-1、Ti#與 Ta#試片百格刀測試結果

Ti#	ASTM D3359	剝落區域	Ta#	ASTM D3359	剝落區域
Ti#1	4B	低於 5%	Ta#1	4B	低於 5%
Ti#2	5B	0	Ta#2	4B	低於 5%
Ti#3	5B	0	Ta#3	4B	低於 5%
Ti#4	5B	0	Ta#4	4B	低於 5%
Ti#5	5B	0	Ta#5	3B	5%~15%
Ti#6	5B	0	Ta#6	4B	低於 5%
Ti#7	5B	0	Ta#7	4B	低於 5%
Ti#8	5B	0	Ta#8	4B	低於 5%
Ti#9	5B	0	Ta#9	4B	低於 5%

表 3-2、Ti#試片之各繞射峰強度

Ti-N	TiN[1 1 1]	TiN[2 0 0]	TiN[2 2 0]	Ti ₂ N[2 0 0]	Ti ₂ N[1 1 1]
Ti#1	104	58	40	1	1
Ti#2	513	1	139	1	53
Ti#3	531	1	220	1	1
Ti#4	120	65	60	1	55
Ti#5	184	1	117	1	46
Ti#6	1	1	1	201	41
Ti#7	117	1	39	1	1
Ti#8	1	1	1	94	58
Ti#9	385	1	121	1	105

表 3-3、Ti#鍍膜參數其參數對各繞射峰之望大貢獻率

Ti-N	TiN[1 1 1]	TiN[2 0 0]	TiN[2 2 0]	Ti ₂ N[2 0 0]	Ti ₂ N[1 1 1]
氮氣比例	5.45 %	26.22 %	1.39 %	15.21 %	44.88 %
基板偏壓	46.03 %	61.34 %	45.99 %	16.02 %	22.68 %
RF 功率	47.66 %	9.67 %	49.37 %	60.36 %	32.20 %
基板加熱	0.85 %	2.77 %	3.24 %	8.41 %	0.24 %

表 3-4、Ti#鍍膜參數與其膜厚

Ti-N	氮氣比例(%)	基板偏壓(-V)	RF 功率(W)	基板溫度(°C)	膜厚(nm)
2#1	10	50	100	350	228
2#2	10	100	125	400	352
2#3	10	150	150	450	346
2#4	20	50	125	450	203
2#5	20	100	150	350	210
2#6	20	150	100	400	117
2#7	30	50	150	400	255
2#8	30	100	100	450	105
2#9	30	150	125	350	332
腔體壓力：2 mTorr					

