

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

SOFC 高溫封裝用玻璃陶瓷材料與金屬及鍍膜層之
界面反應研究

**The study of interfaces on the metal and films with SOFC
sealing materials**

計畫編號：1002001INER050

受委託機關(構)：國立聯合大學材料系

計畫主持人：林惠娟 教授

聯絡電話：037-382242

E-mail address：hjin@nuu.edu.tw

核研所聯絡人員：劉建國

報告日期：100 年 11 月 25 日

目錄

目錄.....	I
中文摘要.....	1
Abstract.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
一、緣起.....	3
二、計畫目的.....	4
三、重要性.....	5
貳、研究方法與過程.....	6
一、研究方法.....	6
二、實驗參數.....	7
三、實驗過程.....	8
(一)試片製備.....	8
(二)實驗方法.....	8
參、主要發現與結論.....	10
肆、參考文獻.....	19

中文摘要

本研究利用熱反覆及沾黏實驗，探討金屬模具基板、鍍膜與封裝用 GC9 玻璃材料之間的界面反應情形，結果顯示(Ti, Ta)N 多層鍍膜披覆性佳，且能有效提升 SKD11 基板之高溫熱穩定性，經過 100 次熱反覆試驗之後，鍍膜確實不受熱衝擊而剝落；經過 500 次的反覆沾黏測試後，玻璃成分不會擴散至鍍膜內部，且鍍膜不會與 GC9 玻璃產生沾黏。

Abstract

In this study, the thermal cycling test and sticking test were investigated the interaction between the substrate, coatings and GC9 glass. It was found that (Ti, Ta)N multilayer coatings had good adhesion with substrates, and could effectively improve the high thermal stability of SKD11 substrates. The coatings did not spall off after 100 times thermal cycling, and did not sticking with GC9 glass after 500 times sticking tests.

壹、計畫緣起與目的

一、緣起

一般 SOFC 封裝製程是將熔製好的玻璃塊材研磨成粉末，再混合溶劑塗佈於欲密封之位置，最後加壓加熱燒結成形^[1]。但存在有高孔隙率、玻璃結晶溫度低以及尺寸控制不易等問題，因此將模造成型製程導入 SOFC 封裝中，將可提供高可靠度之封裝元件。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，以及模具的使用壽命。

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^[2]。而在模造工業上，精密的模造製程常用於模具上的鍍膜材料，大部分是以貴金屬為主，如 Pt、Ir...等貴金屬或其化合物^[3]，鍍覆於模具表面以改善模具的機械性質與壽命，但是由於貴金屬的靶材昂貴，且修膜的製程相當繁複，造成模造產品的成本提

高，因此開發低單價的合金膜與化合物膜相當重要。

因 TiN 具有高硬度、高耐磨耗性和化學穩定等特性，已經被廣泛運用在模具表層的表面處理，提升其機械性質與使用壽命。但是 TiN 薄膜較低的抗高溫氧化性則限制了其進一步的發展，因為模具常在高溫下工作，薄膜的高溫氧化行為會導致力學性能的衰退，因此許多研究開始朝向摻雜其他金屬元素^[4-6]和非金屬元素^[7-9]等方向努力，以提升 TiN 薄膜抗高溫氧化的能力。因此，本研究計畫配合 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

本研究計畫接續前一年之研究，並配合 SOFC 電池堆封裝之目標需求，考慮適當的模具材料及其表面鍍膜，並深入探討多層膜在玻璃封裝材料與模具之間的界面反應，建立玻璃封裝材料與模具及鍍膜材料間的熱穩定性資料，並減少玻璃封裝材料之沾黏現象與提高模具使用壽命等，以期提供高可靠性及規格化封裝製

程，亦可應用於多樣化的封裝材料，符合 SOFC 封裝元件產業化之應用趨勢。

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瞭解外，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

本研究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/TiN/TiTaN 多(三)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，控制多層膜不同的分層厚度，使用田口實驗計畫法以 L_{18} 直交表設定各參數。利用彩色分光儀的亮度數據，以及低掠角繞射峰數據，搭配田口式參數最佳化公式，探討不同的分層厚度對於鍍膜熱穩定性之影響。

為了改善鍍膜品質與最佳化，實驗依設計參數(即控制因子)及水準(level)的數目，選用 L_{18} 直交表並透過有效的分析，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。使用信號與雜訊比(Signal to Noise ratio, S/N比)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：

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

期望繞射峰強度與亮度的變化最小，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

表 2-1 為本項實驗所設定之各項因子名稱及表示之意義，本研究以田口法設計參數，為利用 L_{18} 直交表為設計基礎，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。利用工具鋼(SKD11)為濺鍍基材，以 Ti 靶材(純度>99.9%)以及 Ta 靶材(純度>99.9%)，並通入高純度氮氣，進行反應式濺鍍製備 Ti/TiN/TiTaN 多(三)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/氫氣流量比例 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/TiN/(Ti, Ta)N 多層膜，其參數設定如表 2-2 所示，並將此組參數代號設定為 T。使用田口式實驗規劃法，選用 L_{18} 直交表，T 系列的鍍膜參數，製備 18 組不同分層厚度之 Ti/TiN/TiTaN 多(三)層薄膜，如表 2-3 所示。

三、實驗過程

(一)試片製備

將 SKD11 工具鋼基板以固定的研磨程序及拋光至鏡面，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，接著利用 400#、600#、800#以及 1200#砂紙研磨，以消除加工痕跡，最後再利用 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 2-2 與表 2-3 參數設定進行鍍膜。

(二)實驗方法

1. 熱反覆試驗

進行熱反覆試驗時，先將爐溫加熱到 500°C ，再將室溫的試片放至爐中持溫 15 秒，然後取出空冷 60 秒，反覆操作 100 次循環，如圖 2-1 所示。

2. 反覆沾黏試驗

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。其實驗步驟為：試片從最高點下降至溫度為 500°C

的位置持溫 10 秒讓試片預熱，接下來降至最底部與玻璃塊材產生接觸。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並有荷重存在，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

將 GC9 玻璃塊材研磨成粉末，先將升降爐以每分鐘 10°C 速率升溫至 800°C，再將 GC9 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，如圖 2-2 所示。試片與模具以 500°C 預熱 1 分鐘後，再將玻璃膏模具內與試片接觸，以 2 kg 壓力施壓 10 秒後，將玻璃放置退火爐中以 500°C 退火 16 小時。

