

國 立 交 通 大 學

機 械 工 程 學 系

碩 士 論 文

玻 璃 熱 壓 模 具 鍍 膜 之 研 究

Research on Mold Coating for Glass Hot Embossing

研 究 生：侯 祺 津

指 導 教 授：洪 景 華 教 授

中 華 民 國 一 百 零 三 年 八 月

玻璃熱壓模具鍍膜之研究

Research on Mold Coating for Glass Hot Embossing

研究生：侯祺津

Student: Kei-Chon Hao

指導教授：洪景華 教授

Advisor: Dr. Ching-Hua Hun

國立交通大學  
機械工程學系  
碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Mechanical Engineering

August 2014

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零三年八月

# 玻璃熱壓模具鍍膜之研究

研究生:侯祺津

指導教授:洪景華 教授

國立交通大學機械工程學系

## 摘要

玻璃熱壓成形技術是光學玻璃元件重要的製程方式，具有能大量製造和降低製作成本等優點。但在模造過程中玻璃常與模具發生沾黏，以致發生成品良率不佳和模具損壞的問題。為了解決上述的問題，一般都會在模具鍍上 Pt-Ir 薄膜和 DLC 薄膜等，或是抗沾黏材料 WC、SiC、GC 等製作模仁，但兩者的成本較高且製作困難。另外在玻璃與薄膜沾黏的部份，在目前搜尋的文獻中暫無明確證據顯示玻璃沾黏與薄膜表面自由能的關係。因此本研究通過參考文獻嘗試製作出成本較低，並在熱壓後不會與玻璃發生沾黏的鍍膜層，並期望利用薄膜的固體表面自由能，能有效地判斷薄膜在熱壓前與玻璃沾黏行為。

本研究進行中先成功地製作出抗沾黏 CrN 與 SiN 薄膜，並對其進行固體表面自由能後的計算，接着再進行玻璃接觸與玻璃熱壓實驗，證實了當薄膜的固體表面自由能越低且薄膜的熱穩定性越好時，薄膜與玻璃發生沾黏的機會越少。

關鍵字: 玻璃熱壓、接觸角、表面自由能

# Research on Mold Coating for Hot Embossing of Glass

Student: Kei-Chon Hao

Advisor: Dr. Ching-Hua Hung

**Department of Mechanical Engineering**  
**National Chiao Tung University**

## Abstract

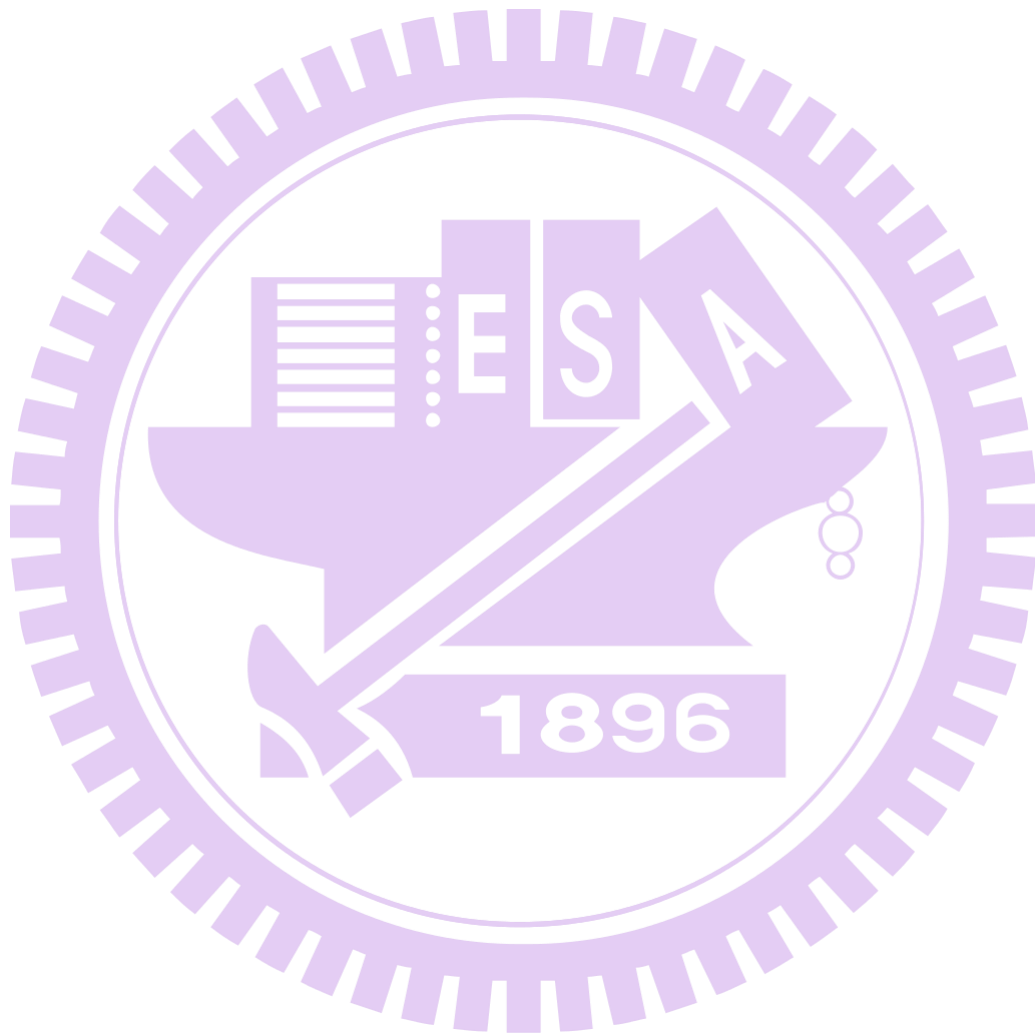
Glass hot embossing is an important technique for optical elements fabrication in recent years. It is generally used to manufacture optical lenses with the advantages of low-cost and steady quality. In the molding process, glass is often sticking with mold and that will make mold damage and poor product yield. In generally some materials like Pt-Ir and DLC films can be coated on the mold surface or hardened alloys such as WC, SiC, GC can be used to make the mold to solve the sticking problems, but both solutions suffer from high cost and manufacture difficulties, also, from research on related literatures, there are no evidence that show the relationship between glass sticking and the surface free energy of coated materials. Therefore, this research tries to use coating materials with lower cost for the non-sticking coating for glass hot embossing, and also expects to verify if the surface free energy method can be used to effectively determine the sticking behavior of the glass and films before the hot embossing process.

In the beginning of this research, non-sticking coatings with CrN and SiN were successfully made. After that, the surface free energy of the films were calculated and both the glass contact and glass hot embossing experiments were



conducted. Experimental results showed that, the lower surface free energy and the better the thermal stability of the films, the less sticking was found between the films and glass.

Keywords : glass hot embossing, contact angle, surface free energy



# 誌謝

首為要感謝兩年前沒有因為我成績太差而不收我的老師洪景華，感謝老師對我在研究過程中所出現的問題都能引導我走向正確的方向，在討論問題時老師都會用和藹的語氣指正我的錯誤，另外在研究的進度上，感謝老師給予我很大的空間，使我能夠安心的進行研究。這兩年，老師辛苦了。

感謝口委徐瑞坤教授、洪榮崇教授、李昭德博士撥空參與學生的論文口試，並針對論文提出許多寶貴的建議，使論文更為完整。另外特別感謝李昭德博士在實驗設備與實驗方法上對學生提出了許多建議，使學生的研究能夠順利完成。

感謝408的學長姐:榮崇(大學長)、明輝、彥彬、志嘉、麒禎、志傑、宇中、銘傑、毅恆、正斌、文玉，以及407的各位帶給我一個畢生難忘的迎新，雖然以後的迎新我應該沒有機會參與，但我希望實驗室的這個傳統能夠繼續下去。另外要特別感謝彥彬學長在實驗設備上的耐心教學，使我對機台有更深刻的認識。感謝同學:天才東祐、才女婉伶以及飛機毛笛蘇(逸翔)在研究上的幫助以及在生活上的協助，特別是禽獸笛蘇，其實跟你一齊做實驗是一件很快樂的事情，雖然要拆機台的時候比較麻煩。感謝你們在這兩年來帶給我無限的歡樂，跟你們一齊聊天都會讓我有一種放鬆的感覺，希望你們以後都能找到好的工作，之後買張機票來澳門讓我帶你們到處走走。感謝學弟妹:岳洲、佑傑、明惠、哲維、偉綸在各種事情上的幫忙，宋岳洲呢，不想講啦，有空來找我，就這樣。佑傑要趕快找個女朋友，不要再騷擾東祐啦。明惠就要對自己有多點信心，你可以的。假文青哲維，你太瘦了，不要只泡咖啡，文青也是要吃飯的。偉綸，雖然台大那邊要忙，但也要常來實驗室呀，都沒看到你。打完還差時忘了宗岳，看到你的學習態度，令我也有點認真起來，不然彈力應該就退選了吧，有機會我們上海見。

感謝在台六年所有幫過我的人，台灣的人都很好，非常有禮貌和愛心，就跟以前的澳門一樣。我最重要是想謝謝大學四年的幾位澳門室友、省油車的隊員們以及在新竹兩年的室友們，我相信能認識各位都是緣份的安排，相信過幾年後從電腦看到之前跟各位拍的照片一定會非常想念各位，可能那時就是請假買機票的時候了。

最後，非常感謝我的家人，爸媽是一定要謝的，另外還有老婆和我最愛的狗(龍仔)，雖然在研究上你們幫不了什麼，但是回家看到你們會讓我覺得心情放鬆，好讓我好好的睡一覺。

侯祺津 謹誌

# 目錄

摘要.....	I
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	X
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 玻璃熱壓技術.....	2
1.3 薄膜沉積技術.....	3
1.4 文獻回顧.....	5
1.5 研究動機與目的.....	7
1.6 研究方法.....	8
第二章 相關原理介紹.....	9
2.1 接觸角.....	9
2.1.1 Young's Equation 修正式.....	11
2.2 表面自由能介紹.....	14
2.2.1 固體表面自由能及計算方法.....	15
2.2.2 Owens-Wendt Method.....	16

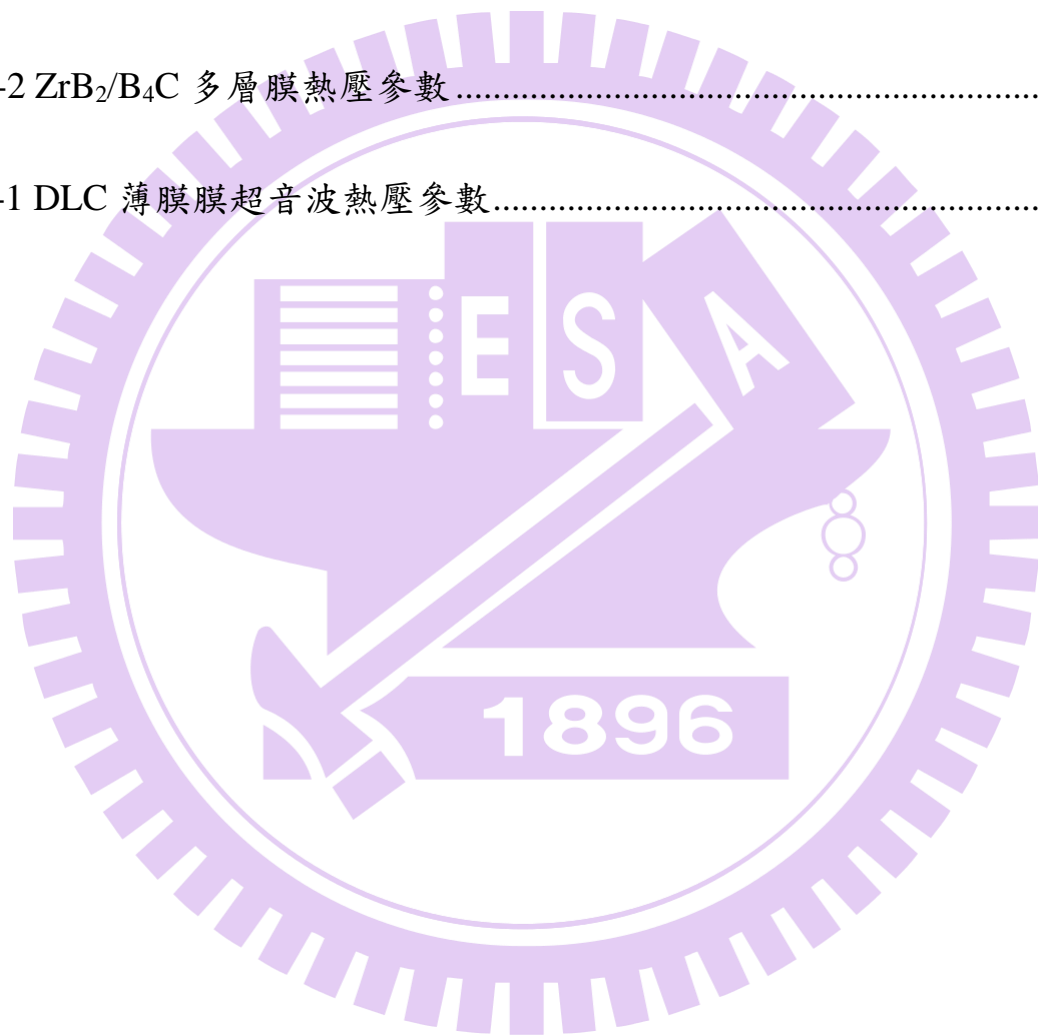
2.3 薄膜成形與製鍍方法 .....	17
2.3.1 吸附 .....	18
2.3.2 脈衝直流磁控濺鍍(Pulsed DC Magnetron Sputtering) .....	19
2.4 玻璃模造原理 .....	22
<b>第三章 實驗方法與相關設備介紹 .....</b>	<b>24</b>
3.1 鍍膜設備 .....	24
3.1.1 試片規格與前處理 .....	26
3.1.2 鍍膜實驗流程 .....	27
3.1.3 鍍膜實驗參數與操作程序 .....	28
3.1.4 鍍膜性質分析 .....	29
3.2 玻璃熱壓設備 .....	30
3.2.1 試片規格與前處理 .....	32
3.2.2 熱壓實驗流程 .....	33
3.2.3 熱壓實驗操作程序 .....	35
<b>第四章 結果與討論 .....</b>	<b>37</b>
4.1 CrN 薄膜製作 .....	37
4.1.1 薄膜製作與量測 .....	37
4.1.2 CrN 薄膜接觸角與表面自由能分析 .....	43

4.1.3 玻璃接觸實驗.....	45
4.1.4 CrN 薄膜參數調整.....	48
4.2 SiN 薄膜製作.....	56
4.2.1 薄膜製作與量測.....	56
4.2.2 SiN 薄膜接觸角與表面自由能分析.....	61
4.2.3 玻璃接觸實驗.....	63
4.3 薄膜接觸實驗前後接觸之變化.....	67
4.4 薄膜熱壓實驗.....	69
4.5 薄膜抗沾黏性討論.....	71
第五章 結論與未來展望.....	73
5.1 結論.....	73
5.2 未來展望.....	74
參考文獻.....	76
附錄 A M8 不銹鋼模具鍍膜.....	79
附錄 B DLC 薄膜超音波熱壓實驗.....	85

## 表目錄

表 1-1 不同鍍膜方法之優缺點比較 .....	5
表 2.1 固體表面自由能計算方法與限制.....	16
表 3-2 璃熱壓設備規格表 .....	31
表 3-3 PSK-100 玻璃詳細資料[3].....	33
表 4-1 薄膜製鍍參數.....	37
表 4-2 CrN 薄膜 SEM 量測結果.....	38
表 4-3 CrN 薄膜 EDS 量測結果.....	40
表 4-4 CrN 薄膜接觸角.....	43
表 4-5 玻璃接觸實驗參數 .....	45
表 4-6 CrN 薄膜參數.....	48
表 4-7 CrN 薄膜 SEM 量測結果 .....	48
表 4-8 CrN 薄膜 EDS 分析結果.....	50
表 4-9 CrN 薄膜接觸角量測結果.....	51
表 4-10 SiN 之鍍膜參數 .....	56
表 4-11 SiN(中介層)鍍膜參數.....	58

表 4-12 SiN 薄膜 SEM 量測結果.....	59
表 4-13 SiN 薄膜的接觸量測結果.....	61
表 4-14 熱壓實驗參數.....	69
表 A-1 M8 304 不銹鋼模具之鍍膜參數.....	79
表 A-2 ZrB <sub>2</sub> /B <sub>4</sub> C 多層膜熱壓參數.....	83
表 B-1 DLC 薄膜膜超音波熱壓參數.....	85



## 圖目錄

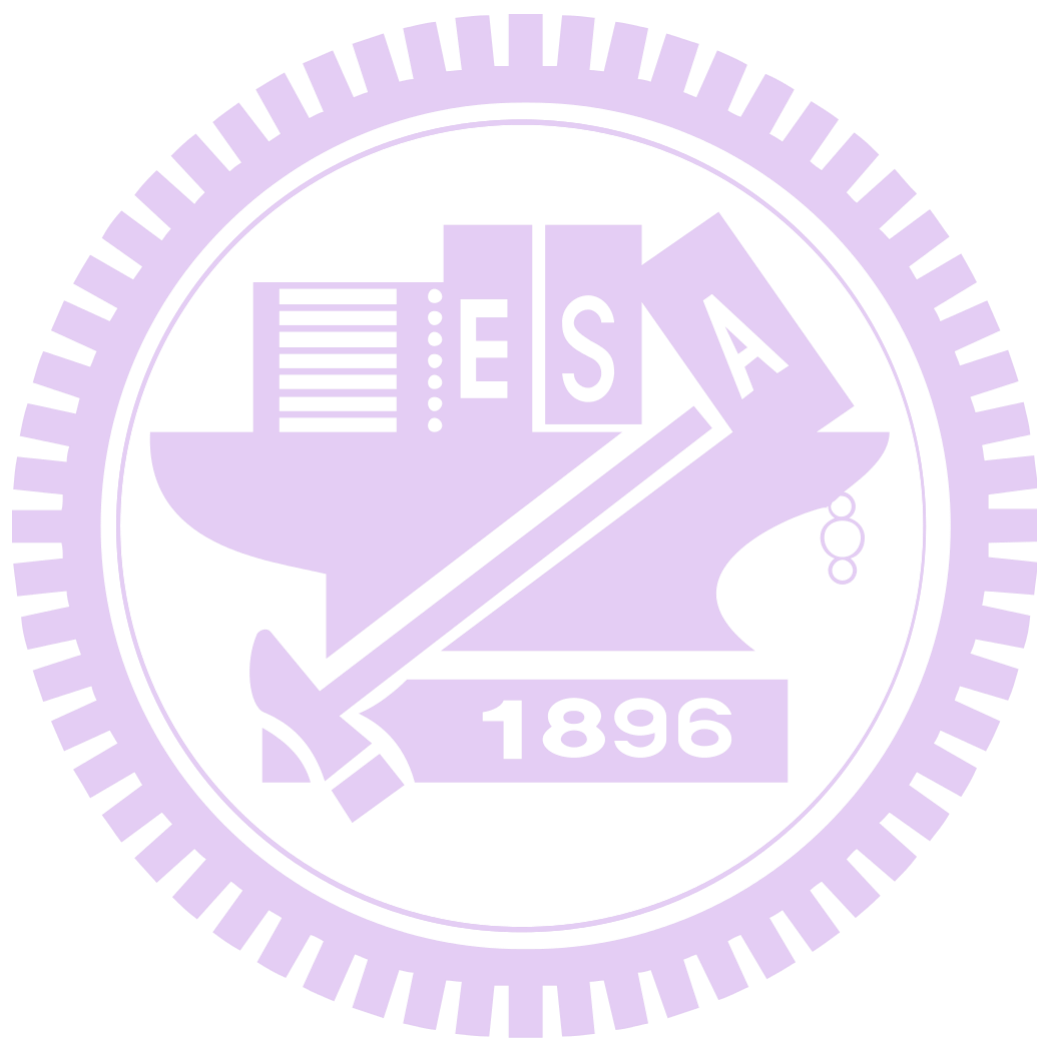
圖 1-1 傳統玻璃透鏡製作技術與玻璃模造技術比較 .....	2
圖 1-2 玻璃熱壓示意圖.....	3
圖 1-3 玻璃熱壓之時間與溫度關係圖 .....	3
圖 1-4 薄膜形成技術.....	4
圖 2-1 接觸角與親/疏水性之關係 .....	11
圖 2-2 表面粗糙度對接觸角之影響.....	12
圖 2-3 微小結構與空氣對接觸角的影響 .....	13
圖 2-4 在不同微結構下使用 Cassie-Baxter Model .....	13
圖 2-6 接觸角與三相介面張力關係示意圖 .....	15
圖 2-7 薄膜的生長過程.....	18
圖 2-8 吸附位能曲線.....	19
圖 2-9 直流濺鍍系統示意圖 .....	20
圖 2-10 濺鍍鍍膜原理示意圖 .....	20
圖 2-11 磁控濺鍍原理示意圖.....	21
圖 2-12 脈衝直流磁控濺鍍原理示意圖 .....	21



圖 2-13 Soda-lime 玻璃黏度圖 .....	22
圖 2-14 玻璃熱膨脹係數與溫度之關係圖 .....	23
圖 3-1 真空鍍膜設備示意圖 .....	25
圖 3-2 基板位置與載具示意圖 .....	25
圖 3-3 Si 基板(左)、304 不銹鋼基板(右).....	26
圖 3-4 鍍膜實驗流程圖.....	27
圖 3-5 CrN 或 SiN 薄膜示意圖 .....	28
圖 3-6 玻璃熱壓設備示意圖 .....	30
圖 3-7 熱壓機細部示意圖[3].....	31
圖 3-8 PSK-100 外觀圖 .....	32
圖 3-9 玻璃熱壓實驗流程圖 .....	34
圖 3-10 玻璃接觸實驗示意圖 .....	35
圖 4-1 CrN 薄膜的厚度.....	42
圖 4-2 Cr : N 組成比例.....	42
圖 4-3 CrN 薄膜的表面自由能.....	44
圖 4-4 CrN 薄膜接觸實驗前.....	45
圖 4-5 CrN 薄膜接觸實驗後.....	46

圖 4-6 CrN (Ar:N = 5:10)之表面粗糙度 .....	47
圖 4-7 CrN (Ar:N = 4:16)之表面粗糙度 .....	47
圖 4-8 CrN 薄膜表面自由能.....	52
圖 4-9 CrN 薄膜玻璃接觸實驗前.....	53
圖 4-10 CrN 薄膜玻璃接觸實驗後.....	53
圖 4-11 CrN (Ar:N = 5:10 60min)之表面粗糙度 .....	54
圖 4-12 CrN (Ar:N = 4:16 60min)之表面粗糙度 .....	54
圖 4-13 CrN (Ar:N = 5:10 40min 400°C)之表面粗糙度 .....	55
圖 4-14 CrN (Ar:N = 4:16 40min 400°C)之表面粗糙度 .....	55
圖 4-15 SiN 薄膜之外觀 .....	57
圖 4-16 SiN 薄膜中介層示意圖 .....	57
圖 4-17 SiN(含中介層 Cr)之薄膜外觀 .....	58
圖 4-18 SiN 薄膜之厚度 .....	61
圖 4-19 SiN 薄膜的表面自由能 .....	63
圖 4-20 SiN 薄膜玻璃接觸實驗前 .....	64
圖 4-21 SiN 薄膜玻璃接觸實驗後 .....	64
圖 4-22 SiN 50W 之表面粗糙度 .....	65

圖 4-23 Cr-SiN 50W 之表面粗糙度 .....	65
圖 4-24 Cr-SiN 100W 之表面粗糙度 .....	66
圖 4-25 薄膜接觸實驗前後接觸角之變化 .....	67
圖 4-26 薄膜接觸/加熱實驗前後之接觸角變化 .....	68
圖 4-27 SiN 50W 薄膜熱壓前(左)、後(右).....	69
圖 4-28 Cr-SiN 薄膜熱壓前(左)、後(右).....	70
圖 4-29 CrN 5:10 400C 薄膜熱壓前(左)、後(右).....	70
圖 A-1 M8 304 不銹鋼模具外形 .....	80
圖 A-2 M8 304 不銹鋼模具(Cr-SiN 50W) .....	80
圖 A-3 M8 304 不銹鋼模具(SiN 50W) .....	81
圖 A-4 M8 304 不銹鋼模具(CrN 5:10 400C).....	81
圖 A-5 M8 304 不銹鋼模具(CrN 4:16 400C).....	82
圖 A-7 ZrB <sub>2</sub> /B <sub>4</sub> C 多層膜熱壓實驗後 左(無加熱)、右(有加熱) .....	83
圖 A-8 ZrB <sub>2</sub> /B <sub>4</sub> C 多層膜之接觸角 .....	84
圖 A-9 ZrB <sub>2</sub> /B <sub>4</sub> C 多層膜之表面自由能結果 .....	84
圖 B-1 DLC 薄膜熱壓前(左)、後(右) .....	86
圖 B-2 DLC 薄膜表面自由能 .....	87



# 第一章 緒論

## 1.1 前言

近年來，隨着光電產業蓬勃發展，光學元件（如透鏡、反射鏡）的需求量也快速成長，因此發展低成本量產的製程方式成為目前產業中重要的一環。其中光學材料又可被分為玻璃材料和高分子材料兩大類，而因為玻璃材料具有較佳的环境特性，如耐濕、耐刮、耐紫外光；較強的化學阻抗、熱膨脹係數低、折射和透光率高等優點，因此在高品質要求的市場下，多以玻璃材料製作光學元件。

在玻璃成型方面，玻璃熱壓技術已證實可製造出高精度與高品質的產品，並且可以減少傳統製程的多道次研磨、拋光，如圖 1-1 所示。因此玻璃熱壓成形法成為近年來逐漸受重視的玻璃光學元件製造技術，並且有研究證實在熱壓過程中施加超音波可使模具上的光學微結構轉印性增加、熱壓溫度或力量減少等優點。然而在熱壓過程中，玻璃有機會與模具發生沾黏，使得成品良率不佳和模具損壞等問題，因此一般會在模具鍍上 Pt-Ir 貴金屬薄膜和 DLC 薄膜等，或是直接以高硬度合金 WC、SiC、GC 等材料製作模仁。但因為 Pt-Ir 貴金屬薄膜和 DLC 薄膜製作複雜且其製作成本也較高，因此低成本的抗沾黏薄膜將會是日後玻璃熱壓的關鍵。

另外在判斷薄膜在熱壓前的沾黏行為中，已有文獻證實了利用固體表面自由能可以判斷鍍膜材料與高分子材料之間的沾黏行為，但尚無文獻就玻

璃與模具鍍膜之間的關係進行研究。如果可以在熱壓前可以得知玻璃與鍍膜層的沾黏情況，便可以大幅降低測試鍍膜材料所需的時間。

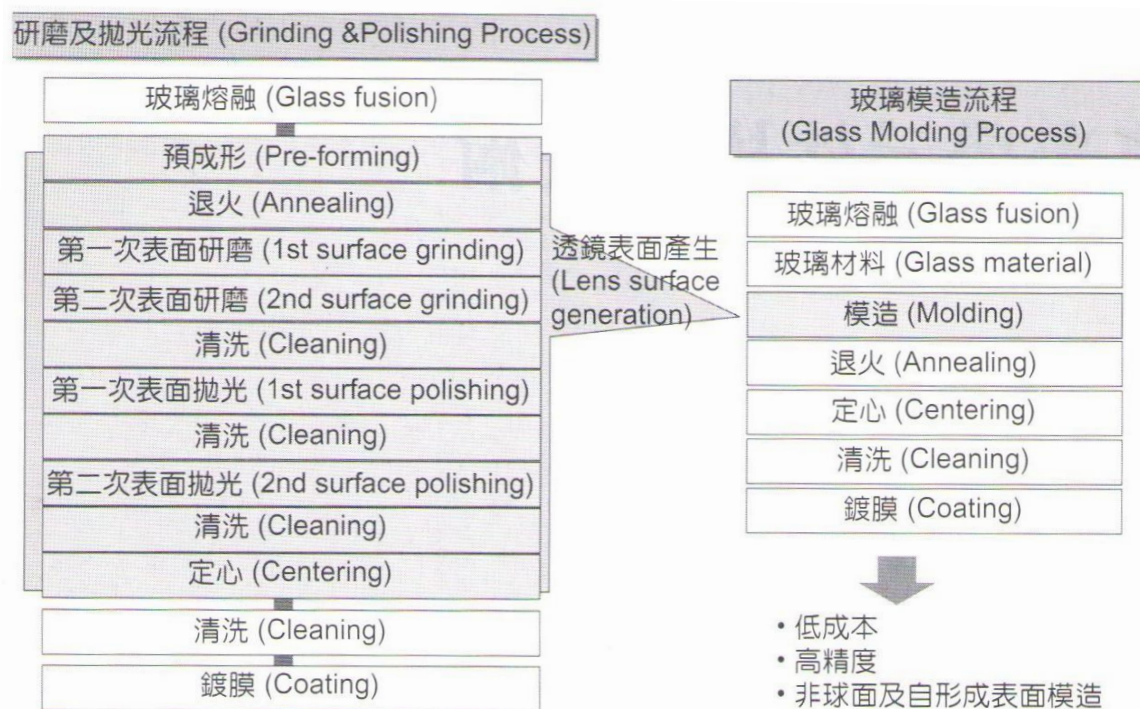


圖 1-1 傳統玻璃透鏡製作技術與玻璃模造技術比較[1]

## 1.2 玻璃熱壓技術

傳統的玻璃透鏡製作需要通過多道次的研磨拋光，這不僅會減少研磨刀具的壽命，也使加工的時間增加，使成本上升。而對於非球面透鏡的加工，一般的研磨方式更是無法進行。而玻璃熱壓技術可以把傳統加工的多道次研磨拋光過程變為一道次的模造成形，能大幅降低透鏡加工的成本，而此方法也可以用作非球面鏡或具複雜外形透鏡的加工。

為了使玻璃和模具在熱壓過程中避免受到氧化的影響，因此玻璃熱壓



成形需在真空(或通入氮氣)的環境中進行，抽真空後再把模具和玻璃加熱至成形所需之溫度後進行熱壓，熱壓結束後進行保壓以減少結構回彈，保持結構完整，之後通入氮氣冷卻至室溫並取出玻璃，如圖 1-2 為完整的玻璃模造過程。為了避免模造完成後玻璃會與模具發生沾黏，因此必需在模具上鍍上抗沾黏之薄膜以防止沾黏的發生。