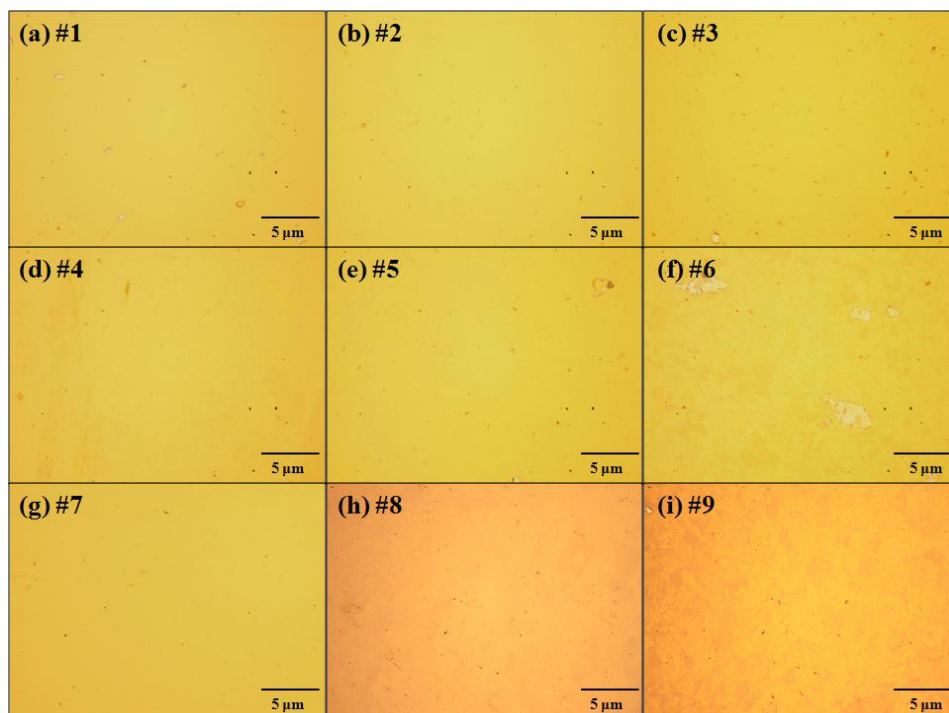


圖 3-1、Ti#試片初鍍膜之 OM 圖。

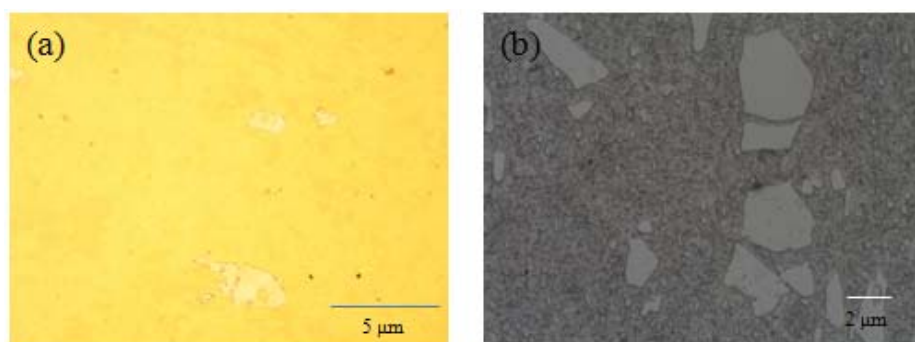


圖 3-2、(a)Ti#6 之初鍍膜，(b)蝕刻後之 SKD11 基板。

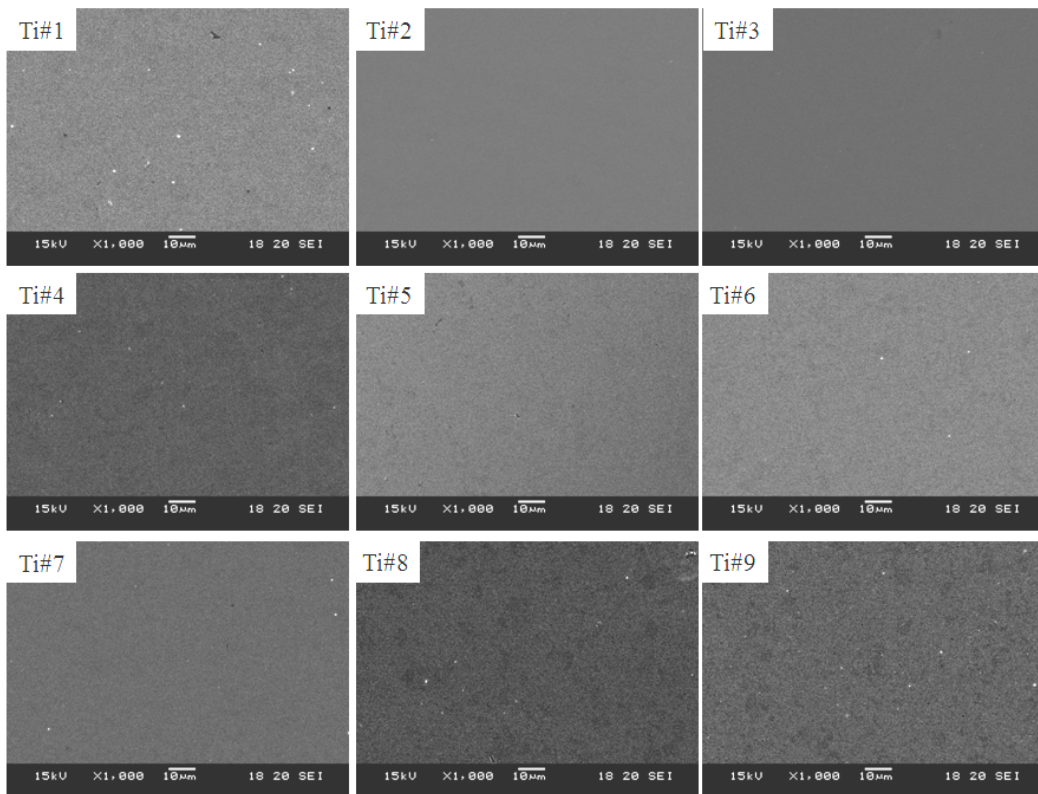


圖 3-3、Ti#試片初鍍膜之 SEM 結果。

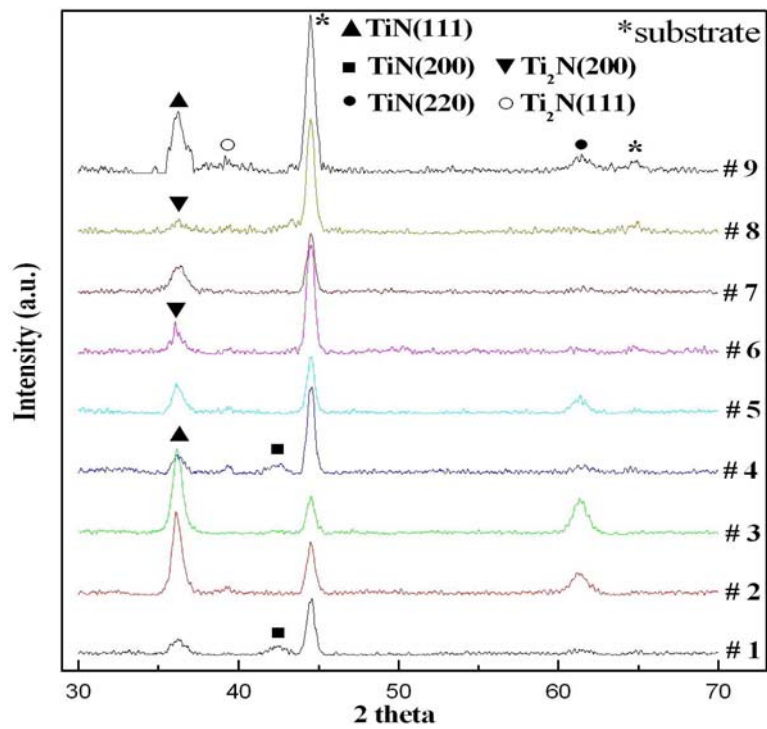


圖 3-4、Ti#試片之低掠角 XRD 結果。

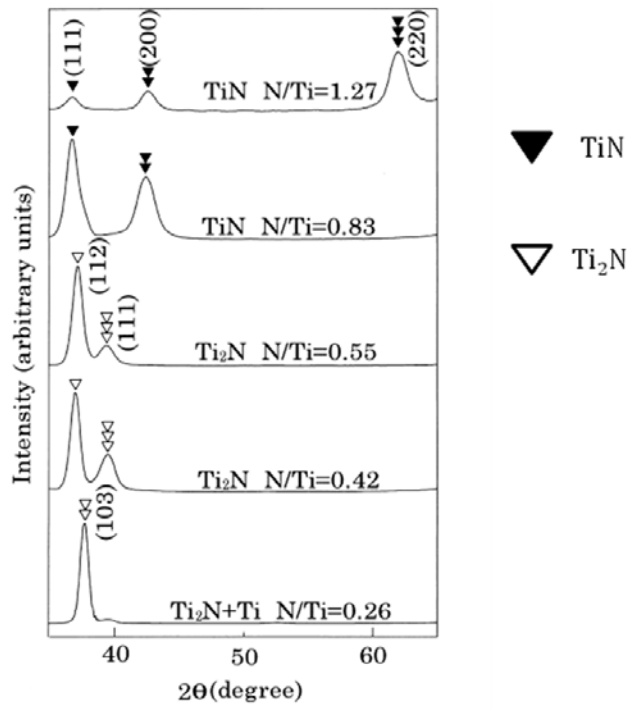


圖 3-5、TiN 與 Ti₂N 結晶相判別方式^[19]。



圖 3-6、Ti#試片初鍍膜。