參、主要發現與結論

為了增加鍍膜與基板的附著力，必須使鍍膜與基板間的界面能量降低，減少雜質表面以增加鍍膜與基板的鍵結力，以及降低鍍膜與基板間的界面應力梯度。在改善鍍膜與基板附著力方面，界面層鍍製最主要的方式，界面層也稱為緩衝層，主要是沉積一層非常薄的金屬層，大約 100 到 200 個奈米尺度^[10]，能夠使基板與鍍層間的界面應力梯度降低，增加鍍層的附著力。而實驗結果顯示，TiTa_nN 多層膜的熱穩定性較 TiTa_nN 或 TiN 單層膜的熱穩定性佳，原因是由於多層膜有 Ti 作為界面緩衝層，能夠減少鍍膜與基板的熱膨脹係數差異，減少熱處理產生的應力梯度，避免鍍膜與基材表面產生剝離情況。

將表 2-2 的 T1 至 T4 進行熱反覆的實驗後，將初鍍膜與熱反覆後的試片以 SEM 觀察表面形貌觀察。圖 3-1 為(Ti, Ta)_nN 初鍍膜試片之表面形貌比較，由圖中可以發現到利用磁控濺鍍法所製備成的薄膜，其表面非常平整且均勻，沒有發現到孔洞以及裂紋等鍍膜缺陷存在。但經過 500°C 熱反覆試驗 100 次後試片之表面形貌差異開始出現，如圖 3-2 所示。T1 試片表面因為熱衝擊之關係，產生大面積的裂紋，但是 T2 與 T3 試片並沒有產生龜裂的現象，只有

鍍膜表面產生小團簇與較粗糙的表面，而 T4 試片的表面形貌在經過熱反覆試驗後無明顯之變化；因此推論可能是由於在 500°C 熱反覆的過程中，造成試片產生氧化反應生成氧化物，而使得 T1 試片發生破裂之現象，而隨著分層厚度參數的不同，其氧化的程度也不相同，故 T2 與 T3 試片僅有產生團簇與表面變粗糙之現象，而 T4 試片仍維持較佳的鍍膜表面。

圖 3-4 為 T1 至 T4 試片的亮度變化與 X-ray 繞射峰角度及強度變化之關係圖，由圖中可以發現，T1-T4 試片經過 500°C 的熱反覆試驗後，可以發現全部的試片亮度皆有下降的現象，但是不同分層厚度的試片其亮度下降的程度並不相同，在圖中可以發現當亮度的變化越大，其 X-ray 繞射峰的強度與位置也變化越大，本研究已設計以亮度的變化趨勢作為判斷鍍膜好壞的簡易量測指標，並據以申請專利中。

為了探討是否因為氧化反應之關係，而造成鍍膜試片之表面發生龜裂、變粗糙以及產生小團簇之現象，因此針對鍍膜試片作低掠角繞射分析晶體結構之變化。圖 3-3 為 (Ti, Ta)N 試片初鍍膜與熱反覆試驗後之低掠角 X-ray 繞射比較圖，由圖中可以發現初鍍膜中，分層的厚度不同，並不會造成峰值的角度位移，只有訊號的強度會

有差異；經過 500°C 熱反覆 100 次實驗後，並沒有發現到氧化物生成的訊號，表示無產生嚴重的氧化現象，但 T1-T3 試片的(1 1 1)繞射峰強度皆會下降而 T4 的峰值幾乎沒有改變，以 T1 試片的訊號強度下降最為明顯；T1 試片的(1 1 1)繞射峰面積減少且產生往高角度偏移之現象，根據布拉格繞射定律，當角度增加時代表晶格常數減少，但 T4 試片卻沒有發生變化；對照標準圖譜觀察到 T1 至 T3 試片其繞射峰由初鍍膜的 TiTaN_2 峰值往 TiN 峰值移動，推測可能由於表面與空氣接觸，氧化現象較嚴重造成氧原子進入晶格改變表面的結構，形成缺陷扭曲晶格因此造成薄膜的峰面積與繞射峰位置發生改變；T1 試片之繞射峰面積與角度變化最大，推斷其表面之氧化程度較嚴重，而 T4 試片的繞射峰面積與角度幾乎沒有變化，因此判斷其氧化之程度最小。再從自由能觀點中可發現，在 500°C 的溫度下鈦、鉭氧化物的自由能比鈦、鉭氮化物的自由能低，故氧化反應為一種穩定的趨勢，又 TiN 的自由能較 TaN 的自由能低，相對的 TiN 較 TaN 不易氧化且穩定；對照低掠角 X-ray 繞射之繞射峰位移結果，表示鍍膜中的 Ti 與 Ta 可能都與 O 產生鍵結形成氧化物，但 TiN 較穩定故氧化的情況比 TaN 低，因此才會由 TiTaN_2 的峰值往 TiN 的峰值移動。

為瞭解試片經熱反覆試驗後，鍍膜表面的氧化情形，以 X 射線光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)針對鍍膜表面之 Ti-N、Ti-O 及 Ta-N、Ta-O 鍵結作分析。圖 3-5 為(Ti, Ta)N 試片經熱反覆試驗後之 XPS 分析結果，圖 3-5(a)為 T1-T4 試片之 Ti 2p³ 鍵結能圖譜，Ti-N 鍵結能約為 455.5 eV，Ti-O 鍵結能約為 458.5 eV，由圖中可以發現，T1 試片表面主要為 Ti-O 之鍵結，因而可以推斷此試片表面氧化現象最嚴重，而 T4 試片的鍍膜表面雖然形成部分 Ti-O 之鍵結，但也含有 Ti-N 之鍵結，因而可推斷其氧化現象較不嚴重。圖 3-5(b)為鍍膜之 Ta 4f 鍵結能圖譜，Ta-N 鍵結能約為 24 eV，Ta-O 鍵結能約為 26 eV，由圖中可以發現，T1 至 T4 試片表面主要為 Ta-O 之鍵結，只有部分為 Ta-N 之鍵結，且各試片之峰值位置相當靠近，因而可推斷鍍膜試片表面之 Ta-N 鍵結，有一定的氧化程度；最後比較 Ti 2p³ 與 Ta 4f 之鍵結能圖譜可發現，Ti-N 鍵與 Ti-O 鍵結的鍵結能差約為 2 eV，而 Ta-N 鍵結與 Ta-O 鍵結的鍵結能差小於 1 eV，由此結果可推斷鍍膜表面較易形成 Ta-O 氧化物。