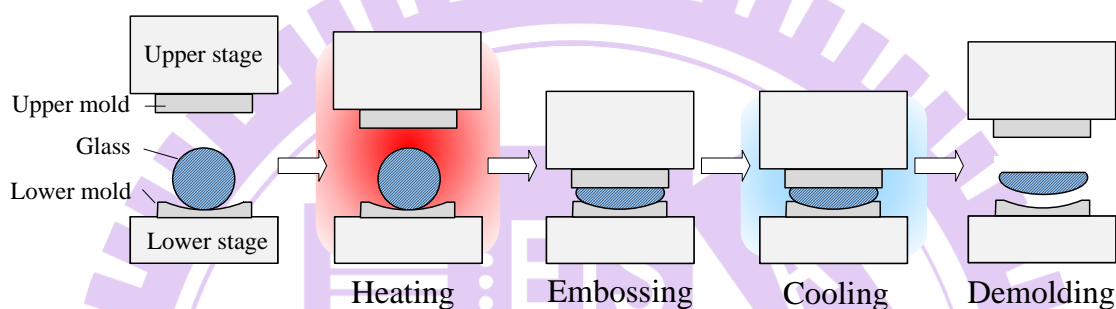


圖 1-2 玻璃熱壓示意圖[2]

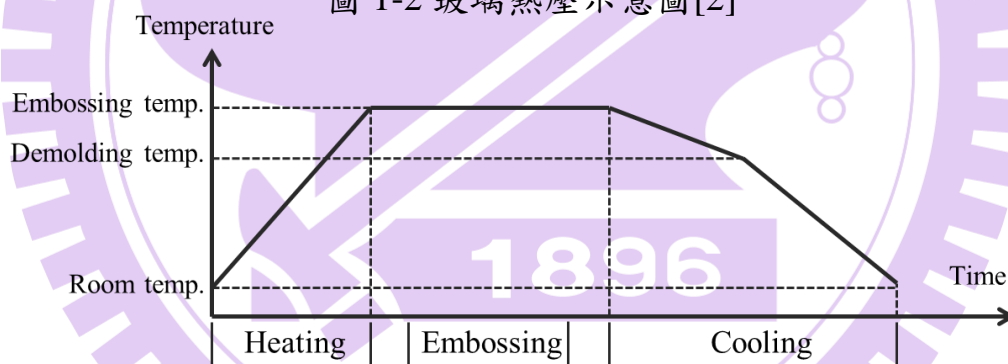


圖 1-3 玻璃熱壓之時間與溫度關係圖[2]

### 1.3 薄膜沉積技術

目前使用之主要抗沾黏薄膜形成方法，主要可分為物理(Physical vapor deposition, PVD)與化學氣相沉積(Cheical vapor deposition, CVD)，如圖 1-4 所示。PVD 是指在真空環境中，藉由熱的蒸發或離子撞擊等濺鍍，使自蒸發源產生之原子或分子氣體於基板上凝結而形成薄膜。而 CVD 則是在基

板上藉由分子氣體的分解或分子間之化學反應，促使分子氣體析出薄膜的方法。PVD 與 CVD 最明顯的差異為基板的溫度，一般 CVD 的基板溫度都會比 PVD 高，而 PVD 對基板溫度的要求相對較低，因此玻璃熱壓模具的鍍膜大多也是以 PVD 方法製造，表 1-1 為一些 PVD 和 CVD 法在鍍膜性質的差異。

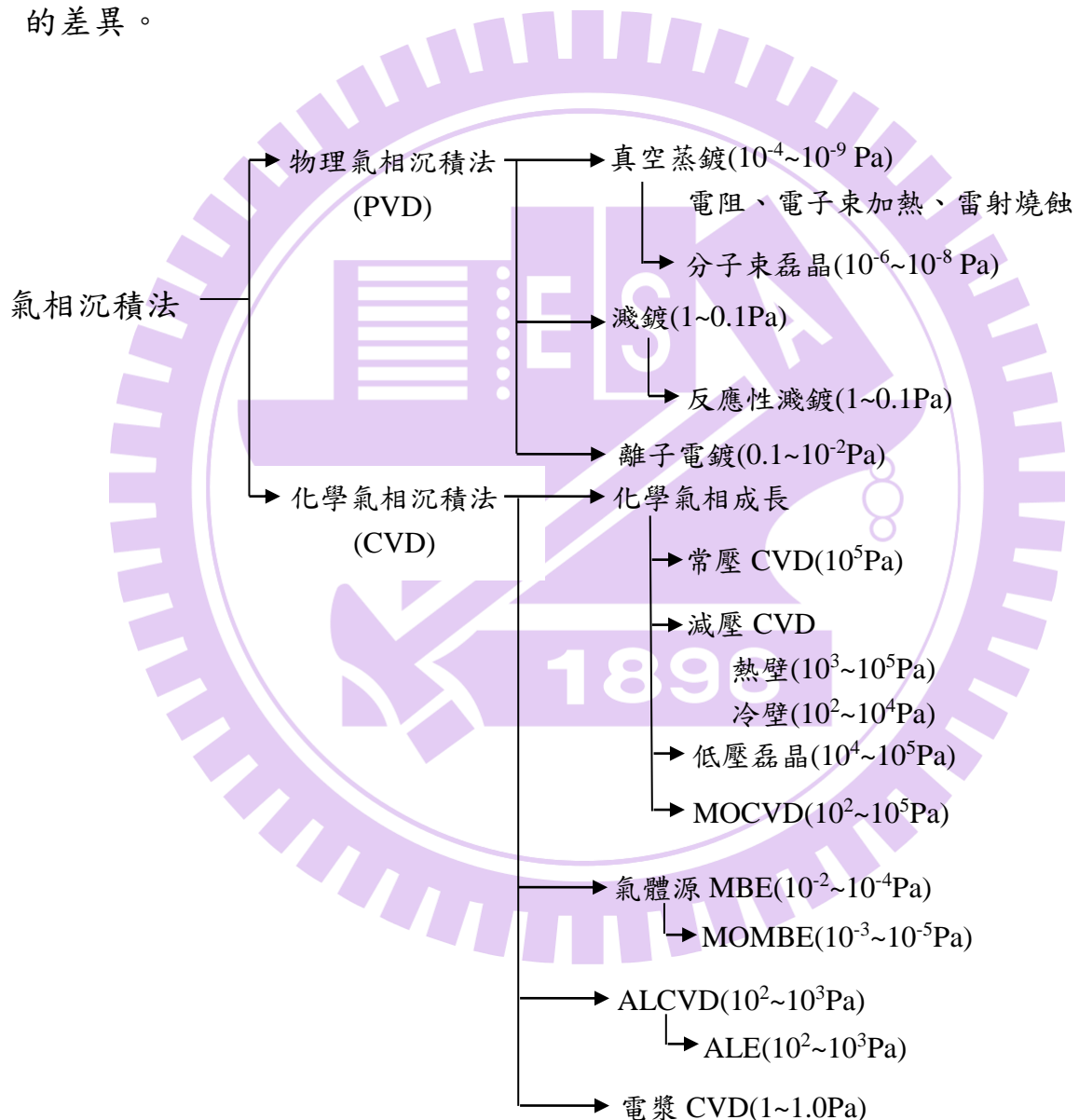


圖 1-4 薄膜形成技術[3]



表 1-1 不同鍍膜方法之優缺點比較[4]

沉積方法 特性	離子輔助電子束氣 相沉積法(PVD)	磁控濺鍍法(PVD)	電漿輔助化學氣相 沉積法
沉積速率	較緩慢	較緩慢	快速
製程溫度	低	低	高
合金成分	選擇彈性大	選擇彈性大	選擇彈性低
合金純度	較易控制	較易控制	較易產生不純物
均勻性	良好	良好	良好
緻密性	尚可	良好	良好
附着強度	尚可	良好	良好
殘留應力	殘留應力，但可藉製 程改善	殘留應力，但可藉製 程改善	殘留應力大且較無 改善空間
價格	昂貴	較昂貴	較便宜

#### 1.4 文獻回顧

在玻璃熱壓方面，Heckele[5]認為熱壓成形可製造出高精度與高品質兼具產品，是適合成形光學元件微結構的理想技術，其優點是材料流動距離短與低剪切速率，可避免成品產生內應力；由於成形步驟簡明，若能將熱壓成形過程更改為自動化成形製程，將能有效的降低成本。然而在熱壓的製程中，玻璃常會與模具發生沾黏的情況，因此有不少學者對此作了許多

研究，並探討不同的保護膜對玻璃沾黏性的影響，吳[8]透過對四種不同玻璃材料進行玻璃高溫潤濕實驗，發現在有通入氮氣保護的時候，接觸角都較大，接着再以不同模仁材料在氮氣保護下進行實驗，通過分析後發現在含有較多網狀修飾劑的玻璃較會與模仁材料發生沾黏，然後再在 Si 基板上鍍上以不同組成比例的 Pt-Ir 多層膜後進行實驗，發現當層數增加時，可以有效抑制玻璃與模仁材料兩邊由於受熱而游離的原子與離子相互擴散，進而使玻璃的沾黏情況減少。馬[9]利用 WC 作為基材，並以 W 為中間結合層製鍍 Pt-Ir 多層膜，並在氮氣環境下對兩種玻璃進行接觸實驗，發現有含 Co 的 WC 基材會有 Co 擴散到 Pt-Ir 薄膜上，使發生薄膜過早失效及玻璃失透。Chao [10]分別在 WC 基板上鍍上 Pt-Ir 多層膜和 Pt-Ir 複合膜，接着以五種不同的玻璃球對各鍍膜層進行高溫接觸實驗，結果表示在高溫時 Co 會擴散到鍍膜層上，會增加其與玻璃發生介面反應的機會，Co 含量越高，其介面反應也會提高。此外，Pt-Ir 複合膜在抗沾黏性上優於 Pt-Ir 多層膜。Kyle[11]在其論文中指出成本較低之 SiN 薄膜在玻璃熱壓也有一定的抗沾黏性，並指出主要影響沾黏的主要因素有保壓時間、冷卻時間和壓縮高度。

在材料的沾黏分析中，已有學者利用固體表面自由能對所製鍍的薄膜進行分析，而表面自由能需先得知固-液間的接觸角大小，再透過公式計算求得。Zhao[12]在 304 不銹鋼製鍍類鑽石膜(DLC)和四面體非晶碳(ta-C)膜並進行接觸角實驗，同時以不同的方法計算其表面自由能，結果發現其表面自由

能的變化會隨着溫度升高而下降。Chang [13]以磁控濺鍍法製作 NiP、CrN、NiP/CrN 多層膜和 NiCrN 多層膜，在熱壓實驗後發現 NiP、NiP/CrN 薄膜都會發生相變化，而 CrN 在高溫熱壓後較穩定，沒有相變化發生。而在抗沾黏性與薄膜附着性方面，CrN 都優於其它薄膜。Sun [14]利用非平衡磁控濺鍍法製作出 TiN、TiMoS、ZrN、CrC、CrN、NiCr、NiCrN、CrTiAlN 和 CrNiTiAlN 薄膜，並透過接觸角的大小來判斷固體表面自由能的大小，並指出表面自由能越低時，其鍍膜層與 IC 封裝材料 EMC (Epoxy Molding Compound)的沾黏程度越低，鍍膜層的表面粗糙度越低時，表面自由能也會越低。Sun[15]利用非平衡磁控濺鍍法製作出 CrNX 薄膜，並通過高溫接觸角實驗測試薄膜在高溫狀態下接觸角的變化。實驗結果表示在(200)晶格取向的CrN薄膜不論在高溫和常溫的接觸角都比較好，而其他晶格取向的CrN薄膜在高溫時接觸角都有減少的趨勢，但表面自由能會隨溫度越高而減少，由於表面自由能減少的關係，使得薄膜對 EMC 材料的沾黏性降低，此有利於 IC 封裝製程。

## 1.5 研究動機與目的

玻璃熱壓成形可以減少傳統研磨拋光所需要的時間，但其仍有模具壽命、玻璃沾黏等問題。雖然目前大部份玻璃模造都會以高硬度合金 WC、SiC、GC 等作為模仁材料，再在模仁上鍍上貴金屬膜 Pt-Ir 或類鑽石膜 DLC，但貴金屬膜 Pt-Ir 或類鑽石膜 DLC 成本較為昂貴且製作複雜，因此無法使成

本降低。因此本研究的目的，將先製作出成本較低且具有一定抗沾黏性的薄膜，以達到降低成本的目的。另外，因目前尚無能在熱壓前可判斷薄膜與玻璃發生沾黏的方法，因此本研究也希望透過計算薄膜的表面自由能，以判斷玻璃沾黏與薄膜表面自由能的關係。

## 1.6 研究方法

由於在文獻中得知有學者透過固體表面自由能的計算，證明其鍍膜材料可以通過表面自由能的大小來判斷 IC 封裝材料 EMC 與模仁鍍膜材料之間的沾黏關係。因此本研究也希望透過固體表面自由能的大小來判斷所製鍍薄膜與玻璃之間在高溫熱壓後的沾黏關係，而使用的鍍膜方法為脈衝磁控法，此鍍膜方法有沉積速率快、薄膜緻密性高、鍍膜材料選擇性高等優點。研究中通過參考文獻，選擇了 CrN 與 SiN 作為研究所使用的薄膜，薄膜製作後會先量測其接觸角，再作表面自由能的計算，之後再通過玻璃接觸與玻璃熱壓實驗來觀察薄膜的抗沾黏性，最後再與表面自由能的數據作比對，以觀察薄膜的表面自由能與玻璃沾黏之間的關係。

## 第二章 相關原理介紹

本研究主要是希望借由固體表面自由能分析玻璃與模具鍍膜間的沾黏關係，固體表面自由能的分析需先得知液體在固-液介面的接觸角，經由公式計算後得出。而本章主要介紹固體表面自由能的計算方法、薄膜沉積機制與玻璃模造原理。

### 2.1 接觸角

接觸角的基礎理論是Thomas Young 在1805年提出的Young's Equation [16]所描述，如(2-1)式所示。其中  $\gamma_L$  為液體和氣體間的表面張力(surface tension)， $\gamma_S$  為固體和氣體間的表面自由能(surface free energy)， $\gamma_{SL}$  為固體和液體間的介面能， $\theta$  為固體與量測液體間的接觸角(contact angle)。

$$\gamma_L \cos(\theta) = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (2-1)$$

透過接觸角的大小，可以算出固體表面的自由能，並可借由固體表面的自由能大小而判斷該固體表面的親水性和疏水性。材料的親水性和疏水性可由Young-Dupre's Equation[17]表示，如(2-3)式所示，當液體在固體表面均勻散開時，稱為濕潤(wetting)，其濕潤的程度可由表面自由能和附着功表示。

$$W_{ad} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL} \text{---Dupre's Equation} \quad (2-2)$$

其中  $W_{ad}$  為附着功(work of adhesion)，接着把將式(2-1)代入後得

$$W_{ad} = \gamma_L (1 + \cos\theta) \quad (2-3)$$



因此由式(2-3)可知，借由透過所測物接觸角的大小，就可以判斷所測物的表面濕潤(wetting)行為，並可分成以下四類[18]：

I.  $\theta \ll 10^\circ$ ：

當 $\theta \ll 10^\circ$ 時，(2-3)式可寫成  $W_{ad} = 2\gamma_L$ ，此時在氣-固兩相之間會存在一層液體的濕潤薄膜。這時液體在固體表面上會呈現完全濕潤行為，因此該固體表面被稱為超親水性。

II.  $10^\circ < \theta < 80^\circ$ ：

當 $10^\circ < \theta < 80^\circ$ 時，式(2-3)中的 $W_{ad}$ 會隨着 $\theta$ 增加而減少，此時在氣-固兩相之間會存在一個小液滴。這時液體在固體表面上會呈現部份濕潤行為，因此該固體表面被稱為正常親水性。

III.  $80^\circ < \theta < 120^\circ$ ：

當 $80^\circ < \theta < 120^\circ$ 時，式(2-3)中的 $W_{ad}$ 會隨着 $\theta$ 增加而減少，當 $\theta$ 大於 $90^\circ$ 時，附着功會減少，這代表此時液體的表面張力大於液-固的附着力，此時在氣-固兩相之間的存一個小液滴會續漸變大。這時液體在固體表面上會呈現部份不濕潤行為，因此該固體表面被稱為正常疏水性。

IV.  $\theta > 120^\circ$ ：

當 $\theta > 120^\circ$ 時，式(2-3)中的 $W_{ad}$ 會隨着 $\theta$ 增加而減少，當 $\theta$ 接近 $180^\circ$ 時，附着功幾乎為零，因此液體會因表面張力大於液-固的附着力而有脫離固體本面的趨勢，此時該固體表面被稱為超疏水性。當 $\theta = 180^\circ$ 時，此時固-液

兩相之間會有一層氣體薄膜阻隔。但要觀察此現象的存在有相當大的困難。

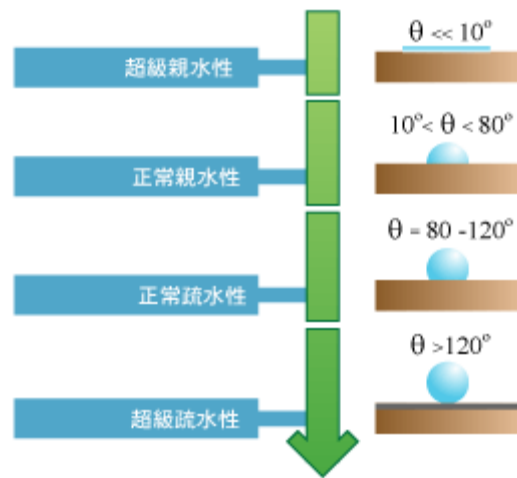


圖 2-1 接觸角與親/疏水性之關係[19]

### 2.1.1 Young's Equation 修正式

當測試固體為平面時，測試液體落在固體表面平衡後都會符合Young's Equation，但當測試表面的表面粗糙度不佳時，Young's Equation會存在一定的誤差，因此有學者提出當測試表面的粗糙度不佳時所用的接觸角計算公式如Wenzel model[20] 和Cassie model[21]。

I. Wenzel model是Wenzel於1936年提出的，指出液滴在均勻濕潤的狀態下，液滴在粗糙表面的接觸角關係(圖2-2)可由(2-4)式獲得

$$\cos\theta_w = r \cos\theta \quad (2-4)$$

結合Young's Equation 可得

$$\cos\theta_w = r \left( \frac{\gamma_s - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \right) \quad (2-5)$$

$$r = \text{roughness factor} = \frac{\text{actual surface}}{\text{geometric projected area}}$$

其中  $\theta_w$  為 Wenzel 接觸角， $\theta$  為修正前的 Young 接觸角， $r$  為粗糙因子。

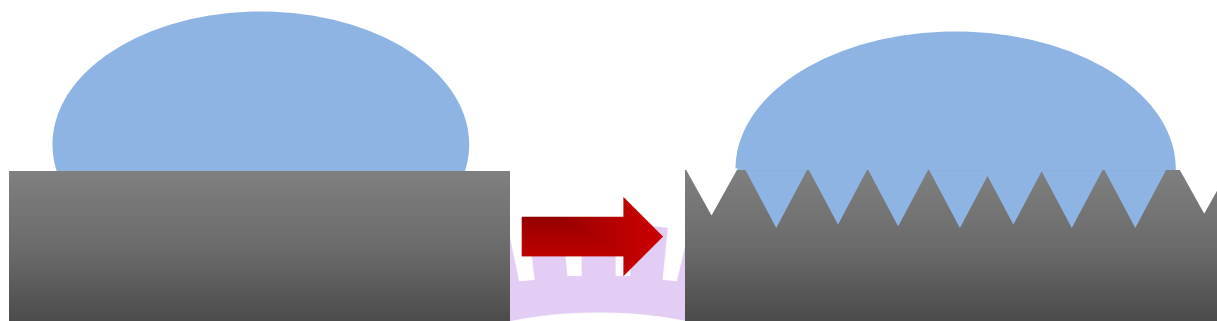


圖 2-2 表面粗糙度對接觸角之影響

## II. Cassie-Baxter model

Cassie-model 式(2-6)是 Cassie 和 Baxtery 於 1944 年的，他們指出除了表面粗糙度會影響接觸角的量測外，微小的結構也可能會影響到量測的準確性。當液滴落在微小結構時，其結構之間可能會存在一些空氣而影響量測結果如圖 2-3。另外 Milne 和 Amirfazli[22] 於 2011 年指出過去發表並使用 Cassie-Baxter model 作為計算公式的文獻中，其多為使用 Cassie-Baxter model 的變形公式作計算，如式(2-7)，但由於其為 Cassie-Baxter model 在特定結構下才可使用如圖 2-4，並不是廣義解，因此他們的解都會產生  $3^0 \sim 13^0$  的誤差。

$$\cos\theta_c = f_1 \cos\theta_1 - f_2 \quad (2-6)$$

其中  $f_1$  為固-液介面的總面積， $f_2$  為在液-氣介面中平行於粗糙面的平面幾何面積的總面積， $\theta_c$  為 Cassie-Baxter 之接觸角， $\theta_1$  固-液平面的接觸角 (光滑表面)。



$$\cos\theta_c = f \cos\theta - (1-f) \quad (2-7)$$

其中  $\theta_c$  為 Cassie-Baxter 之接觸角， $f$  為液滴所接觸到的固體表面比例  
 $\theta$  為固-液平面的接觸角(光滑表面)。

當( $f_1=r, f_2=0$ )時，表示假設所量測結構間是沒有空氣存在，因此式(2-6)會等於式(2-4)。

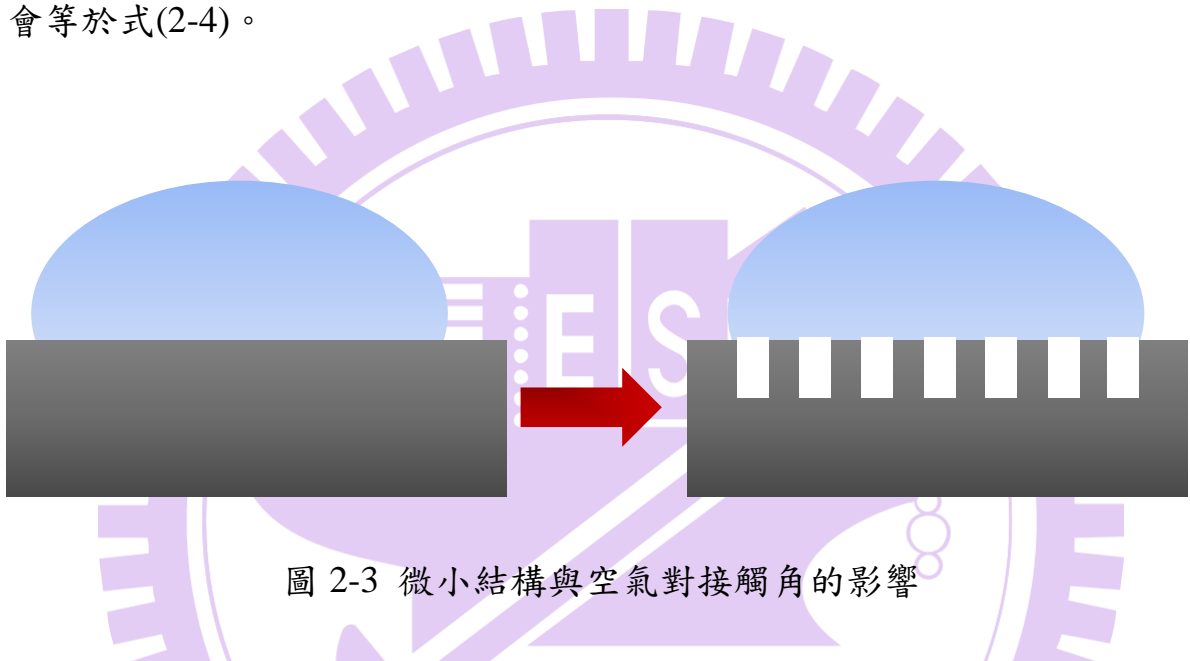


圖 2-3 微小結構與空氣對接觸角的影響

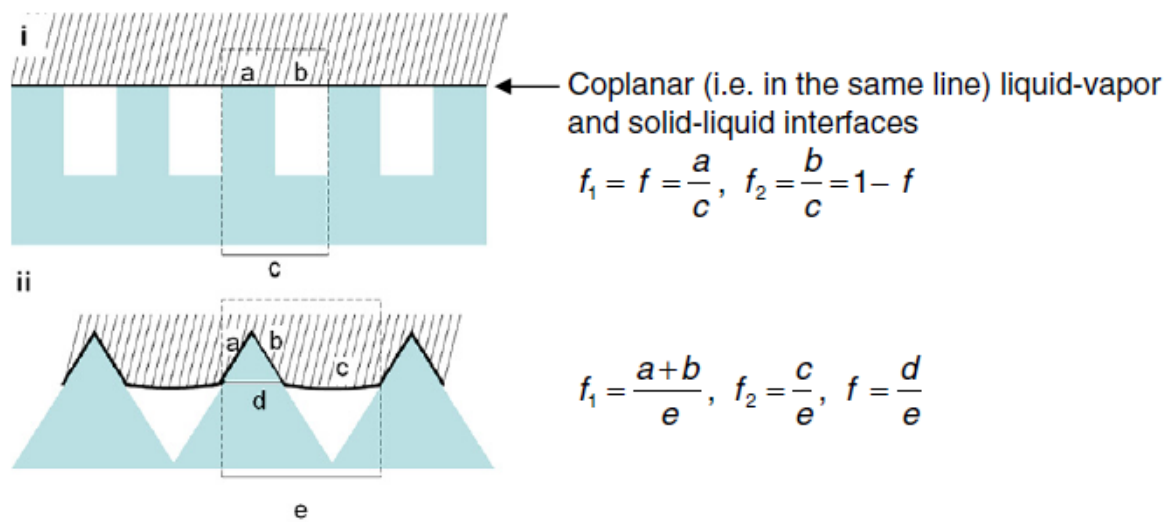


圖 2-4 在不同微結構下使用 Cassie-Baxter Model[22]

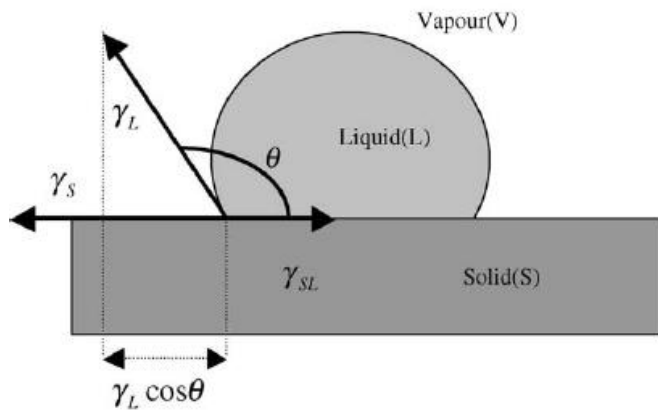
## 2.2 表面自由能介紹

表面自由能(surface free energy)最早在 1629 年被提出，在 1805 年 Thomas Young 提出透過分子間作用力的角度來解釋表面自由能現象，並以三力平衡的方式來表示固體表面自由能、液體表面自由能以及固體和液體間的界面自由能的關係[23](如圖 2-6)。當液體表面能一定時，可知固體表面能越小，接觸角越大，其疏水性越佳。在溫度上升時，固體表面自由能的變化可以下式表示(2-7)[12]，其中  $\gamma_s$  為固體表面自由能， $U_s$  為表面內能， $T$  為溫度， $S_s$  為表面熵。因此當表面熵隨着溫度上升而上升時，由式(2-7)可知固體表面自由能會隨溫度上升而減少。

$$\gamma_s = U_s - TS_s \quad (2-7)$$

而固體表面自由能與表面粗糙度的關係，可由式(2-8)[14]表示，其中  $\gamma_s$  為固體表面自由能， $W$  為在 AFM 針尖在附着力  $\vec{F}_i$  (adhesion vector) 作用下移動了  $\vec{r}_i$  (displacement vector) 所作的平均功，而針尖高度(RMS)可由 AFM 量測， $F_c$  (constant adhesion force) 為附着力常數， $N$  為樣本數。因此當表面粗糙度越低時，固體表面自由能也會越低。

$$\gamma_s = W = \frac{1}{N} \sum_i^N \vec{F}_i \vec{r}_i = \frac{1}{N} \vec{F}_c \sum_i^N \vec{r}_i \quad \longrightarrow \quad \gamma_s = F_c R_{rms} \quad (2-8)$$



$\gamma_L$ : Surface tension of the liquid  
 $\gamma_s$ : Surface free energy of the solid  
 $\gamma_{SL}$ : Solid-liquid interfacial energy  
 $\theta$ : Contact angle

圖 2-6 接觸角與三相介面張力關係示意圖[15]

### 2.2.1 固體表面自由能及計算方法

由於固體表面自由能的量測不如液體表面自由能(表面張力)可直接量測，因為固體表面不如液體般具可變形性，因此在固體表面自由能的量測上多透過已知表面自由能之液體以及液體滴在固體表面所形成的接觸角做固體表面自由能計算。根據Young's equation，固體表面自由能 $\gamma_s$ 的計算需要三個已知：接觸角、液體表面自由能、固體和液體間的界面張力，然而液體表面自由能和接觸角都較容易量測，但固體和液體間的界面張力 $\gamma_{SL}$ 因牽涉到分子間的作用力，所以產生了各種不同的計算方法，如表2.1所示。因為眾多文獻都以Owens-Wendt方法計算固體薄膜的表面自由能，因此本研究將使用Owens-Wendt(如表2-1 方法三)方法進行固體表面自由能的計算。

表 2.1 固體表面自由能計算方法與限制[24]

Method	Information	Min. no. of liquids	Application	Examples
Zisman	Critical surface tension	2	Non-polar solids	PE, PTFE, waxes
Fowkes	Disperse parts of surface free energy	2, non-polar liquids	Non-polar system	PE, PTFE, waxes
OWRK	Disperse and polar parts	2	universal	Polymers, aluminum, coating, vanishes
Extended Fowkes	Disperse, polar and hydrogen parts of surface free energy	3	Specific questions of surface properties	Plasma, or corona treated polymers
Wu1 (Harmonic Mean)	Disperse and polar parts of surface free energy	2, at least one polar liquid	Low energetic systems	Organic solutions, polymers, organic pigments
Wu2 (Geometric-harmonic-mean)	Disperse and polar parts of surface free energy	2, at least one polar liquid	High energetic system	aluminum, glass
Acid-Base Theory	Disperse, acid and base parts of surface free energy	3	Specific questions of surface properties	Biological system
Schultz1,2	Disperse and polar parts of surface free energy	2, at least one polar liquid	High or low energetic system	Polymers, aluminum, coating, vanishes
Good-and-Garifalco approach	surface free energy	1	Low energetic systems	Organic solutions, polymers, organic pigments
Equation of State Theory	surface free energy	1	universal	Polymers, aluminum, coating, vanishes
Chibowski method	surface free energy	1	universal	Polymers, aluminum, coating, vanishes
Jhu method	surface free energy	1	universal	Polymers, aluminum, coating, vanishes

## 2.2.2 Owens-Wendt Method[14]

Owens-Wendt Method 為目前常用於計算固體表面自由能的方法之一，此方法延伸了 Fowkes 提出把固體或液體的表面能分成兩部份考慮，即非極性力(dispersion or non-polar force)與極性力(non-dispersion or polar force)，如