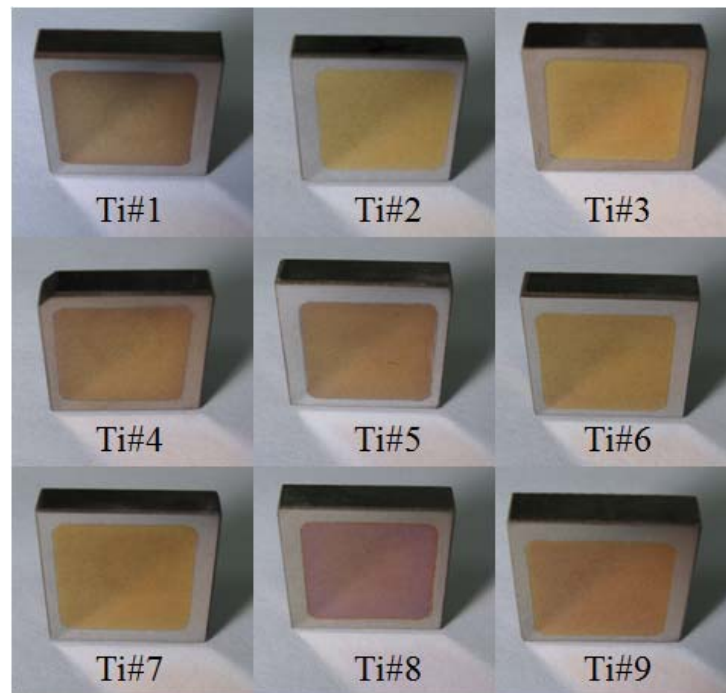


圖 3-7、Ti#試片經由 1450~1500°C 壓鑄時驗後之結果。

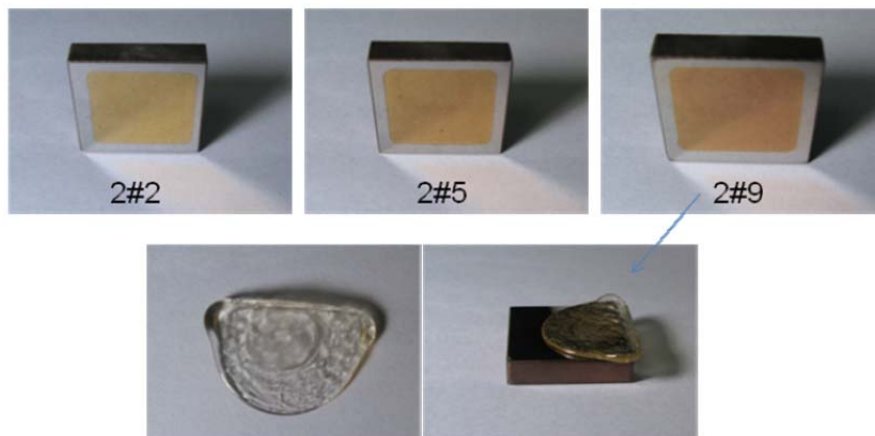


圖3-8、玻璃溫度為1545°C下熱壓鑄後之試片狀況圖。

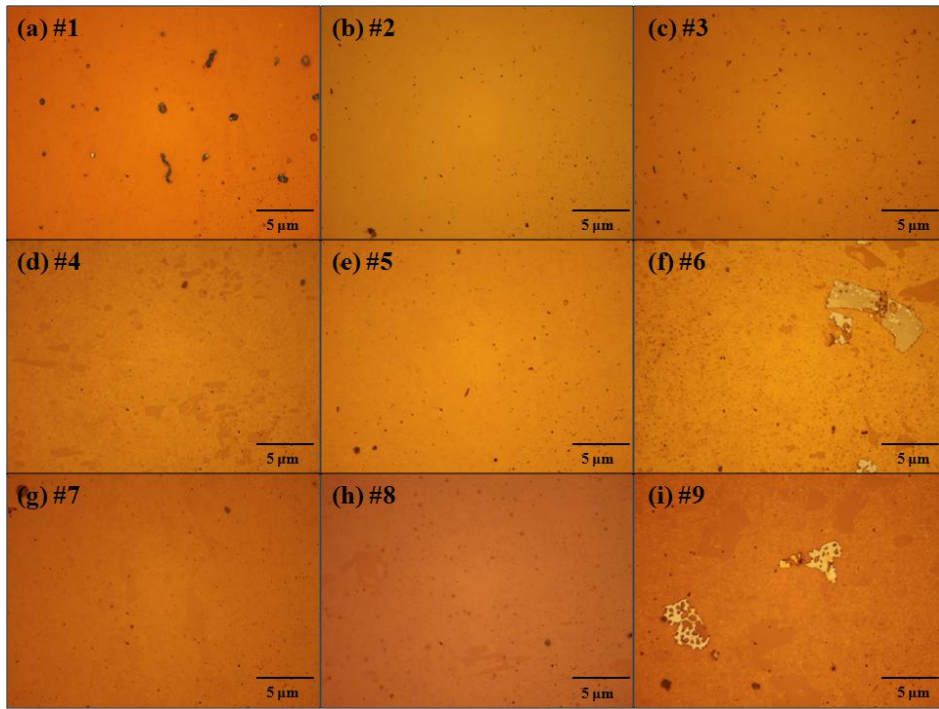


圖 3-9、Ti#試片經過 50 次熱反覆循環後之 OM 圖。

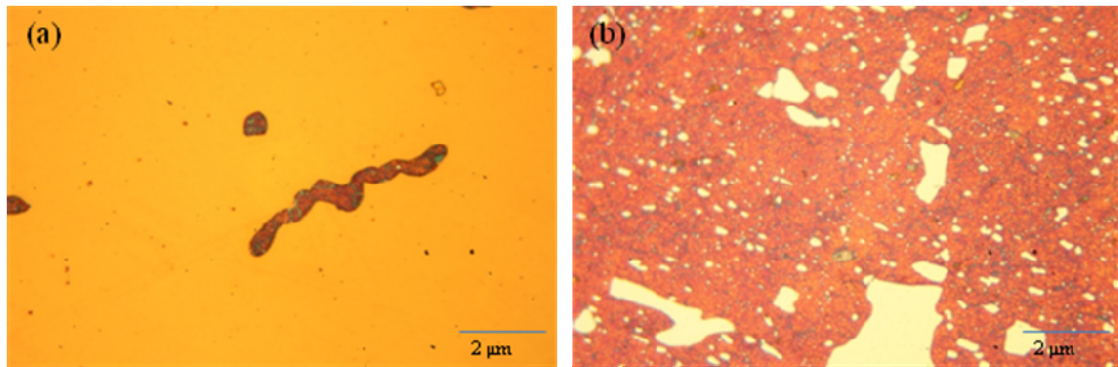


圖 3-10、經由 50 次熱反覆循環後之試片；(a) Ti#1、(b) SKD11 基板。

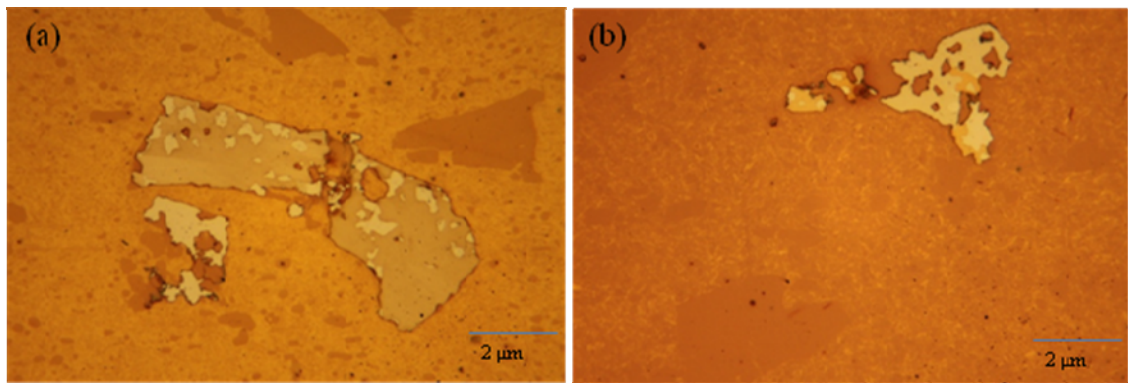


圖 3-11、經由 50 次熱反覆循環後之局部放大圖；(a)Ti#6，(b)Ti#9。