圖 3-6 為 T4 試片 500 °C 下經過 1,000 次熱反覆後之低掠角 X-ray 繞射圖，由圖中可以發現到，經過 1,000 次熱反覆後，鍍膜

並沒有產生氧化物的繞射峰，顯示鍍膜經過多次的熱衝擊後，不會轉變成氧化物結構，而基板中的 Fe 元素也不會擴散到鍍膜表面，顯示鍍膜與基板的界面有良好的附著力與熱穩定性。

為瞭解鍍膜與基板在反覆的熱衝擊以及模造的過程中，鍍膜的表面氧化與內部的擴散現象，我們利用熱反覆系統與力回饋裝置進行鍍膜與 GC9 玻璃的反覆沾黏試驗。圖 3-7 為經過反覆沾黏試驗後之 T4 試片表面狀況圖，由圖中可以發現到，初鍍膜的試片表面相當平整，並沒有發現裂紋或是孔洞的缺陷，在經過 500 次的反覆沾黏試驗後，T4 試片的表面不會產生沾黏或破裂的情況，但是 T1 試片在經過反覆的沾黏後，發現到試片表面產生沾黏破壞的情況。在之前的分析中發現，T1 試片的熱穩定性較差，在高溫的反覆熱衝擊下，鍍膜容易產生氧化的情況，因此增加鍍膜破裂以及與玻璃發生沾黏；在機械性質方面，由於 T1 試片的硬度與附著力較差，因此與流動性較低的軟化玻璃接觸時，容易因為摩擦而產生破裂的情況。由實驗中可以證明，以相同的反覆沾黏試驗測試下，T4 試片確實較 T1 試片佳，能夠抵抗熱反覆的衝擊，鍍膜也不會與 GC9 玻璃產生沾黏。

圖 3-8 為 T4 試片在 900°C 高溫下經過 500 次反覆沾黏試驗後，進行 XPS 元素訊號縱深分析圖。由圖中可以發現到，鍍膜與 GC9 玻璃在反覆接觸沾黏後，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，而鍍膜成分也顯示為 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，顯示最外層的 TiTa₂N 層大約的厚度，但是可能因為熱擴散的影響，造成分層界面與厚度的誤差。而 O 的訊號也在此分層中逐漸減少，顯示經過此高溫的衝擊後，鍍膜的氧化擴散被阻擋在 TiN 層之外，而不會破壞鍍膜內部的結構；此外，在 TiTa₂N 與 TiN 分層的元素訊號中，並沒有發現 Fe 元素的存在，與之前在 800°C 煨燒的鍍膜試片，會有 Fe 穿透鍍膜而在表面形成氧化物的情況不同，推測可能是因為鍍膜試片反覆的在高溫與室溫下反覆動作，造成 Fe 擴散

的驅動力不足；也許 Fe 在 Ti 層有擴散的作用，但是因為 TiN 有較佳的阻障能力，使 Fe 元素無法擴散穿越 TiN 層進入 TiTaN 層，有效保護外層不會因為形成鐵氧化物而破壞鍍膜結構，因此經過反覆沾黏後鍍膜表面保持完整沒有脫落。

圖 3-9 為利用低掠角 X-ray 繞射圖譜中的(1 1 1)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 TiTaN 層分為 220、440、660 nm；由圖中可以發現到 A2B2C1 為最佳的分層厚度，剛好為 T4 試片的參數。圖 3-10 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 T4 試片參數之差異為 TiN 層需增厚 100 nm，方可達到理論的最佳實驗結果。

圖 3-11 為未鍍膜拋光基板以及鍍膜試片之表面圖，由圖中可以看到經過拋光後以及鍍膜後之基板，表面可以清楚鏡射出 NUU 字樣，顯示表面狀況非常良好。利用第 1 次熱壓鑄後的鍍膜試片，作 1,000 次的熱反覆試驗，並在每 200 次熱反覆後，都經過熔融 GC9 玻璃的熱壓鑄實驗，並觀察鍍膜是否會與 GC9 玻璃產生沾黏，如圖 3-12 所示。由圖中可以發現到經過 200 次熱反覆試驗後

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 GC9 玻璃形成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益趨明顯，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 GC9 玻璃發生反應並產生沾黏現象。

圖 3-13 為拋光基板跟鍍膜基板經過 500°C, 10 小時的煅燒後，再經過模造製程測試鍍膜的品質。由圖中可以發現，在高溫煅燒前，(a)拋光基板；與(b)鍍膜基板皆有良好的表面情況，但拋光基板在經過高溫煅燒後，氧化嚴重造成氧化物覆蓋於表面上，因此(c)表面的亮度幾乎消失；但鍍膜基板由於有(Ti, Ta)N 鍍膜保護，因此在經過高溫煅燒後，僅鍍膜表面產生顏色變化，對於(d)表面的亮度幾乎沒有影響。最後將高溫煅燒後之鍍膜試片，以模造製程測試鍍膜品質，模造過程中荷重為 2 kg，模造完成之 GC9 玻璃由左而右分別為(e)未施力；(f)持壓 1 秒鐘；及(g)持壓 3 秒鐘。結果顯示經過高溫煅燒後的鍍膜，經過模造製程後仍可以保持熱穩定性，不會與 GC9 玻璃發生沾黏或造成鍍膜表面破壞。

本研究利用熱反覆試驗、反覆沾黏試驗以及熱壓鑄實驗，分別針對鍍膜的耐熱衝擊、抗沾黏以及高溫熱穩定性做測試，結果顯示

(Ti, Ta)N 多層膜經過 100 次熱反覆後，鍍膜內部不會產生結構變化，且經過 500 次反覆沾黏試驗與熱壓鑄實驗後，鍍膜不會與 GC9 玻璃產生反應與沾黏的情況。

肆、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. 趙崇禮，*模造精密玻璃光學元件之超硬模具加工製程開發*，(1998).
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*,” *Precis. Eng.*, **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).