式(2-8)。但其在數學處理上不同，因此可使用兩種液體在固體表面所測得之接觸角後聯立方程以計算固體的極性與非極性表面自由能。如式(2-9)。

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (2-8)$$

其中  $\gamma_i$  為固(液)之表面自由能， $\gamma_i^d$  為固(液)表面自由能的非極性項， $\gamma_i^p$  為固(液)表面自由能的極性項。

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (2-9)$$

代入  $\gamma_L \cos(\theta) = \gamma_S - \gamma_{SL}$  式(2-1)可得

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (2-10)$$

其中  $\gamma_L$  為液體的表面自由能(表面張力)， $\gamma_S^d$  為固體表面自由能的非極性項， $\gamma_S^p$  為固體表面自由能的極性項， $\gamma_L^d$  為液體表面自由能的非極性項， $\gamma_L^p$  為液體表面自由能的極性項， $\theta$  為固-液介面間的接觸角。

### 2.3 薄膜成形與製鍍方法

薄膜的生長過程直接影響到薄膜的結構以及它最終的性能。薄膜沉積中原子的運動狀態及薄膜的生長過程如(圖 2-7)所示，射向基材及薄膜表面的原子、分子與表面相碰撞，其中一部分反射，另一部則在表面停留。停留在表面的原子、分子在自身所帶能量及基材溫度所對應的能量作用下，會發生表面擴散(surface diffusion)及表面遷移(surface migration)，一部分再蒸發，脫離表面，一部分會落入位能谷底，被表面吸附，即發生凝結。在濺

鍍鍍膜時，從靶材表面飛出的原子或分子所帶的能量很高，這些氣化的原子或分子一旦到達基材表面，在極短的時間內就會凝結為固體。

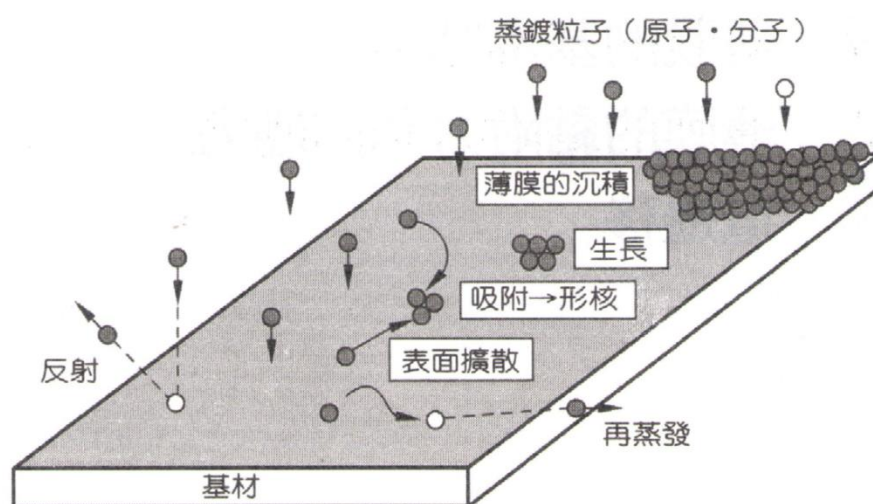


圖 2-7 薄膜的生長過程[4]

### 2.3.1 吸附

從蒸發源或濺鍍源入射到基材表面的氣相原子都帶有一定能量，它們到達基材表面後可能發生三種現象：

- I. 與基材表面原子進行能量交換被吸附；
- II. 吸附後氣相原子仍有較大的解吸能，在基材表面作短暫停留(或擴散)後，再解吸蒸發(再蒸發或二次蒸發)；
- III. 與基材表面不進行能量交換，入射到基材表面上立即反射回去。

當用真空蒸鍍法或濺鍍法製備薄膜時，入射到基材表面上的氣相原子絕大多數都與基材表面原子進行能量交換而吸附。圖(2-8)為吸附的位能曲線圖。



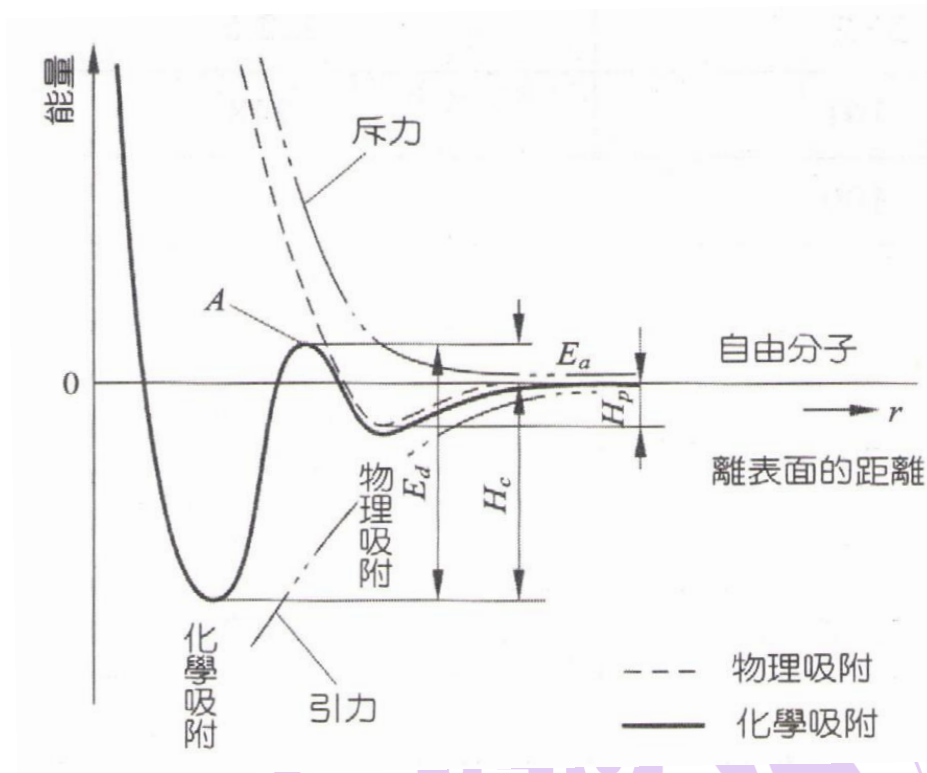


圖 2-8 吸附位能曲線[4]

### 2.3.2 脈衝直流磁控濺鍍(Pulsed DC Magnetron Sputtering)

直流濺鍍(DC sputtering)是指在高真空環境中充入工作氣體，一般為氬氣，施加直流電壓(1-5kV)於靶材上(陰極板)，基板(陽極板)接地，則在陰陽兩極間會有輝光放電現象，在此氣體已成為部份離子化的電漿，接着電漿中的正離子被陰極板的負電壓吸引加速，具有高能量後，轟擊陰極靶材表面，將離子動量轉移給靶材原子，靶材原子獲得動量後逸出靶材表面並附着於基板上。一般濺鍍原子在靶材上獲得約 2~30eV，較傳統蒸鍍(thermal evaporation)蒸發原子能量約 0.1eV 高，因此濺鍍所得薄膜的緻密性與附着性會較佳。

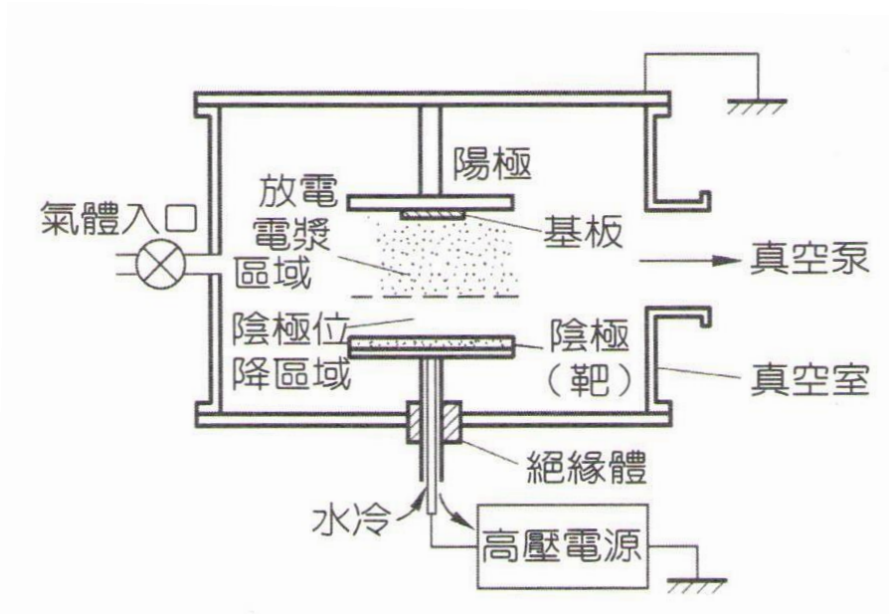


圖 2-9 直流濺鍍系統示意圖[4]

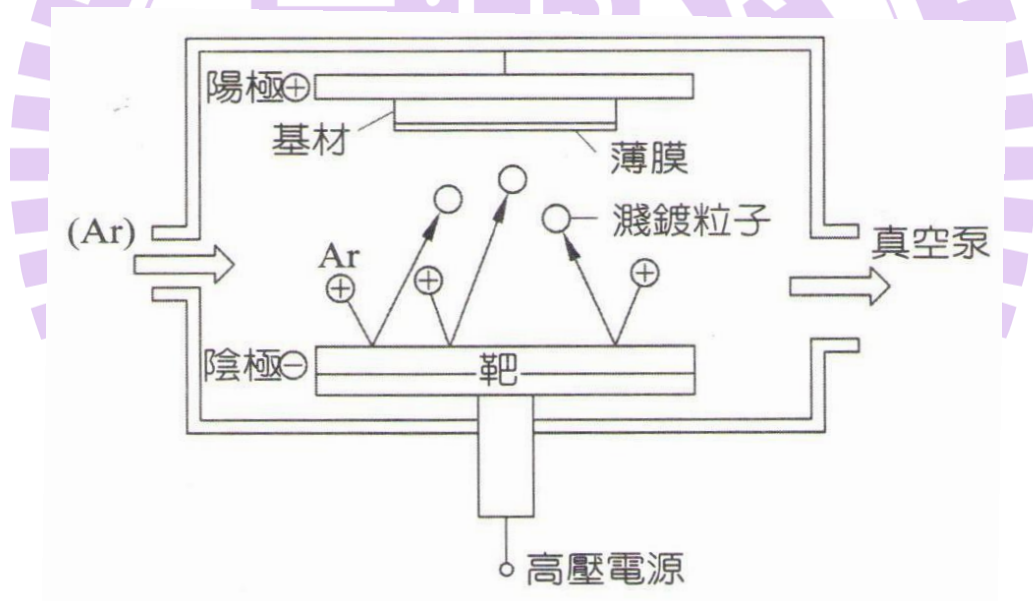


圖 2-10 濺鍍鍍膜原理示意圖[4]

因為直流濺鍍在長時間製鍍後會常在陰極累積大量正電荷，做成靶材濺射屏障的問題，使鍍膜品質不佳，而脈衝直流磁控濺鍍(pulsed DC magnetron sputtering)(圖 2-12)則可解決上述問題。脈衝直流磁控濺鍍會在 DC 直流電路中加入脈衝電壓，並在靶材(陰極)下方設置磁鐵。在脈衝電壓的作用下，



可使累積在靶材上方的正電荷導出，防止打火(arcng)發生。而磁控濺鍍則是為了使電子壽命增加，增加電子停留在電漿中的時間，從而產生更多離子，在低壓力下也可以產生大電流密度放電，使電漿密度提高，因此濺鍍速度可以大幅提高，並且可抑制因電子衝撞造成基板溫度上升。此系統有正負電壓交替轉換，如同綜合直流與射頻濺鍍，其擁有這兩者的優點，取射頻濺鍍的優點為電漿產生的濃度較直流濺鍍高，但因頻率不如射頻濺鍍高，保留直流濺鍍速率較快的優點，而其濺鍍率會較射頻濺鍍快。



圖 2-11 磁控濺鍍原理示意圖

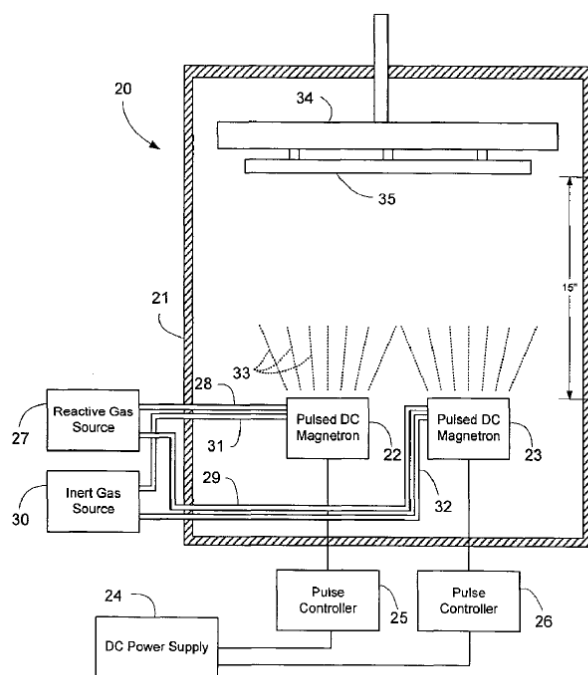


圖 2-12 脈衝直流磁控濺鍍原理示意圖[25]

## 2.4 玻璃模造原理

玻璃模造的是利用玻璃的黏滯數會隨溫度升高而減少特性，把玻璃預型體放置於模具中，在適當的環境下(如真空或氮氣環境)，通過各種加熱的方式把玻璃溫度上升至  $T_g$  點以上，軟化點(Sp)以下。到達工作溫度後，透過對模具加壓的方式使模具的結構轉印到玻璃上，使玻璃成形。但溫度太高和壓力太大都會使模具壽命降低，而玻璃也會因此在模造過程中破裂。模造結束後就會降溫和脫模，在降溫的過程中一般會使用氮氣輔助提高降溫速度，而在脫模的時候，玻璃有機會與模具發生沾黏，使玻璃和模具都有一定程度的損壞，因此一般在模具上都先鍍一層保護膜以減少沾黏的發生。圖 2-13 與 2-14 分別為玻璃的黏度圖與玻璃的熱膨脹曲線。

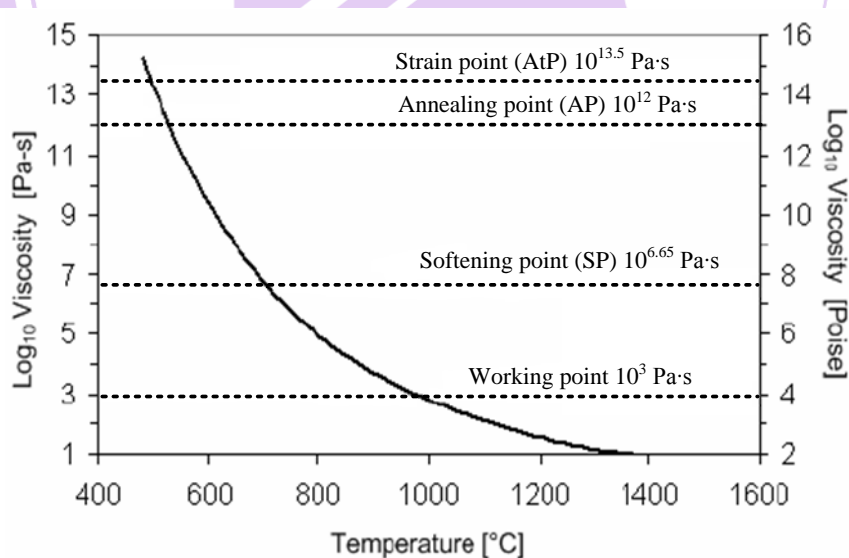
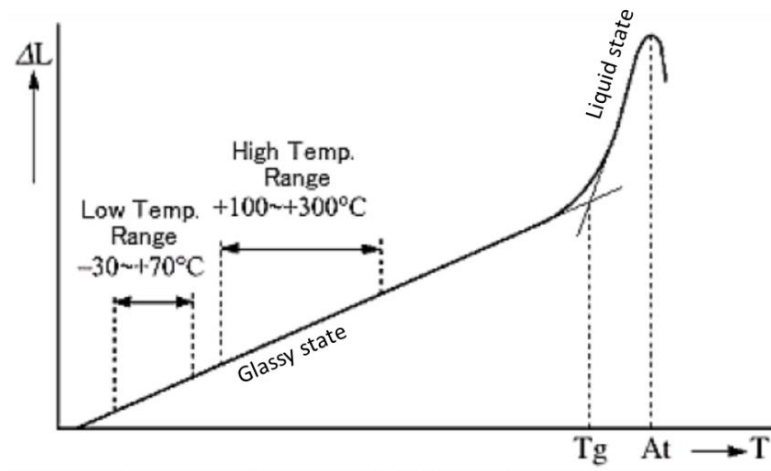


圖 2-13 Soda-lime 玻璃黏度圖[3]



Thermal expansion curve. (from OHARA Technical Information)

圖 2-14 玻璃熱膨脹係數與溫度之關係圖 [3]



## 第三章 實驗方法與相關設備介紹

本章主要在介紹實驗設備、實驗的方法與流程。本研究所使用的鍍膜設備為財團法人國家實驗研究院儀器科技研究中心所提供使用的真空濺鍍設備，而熱壓設備則為本實驗室所建立的真空熱壓機。研究中先以不同的鍍膜參數製作薄膜，經由一系列量測並計算其表面自由能，再以玻璃熱壓實驗實際觀察玻璃與鍍膜間的沾黏性，薄膜表面自由能與模具鍍膜的抗沾黏關係。

### 3.1 鍍膜設備

本研究所使用的鍍膜設備為儀器科技研究中心所提供使用的真空濺鍍設備，如(圖 3.1)所示其主要組成為真空腔體、機械真空泵浦、渦輪真空泵浦、冰水機、磁控濺鍍電子槍、加熱器等。其中機械泵浦是為了把腔體真空度下降至  $10^{-2}$ Torr 後再使用渦輪真空泵浦進一步把腔體真空度下降到  $10^{-7}$ Torr 左右的背景壓力，而背景壓力視製程需要而變，不過一般都希望背景壓力越低越好，因為在越低壓的環境下，腔體內的污染物就越小，從而提高鍍膜的品質。冰水機主要是為了降低腔體、渦輪機械泵浦和電子槍，因為在氣體解離後其動能會增加，在碰撞到腔體時會使溫度上升，過高的溫度會影響機器的穩定。而基板的位置和載具如(圖 3-2)所示，由於在實驗初期需要對鍍膜層作各種量測以確定鍍膜層的特性，因此選用 Si 作為基

板，而為了配合熱壓實驗，所以使用 304 不銹鋼作為基板。

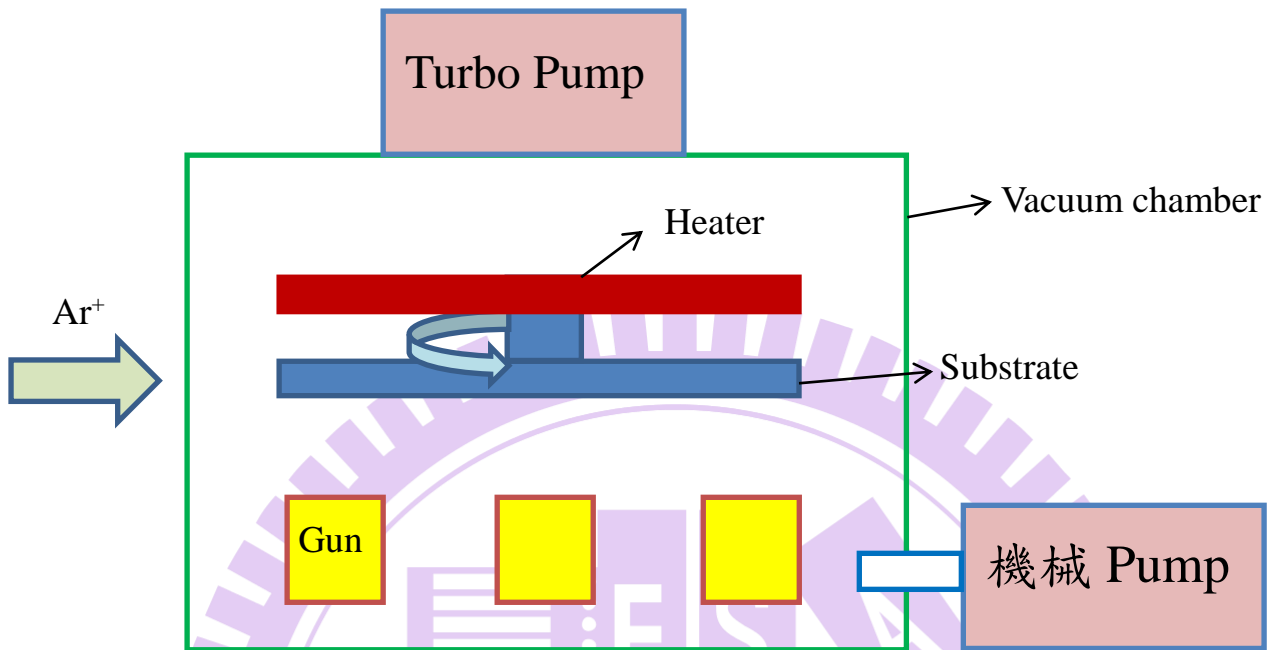


圖 3-1 真空鍍膜設備示意圖

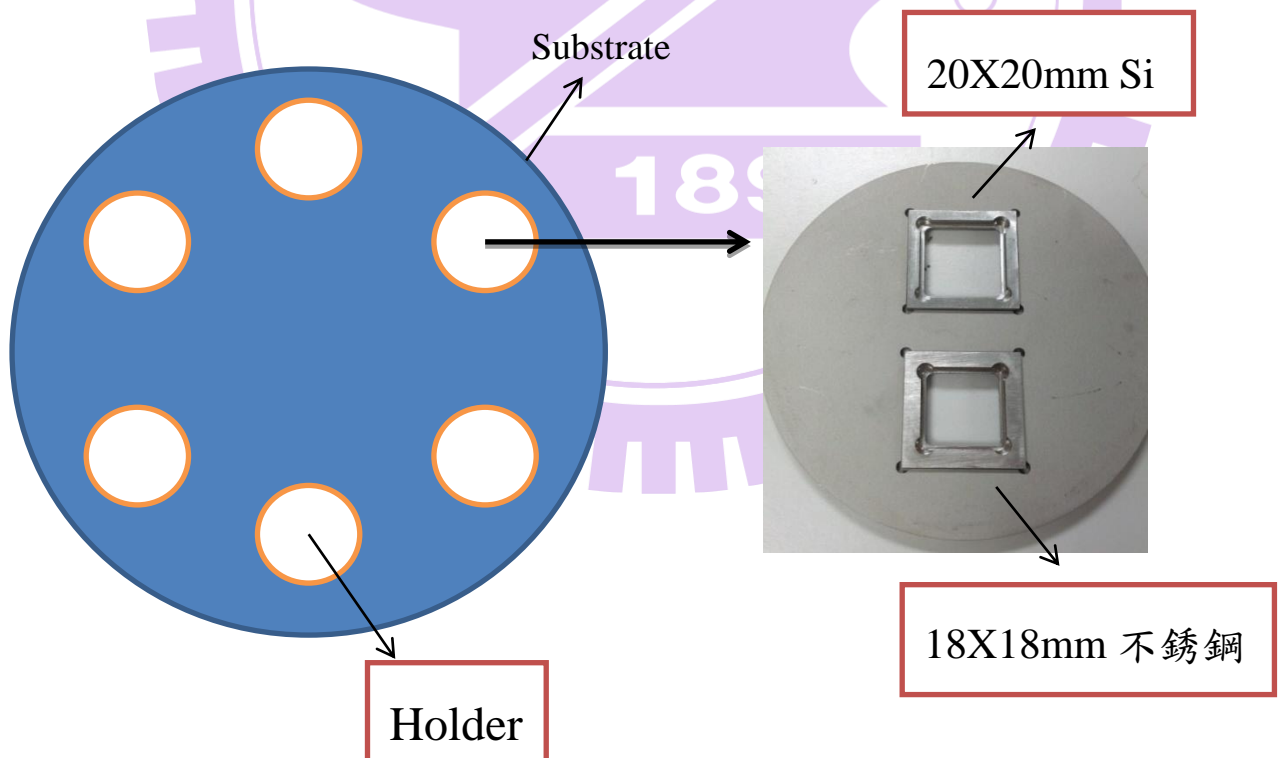


圖 3-2 基板位置與載具示意圖

### 3.1.1 試片規格與前處理

本研究所使用的 Si 基板尺寸為 20x20x1mm，清洗過程為先以丙酮 (acetone) 浸泡並以超音波清洗機清洗 10 分鐘，接着再以異丙醇 (isopropyl alcohol) 浸泡並以超音波清洗機清洗 10 分鐘，最後以去離子水清洗並以氮氣吹乾後備用。304 不銹鋼的尺寸為 18x18x0.2mm，使用不銹鋼為模板的原因為其在熱壓時需可承受反覆升降溫、壓縮應力和可在超音波環境下使用等優點，而為配合測試使用，因此使用本實驗室已有的不銹鋼薄片再以線切割加工成上述尺寸。其清洗過程為先以 2000 號砂紙加水研磨 5min，再以 0.1 $\mu$ m 的氧化鋁粉拋光至鏡面，接着清洗方法如 Si 基板清洗方法一致。Si 基板和 304 不銹鋼基板如(圖 3-3)所示。

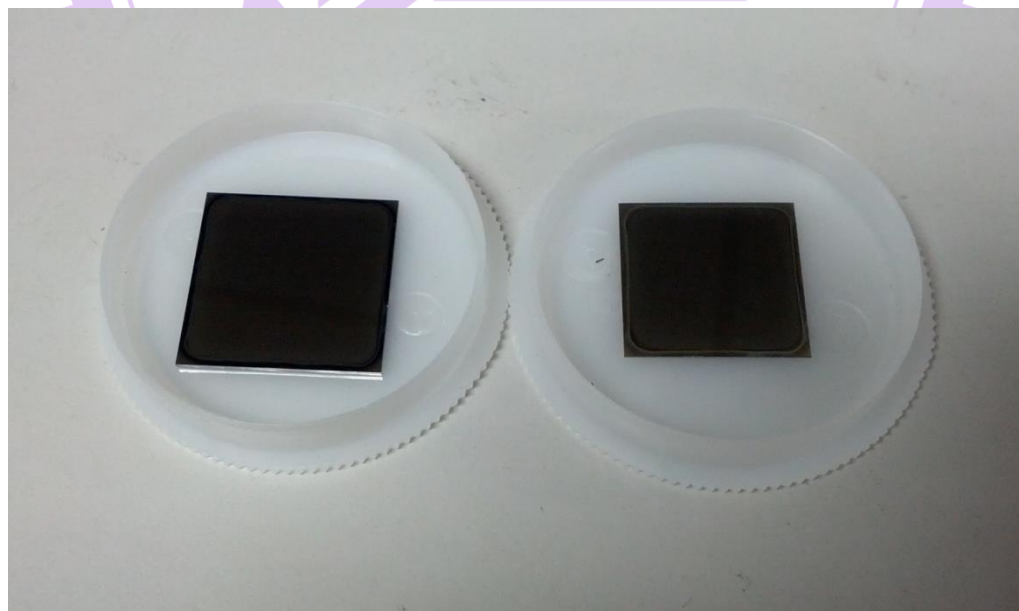


圖 3-3 Si 基板(左)、304 不銹鋼基板(右)



### 3.1.2 鍍膜實驗流程

本研究流程為先以 3.1.1 節方式清洗試片，接着以所設計的鍍膜參數進行鍍膜。鍍膜完成後利用接觸角分析所鍍薄膜之接觸角，接着再利用 SEM、EDS 與表面粗糙度分析所鍍薄膜的特性。圖 3-4 為鍍膜實驗的流程圖。

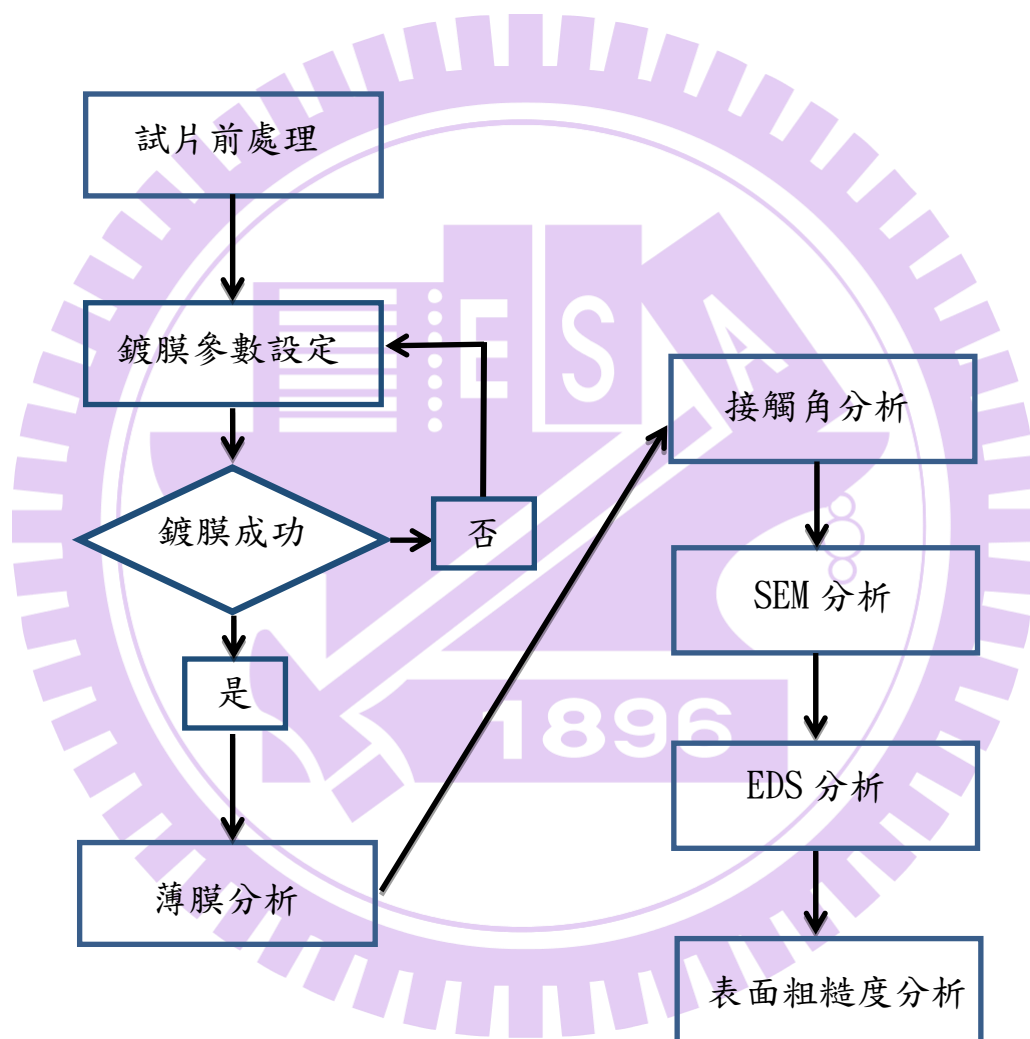


圖 3-4 鍍膜實驗流程圖

### 3.1.3 鍍膜實驗參數與操作程序

本實驗主要是在不銹鋼表面上膜上一層 CrN 與 SiN 薄膜，以供日後熱壓實驗使用。

鍍膜實驗的操作程序為：

1. 抽真空：試片置入真空腔後，開啟機械泵浦把真空度抽至  $3 \times 10^{-2}$  Torr 後再開啟渦輪泵浦進一步抽至  $6 \times 10^{-6}$  Torr，以確保薄膜的純度。
2. 預濺鍍：先通入氬體並控制節流閥使腔體壓力保持在工作壓力後，打開電源輸入所需的負直流高壓於靶材上。預濺鍍 10 分鐘以清除靶材上的污染物。
3. 濺鍍：通入反應氣體，五分鐘後打開遮板開始濺鍍。
4. 破真空：濺鍍結束後，關閉直流電壓、加熱器、氬氣與高純度氮氣通道，通入氮氣直到真空度回到  $7.6 \times 10^2$  Torr 為止。