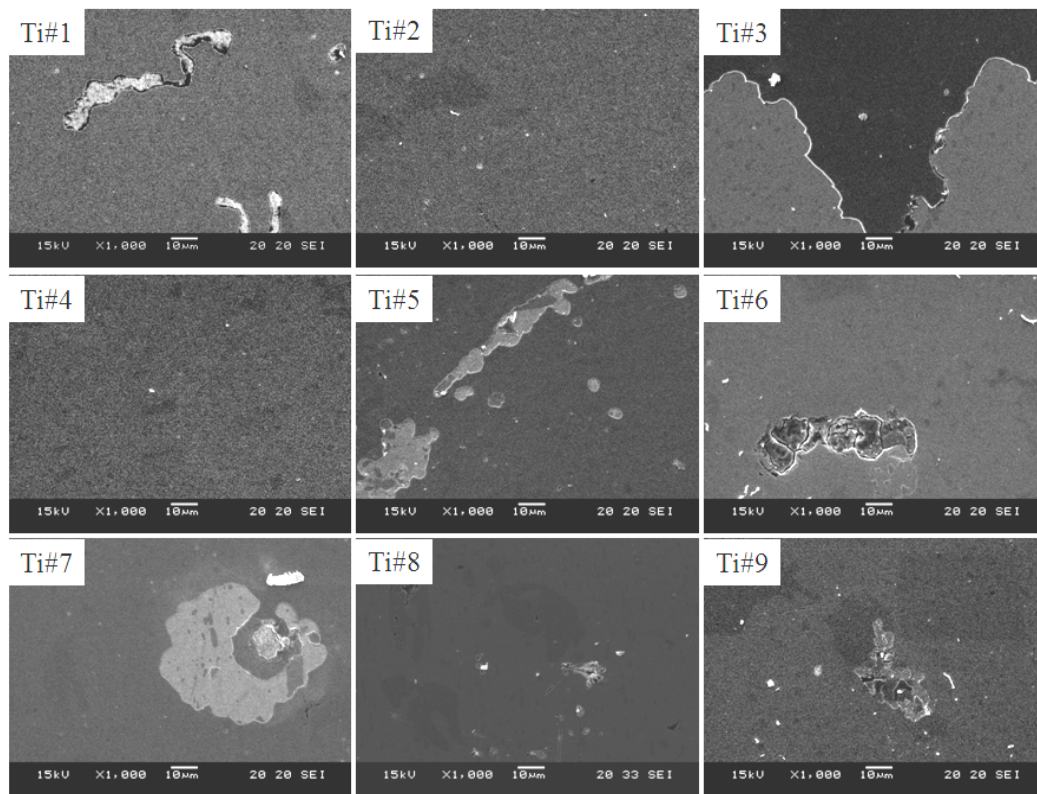


圖 3-12、Ti#試片經 50 次熱反覆後之 SEM 結果。

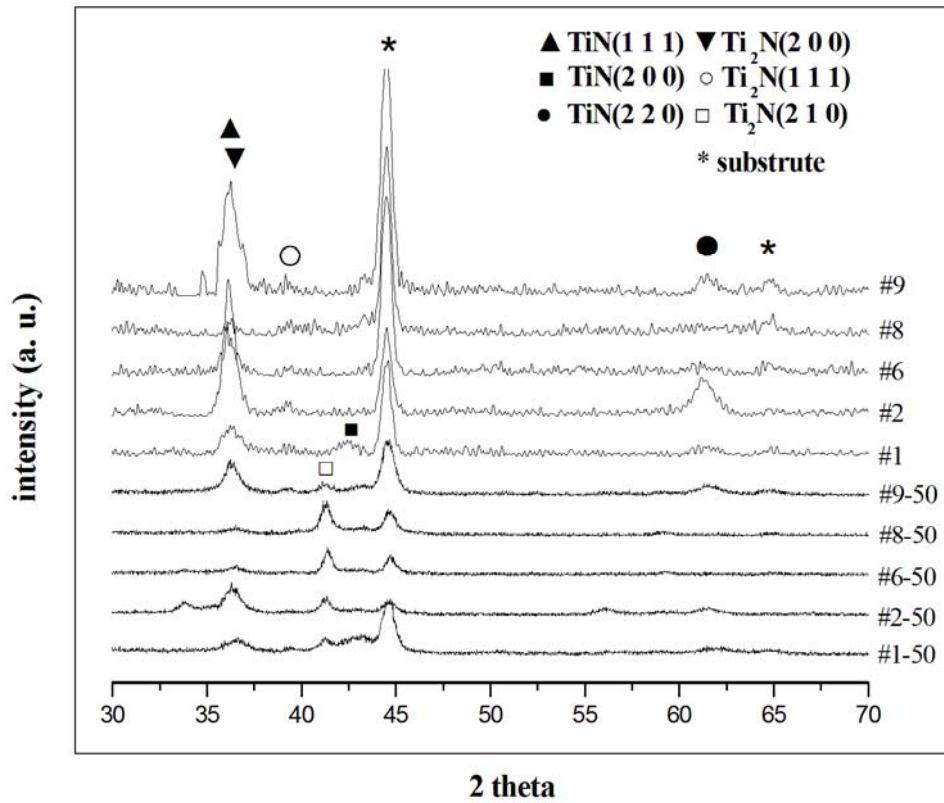


圖 3-13、部分 Ti#試片經由 50 次熱反覆前後之低掠角 XRD 圖。

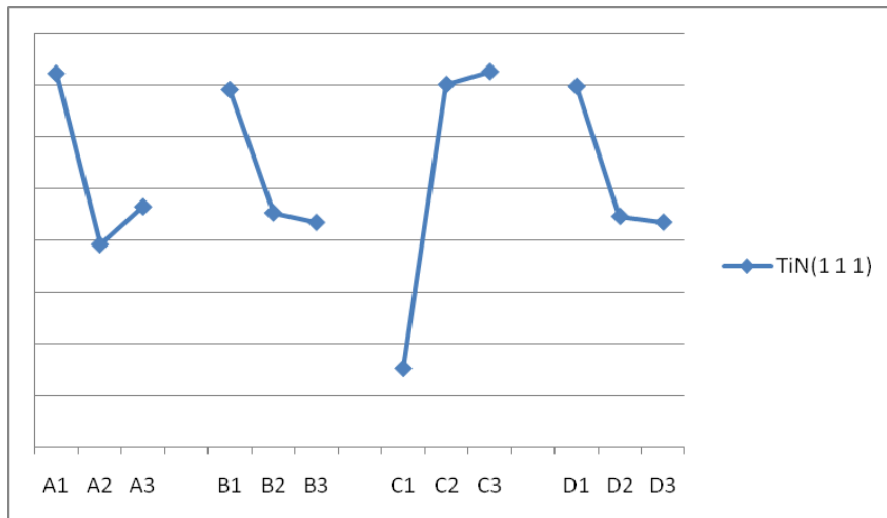


圖 3-14、Ti#系列各控制因子對於 TiN(111)強度之 S/N 比。

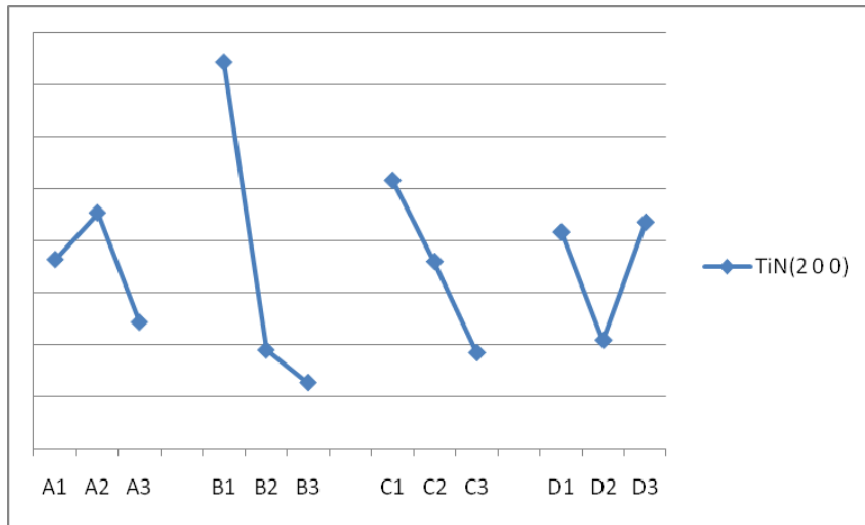


圖 3-15、Ti#系列各控制因子對於 TiN(200)強度之 S/N 比。

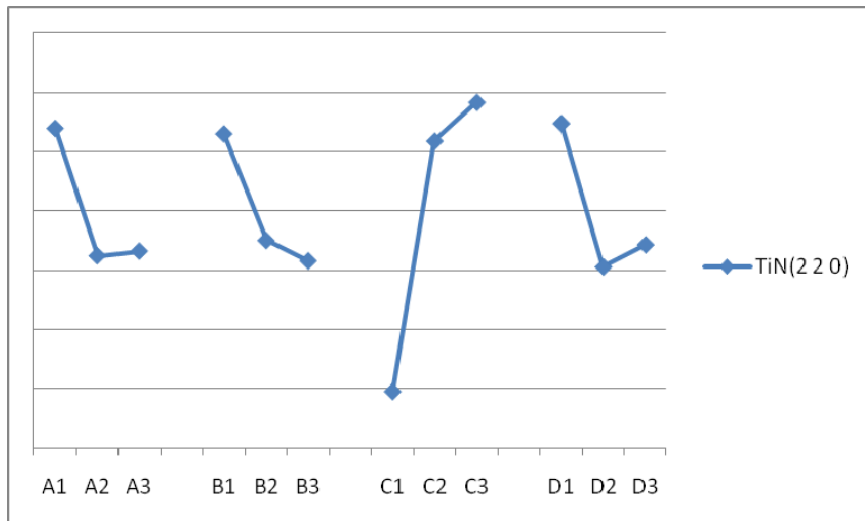


圖 3-16、Ti#系列各控制因子對於 TiN(220)強度之 S/N 比。