表 2-1 因子符號、意義及單位一覽表

Target	濺鍍用靶材(Ti、Ta)
RF	射頻濺鍍法(Radio Frequency)，功率單位(W)
DC	直流濺鍍法(Direct Current)，功率單位(W)
Bias	基板偏壓，單位(V)
Temp.	基板加熱溫度，單位(°C)
Rotation	基板旋轉速度，單位(rpm)
Buffer	Ti 緩衝層(Buffer layer)，厚度單位(nm)
Diffusion	TiN 阻障層(Diffusion Barrier)，厚度單位(nm)
Work	TiTaN 工作層(Working layer)，厚度單位(nm)

表 2-2 (Ti, Ta)N 多層膜分層厚度表

Multilayers				
	Ti	TiN	(Ti, Ta)N	Thickness
T1	200 nm	200 nm	440 nm	840 nm
T2	100 nm	200 nm	440 nm	740 nm
T3	200 nm	100 nm	440 nm	740 nm
T4	200 nm	200 nm	220 nm	620 nm

表 2-3 L_{18} 參數直交表

S	A*C	B TiN	C TiTaN	B*C	B*C	A Ti	A*B	A*B	Thickness nm
1	1	100	220	1	1	100	1	1	420
2	1	100	440	2	2	200	2	2	740
3	1	100	660	3	3	300	3	3	1060
4	1	200	220	1	2	200	3	3	620
5	1	200	440	2	3	300	1	1	940
6	1	200	660	3	1	100	2	2	960
7	1	300	220	2	1	300	2	3	820
8	1	300	440	3	2	100	3	1	840
9	1	300	660	1	3	200	1	2	1160
10	2	100	220	3	3	200	2	1	520
11	2	100	440	1	1	300	3	2	840
12	2	100	660	2	2	100	1	3	860
13	2	200	220	2	3	100	3	2	520
14	2	200	440	3	1	200	1	3	840
15	2	200	660	1	2	300	2	1	1160
16	2	300	220	3	2	300	1	2	820
17	2	300	440	1	3	100	2	3	840
18	2	300	660	2	1	200	3	1	1160