圖 3-5 CrN 或 SiN 薄膜示意圖

### 3.1.4 鍍膜性質分析

本研究對鍍膜性質的分析會分別對薄膜進行接觸角、掃描式電子顯微鏡 (SEM)、EDS 分析、表面粗糙度分析。對薄膜以上分析後，再利用接觸角之結果計算薄膜的表面自由能。

各分析之詳細說明如下：

1. 接觸角分析：接觸角分析是透過量測液體在所需測量的固體表面接觸所形成一定的角度，再借由 CCD 擷取其外觀後進行量測，而本研究量測接觸角的目的是為了計算固體表面自由能所需。
2. 掃描式電子顯微鏡(SEM): SEM 是以電子槍發射出一次電子束，照射到樣本後會激發二次電子束反射，經接收放大後即成為所量測的物體外表影像結構，而本研究使用掃描式電子顯微鏡是為了觀察薄膜之斷面結構及表面形態。
3. EDS 分析：研究希望通過 EDS 分析，可得知薄膜中的元素成份以及它們的組成比例，以作為之後鍍膜參數設定之依據。
4. 表面粗糙度分析：本研究以原子力顯微鏡(AFM)對薄膜的表面粗糙度進行分析，主要是為了解固體表面自由能在不同表面粗糙度下的影響。

### 3.2 玻璃熱壓設備

本研究所使用的玻璃熱壓設備為實驗室所建立的，其主要包括了真空熱壓機、機械真空泵浦、冰水機、溫度控制器等，設備組成圖(如圖 3-6)所示。其中真空泵浦是為了避免熱壓時因熱壓爐的不純物或模具在高溫時所產生的氧化物污染玻璃。冰水機是為了降低加熱爐和荷重元的溫度所設。此熱壓設備亦裝配了超音波輔助裝置，必要時可開啓超音波協助熱壓製程或是熱壓後幫助脫膜。

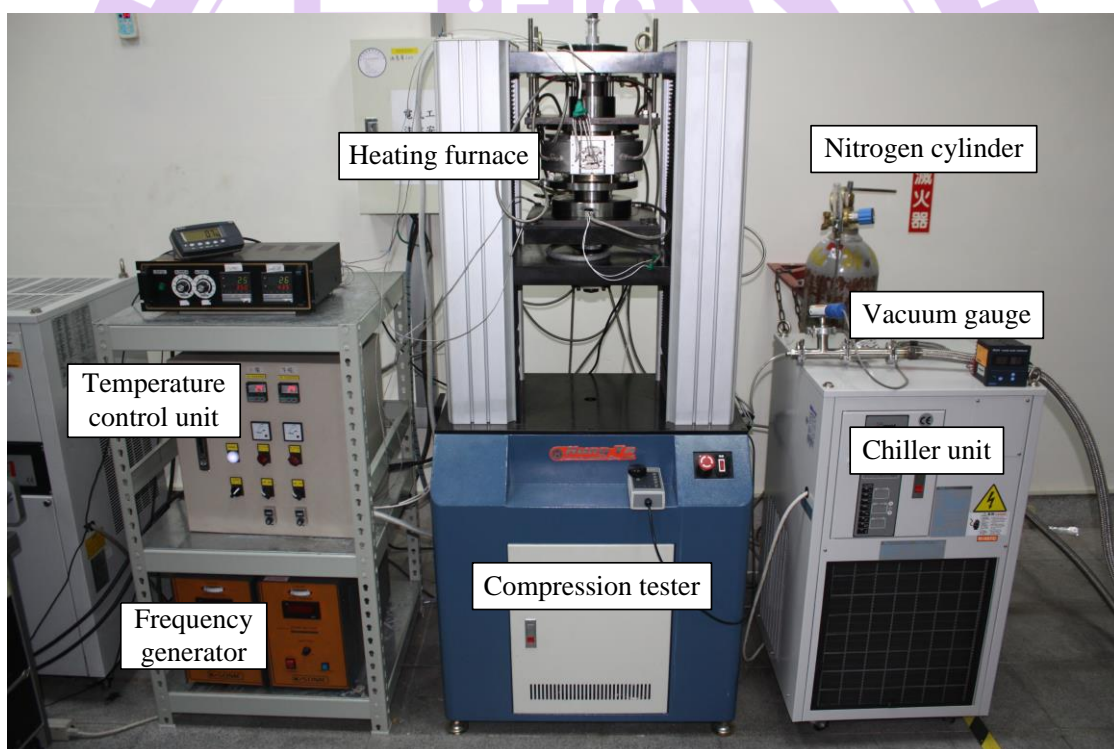


圖 3-6 玻璃熱壓設備示意圖[3]

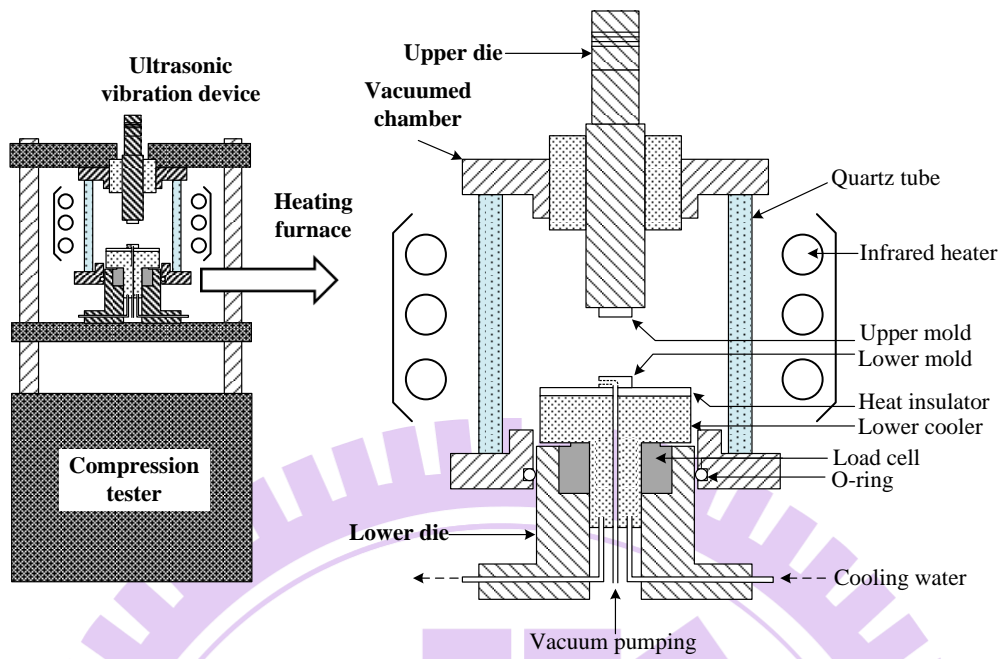


圖 3-7 熱壓機細部示意圖[3]

表 3-2 璃熱壓設備規格表[3]

Maximum temperature	700°C
Temperature accuracy	± 1°C
Emboss speed	0.05 – 200 mm/min
Displacement accuracy	5 μm
Maximum load	10 kN
Load accuracy	±0.5 N
Degree of vacuum	4 torr
Maximum molding area	φ 85 mm

### 3.2.1 試片規格與前處理

本熱壓實驗先以表面鍍 CrN(或 SiN)尺寸為 18x18x0.2mm 的 304 不銹鋼模具做的簡單玻璃接觸實驗，而實驗所使用的玻璃為 Sumita 公司生產型號 PSK-100 玻璃做為試片，試片尺寸為直徑 7mm 厚度 6mm 之錠狀，其玻璃轉移溫度為 393°C，PSK-100 玻璃的詳細資料如表 3-3 所示，其外觀如圖 3-8 所示。鍍膜後的試片與玻璃會先以酒精擦拭後再以氣槍吹干後備用。

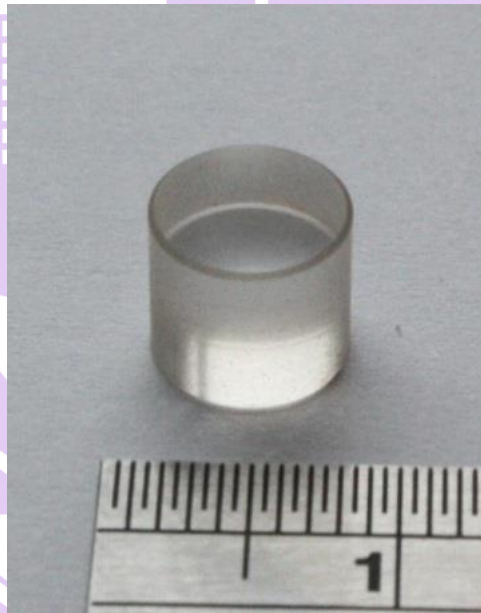


圖 3-8 PSK-100 外觀圖



表 3-3 PSK-100 玻璃詳細資料[3]

Glass name		K-PSK100
Properties		
Refractive index $n_d$		1.592
Abbe number $v_d$		60.54
$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )		398
Thermal expansion $\alpha$ ( $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	-30~+70 $^{\circ}\text{C}$	95
	+100~+300 $^{\circ}\text{C}$	114
Hardness (Hk)		384

### 3.2.2 熱壓實驗流程

本研究的玻璃熱壓實驗流程為先以表面鍍 CrN(或 SiN)尺寸為 18x18x0.2mm 的 304 不銹鋼基板進行簡單玻璃接觸實驗，以找出最佳的不沾黏鍍膜層參數，接着再量測接觸實驗後薄膜的接觸角變化，經由計算後得出薄膜的表面自由能，以觀察表面自由能與玻璃沾黏之間的關係，最後再以熱壓實驗觀察玻璃是否會與薄膜發生沾黏玻璃熱壓實驗流程圖如圖 3-9 所示。

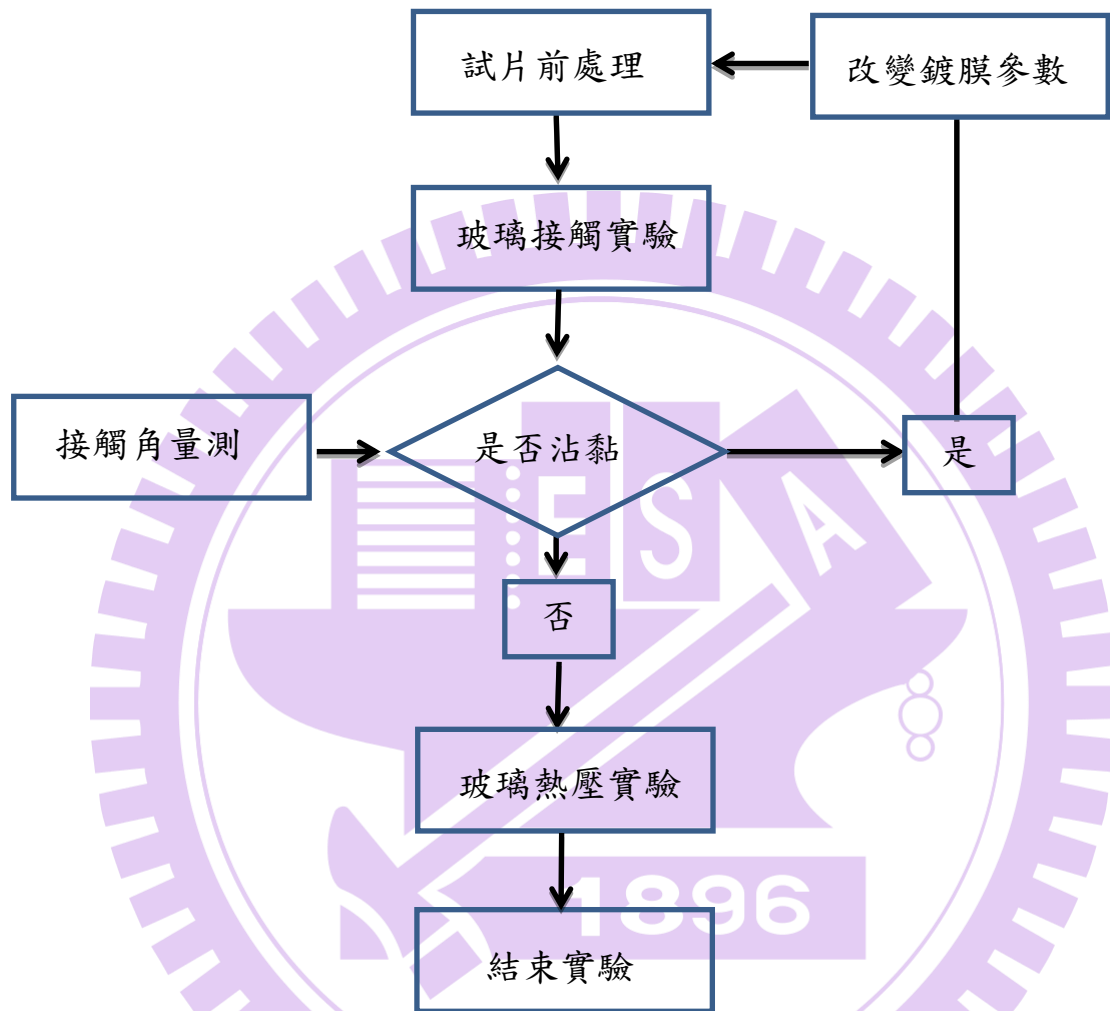


圖 3-9 玻璃熱壓實驗流程圖

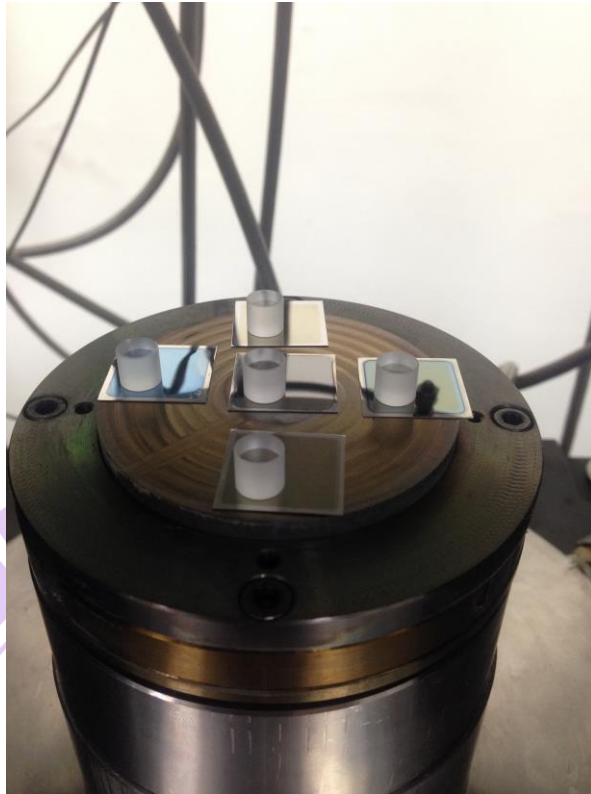


圖 3-10 玻璃接觸實驗示意圖

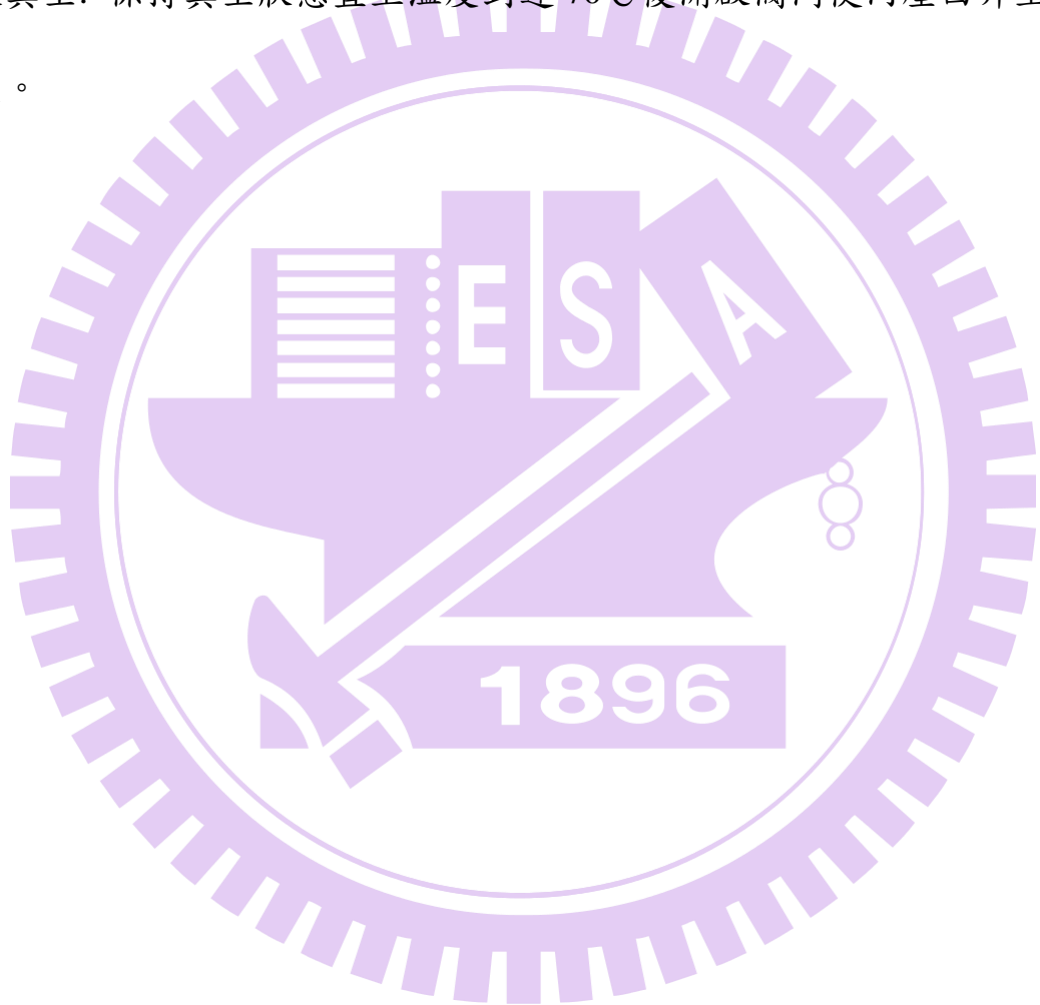
### 3.2.3 熱壓實驗操作程序

研究中之熱壓實驗分為一般玻璃接觸與玻璃熱壓兩種，其中一般接觸主要是為了初步測試不同鍍膜參數對玻璃沾黏的影響，而熱壓主要是為了測試在薄膜在熱壓時的沾黏現象。

玻璃接觸與熱壓實驗操作程序如下：

1. 開啟相關設備：開啟控制電腦、加熱器、荷重感測器、真空計、溫度感測器、冰水機並確保水道暢通。
2. 熱壓前準備：以酒精擦拭玻璃表面後用空氣槍吹乾並放進加熱爐，開啟真空泵浦，到達固定氣壓後開啟加熱器並加熱到所設之工作溫度。

3. 玻璃接觸實驗: 當溫度上升至所設定之溫度後保持 20min 以確保玻璃與所測試之薄膜有足夠的接觸時間，持溫結束後依步驟 5 之方式冷卻。
4. 玻璃熱壓實驗: 當溫度上升至所設定之溫度後保持 5min，接着再以所設定之熱壓參數進行熱壓，熱壓結束後依步驟 5 之方式冷卻。
5. 破真空: 保持真空狀態直至溫度到達 70°C 後開啟閥門使內壓回升至常壓。



## 第四章 結果與討論

### 4.1 CrN 薄膜製作

在研究的初期，先以脈衝直流磁控濺鍍法製作 CrN 薄膜，薄膜製作後會分別以 SEM、EDS、AFM 等分析設備對所製鍍的薄膜進行分析，接着再進行接觸角量測並計算表面自由能，之後再進行玻璃接觸實驗以觀察薄膜與玻璃之間的沾黏性。

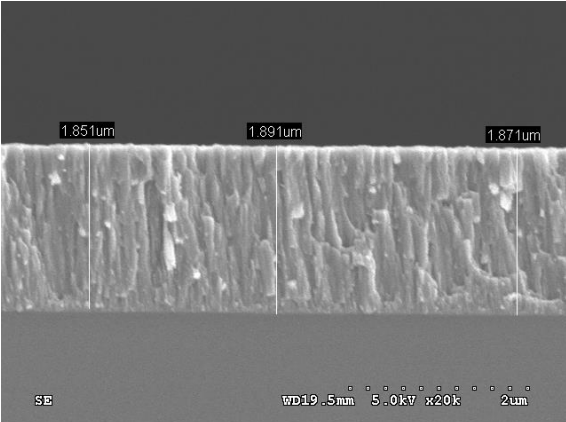
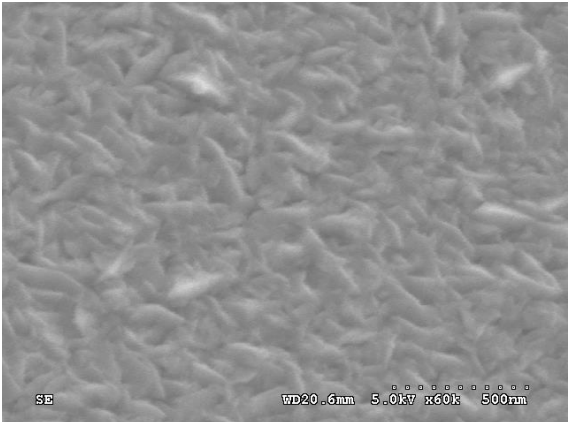
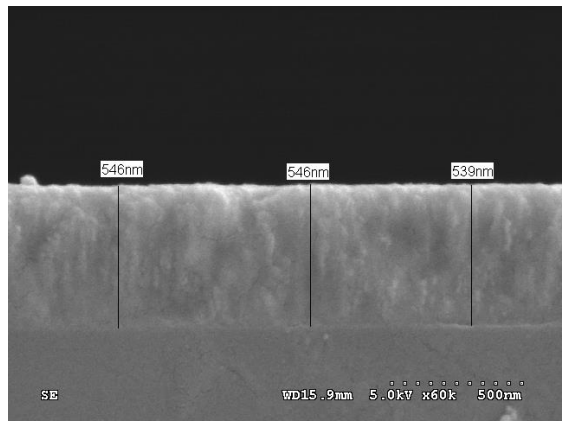
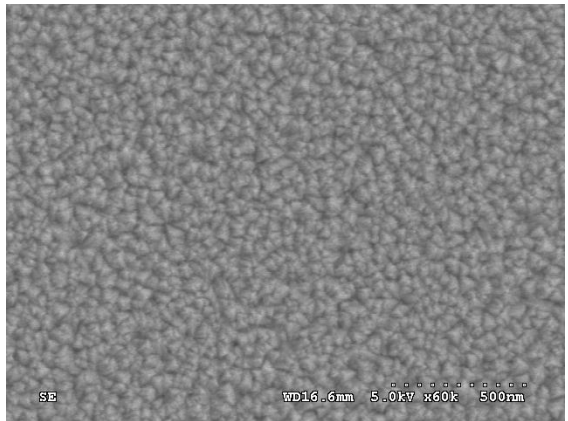
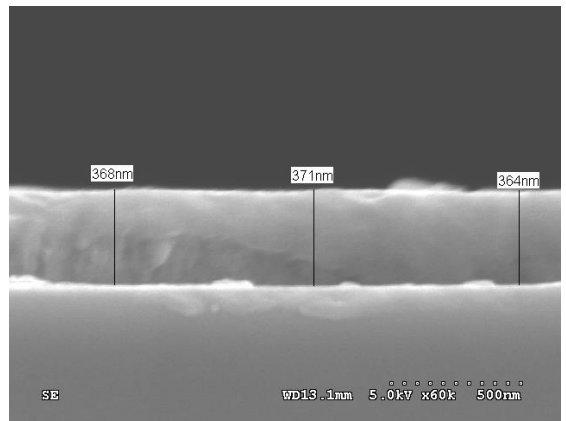
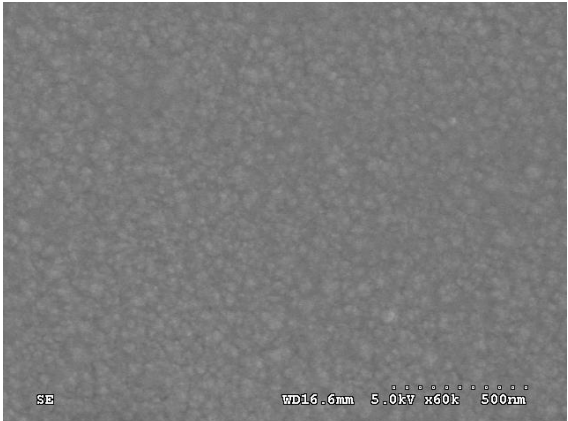
#### 4.1.1 薄膜製作與量測

鍍膜參數如表 4-1 所示。鍍膜參數的設定為通過參考文獻和經由鍍膜設備人員之意見所定。所製作薄膜的 SEM 量測結果如表 4-2 所示，EDS 結果如表 4-3 所示。

表 4-1 薄膜製鍍參數

Sample No. Parameters	1	2	3	4	5	6
Coating	CrN	CrN	CrN	CrN	CrN	CrN
Power(W)	200	200	200	200	200	200
Frequency (kHz)	100	100	100	100	100	100
Temperature(C)	200	25	25	25	25	25
Ar (sccm)	10	5	5	5	4	4
N (sccm)	2	5	10	15	16	20
Pressure (mtorr)	10	10	10	10	10	10
Time (min)	60	20	20	20	20	20

表 4-2 CrN 薄膜 SEM 量測結果

Ar:N	Corss-Section	Plane view
10:2		
5:5		
5:10		



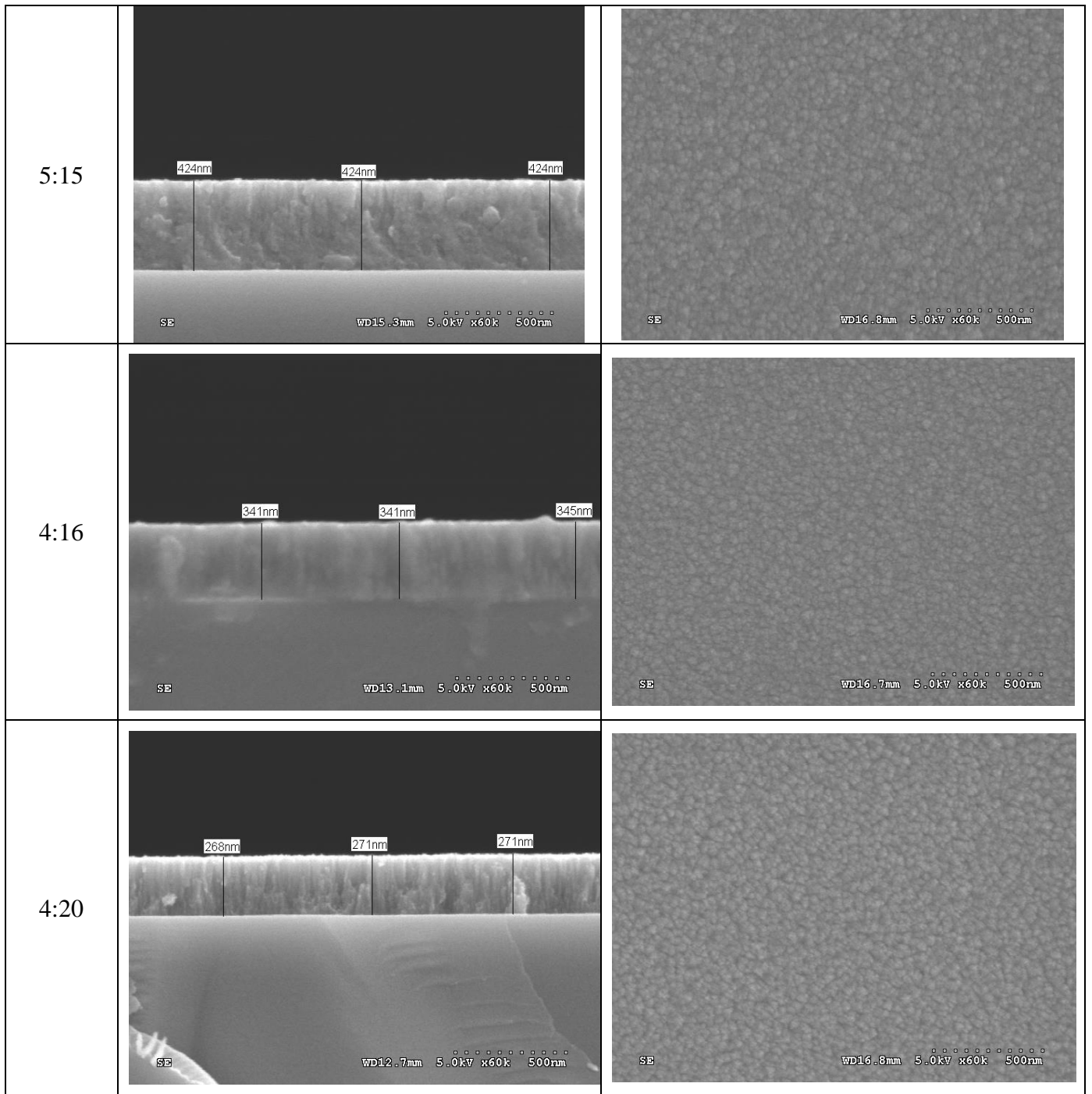
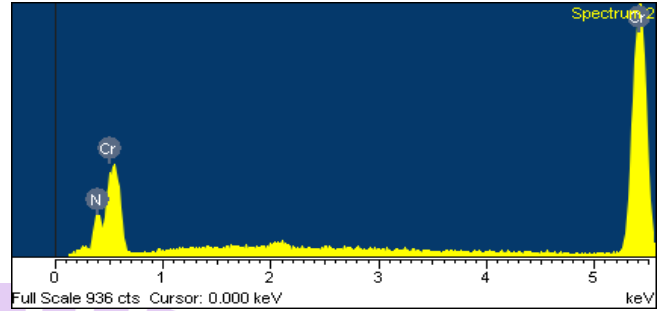