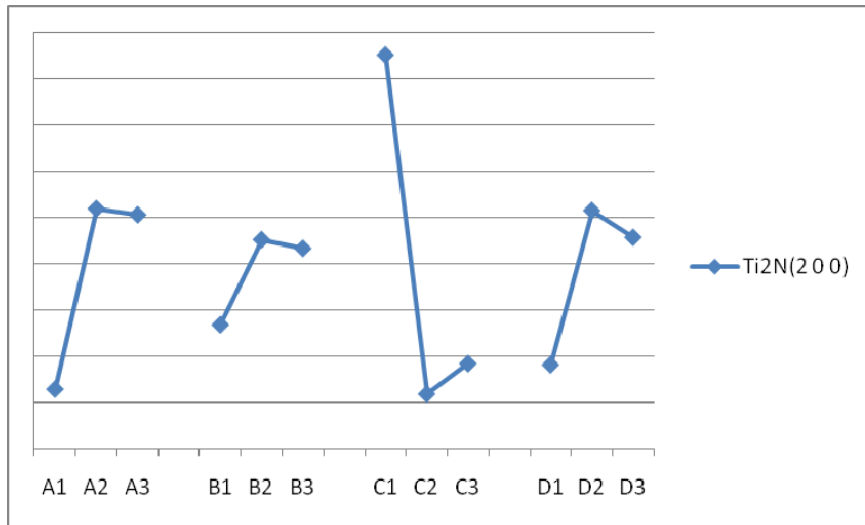


圖 3-17、Ti#系列各控制因子對於 Ti₂N(200)強度之 S/N 比。

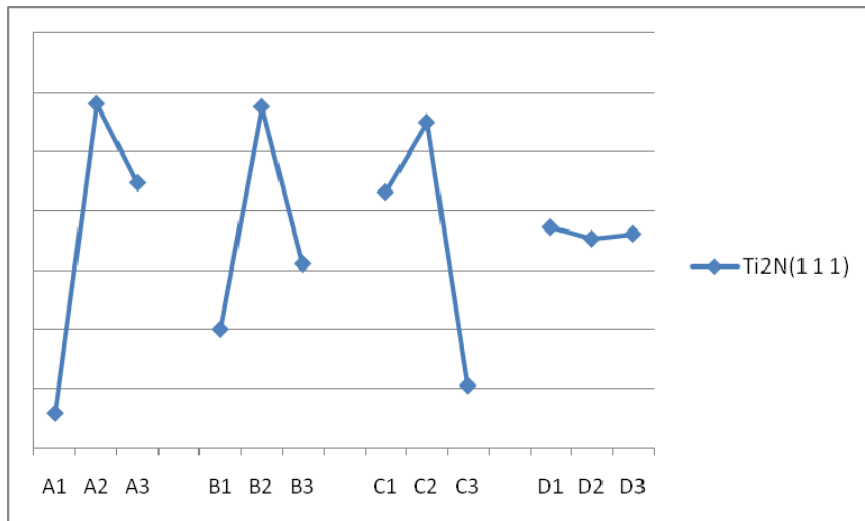


圖 3-18、Ti#系列各控制因子對於 Ti₂N(111)強度之 S/N 比。

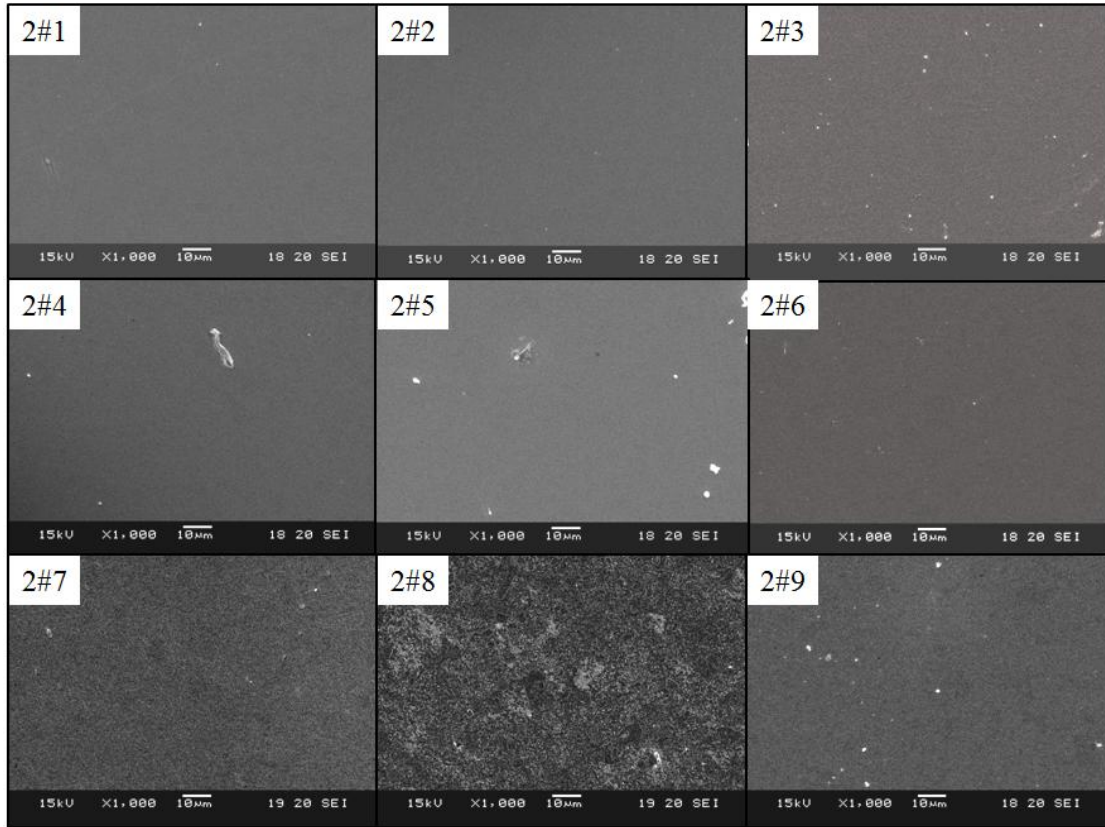


圖 3-19、Ti#試片經由 500°C 氧化反應後之 SEM 結果圖。

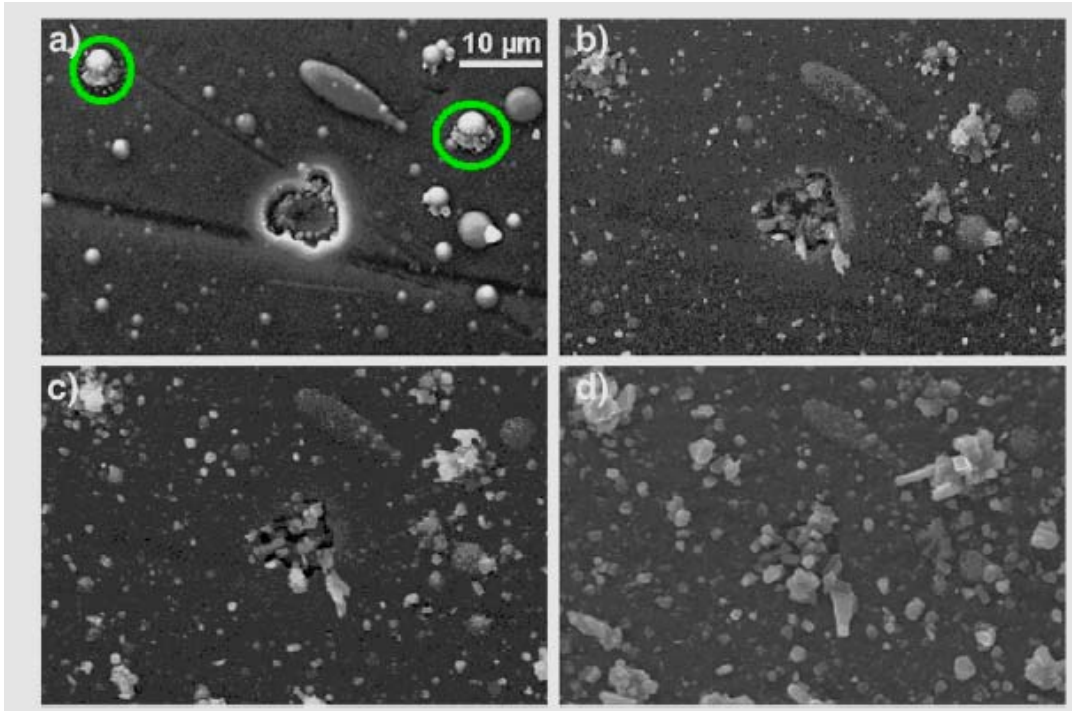


圖 3-20、TiSiN 試片於高溫氧化下之情形(a)120 min-950°C，(b)140 min-1000°C，(c)160 min-1000°C，(d)180 min-1000°C^[22]。