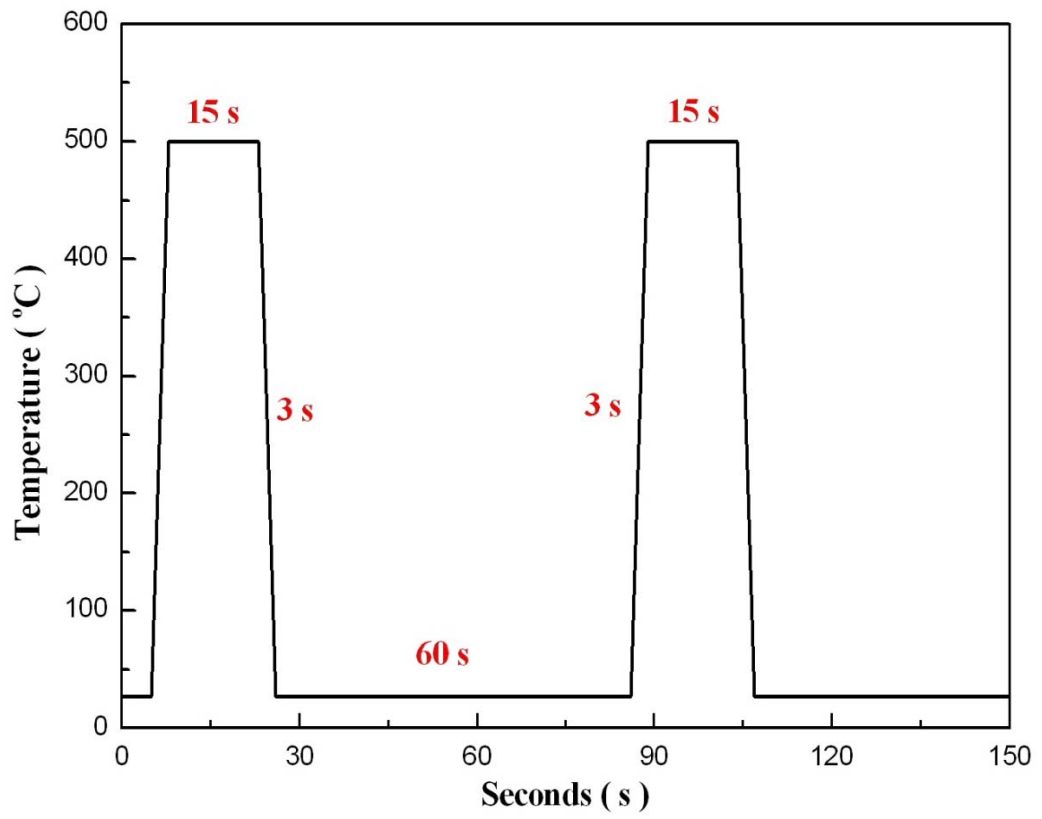


圖 2-1 熱反覆試驗循環流程示意圖。

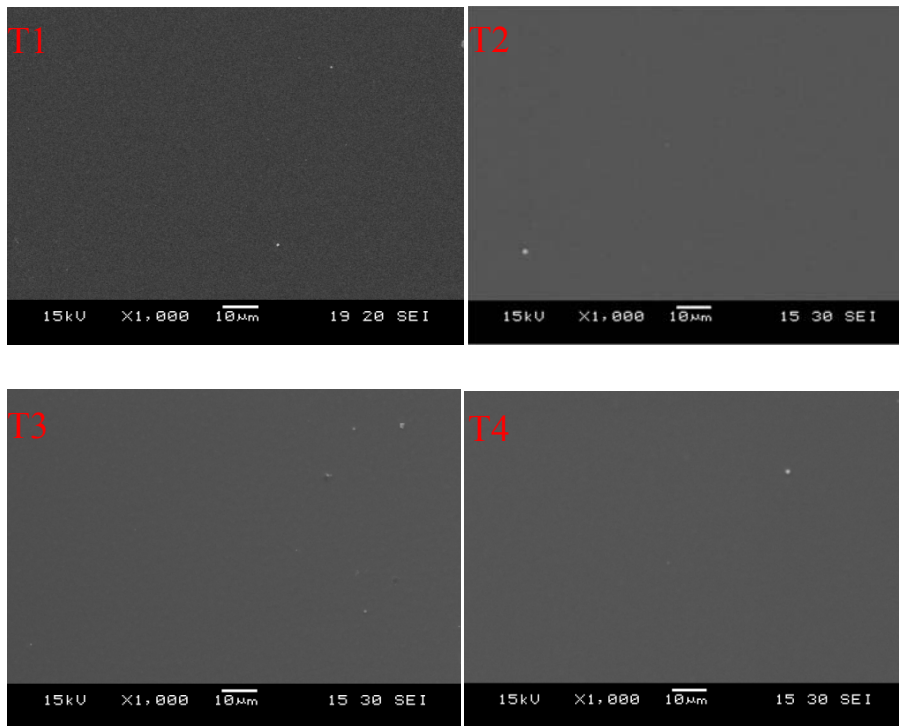


圖 3-1 (Ti, Ta)N 初鍍膜試片之表面形貌比較。

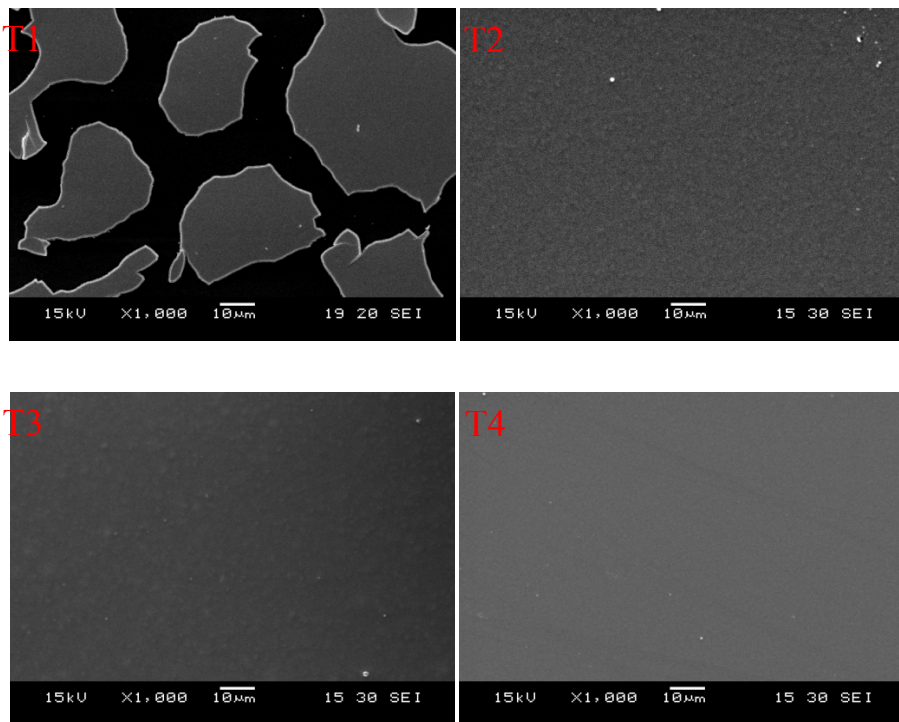


圖 3-2 經過 500°C 熱反覆 100 次後(Ti, Ta)N 試片之表面形貌比較。

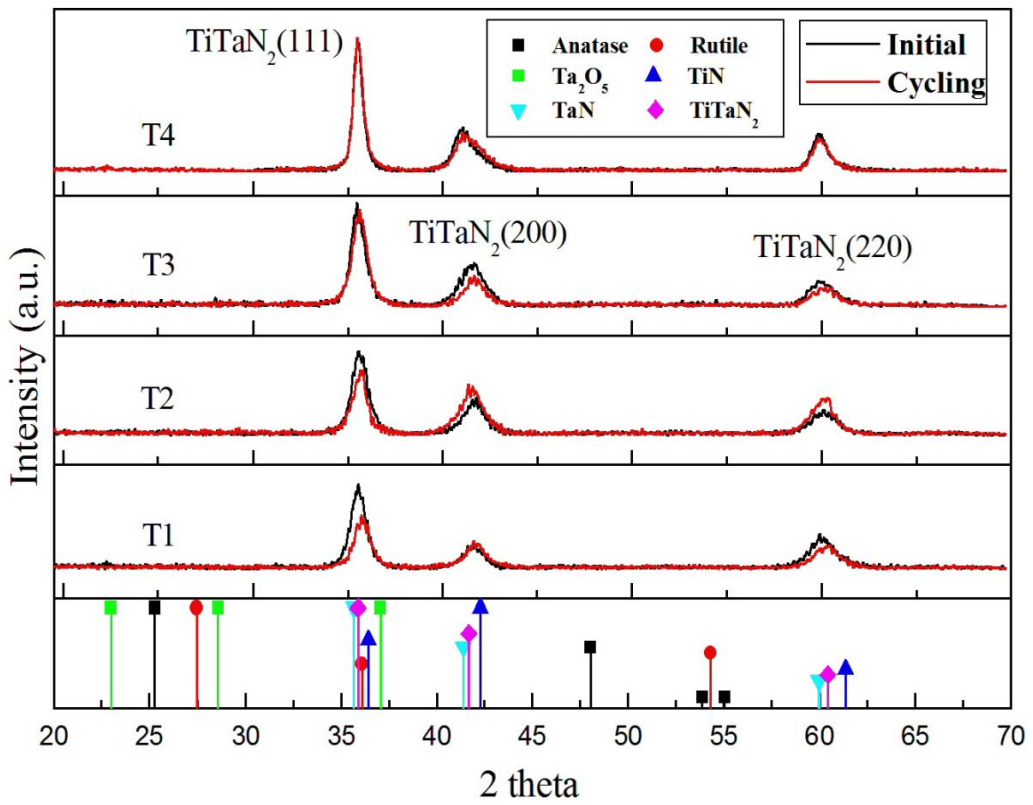


圖 3-3 500°C 熱反覆前後試片之低掠角 X-ray 繞射圖比較。