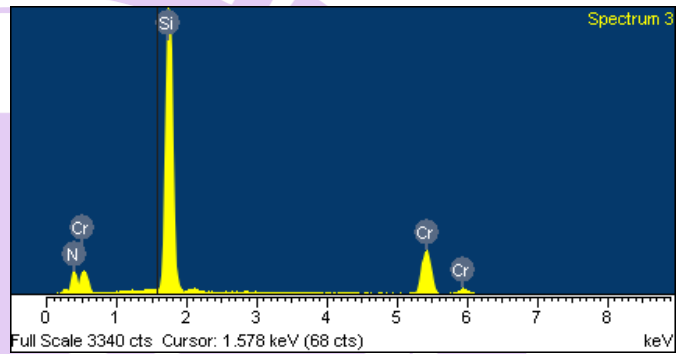
表 4-3 CrN 薄膜 EDS 量測結果

Element	Weight%	Atomic%
N K	11.79	33.16
Cr K	88.21	66.84
Totals	100.00	



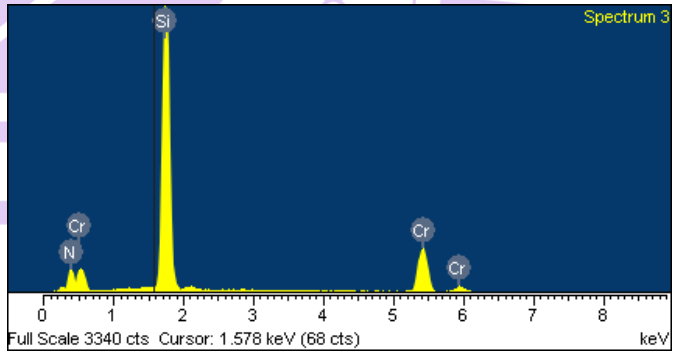
流量比例 Ar : N = 10:2

Element	Weight%	Atomic%
N K	25.19	45.49
Si K	43.76	39.41
Cr K	31.05	15.10
Totals	100.00	



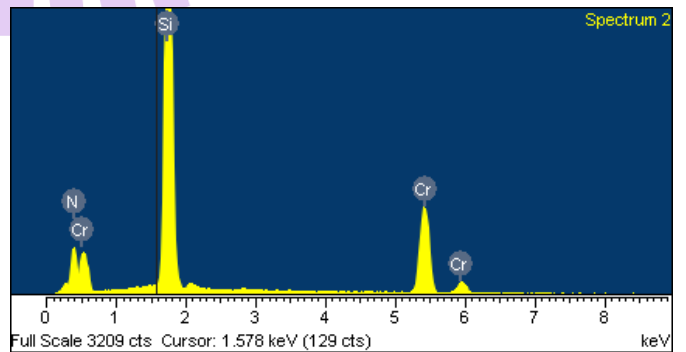
流量比例 Ar : N = 5:5

Element	Weight%	Atomic%
N K	25.19	45.49
Si K	43.76	39.41
Cr K	31.05	15.10
Totals	100.00	



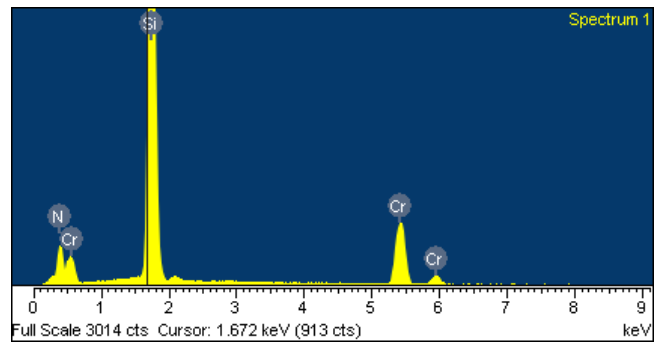
流量比例 Ar : N = 5:10

Element	Weight%	Atomic%
N K	26.40	47.65
Si K	39.99	36.00
Cr K	33.61	16.35
Totals	100.00	



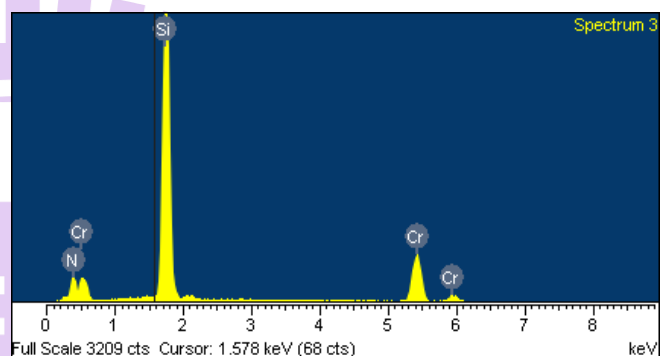
流量比例 Ar : N = 5:15

Element	Weight%	Atomic%
N K	25.19	45.49
Si K	43.76	39.41
Cr K	31.05	15.10
Totals	100.00	



流量比例 Ar : N = 4:16

Element	Weight%	Atomic%
N K	26.68	47.09
Si K	44.54	39.22
Cr K	28.78	13.69
Totals	100.00	



流量比例 Ar : N = 4:20

由表 4-2 可知，有加熱的 CrN(10:2)薄膜的晶粒大小會較無加熱的大，其中有加熱的約為 200nm，無加熱的約為 40nm，而有加熱的晶粒形狀皆為菱形，無加熱的都為圓形，菱形的晶粒所組成的薄膜的內應力一般都比圓形的大，會使薄膜較容易因內應力太大而損壞，因此無加熱的 CrN 薄膜較適合熱壓實驗使用。結合表 4-2 與 4-3 可知當無加熱的 CrN 薄膜製作時的氬氣與氮氣的比例由 5:5 增加到 4:20 時，CrN 薄膜的厚度、晶粒大小都有減少的趨勢，而隨着氮氣比例的增加，CrN 薄膜的 Cr:N 比例會趨接近 1:1。CrN 薄膜的厚度如圖 4-1 所示，Cr : N 組成比例如圖 4-2 所示。

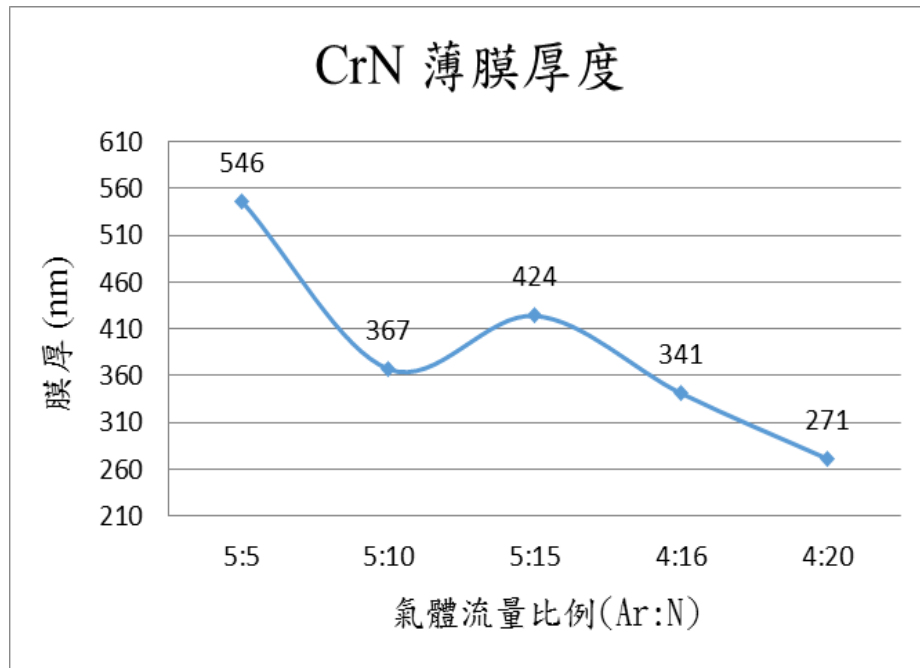


圖 4-1 CrN 薄膜的厚度

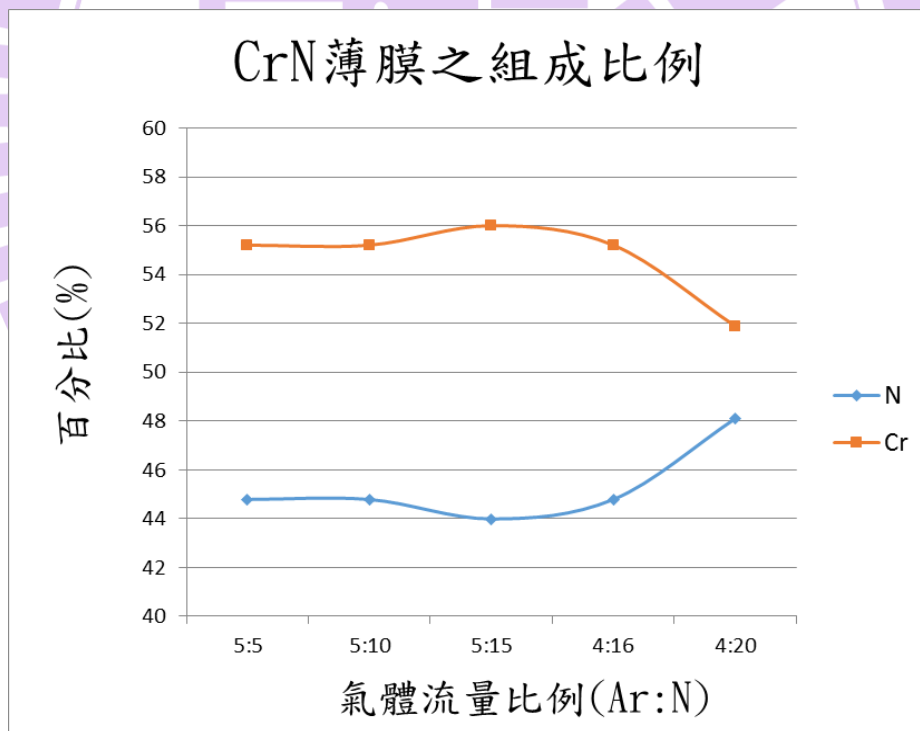
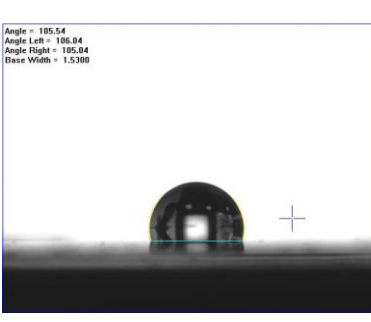
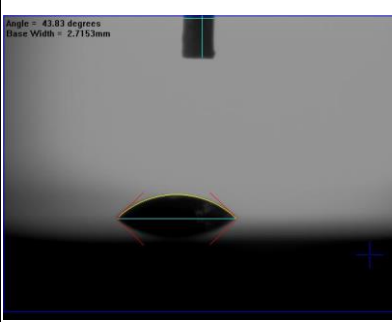
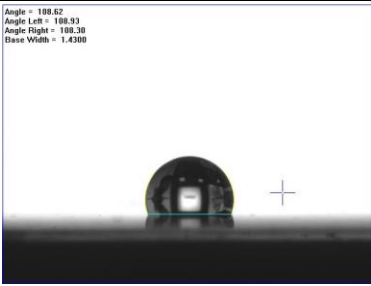
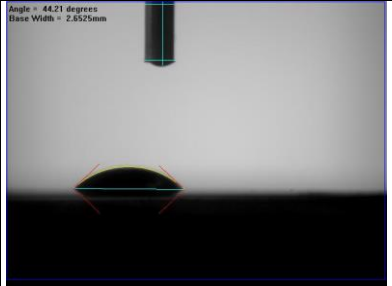
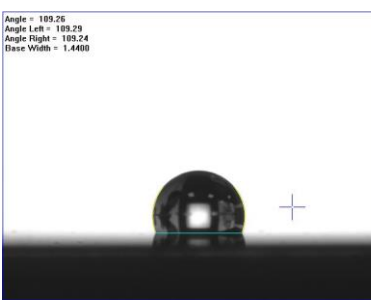
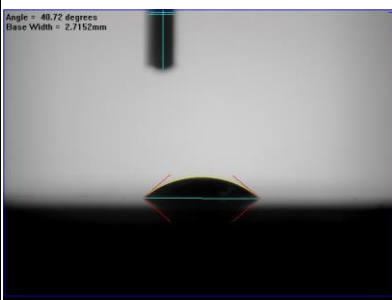


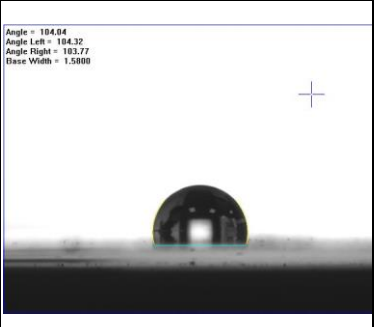
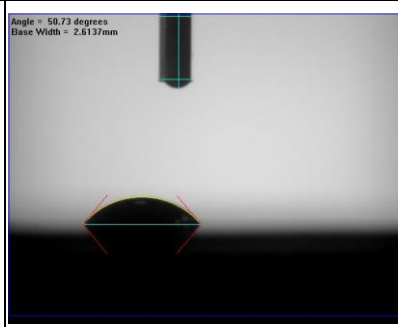
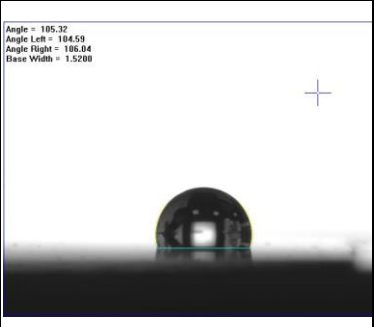
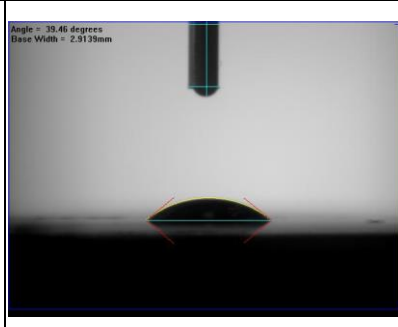
圖 4-2 Cr : N 組成比例

#### 4.1.2 CrN 薄膜接觸角與表面自由能分析

為了求得 CrN 薄膜的表面自由能，因此必須使用兩種量測液體分別對薄膜進行接觸角的量測，再經由式 2-10 計算後求得。研究所選用的兩種液體分別為水 (water)和二碘甲烷 (diiodomethane)，選用二碘甲烷的原因主要是因為其為非極性溶劑，可以用來求得薄膜表面自由能的非極性項。CrN 薄膜的接觸量測結果如表 4-4 所示。

表 4-4 CrN 薄膜接觸角

Ar:N		Water		Dii
CrN 5:5		105.54		43.83
CrN 5:10		108.62		44.21
CrN 5:15		109.26		40.72

CrN 4:16		105.04		50.73
CrN 4:20		105.32		39.46

利用表 4-4 的數據代入式(2-10)可以得到薄膜的表面自由能大小，其結果如圖 4-3 所示。

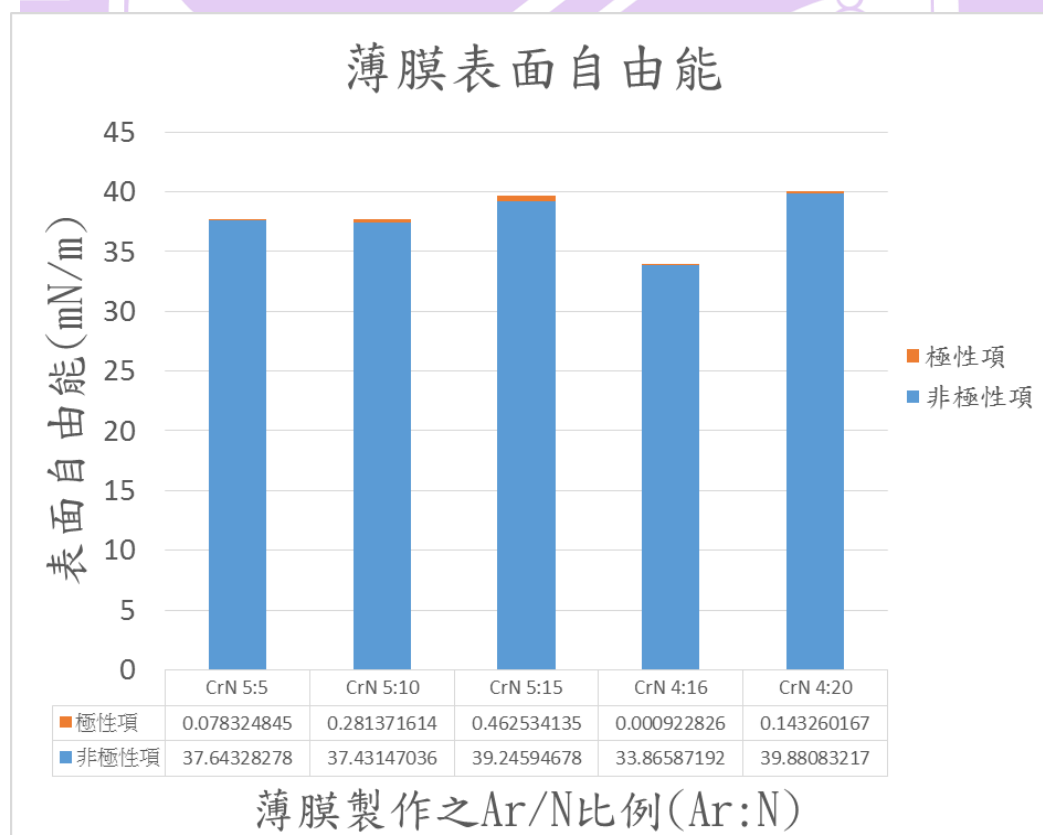


圖 4-3 CrN 薄膜的表面自由能



### 4.1.3 玻璃接觸實驗

因為 CrN(5:5)的試片在初步的加熱測試中已無法與後續的實驗作比較，但其實驗結果皆與玻璃發生沾黏，因此後續只針對其它試片的結果作比較。後續試片的接觸實驗如圖 4-4 與 4-5 所示，在圖 4-5 上出現的沾黏為較高的加熱溫度造成，因此後續之研究將用較低的加熱溫度進行，加熱參數如表 4-5 所示。

表 4-5 玻璃接觸實驗參數

加熱溫度 (°C)	410
真空度 (Torr)	2
保溫時間 (min)	20
破真空溫度 (°C)	80

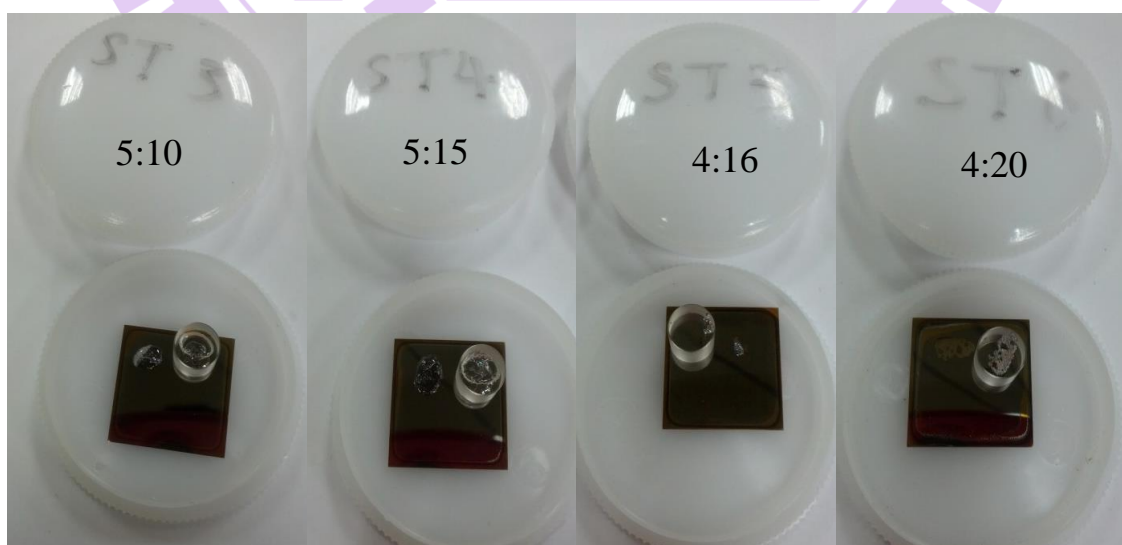


圖 4-4 CrN 薄膜接觸實驗前

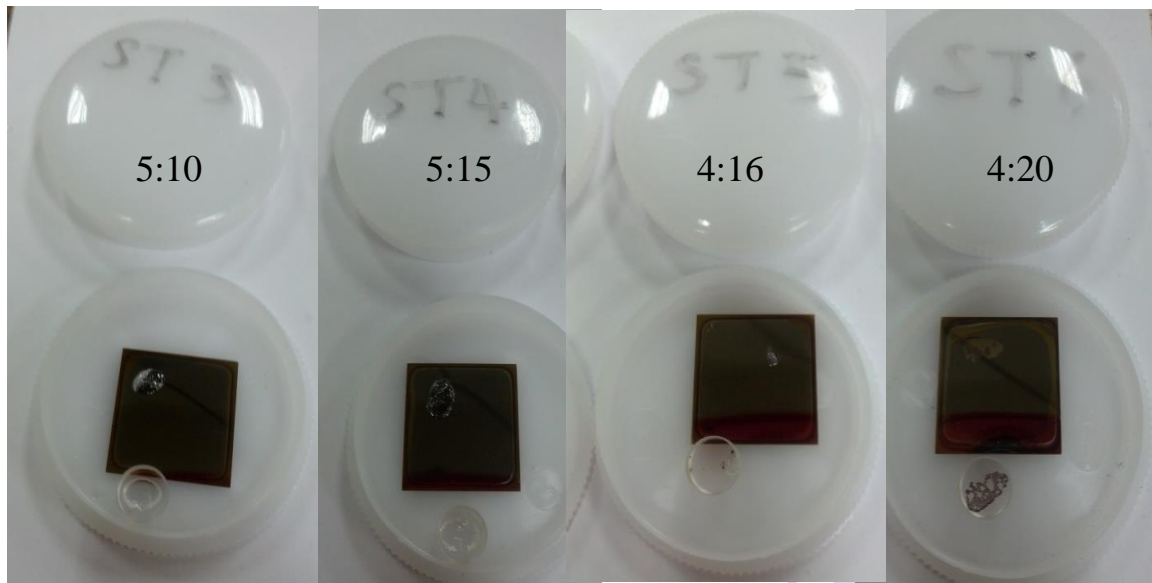


圖 4-5 CrN 薄膜接觸實驗後

上述薄膜通過玻璃接觸實驗後，發現在 Ar:N 比例分別在 5:10 和 4:16 時有較佳的抗沾黏性，而這兩種薄膜的表面自由能也較低，較低表面自由能的薄膜有較佳的抗沾黏性，與文獻指出表面自由能低時薄膜有較佳的抗沾黏性結果一致。

因為這兩種參數所製作之薄膜具有一定的抗沾黏性，所以只針對這兩試片作表面粗糙度的分析，因為在生產玻璃鏡片時，表面粗糙度會對所生產之鏡片的表面品質做成影響。一般的玻璃鏡片的表面粗糙度都在 50nm 左右，所以較低的表面粗糙度是必需的，而上述參數薄膜的表面粗糙度分別是 0.137nm 和 0.128nm，如圖 4-6 和 4-7 所示。

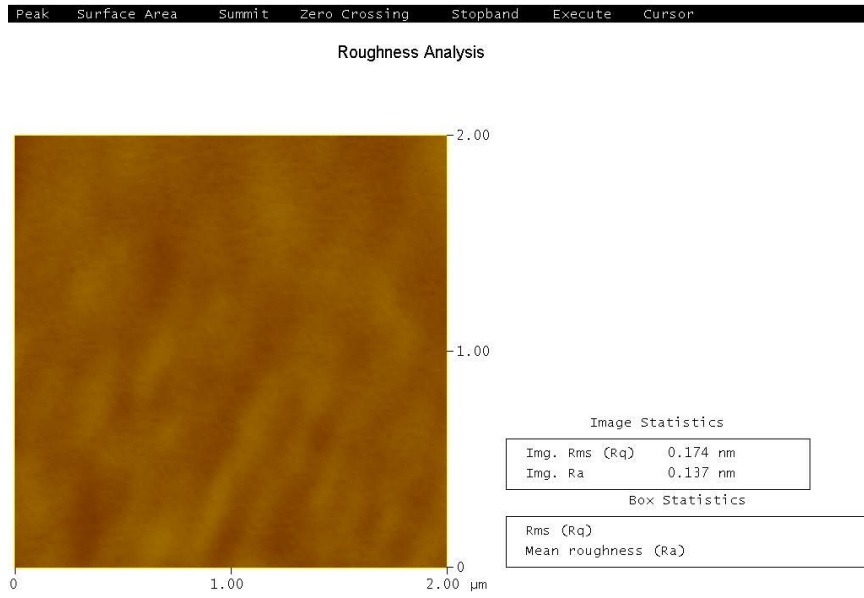


圖 4-6 CrN (Ar:N = 5:10)之表面粗糙度

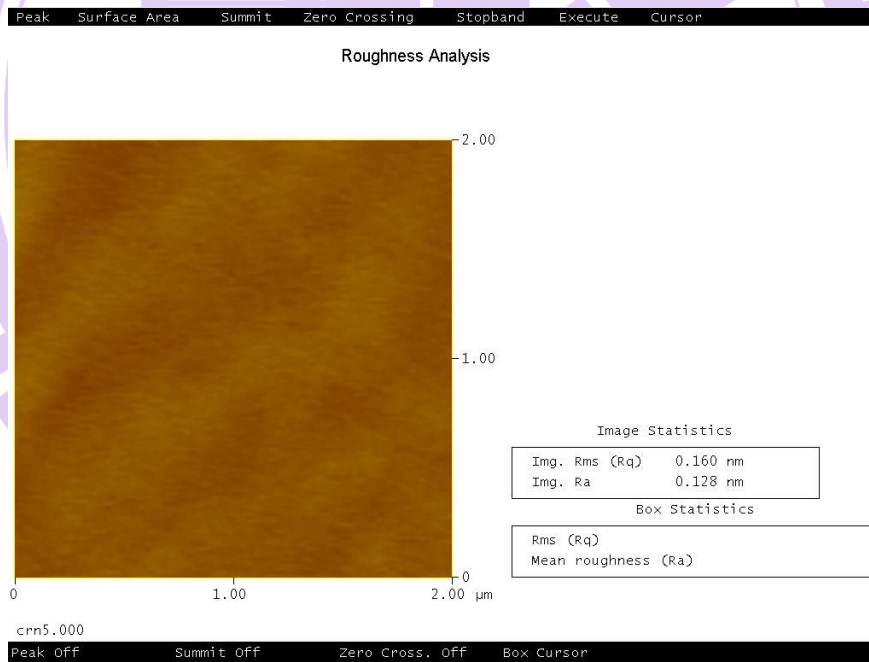


圖 4-7 CrN (Ar:N = 4:16)之表面粗糙度

#### 4.1.4 CrN 薄膜參數調整

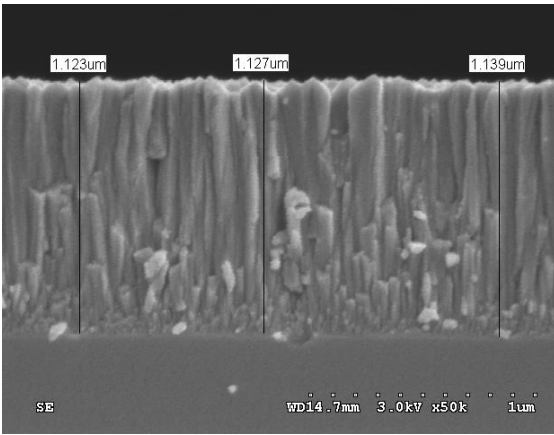
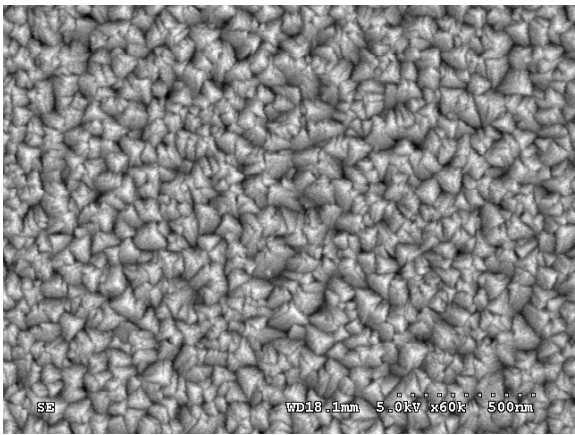
從前述的接觸實驗中已發現 Ar:N 比例分別為 5:10 與 4:16 的 CrN 薄膜具有一定的抗沾黏性，因此後續也針對這兩種參數分別做了不同的參數改變，希望通過參數的改變能增加薄膜的厚度和加強薄膜的抗沾黏性，薄膜參數如(表 4-6)所示。

表 4-6 CrN 薄膜參數

Coating	CrN	CrN	CrN	CrN
Temperature C	25	25	400	400
Ar (sccm)	5	4	4	5
N (sccm)	10	16	16	10
Power (W)	200	200	200	200
Fequence (kHz)	100	100	100	100
Pressure (mtorr)	10	10	10	10
Time (min)	60	60	40	40

薄膜的 SEM 量測結果如表 4-7 所示，EDS 分析結果如表 4-8 所示。

表 4-7 CrN 薄膜 SEM 量測結果

Samples	Cross-Section	Top view
CrN 5:10 (60min)		