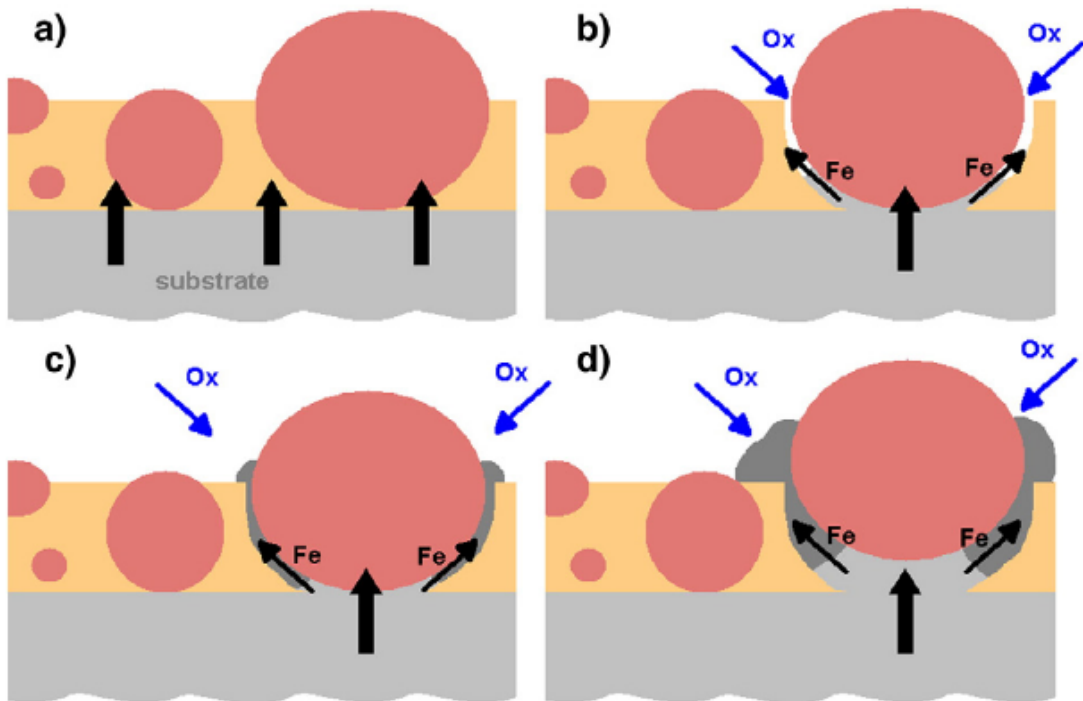


圖 3-21、在高溫氧化下，鐵原子移動示意圖^[22]。

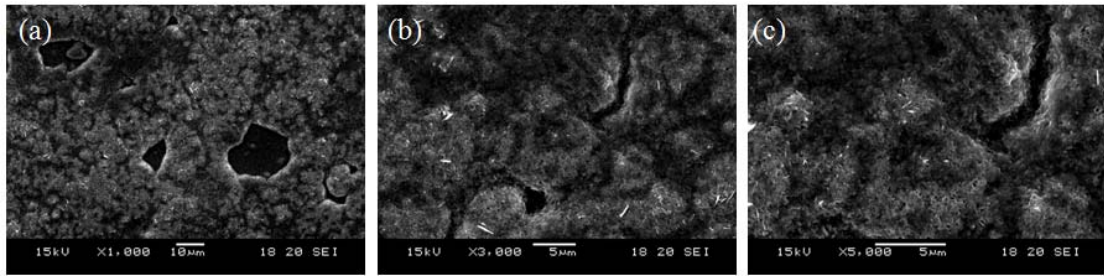


圖 3-22、Ti#試片經由 700°C 氧化反應後之 SEM 結果圖；(a)1000 倍，(b)3000 倍，(c)5000 倍。

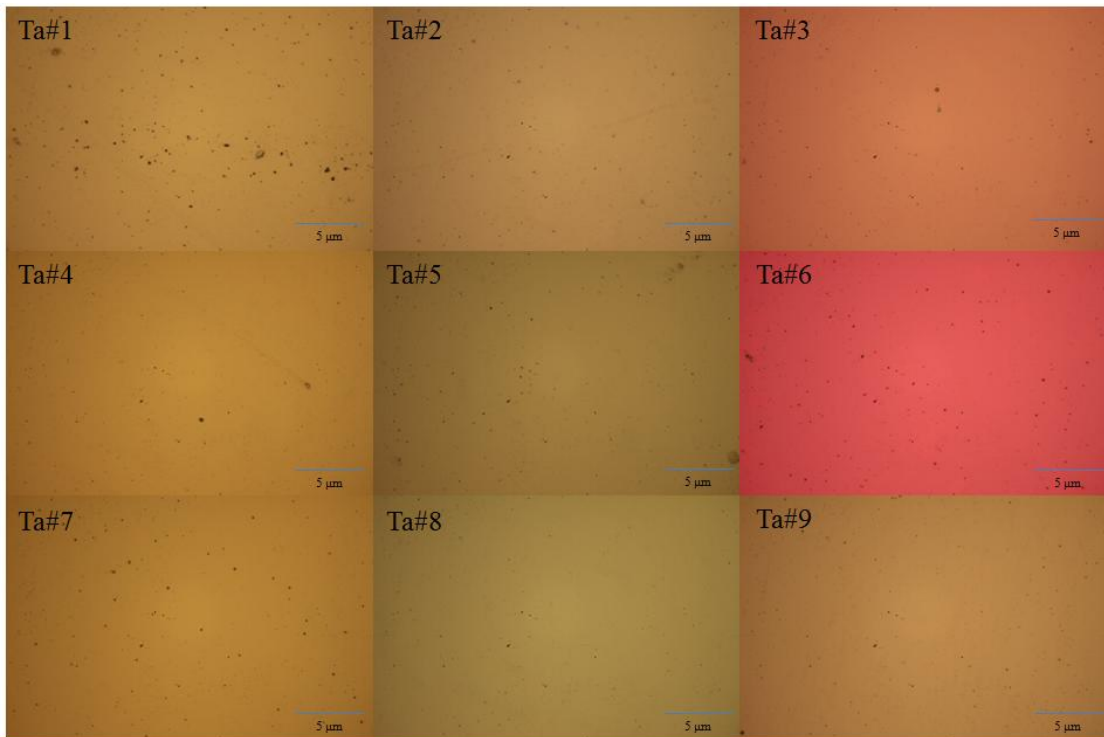


圖 3-23、Ta#試片初鍍膜之 OM 圖。

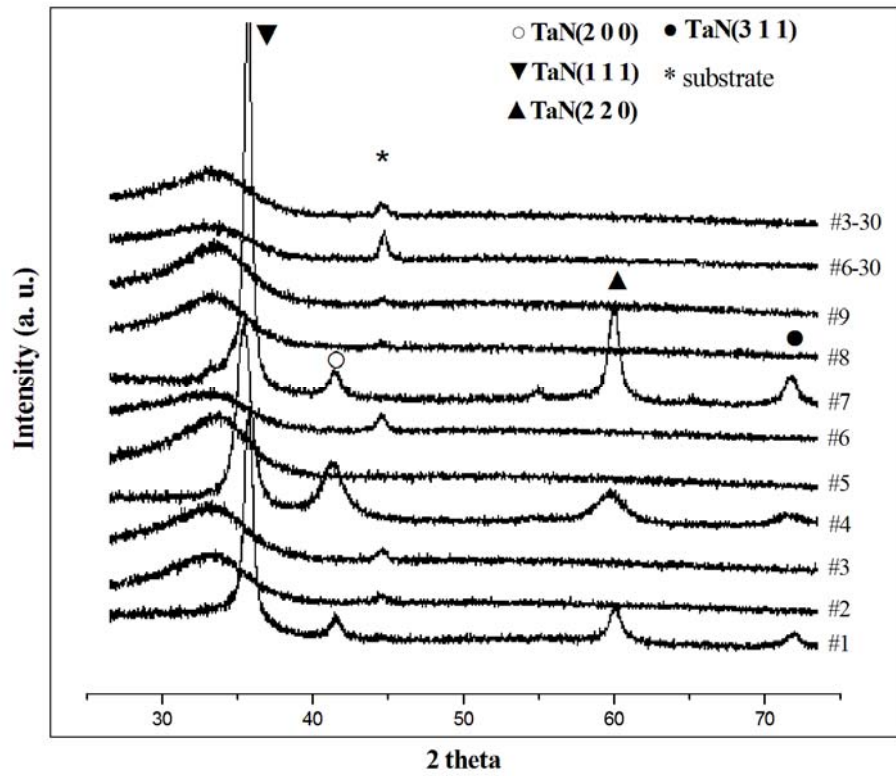


圖 3-24、Ta#試片之低掠角 XRD 結果。

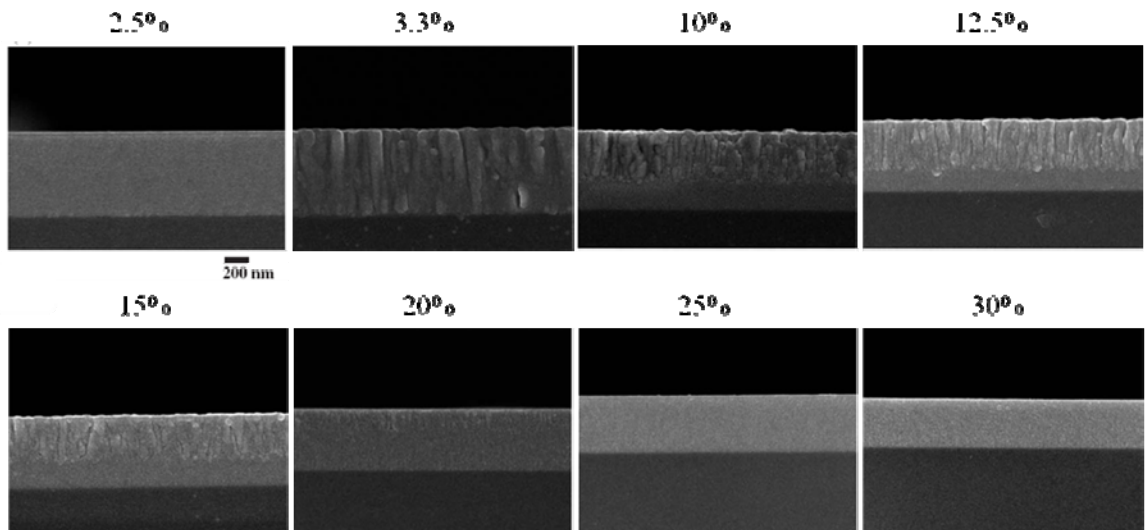


圖 3-25、不同氮氣流量下之 TaN 薄膜 SEM 截面圖^[24]。

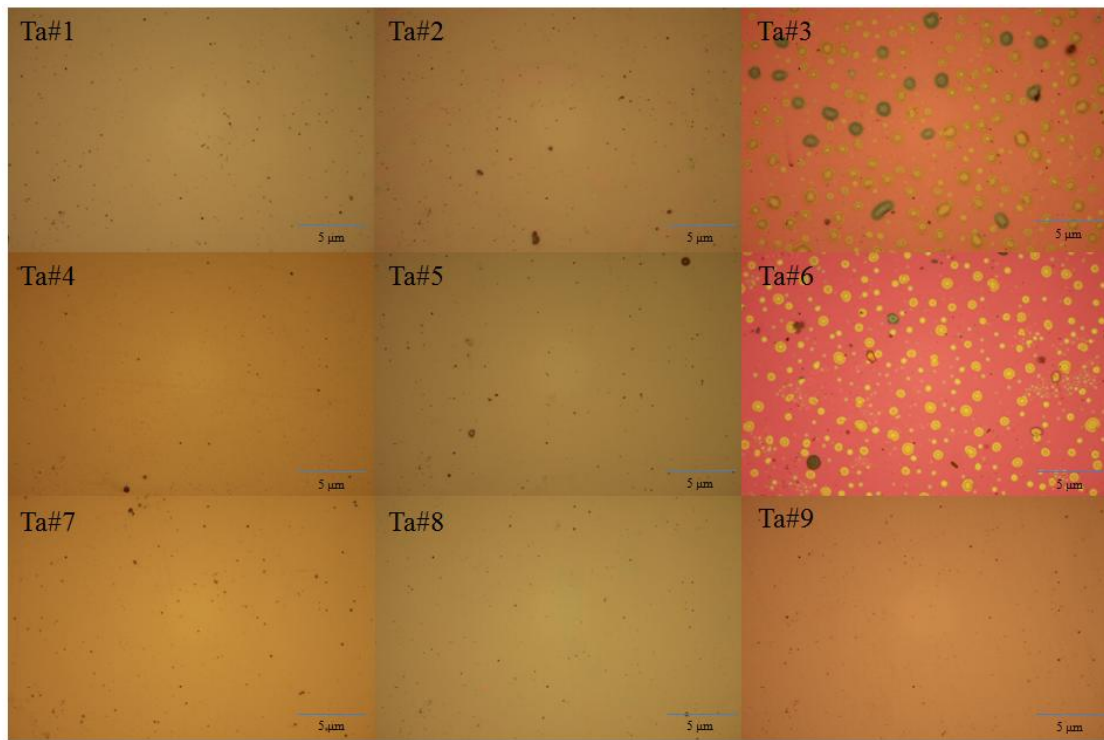


圖 3-26、Ta#試片經由 30 次熱反覆實驗後之 OM 圖。

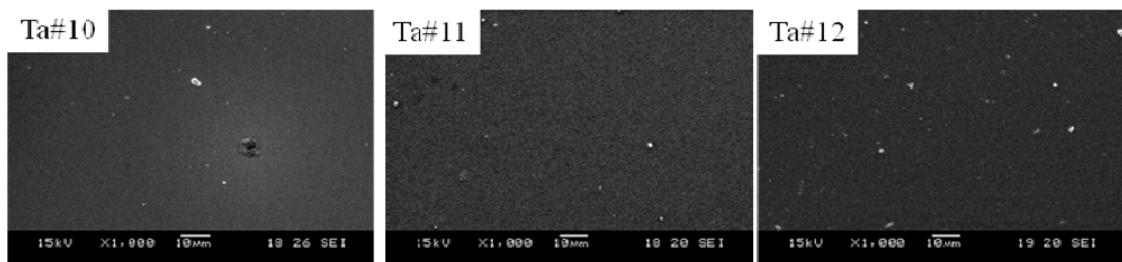


圖 3-27、Ta#10~12 試片經由 500°C 氧化反應之 SEM 結果。

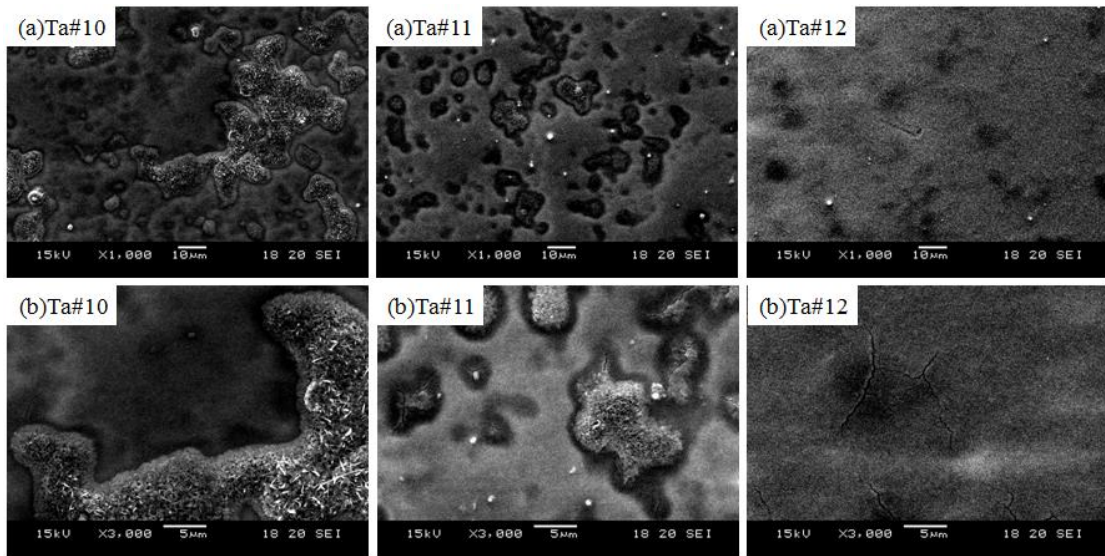


圖 3-28、Ta#10~12 經 700°C 氧化反應 SEM 結果；(a)1000 倍，(b)3000 倍。

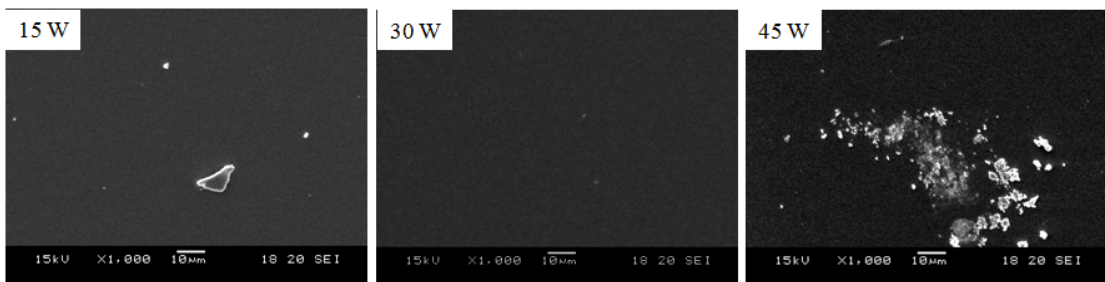


圖 3-29、Ti-Ta-N 鍍膜經由 500°C 氧化反應後之結果。

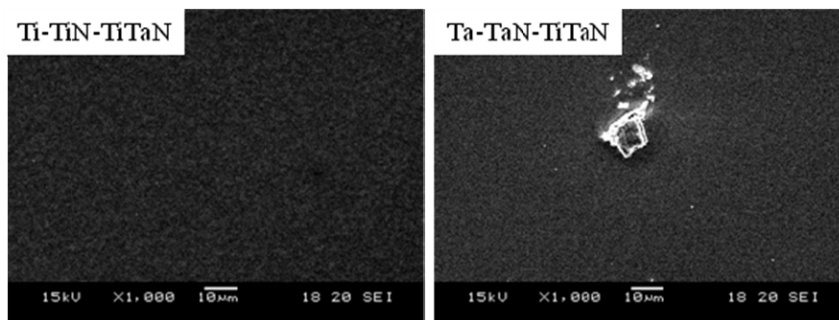


圖 3-30、Ti-TiN-TiTaN 與 Ta-TaN-TiTaN 多層膜，500°C 氧化反應後之結果。

肆、参考文献

- [1] G Hoogers, *Fuel Cell technology handbook*, ISBN: 0849308771, CRC Press LLC (2003).
- [2] Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., “*Mold for press-molding glass elements*,” United States Patent, No. 4721518 (1988).
- [3] Asia Optical Co., Inc., “*Glass molding tool*,” United States Patent, No. US2005/0144982 A1 (2005).
- [4] Asia Optical Co., Inc., “*Glass molding die*,” United States Patent, No. US7146828 B2 (2006).
- [5] Hon Hai Precision Industry Co., Ltd., “*Mold for molding glass elements*,” United States Patent Application Publication, No. 2006/0065018 A1 (2006).
- [6] Kinik Company, “*Mold for glass*,” United States Patent Application Publication, No. US2007/0186590 A1 (2007).