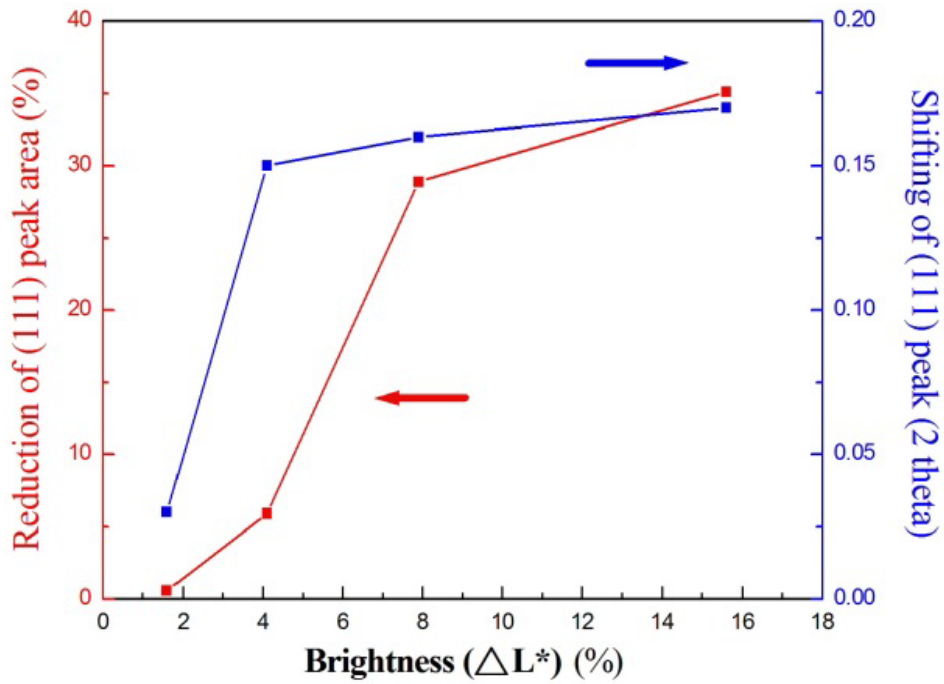


圖 3-4 熱反覆前後亮度變化與繞射峰強度及偏移量之關係。

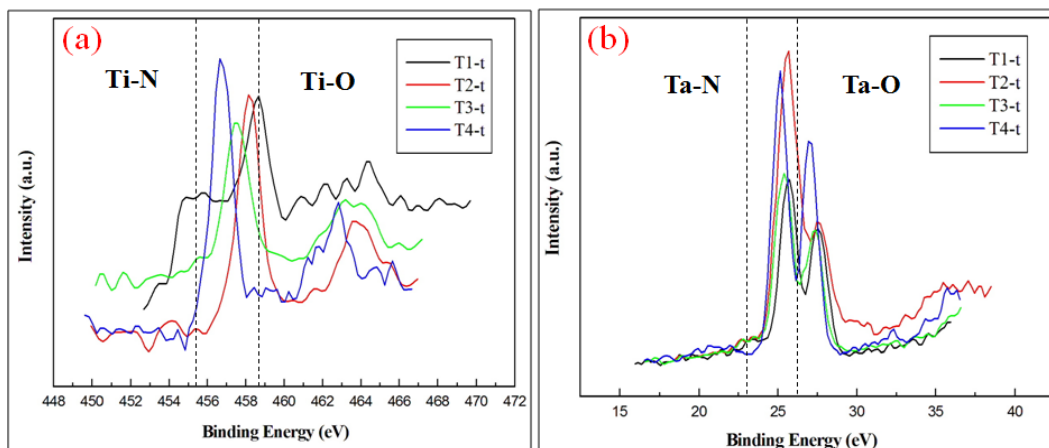


圖 3-5 500°C 熱反覆試驗後試片之 X 射線光電子能譜圖比較。

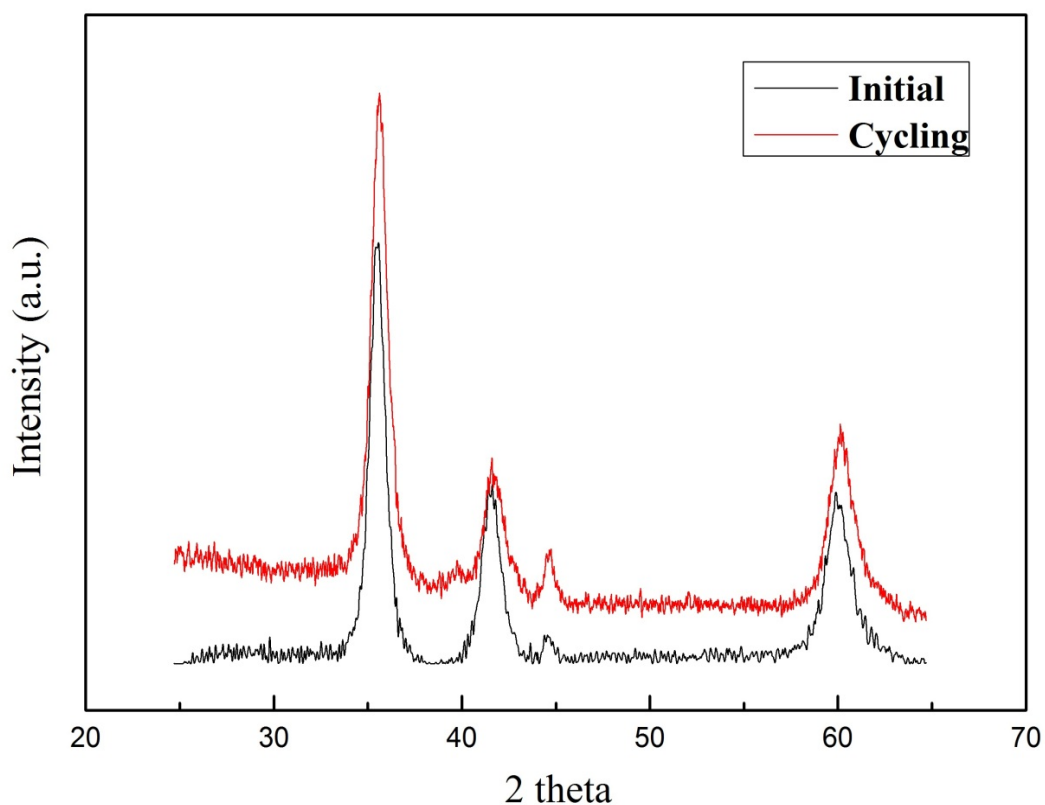


圖 3-6 T4 試片經過 1,000 次熱反覆試驗前後試片之 X-ray 低掠角繞射圖譜。

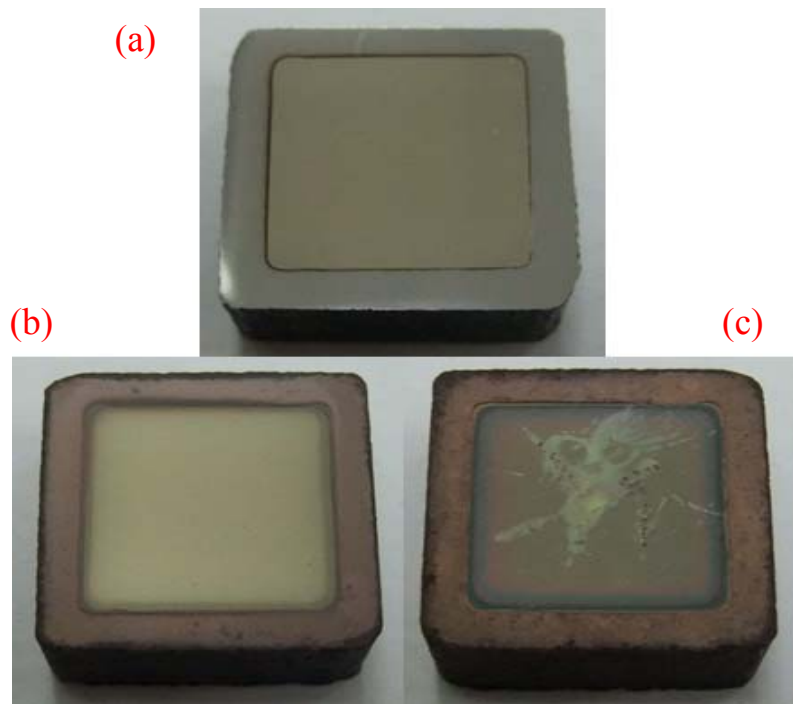