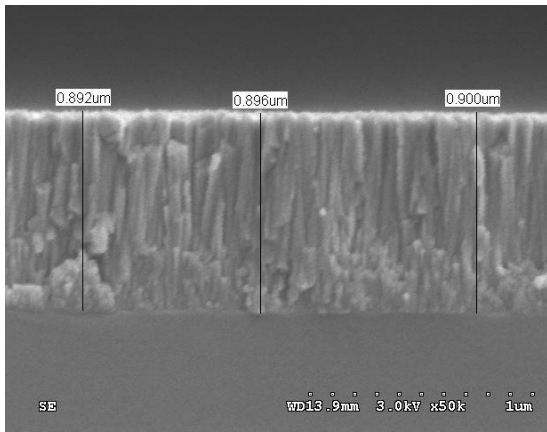
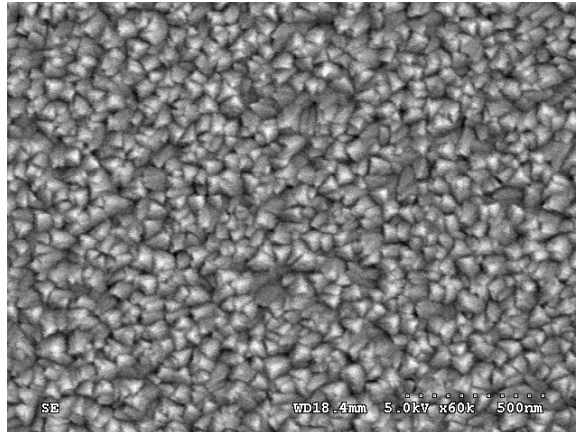
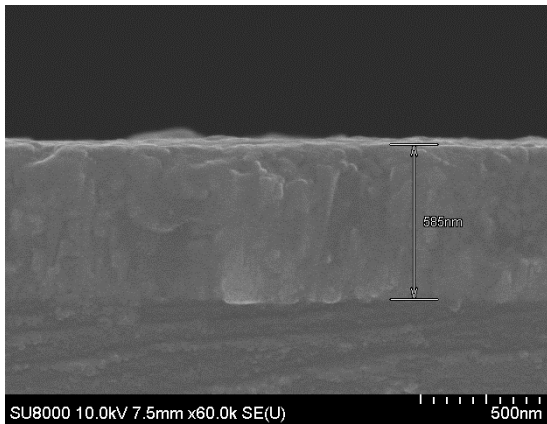
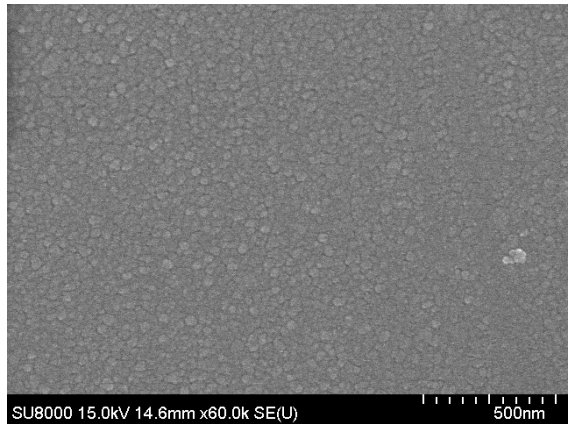
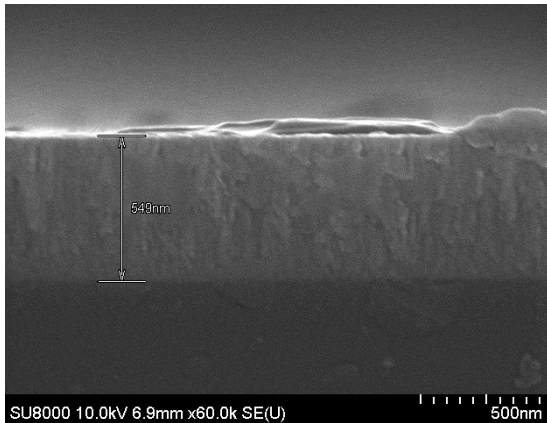
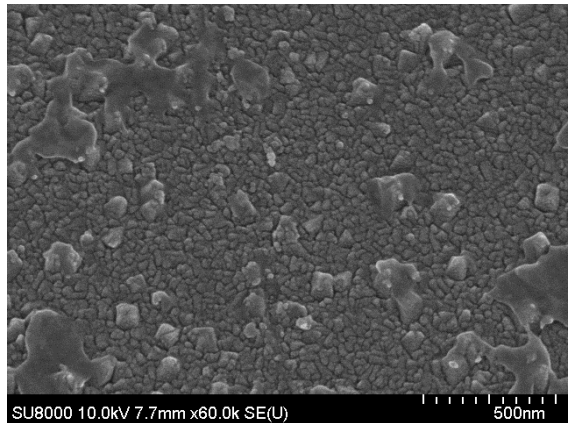
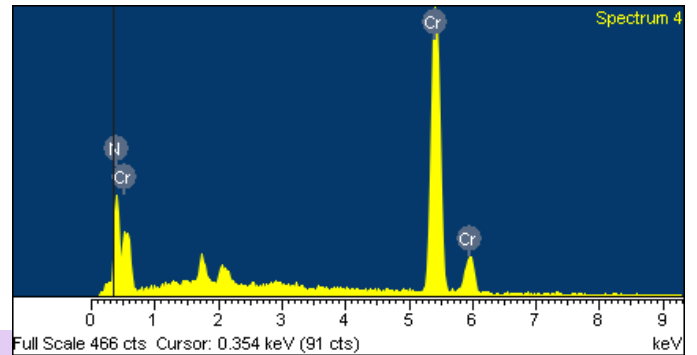
<p>CrN 4:16 (60min)</p>		
<p>CrN 5:10 (40min 400 °C)</p>		
<p>CrN 4:16 (40min 400 °C)</p>		

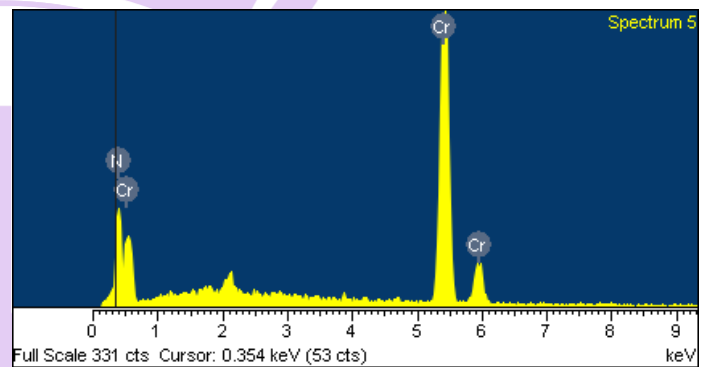
表 4-8 CrN 薄膜 EDS 分析結果

Element	Weight%	Atomic%
N K	20.72	49.24
Cr K	79.28	50.76
Totals	100.00	



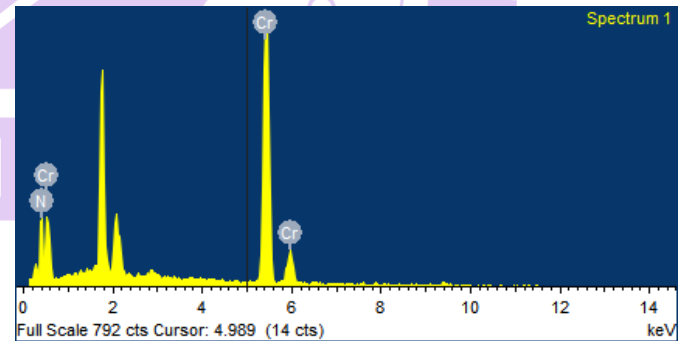
流量比例 Ar : N = 5:10 (60min)

Element	Weight%	Atomic%
N K	21.96	51.08
Cr K	78.04	48.92
Totals	100.00	



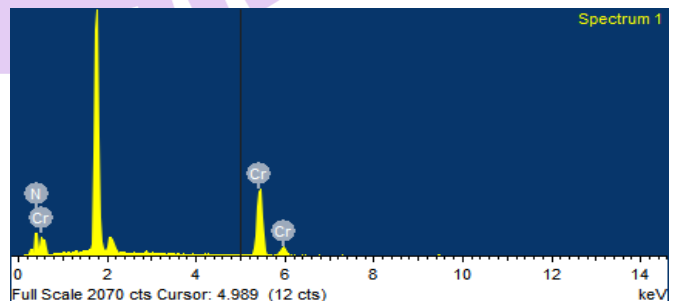
流量比例 Ar : N = 4:16 (60min)

Element	Weight%	Atomic%
N K	17.82	44.59
Cr K	82.18	55.41
Totals	100.00	



流量比例 Ar : N = 5:10 (40min 400°C)

Element	Weight%	Atomic%
N K	22.80	52.30
Cr K	77.20	47.70
Totals	100.00	

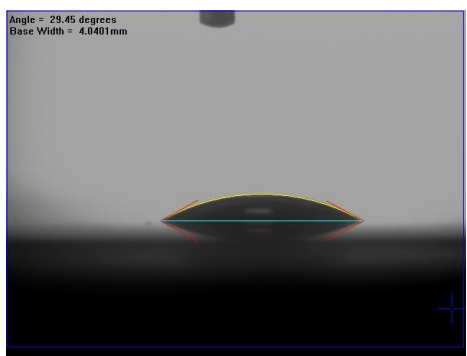
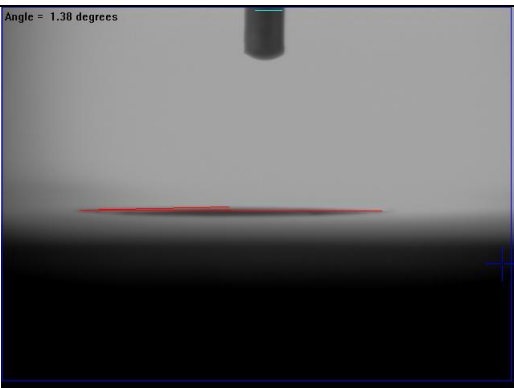
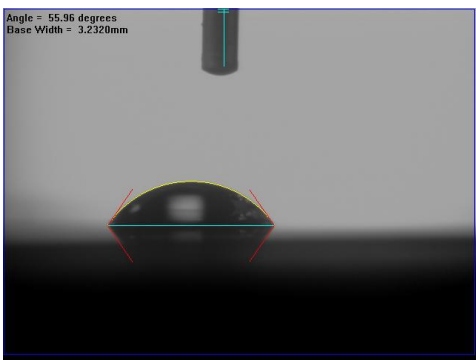
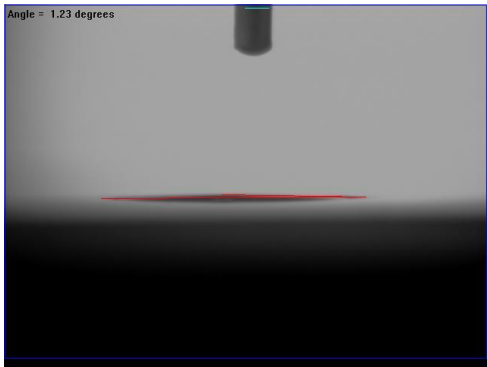


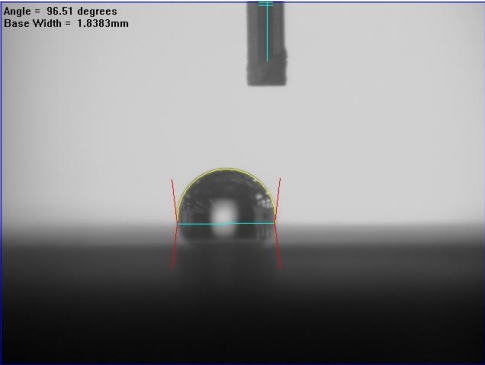
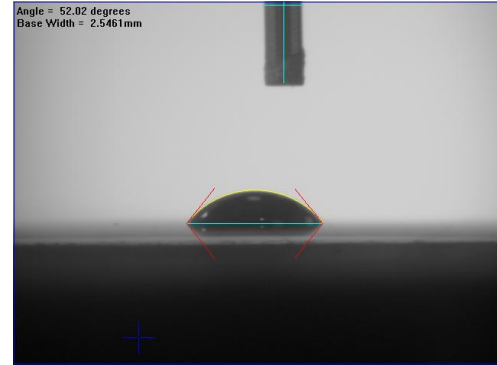
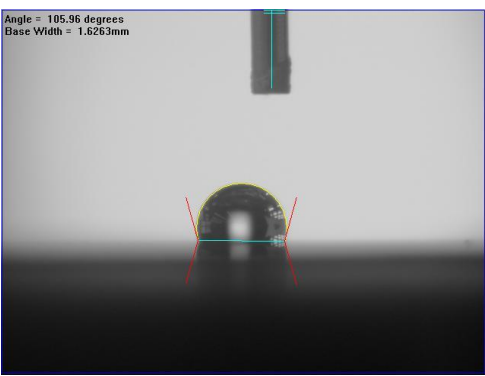
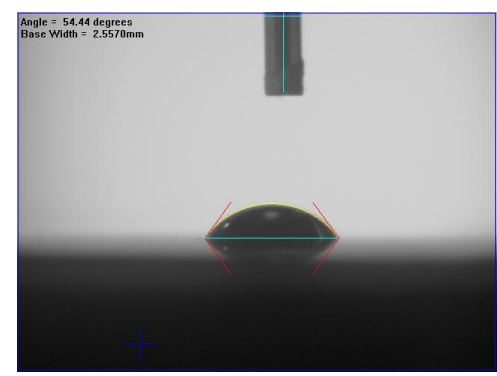
流量比例 Ar : N = 4:16 (40min 400°C)



為了使薄膜厚度增加，接下來改變了薄膜的製程時間由原來的 20min 變成 60min，此目的為希望製作出來的薄膜的厚度能在 1 $\mu$ m 左右，由 SEM 截面圖可以看出薄膜的厚度與預設的厚度相近。而晶粒大小因厚度的增加由原來的 30nm 變成 50nm。在 EDS 分析結果可知，薄膜的 Cr:N 比例都為 1:1，與圖 4-2 的結果相近。改變初始製作溫度的薄膜的厚度都在 550nm 左右，而晶粒就由原來一樣約為 30nm，而 Cr:N 比例都接近 1:1。薄膜的接觸角量測如表 4-9 所示。

表 4-9 CrN 薄膜接觸角量測結果

Samples		Water		Dii
CrN 5:10 (60min)		29.45		2.76
CrN 4:16 (60min)		55.96		2.46

CrN 5:10 (40min 400°C)		96.51		52.02
CrN 4:16 (40min 400°C)		105.96		54.44

利用表 4-9 的數據代入式(2-10)可以得到薄膜的表面自由能大小，其結果如圖 4-8 所示。

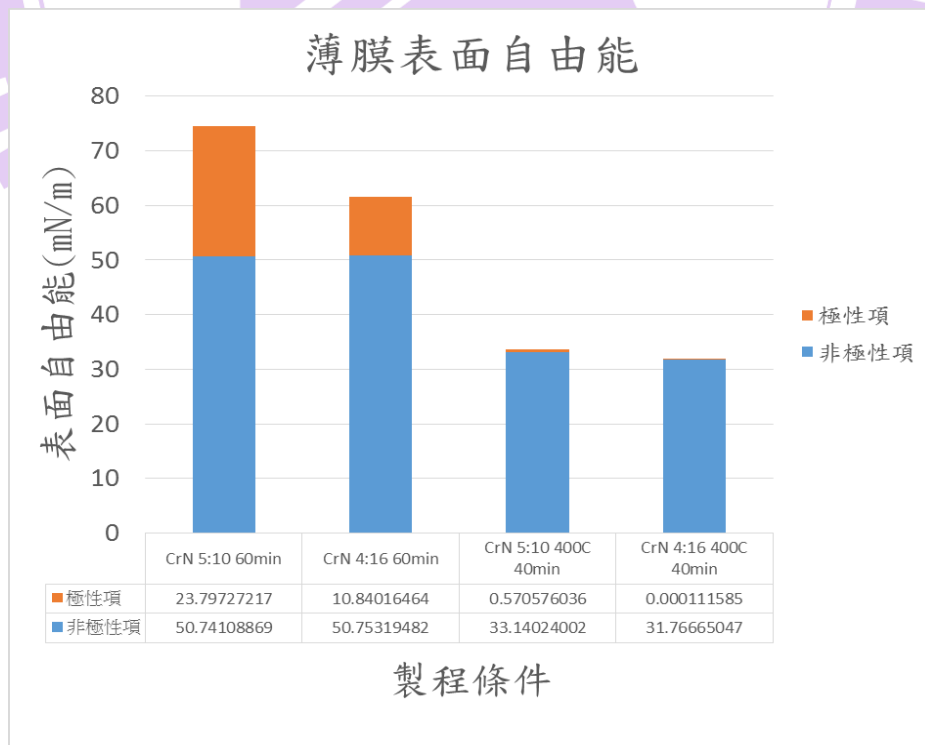


圖 4-8 CrN 薄膜表面自由能

在計算完表面自由能後，接下來將進行玻璃接觸實驗以觀察薄膜與玻璃的沾黏性，玻璃接觸實驗的結果分別如圖 4-9 與 4-10 所示。由接觸實驗結果可以發現，薄膜厚度較厚的兩組試片都有沾黏的情況發生，而試片(4:16 60min)更是出現的脫膜的情況，加熱 400°C 的兩組試片中只有氫氮比例為 5:10 的沒有發生沾黏。結合表面自由能的結果，都是表面自由能較高的試片會發生沾黏，與圖 4-3 的實驗結果一致。

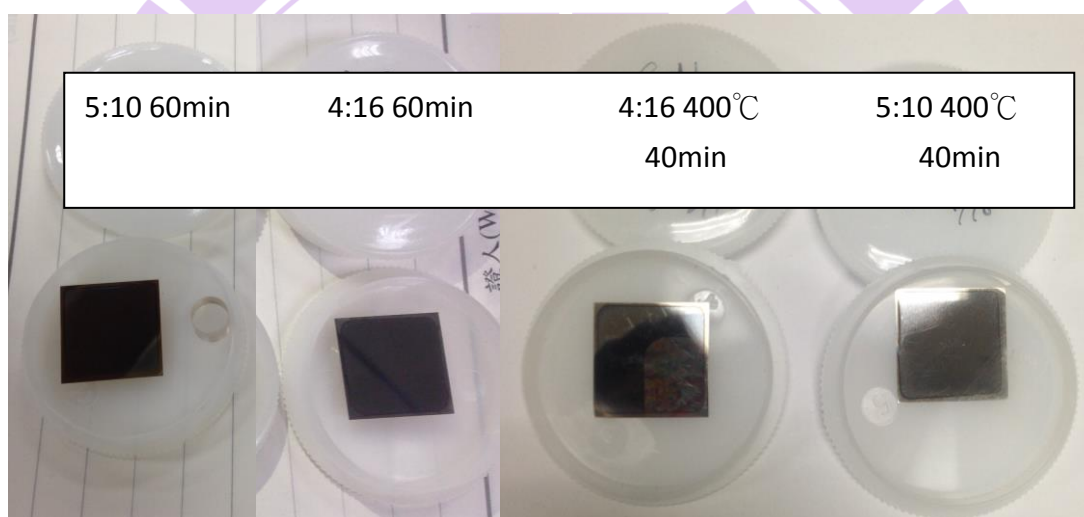


圖 4-9 CrN 薄膜玻璃接觸實驗前



圖 4-10 CrN 薄膜玻璃接觸實驗後

在表面粗糙度的量測中，發現隨着薄膜厚度的增加表面粗糙度都會上升，而且都大於一般玻璃鏡片的表面粗糙度 50nm，而加熱後薄膜的表面粗糙度都有少量上升，但都在 50nm 以內。表面粗糙度分析如圖 4-11 ~ 4-14 所示。

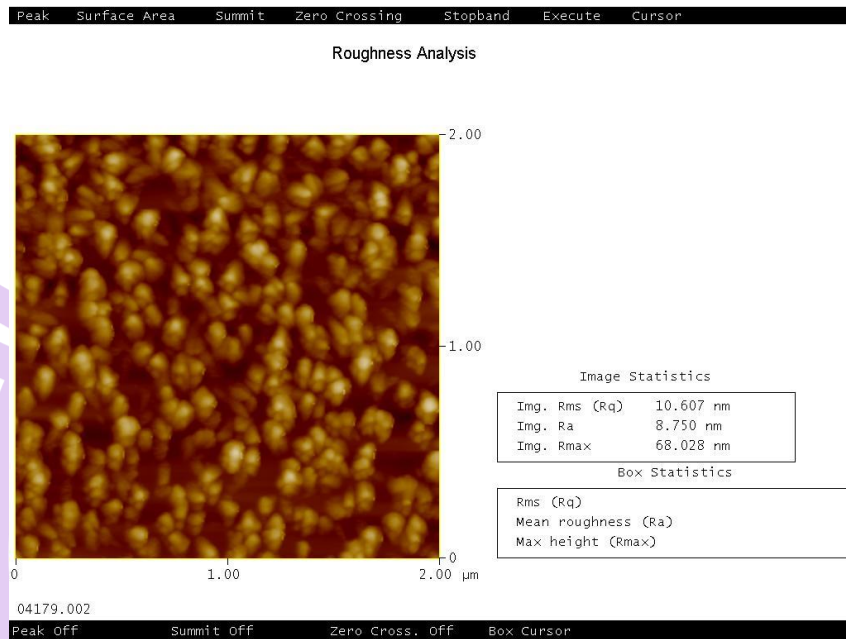


圖 4-11 CrN (Ar:N = 5:10 60min)之表面粗糙度

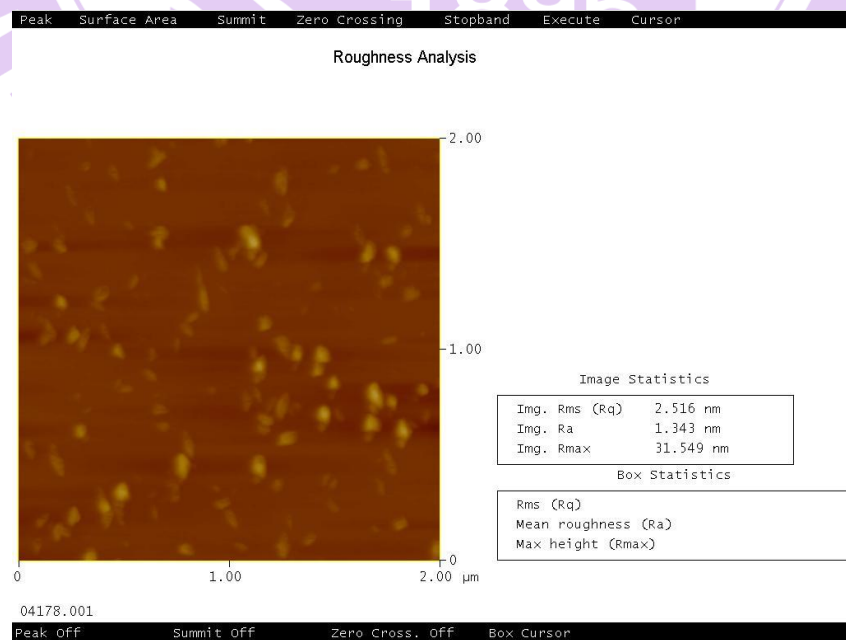


圖 4-12 CrN (Ar:N = 4:16 60min)之表面粗糙度

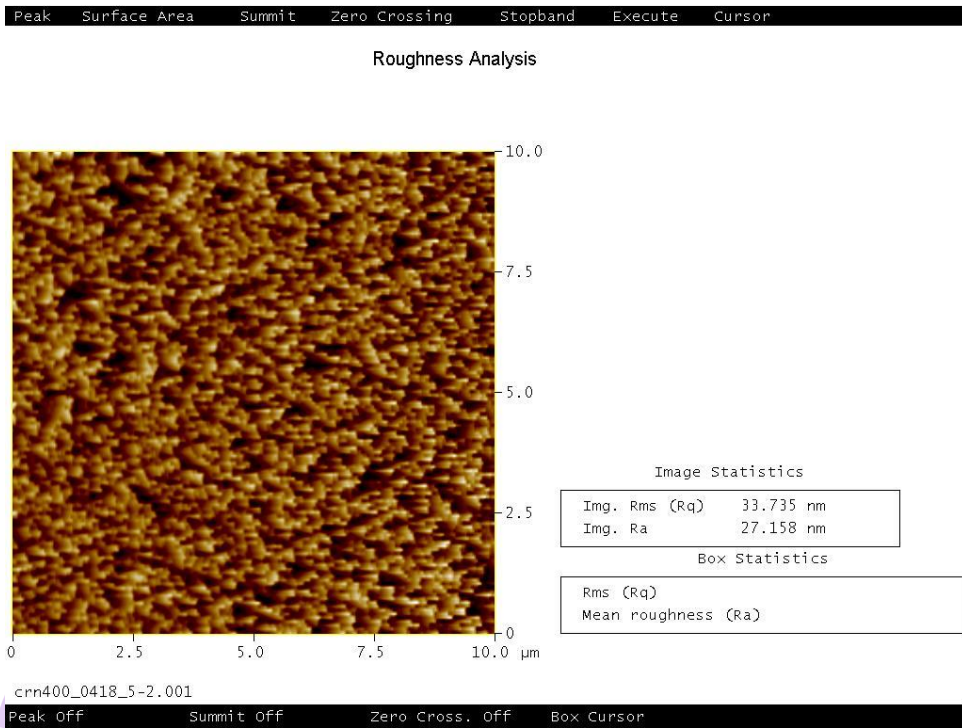


圖 4-13 CrN (Ar:N = 5:10 40min 400°C)之表面粗糙度

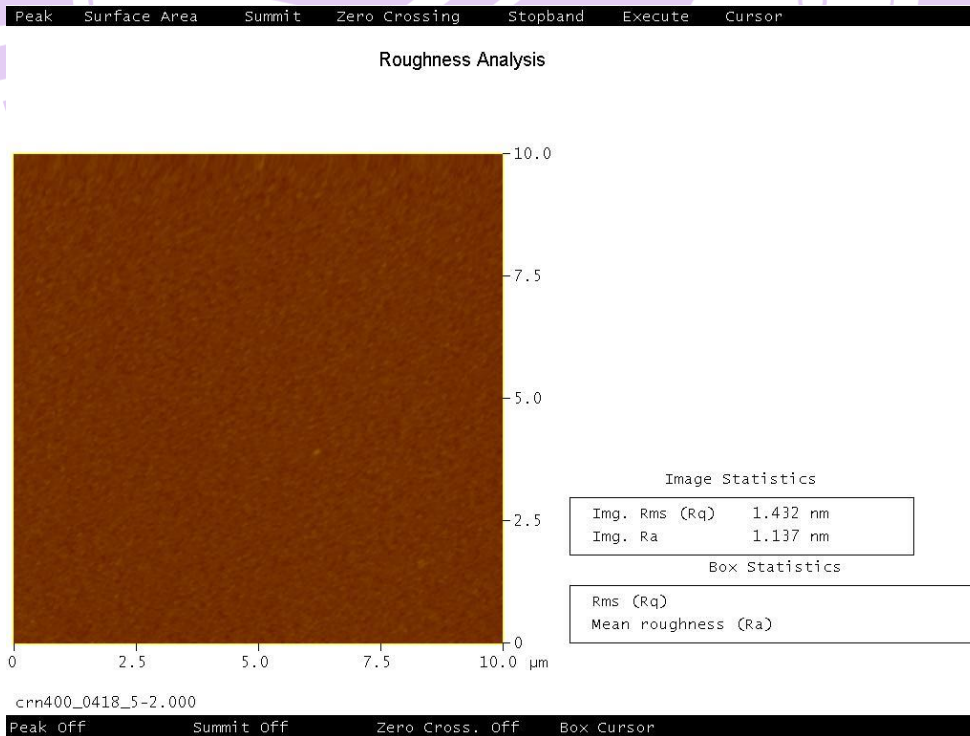


圖 4-14 CrN (Ar:N = 4:16 40min 400°C)之表面粗糙度

## 4.2 SiN 薄膜製作

在後續的研究中，會針對 SiN 薄膜的沾黏性進行研究，研究先利用射頻磁控濺鍍法製作 SiN 薄膜，薄膜製作後亦會分別以 SEM、EDS、AFM 等分析設備對所製鍍的薄膜進行分析，接着再進行接觸角量測並計算表面自由能，之後再進行玻璃接觸實驗以觀察薄膜與玻璃之間的沾黏性。

### 4.2.1 薄膜製作與量測

鍍膜參數如表 4-10 所示。鍍膜參數的設定為通過參考文獻和經由鍍膜設備人員之意見所定，薄膜之外觀如圖 4-15 所示。

表 4-10 SiN 之鍍膜參數

Sample No.	1	2
Coating	SiN	SiN
Power (W)	50	100
Ar : N (sccm)	10:10	10:10
Pressure (mTorr)	0.15	0.15
Frequency (kHz)	$13.6 \times 10^3$	$13.6 \times 10^3$
Time (min)	30	30



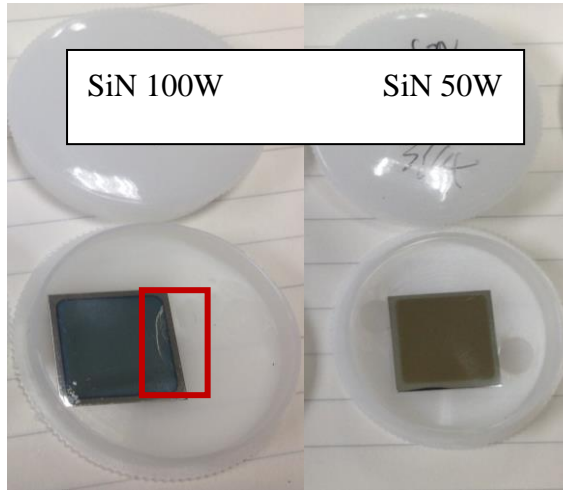


圖 4-15 SiN 薄膜之外觀

鍍膜完成後 100W 之 SiN 薄膜經過一段時間後薄膜會從不銹鋼基板脫落如圖 4-15 紅框所示，推測是 SiN 在不銹鋼附着力較差所造成。為了解決附着力的問題，先減少不銹鋼的表面粗糙度再以之一樣的參數製作 SiN 薄膜，但結果與之前一樣，SiN 在不銹鋼還是有薄膜脫落問題。為了解決附着力的問題，嘗試在基板與薄膜之間加入中介層，薄膜示意圖如圖 4-16 所示。而所選用的中介層材料為 Cr，薄膜的製作參數如表 4-11 所示。



圖 4-16 SiN 薄膜中介層示意圖

表 4-11 SiN(中介層)鍍膜參數

Sample No.	3	4
Coating (A)	Cr	Cr
Coating (B)	SiN	SiN
Power (W) A	200	200
Power (W) B	50	100
Ar (sccm) A	10	10
Ar:N (sccm) B	10:10	10:10
Pressure (mTorr) A	10	10
Pressure (mTorr) B	1.5	1.5
Frequency (kHz) A	100	100
Frequency (kHz) B	$13.6 \times 10^3$	$13.6 \times 10^3$
Time (min) A	3	3
Time (min) B	30	30