- [7] Ether Precision, Inc., “*Mold for press-molding glass elements*,” United States Patent Application Publication, No. US2007/0186589 A1 (2007).
- [8] Asia Optical Co., Inc., “*Glass molding die and renewing method thereof*,” United States Patent, No. US7220448 B2 (2007).
- [9] Tokai Rubner Industries, Ltd., “*glass molding die*,” United States Patent Application Publication, No. US2007/0193304 A1 (2007).
- [10] Robert William Flynn, Littleton, Co., “*Molding core coating*,” United States Patent Application Publication, No. US2004/0051026 A1 (2004).
- [11] Konica Minolta Opto, Inc., “*Mold for molding optical glass and method of manufacturing optical glass element*,” United States Patent Application Publication, No. US2006/0130522 A1 (2006).
- [12] Hoya Corporation, “*Mold for producing glass articles*,” United States Patent, No. 5125949 (1992).
- [13] Hon Hai Precision Industry Co., Ltd., “*Mold for molding glass pieces*”

- and method for making mold,*” United States Patent Application Publication, No. 2005/0284178 A1 (2005).
- [14] J. A. Ghani, I. A. Choudhury, and H. H. Hassan, “*Application of Taguchi method in the optimization of end milling parameters,*” J. Mater. Process. Tech., **145**[1], 84-92 (2004).
- [15] R. Jeyapaul , P. Shahabudeen , K. Krishnaiah, “*Quality management research by considering multi-response problems in the Taguchi method - a review,*” Int. J. Adv. Manuf. Tech., **26**[11-12], 1331-1337 (2005).
- [16] P. J. Ross, Taguchi Techniques for Quality Engineering, Second Edition, McGraw-Hill (1996).