圖 3-7 (a)初鍍膜；(b)T4；及(c)T1 試片經反覆沾黏試驗後之表面狀況。

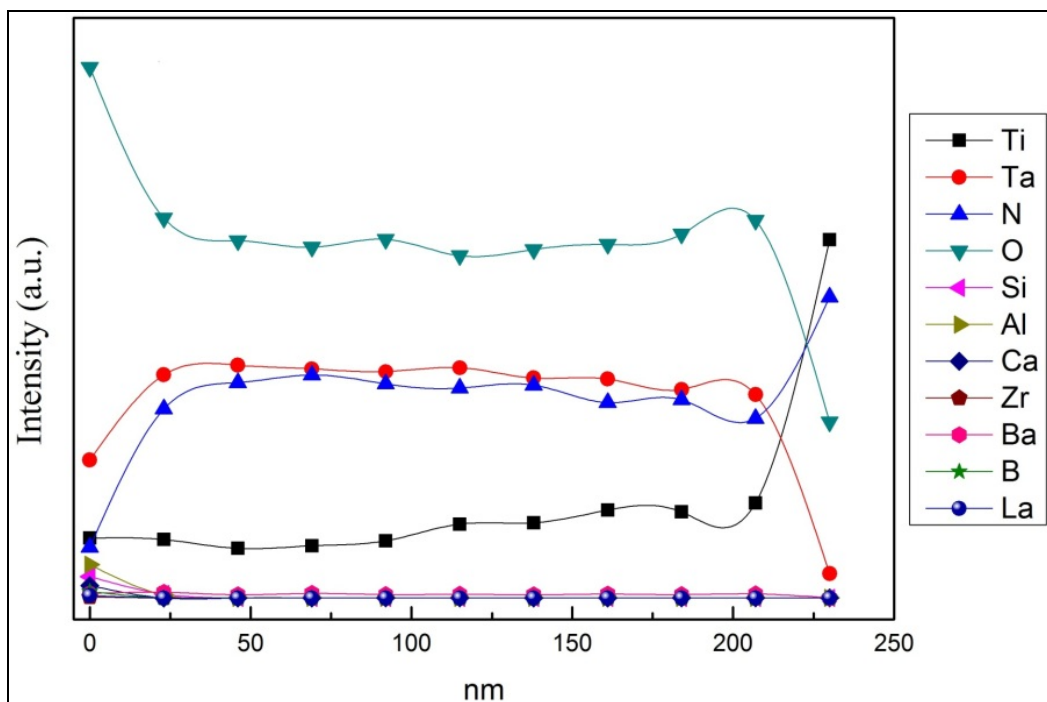


圖 3-8 T4 試片經過反覆沾黏試驗後鍍膜表面之 XPS 縱深分析。

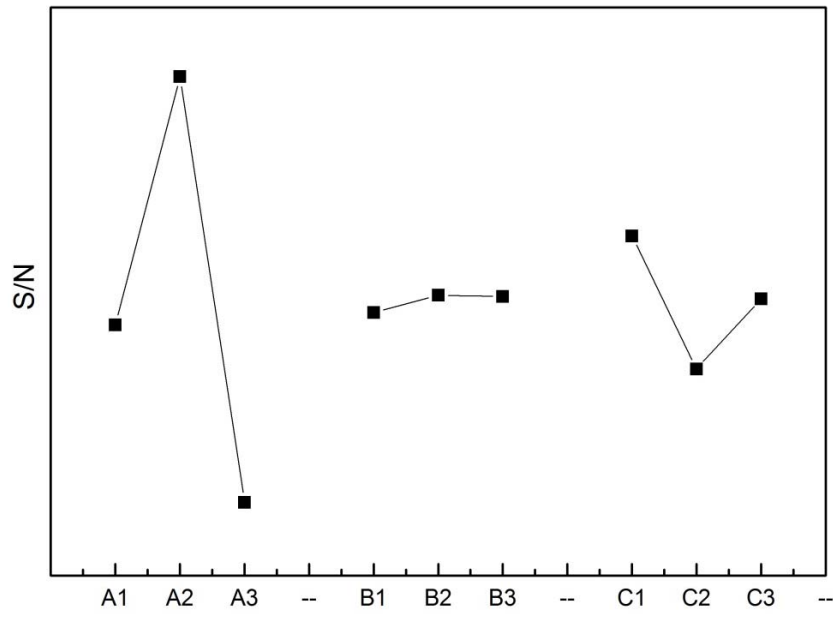


圖 3-9 以田口法分析主 X-ray 繞射峰強度變化之訊雜比。

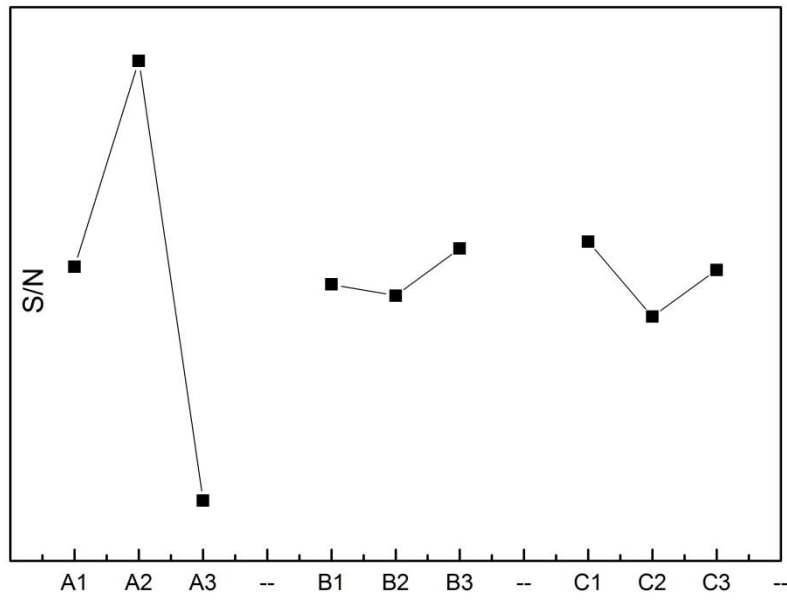


圖 3-10 以田口法分析鍍膜亮度變化之訊雜比。