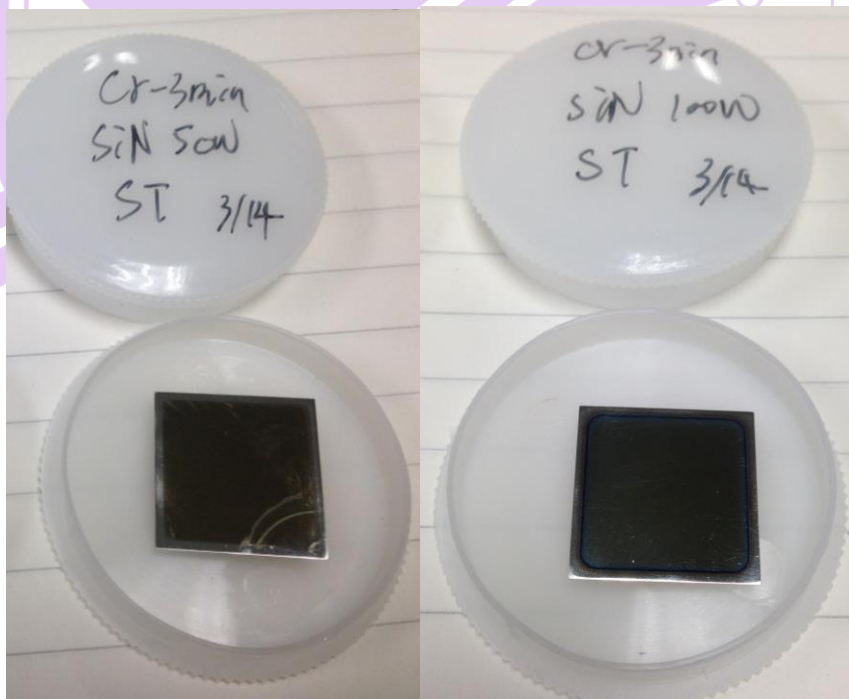
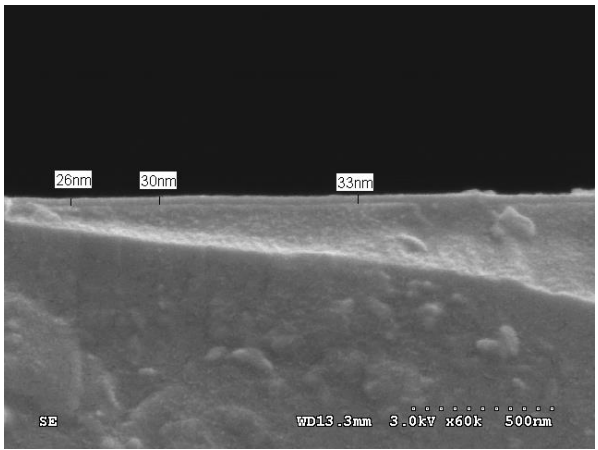
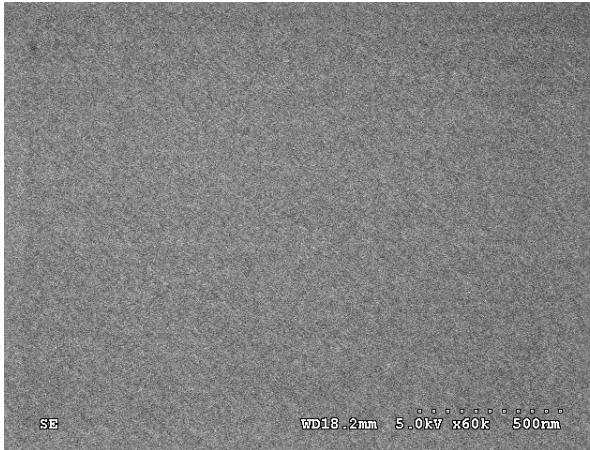
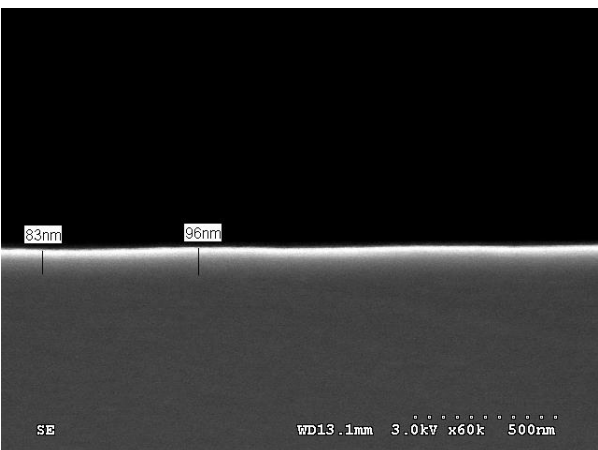
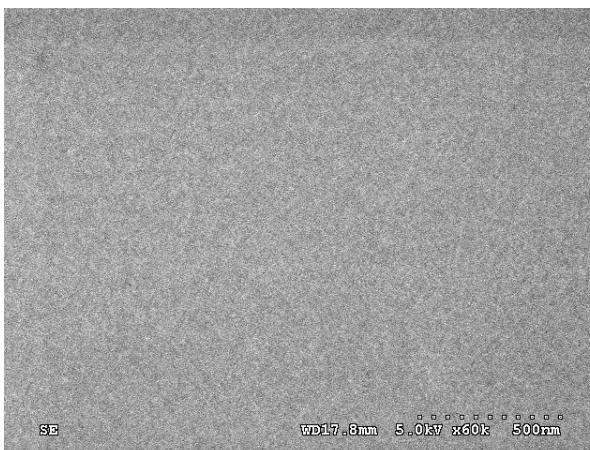
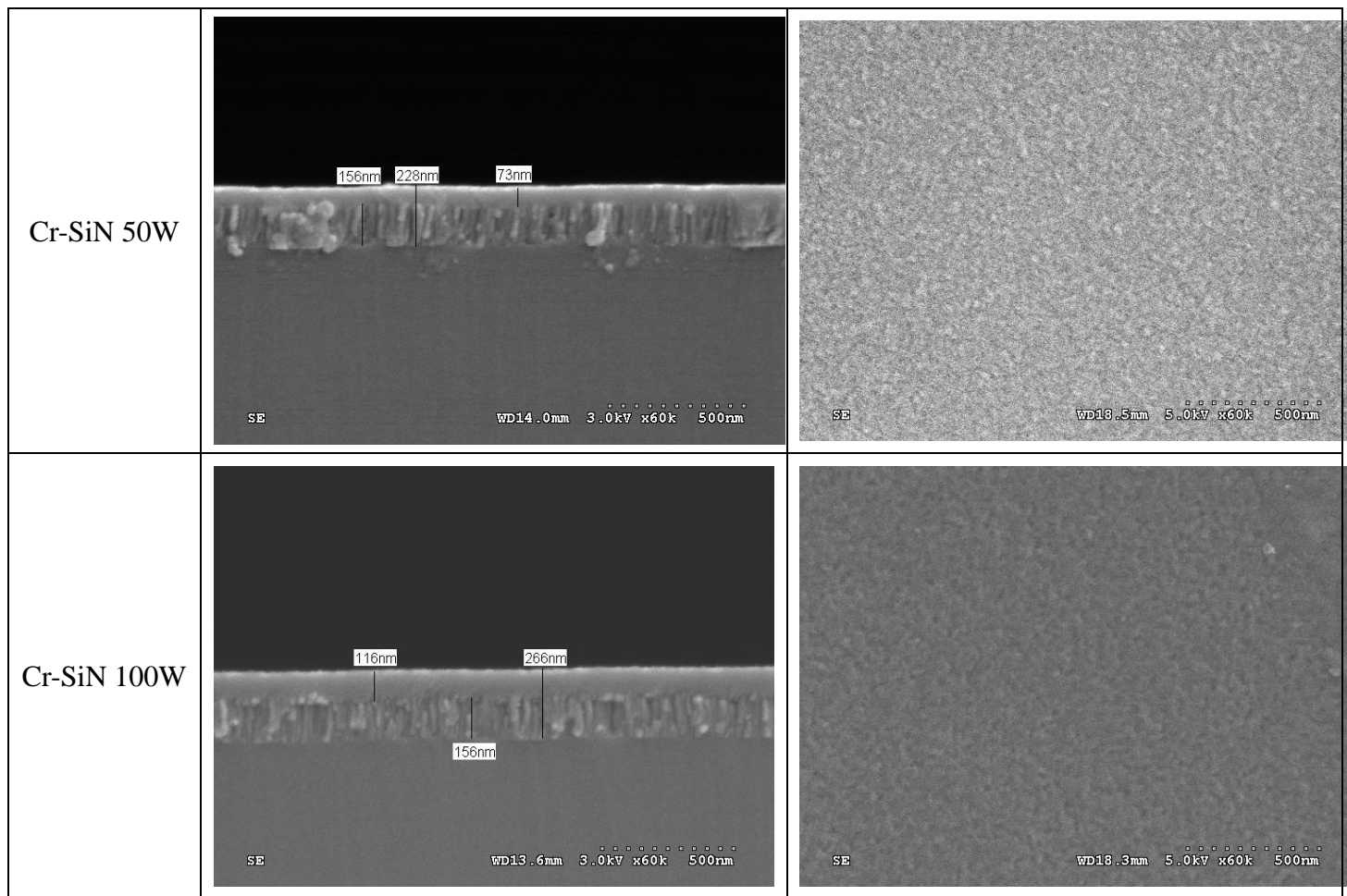


圖 4-17 SiN(含中介層 Cr)之薄膜外觀

在加入中介層 Cr 後 SiN 薄膜與 304 不銹鋼基板的附着力有明顯的上升，薄膜製作完成後沒有脫落的現象。接下來就是對薄膜進行 SEM 與 EDS 的分析，其中 SEM 量測結果如表 4-12 所示。由於在 EDS 後發現薄膜中 Si 的比例會因基板是 Si 晶圓的關係而有所干擾，因此在這暫不討論薄膜的組成比例。

表 4-12 SiN 薄膜 SEM 量測結果

Samples	Cross-Section	Top view
SiN 50W		
SiN 100W		



由 SEM 的量測結果可知， SiN 薄膜的厚度隨着製鍍功率增加由 33nm 變成 90nm，有加中介層的 SiN 薄膜的厚度則由 73nm 增加至 116nm，而中介層 Cr 的厚度則保持 156nm 不變。在表面分析可以看出薄膜的晶粒大小會因加上中介層而變大，但都在 30nm 以內，SiN 薄膜的厚度如圖 4-18 所示。



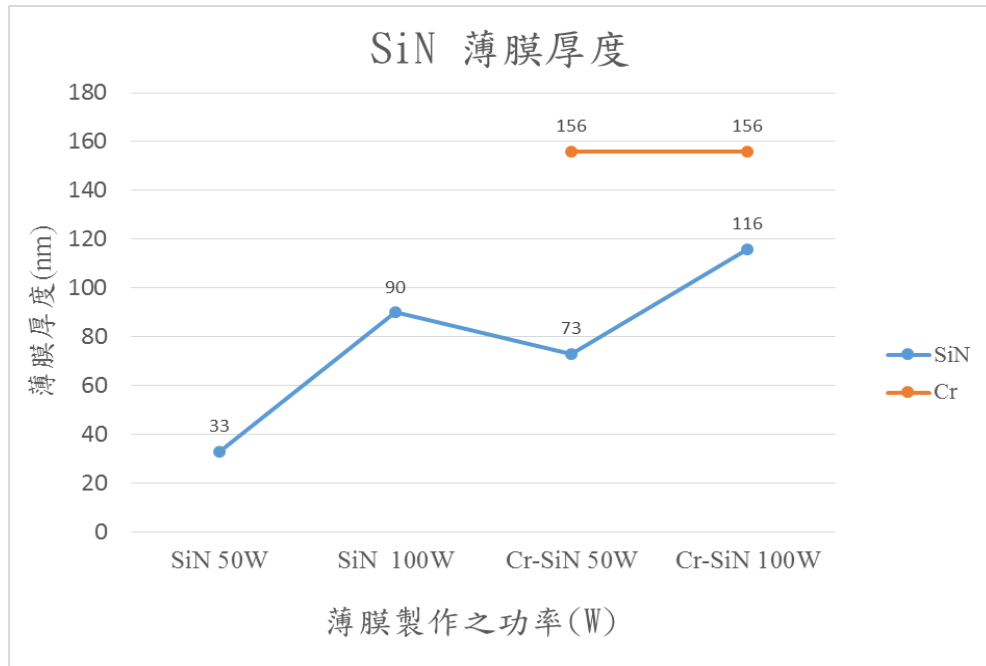


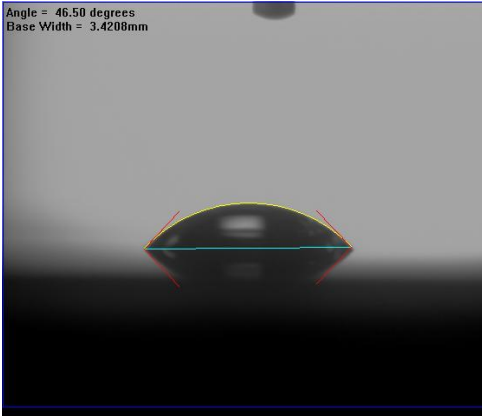
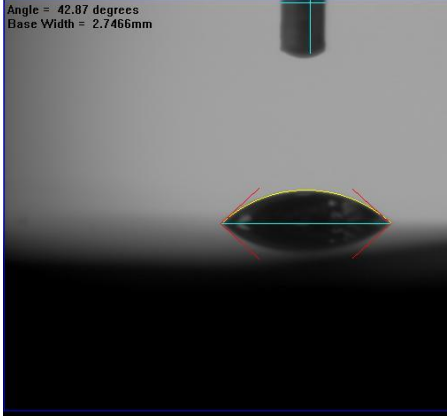
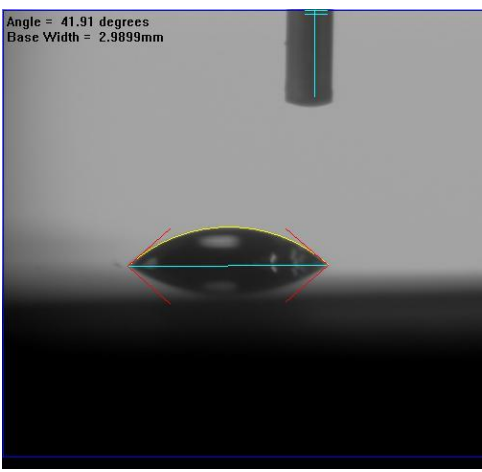
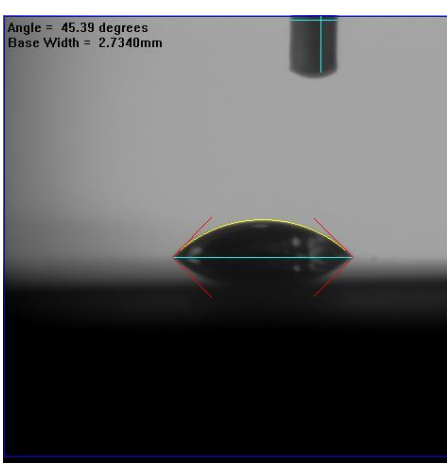
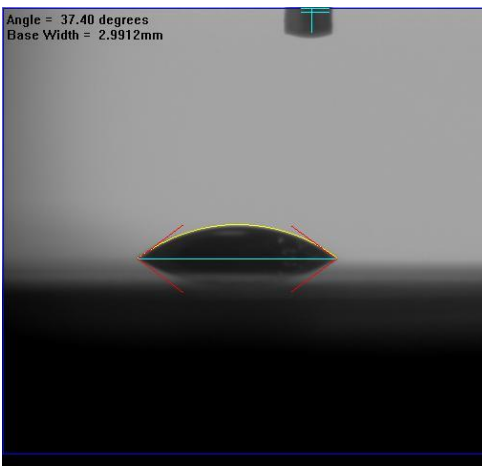
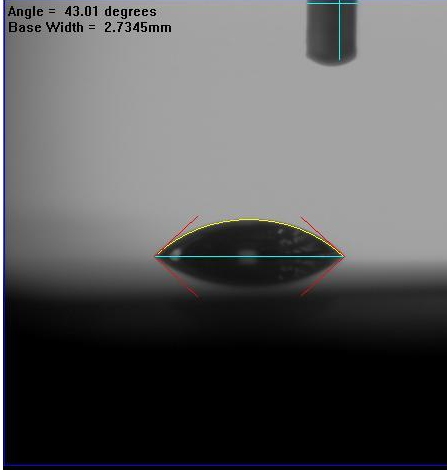
圖 4-18 SiN 薄膜之厚度

#### 4.2.2 SiN 薄膜接觸角與表面自由能分析

接下來將量測 SiN 薄膜的接觸角，再經由式 2-10 計算後求得薄膜的表面自由能。SiN 薄膜的接觸量測結果如表 4-13 所示，SiN 薄膜的表面自由能如圖 4-19 所示。

表 4-13 SiN 薄膜的接觸量測結果

Samples	Water	Dii
SiN 50W	<p>36.46</p>	<p>45.39</p>

SiN 100W	<p>Angle = 46.50 degrees Base Width = 3.4208mm</p> 	46.5	<p>Angle = 42.87 degrees Base Width = 2.7466mm</p> 	42.87
Cr-SiN 50W	<p>Angle = 41.91 degrees Base Width = 2.9899mm</p> 	41.91	<p>Angle = 45.39 degrees Base Width = 2.7340mm</p> 	45.39
Cr-SiN 100W	<p>Angle = 37.40 degrees Base Width = 2.9912mm</p> 	37.4	<p>Angle = 43.01 degrees Base Width = 2.7345mm</p> 	43.01

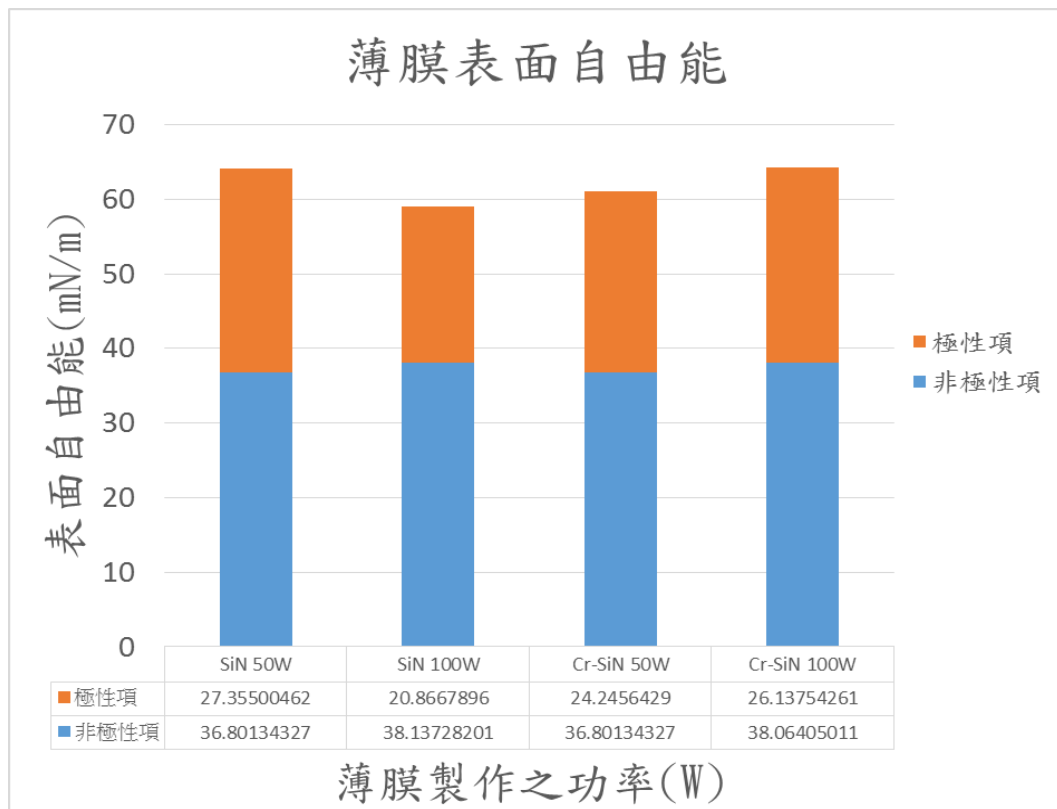


圖 4-19 SiN 薄膜的表面自由能

### 4.2.3 玻璃接觸實驗

在計算完表面自由能後，接下來將進行玻璃接觸實驗以觀察薄膜與玻璃的沾黏性，玻璃接觸實驗的結果分別如圖 4-20 與 4-21 所示。由接觸實驗的結果可以知道參數為 50W 的 SiN 薄膜皆無沾黏的情況發生，而 SiN 100W 的只有加上中介層的發生沾黏，但圖 4-19 的表面自由能結果可知，不沾黏的薄膜其表面自由能並不是最低的，因此表面自由能越低並不能完全代表該薄膜具有抗沾黏性。在表面粗糙度方面，由於參數(SiN 100W)會有薄膜脫落的問題，故不對其作表面粗糙度的量測，其他試片的表面粗糙量測結果如圖 4-22 ~ 4-24 所示，所有薄膜的表面粗糙度都遠小於 50nm。



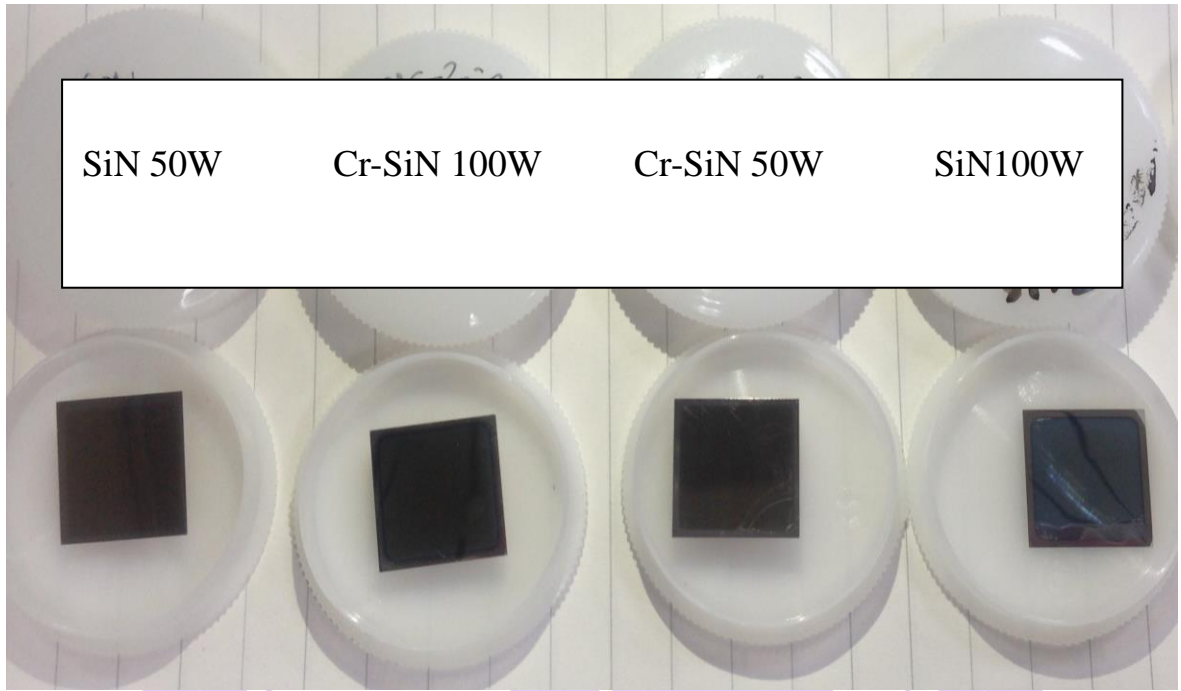


圖 4-20 SiN 薄膜玻璃接觸實驗前

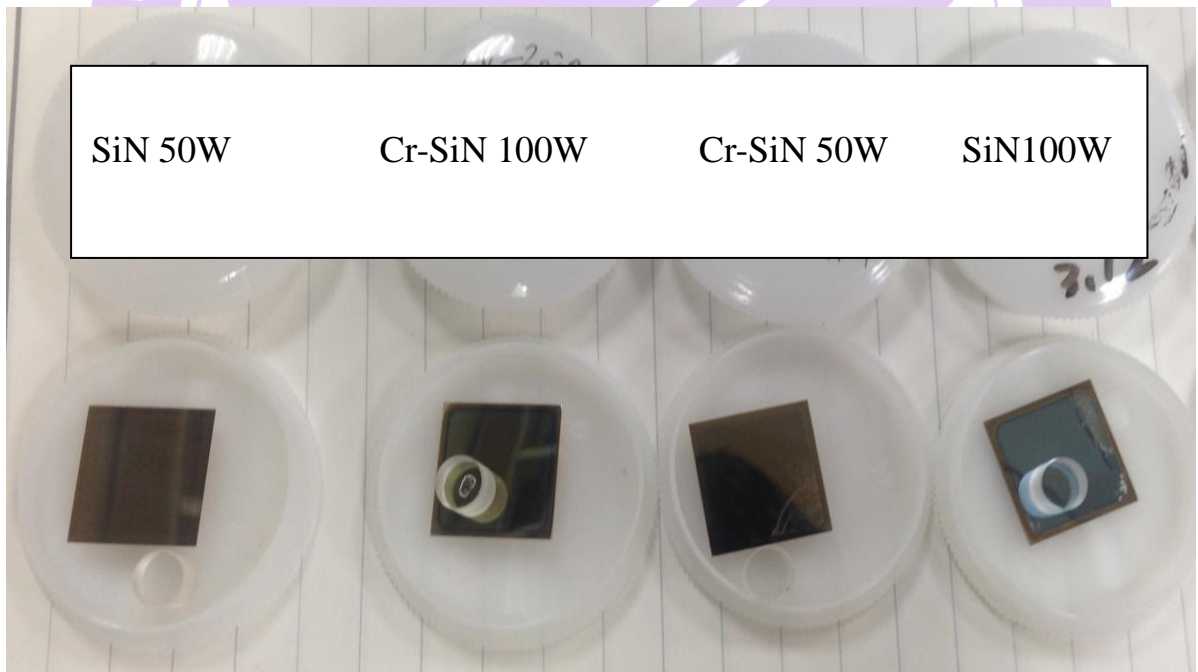


圖 4-21 SiN 薄膜玻璃接觸實驗後

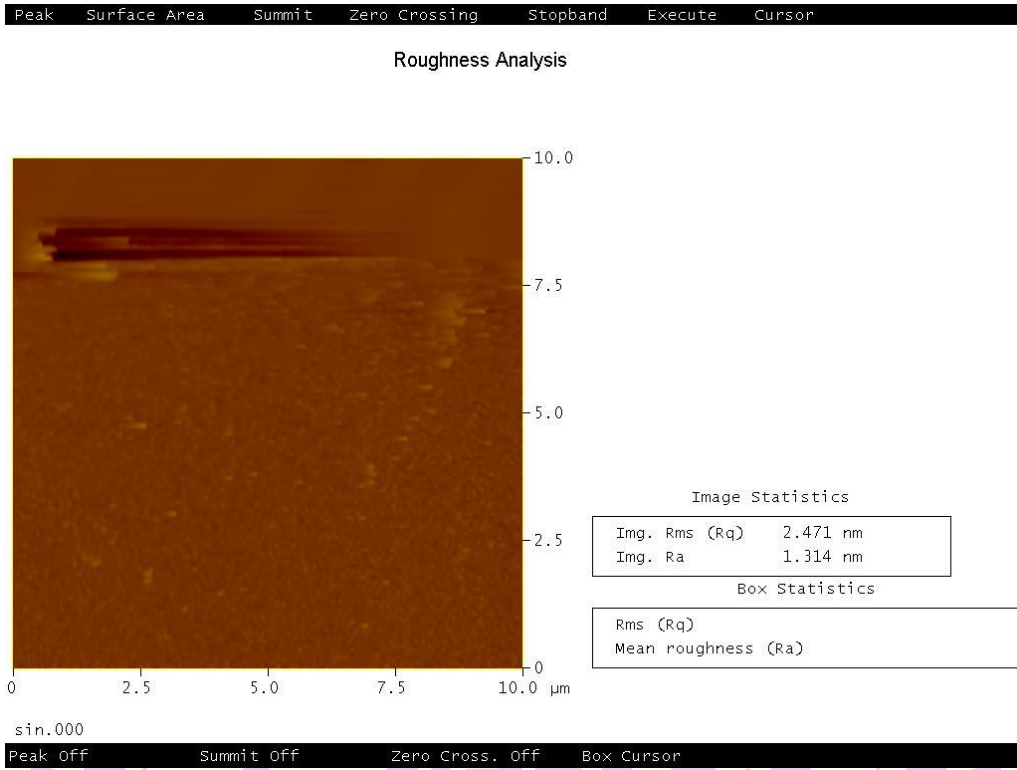


圖 4-22 SiN 50W 之表面粗糙度

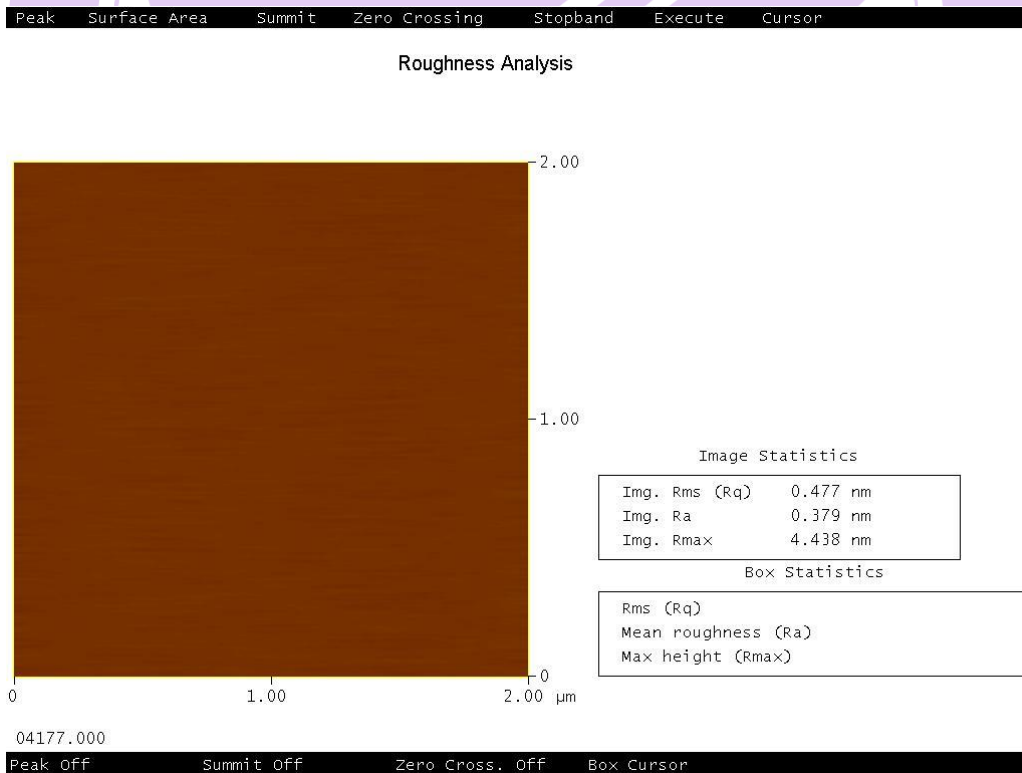


圖 4-23 Cr-SiN 50W 之表面粗糙度

Peak Surface Area Summit Zero Crossing Stopband Execute Cursor

### Roughness Analysis

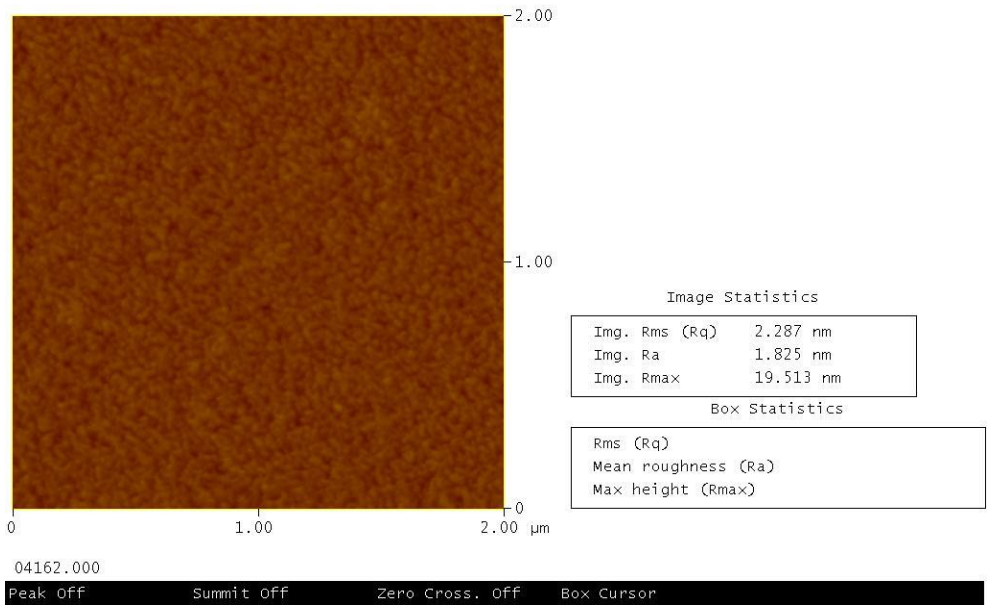


圖 4-24 Cr-SiN 100W 之表面粗糙度



### 4.3 薄膜接觸實驗前後接觸之變化

由於在 SiN 薄膜的表面自由能與玻璃接觸實驗的結果得知，表面自由能越低並不能完全代表該薄膜具有抗沾黏性。因此在後續的實驗中將對薄膜在熱壓前後接觸角的變化進行分析，希望借由接觸角的變化來觀察其與玻璃沾黏的關係，其結果如圖 4-25 所示。