- [17] X-ray pattern JCPDS- card, No. 38-1420 (TiN).
- [18] X-ray pattern JCPDS- card, No. 17-0386 (Ti₂N).
- [19] T. Hayashi, A. Matsumuro, M. Muramatsu, Y. Takahashi, and K. Yamaguchi, “*Synthesis of Ti-N thin films prepared by dynamic ion mixing technique and their mechanical properties,*” Thin Solid Films, **349**[1-2], 199-204 (1999).
- [20] J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, and N. Croitoru, “*Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates,*” Thin Solid Films, 197[1-2], 117-128 (1991).
- [21] G. I. Grigorov, K. G. Grigorov, M. Stojanova, J. L. Vicens, J. P. Langeron, P. Denjean, and L. Ranno, “*Iron diffusion from pure Fe substrate into TiN buffer layers,*” Physica C, **241**[3-4], 397-400 (1995).
- [22] A. Mège-Revil, P. Steyer, G. Thollet, R. Chiriac, C. Sigala, J. C. Sánchez-Lopéz, and C. Esnouf, “*Thermogravimetric and in situ SEM characterisation of the oxidation phenomena of protective nanocomposite nitride films deposited on steel,*” Surf. Coat. Tech., **204**[6-7], 893-901 (2009).
- [23] X-ray pattern JCPDS- card, No. 32-1283 (TaN).
- [24] T. C. Li, B. J. Lwo, N. W. Pu, S. P. Yu, and C. H. Kao, “*The effects of*

nitrogen partial pressure on the properties of the TaN_x films deposited by reactive magnetron sputtering,” Surf. Coat. Tech., 201[3-4], 1031-1036 (2006).

- [25] W. Feng, H. Zhou, and S. Z. Yang, “*Gas pressure dependence of composition in Ta-Ti-N films prepared by pulsed high energy density plasma,*” Mater. Chem. Phys., **124[1]**, 287-290 (2010).