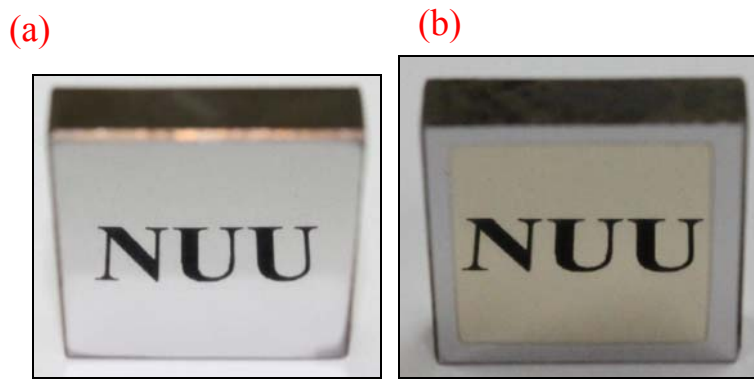


圖 3-11 (a)未鍍膜拋光基板；及(b)鍍膜基板之試片表面圖。

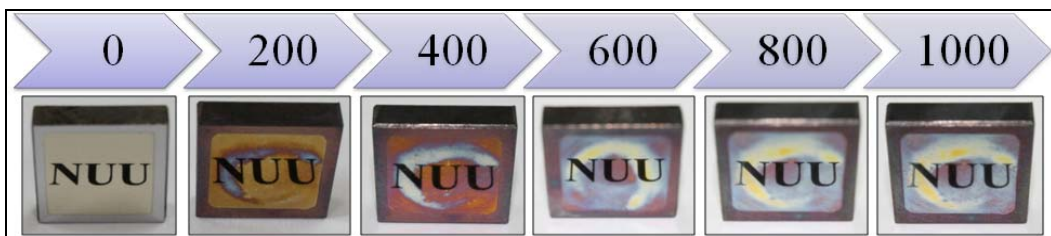


圖 3-12 T4 試片經過熱反覆試驗與熱壓鑄實驗後之試片表面狀況。

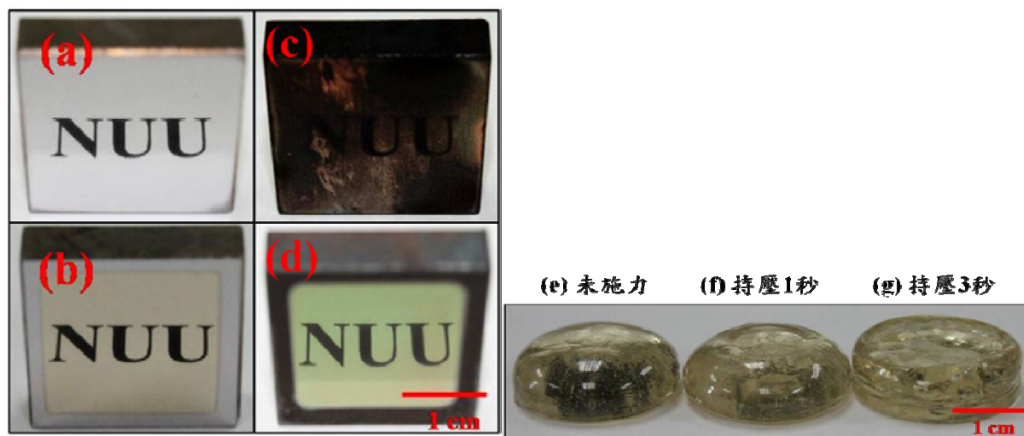


圖 3-13 (a)拋光基板；(b)鍍膜基板，與經過 500°C, 10 小時的煅燒後之試片(c)、(d)結果比較，以及(e)未施力；(f)持壓 1 秒；及(g)持壓 3 秒之模造製程 GC9 玻璃成品。