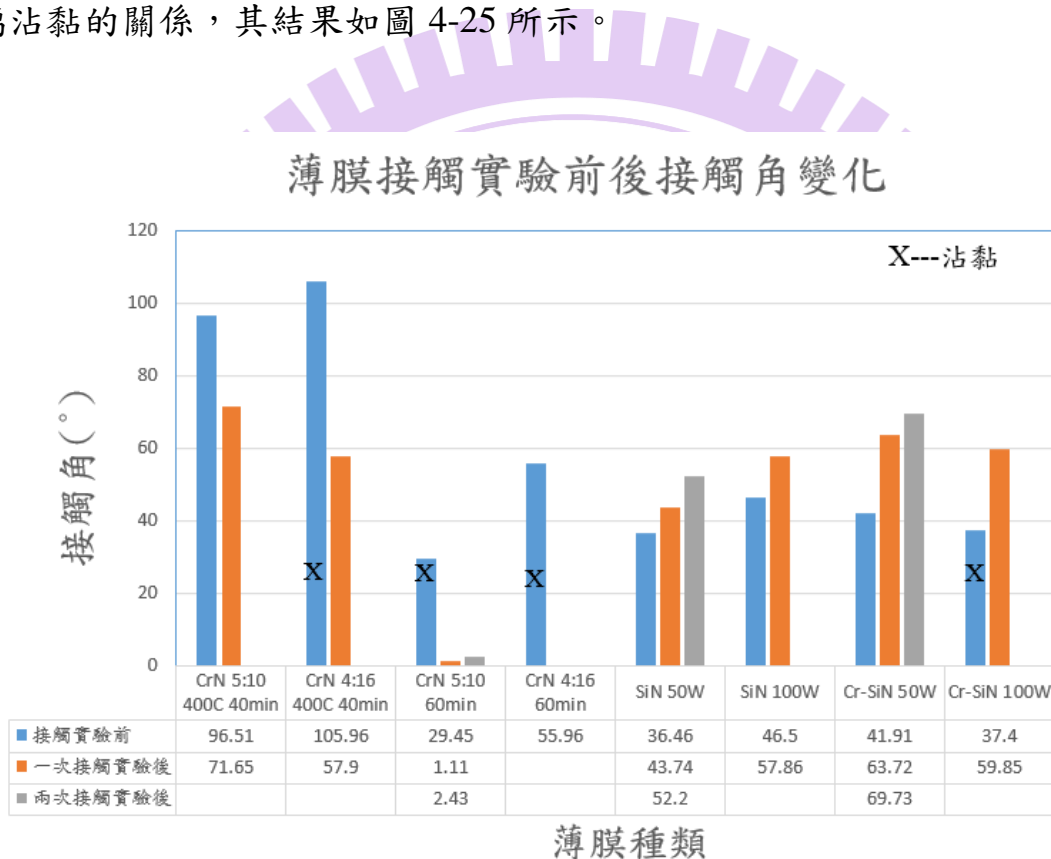


圖 4-25 薄膜接觸實驗前後接觸角之變化

由圖 4-25 的結果可以看出，發生沾黏的薄膜其接觸角的變化都比較大，在加熱後接觸角有較大的變化也就代表該薄膜的熱穩定性較差，其中又以 CrN 薄的較為不好，因為其接觸角是向下變化的，接觸角變小會使得薄膜的表面自由能上升，而表面自由能上升也代表薄膜的組成較不穩定，使薄膜與玻璃之間發生化學反應的機會也較高。Cr-SiN 100W 薄膜的接觸角雖為

向上變化，但由於其起始的接觸角與接觸實驗後的接觸角相差較多，代表其穩定性較差，因此發生沾黏。

為了驗證薄膜的接觸角變化不是因為與玻璃反應而造成的，針對此分別做了玻璃熱壓與對薄膜進行與熱壓溫度相同的一般加熱實驗進行比較。其結果如圖 4-26 所示，由結果可以得知薄膜加熱後的接觸角變化與玻璃有否參與實驗無關。

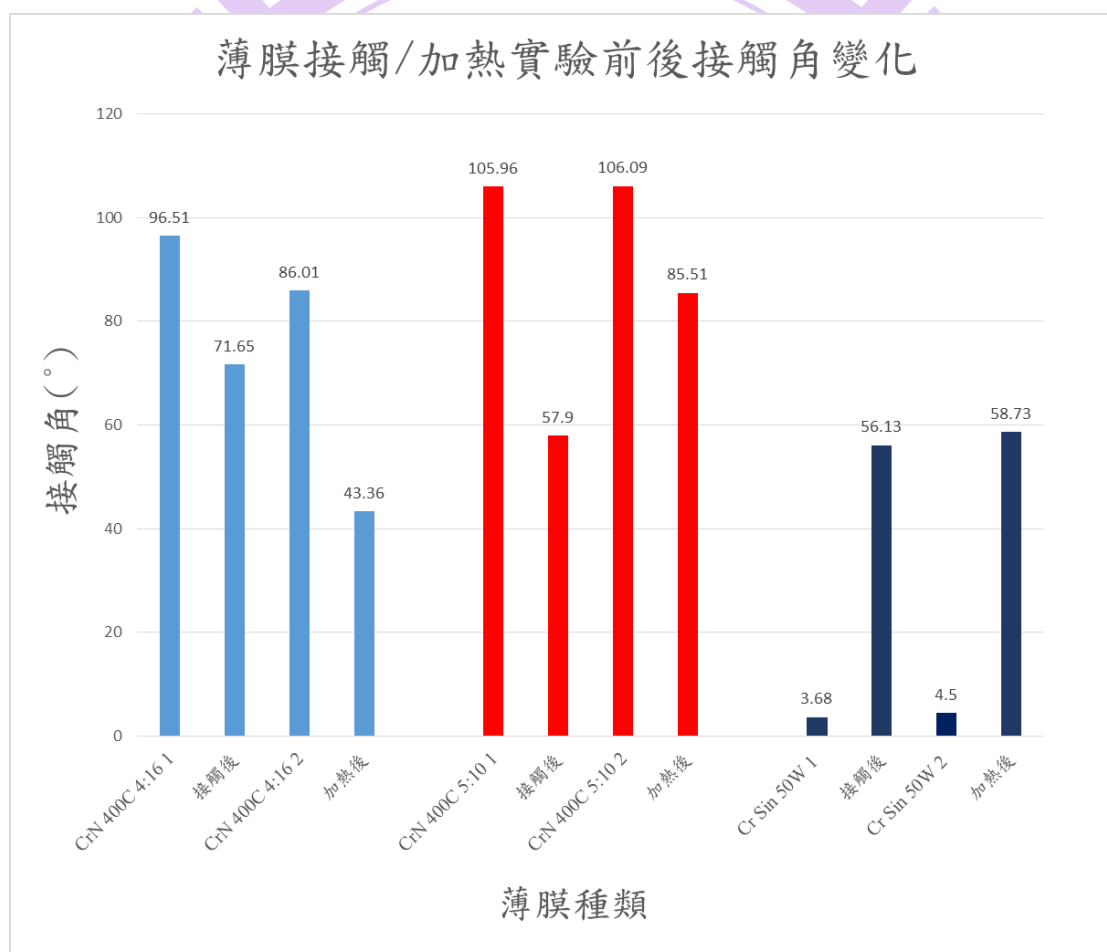


圖 4-26 薄膜接觸/加熱實驗前後之接觸角變化

#### 4.4 薄膜熱壓實驗

在薄膜接觸實驗後，選擇沒有發生沾黏的薄膜進行玻璃熱壓實驗，熱壓參數如表 4-14 所示。薄膜熱壓實驗的前後比較如圖 4-27 ~ 4-29 所示。

表 4-14 熱壓實驗參數

加熱溫度 (°C)	410
真空度 (Torr)	2
加壓速度 (mm/min)	0.25
位移 (mm)	1
破真空溫度 (°C)	80

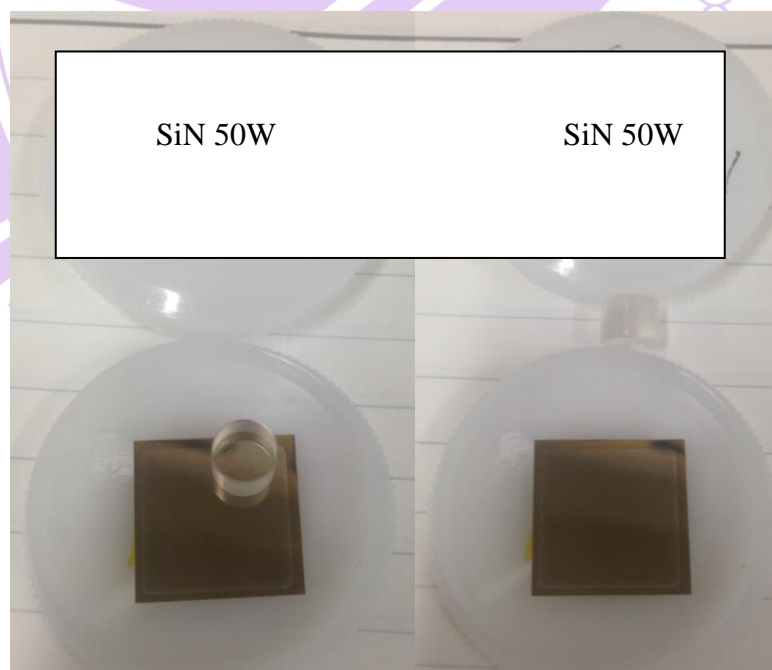


圖 4-27 SiN 50W 薄膜熱壓前(左)、後(右)

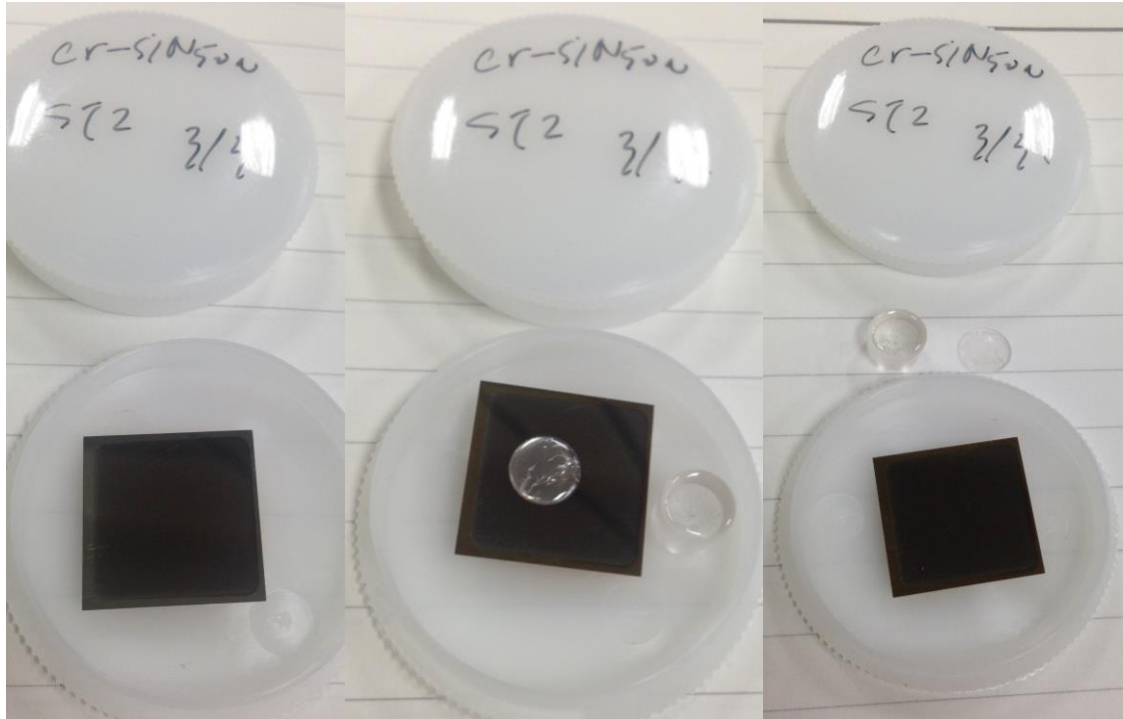


圖 4-28 Cr-SiN 薄膜熱壓前(左)、後(右)

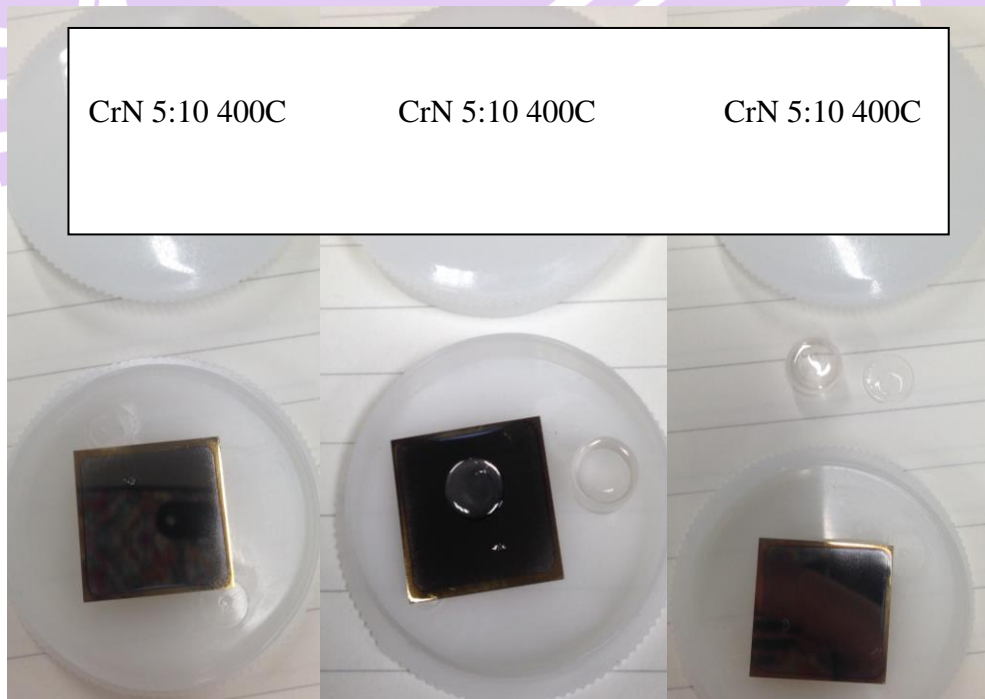


圖 4-29 CrN 5:10 400C 薄膜熱壓前(左)、後(右)



由玻璃熱壓實驗的結果可知，所有在接觸實驗後無發生沾黏的薄膜在熱壓實驗後都沒有沾黏的情況發生，雖然在圖 4-28 與 4-29 可以看到試片在實驗結束後玻璃有小部份殘留在試片的表面，但經一段時間過後，玻璃自動由薄膜脫落，且薄膜表面沒有任何玻璃的殘留，故可判斷兩者之間沒有沾黏的發生。而玻璃有小部份殘留在薄膜表面的原因，可能是由於在冷卻的過程中玻璃與不銹鋼基板的熱膨脹係數不同所造成。

#### 4.5 薄膜抗沾黏性討論

綜合以上實驗結果，本研究中製作之薄膜在特定情況下具有抗沾黏性，首先以 CrN 薄膜的實驗結果進行討論。

1. 在所有的 CrN 薄膜中，只有在某一特定氬氮比例所製作之薄膜才具有抗沾黏性，如氬氮比例為 5:10 與 4:16 兩組。
2. 在薄膜的厚度部分，膜厚越厚則其抗沾黏性越差，而從表面自由能的分析可以看出膜厚較厚的薄膜其表面自由能都較高，較不具有抗沾黏性。
3. CrN 薄膜的初始溫度參數改成在 400°C 後，由 SEM 截面圖可知，薄膜的厚度都在 550nm 左右，而其中一組參數的薄膜在接觸實驗後出現了抗沾黏性，因此結合之前之實驗結果，推測 CrN 薄膜在 550nm 以下具有抗沾黏的機會較高。
4. 所有製作的 CrN 薄膜在玻璃接觸實驗後其接觸角都有下降的趨勢，

接觸角下降代表薄膜的表面自由能會上升，較容易發生沾黏。

以下針對 SiN 薄膜的實驗結果進行討論

1. 在製作 SiN 薄膜的過程中，發現如加入中介層 Cr 可以增加薄膜與不銹鋼基板的附着力，使薄膜不易從基板脫落。另外降低薄膜的製作功率也可使附着力上升。而文獻[26][27]都顯示加入中介層可增加薄膜的附着力，但並沒有對加入中介層後薄膜的厚度變化有一致的結論。
2. 在所有 SiN 薄膜的玻璃接觸實驗發現，4 組製作參數中只有 1 組 (Cr-SiN 100W) 發生沾黏的情況，而兩組以低功率製作之 SiN 薄膜在玻璃接觸與玻璃熱壓實驗中都沒有沾黏的情況發生，表示低功率除了可以增加薄膜的附着力外，也可以提高薄膜的抗沾黏性。
3. 所有 SiN 薄膜的接觸角在玻璃接觸實驗後都有上升的趨勢，接觸角上升代表薄膜的表面會降低，較不會發生沾黏。

由上述結果可知，兩種薄膜 CrN 與 SiN 都具有一定的抗沾黏性，不同的是 SiN 薄膜在玻璃接觸實驗後其表面自由能都有下降的趨勢，而 CrN 薄膜在玻璃接觸實驗後的表面自由能都是上升的。因為薄膜的表面自由能在實驗後下降代表薄膜的熱穩定性好，而熱穩定性好對抗沾黏性是有正相關的，因此就本研究的結果看來，SiN 薄膜比 CrN 薄膜較適合作為玻璃熱壓模具的保護膜。

## 第五章 結論與未來展望

本研究的目的是嘗試製作出成本較低，並在熱壓後不會與玻璃發生沾黏的鍍膜層，並希望利用薄膜的固體表面自由能，做為能判斷薄膜在熱壓時是否與玻璃沾黏的依據。首先在製作薄膜的部份先參考文獻製作出數種 CrN 與 SiN 薄膜，並通過玻璃接觸與玻璃熱壓實驗分別證實了所製鍍之薄膜具有一定的抗沾黏性；接着再通過對薄膜固體表面自由能的分析，發現當薄膜的表面自由能越低時薄膜與玻璃的沾黏性的越低；另外通過薄膜加熱前後接觸角變化之觀察發現，薄膜與玻璃的沾黏除了與其表面自由能有關外，還與薄膜的熱穩定性相關。

### 5.1 結論

本研究製作 CrN 與 SiN 薄膜後，分別進行薄膜接觸角、玻璃接觸與玻璃熱壓實驗後，得出以下結論：

1. 在玻璃接觸實驗中，所製作的 CrN 薄膜在接觸實驗後，經過對薄膜進行接觸角的量測，再計算其表面自由能後，發現薄膜與玻璃之間的沾黏性與薄膜的表面自由能大小有關，表面自由能低的薄膜其抗沾黏性較佳。
2. 對 SiN 薄膜進行接觸實驗後，發現薄膜與玻璃之間的沾黏性除了與其表面自由能大小有關外，薄膜的熱穩定性也是一個重要的考慮因素。由實驗的結果發現，SiN 薄膜在經過加熱後接觸角都有上升的趨勢，接觸角

上升代表薄膜的表面自由能會降低，而表面自由能越低薄膜與玻璃之間的沾黏機會也會降低。

3. 由本研究結果與參考文獻可知，玻璃與高分子材料的沾黏性都可以透過表面自由能的方式預測，但由本研究的實驗結果發現，如要準確預測玻璃與薄膜的沾黏性，還必需考慮薄膜的熱穩定性。
4. 所有製作的薄膜的表面粗糙度都優於一般玻璃鏡片所需的表面粗糙度要求，因此所製作的薄膜皆可為熱壓玻璃鏡片所用。
5. 在玻璃熱壓實驗中，所有在玻璃接觸實驗中未發生沾黏的薄膜在熱壓實驗後皆無沾黏的情況發生，因此該鍍膜參數所製作之薄膜能在玻璃熱壓成形中使用，亦即可用成本較低之玻璃接觸實驗，來探討真實的玻璃熱壓沾黏行為。

## 5.2 未來展望

本研究已針對兩種薄膜進行了各種研究分析，但尚有可繼續針對此領域進行深入研究的空間，後續可進行的研究整理如下：

1. 本研究曾嘗試在 M8 304 不銹鋼模具上製作薄膜時(附錄 A)，薄膜都出現脫落的情況，因此後續可以針對此作更深入的研究，希望能成功在模具上製作薄膜，或以是不同的模具材料作為基板鍍上所需之薄膜，以供日後配合超音波玻璃熱壓使用。並探討薄膜在超音波環境下的使用狀態。
2. 因為本研究只針對 PSK-100 玻璃進行實驗，因此之後將利用不同的玻璃

- 進行熱壓實驗，以探討所製作之抗沾黏薄膜對其它玻璃的沾黏性。
3. 由於研究中尚未利用 XRD 對薄膜的晶格方向進行分析，但從文獻得知晶格方向與薄膜的沾黏行為有一定的關係，因此後續可針對薄膜的晶格方向進行研究，以便更進一步的了解薄膜與玻璃沾黏之間的關係。
  4. 由於薄膜的製程參數可變性大，所以後續可針對不同的製程參數進行研究分析，以找出最佳的抗沾黏鍍膜參數。另外也可以比較各參數與玻璃沾黏之間的關係，以便找出影響玻璃沾黏的最主要決定因素。
  5. 在本研究的實驗結果中，發現了薄膜的表面自由能在加熱前後都會改變，而 Yan [29]的研究中也有與此實驗結果相同的現象，並且借由拉曼分析推測此變化現象是由於薄膜在加熱後因電子軌道變化所造成的。因此後續也可以利用拉曼分析找出本研究薄膜表面自由能的變化原因。



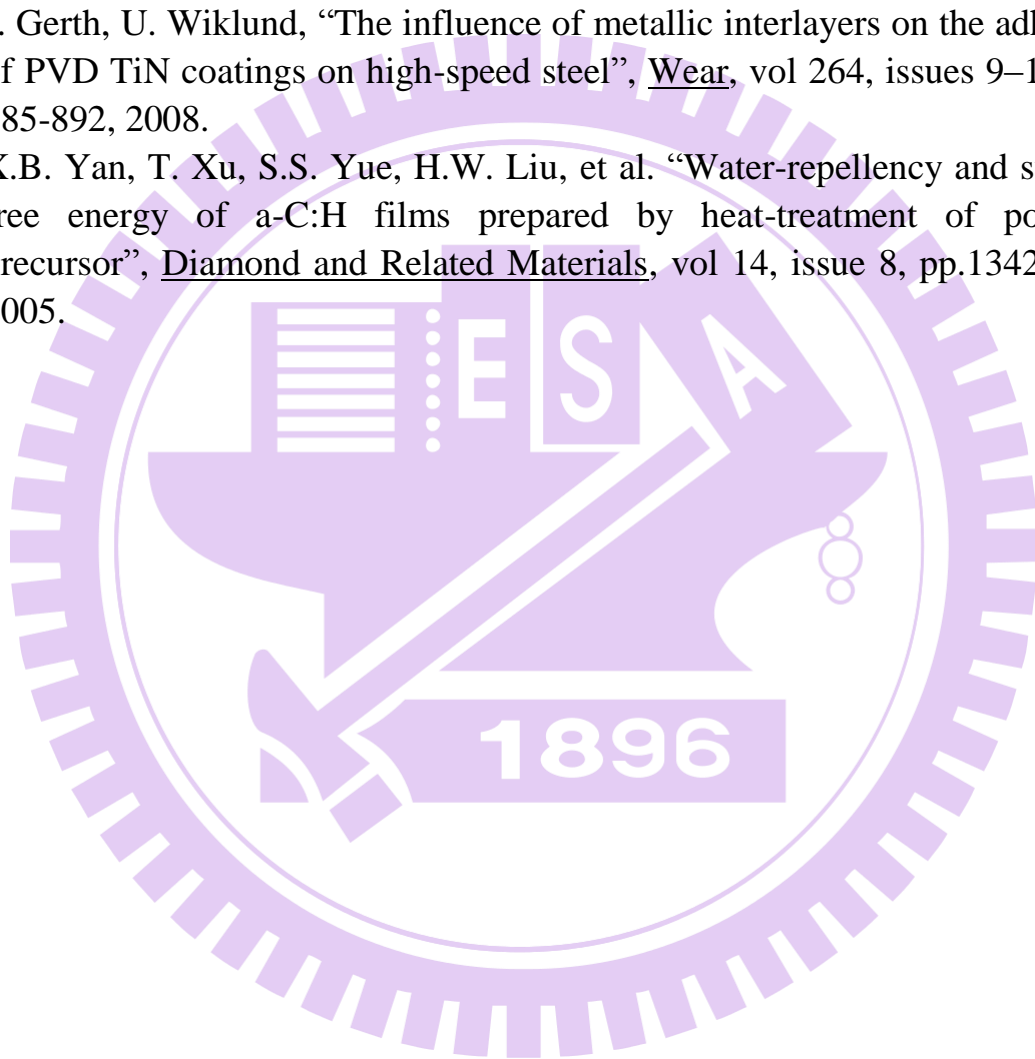
## 參考文獻

- [1] 儀器科技研究中心，光學元件精密造與檢測，初版，著者發行，2007。
- [2] 吳文玉，「超音波振動系統在高溫下之最佳化設計」，國立交通大學機械工程學研究所碩士論文，2013年。
- [3] 蔡彥彬，「超音波輔助光學玻璃熱壓成形」，國立交通大學機械工程學研究所博士論文，2013年。
- [4] 田民波，薄膜技術與薄膜材料，顏怡文校訂，初版，台北，五南圖書，2007。
- [5] 儀器科技研究中心，真空技術與應用，初版，著者發行，2011。
- [6] M. Hecke, "Hot embossing - The molding technique for plastic microstructures", Microsystem Technologies, vol. 4, 3, pp. 122–124, 1998.
- [7] Y.P. Tsai, J.C. Hung, L.C. Yin, C. Hung, "Ultrasonic vibration-assisted optical glass hot embossing process", International Journal of Advanced Manufacturing Technology, vol. 60, pp. 1207 -1213, 2012.
- [8] J.C. Hung, Y.P. Tsai, C. Hung, "Development of a new apparatus for ultrasonic vibration-assisted glass hot embossing process", Precision Engineering, vol 37, issue 1, pp. 222-227, 2013
- [9] 吳宗憲、霍正邦、周文成、趙崇禮、馬廣仁，「光學玻璃與模仁材料界面化學反應之探討」，中國機械工程學會第二十四屆全國學術研討會論文集，2007年。
- [10] 馬廣仁、簡錫新、趙崇禮，「精密玻璃模造及光學模仁鍍膜技術之研究」，行政院國家科學委員會專題研究計畫，2009年。
- [11] K. D. Fischbach, "Modeling Sticking Force in Compression Glass Molding Systems", Industrial and Systems Engineering, Ohio State University, 2010.



- [12] C.L.Chao, C.B.Huo, W.C.Chou, Y.R.Lin, K.J.Ma, H.H.Chien, "Study on the design of precious metal based protective films for glass moulding process", Surface & Coatings Technology, vol 231, pp. 567-572, 2013.
- [13] Q. Zhao, Y. Liu, E.W. Abel, "Effect of temperature on the surface free energy of amorphous carbon films", Journal of Colloid and Interface Science, vol. 280, issue 1, pp. 174-1831, 2004.
- [14] K.C.Chang, H.W.Yang, Y.C.Hsiao, C.C.Chang, F.B.Wu," Microstructure evolution and surface characteristics of NiP and CrN composite coatings under phosphate glasses molding process", Surface and Coatings Technology, vol 205, issue 5, pp. 1225-1228, 2010.
- [15] C.C. Sun, S.C. Lee, S.B. Dai, S.L. Tien, C.C.Chang, Y.S.Fu, "Surface free energy of non-stick coatings deposited using closed field unbalanced magnetron sputter ion plating", Applied Surface Science, vol 253, issue 8, pp. 4094-4098, 2007.
- [16] C.C.Sun, S.C. Lee, S.B. Dai, Y.S. Fu, Y.C. Wang, Y.H. Lee," Surface free energy of CrNx films deposited using closed field unbalanced magnetron sputtering", Applied Surface Science, vol 252, issue 23, pp. 8295-8300, 2006.
- [17] M. Żenkiewicz, " Methods for the calculation of surface free energy of solids", Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, vol 24, Issue 1, pp. 137-145, 2007.
- [18] J. Berthier, Chapter 2 - Theory of Wetting, In: Jean Berthier, Editor(s), Micro-Drops and Digital Microfluidics (Second Edition), William Andrew Publishing, pp. 7-73, 2013.
- [19] 林昭榮，「特殊的界面活性劑與異常的潤濕現象」，國立中央大學化學工程與材料工程學系碩士論文，2008年。
- [20] [http://www.hk-phy.org/atomic\\_world/lotus/lotus02\\_c.html](http://www.hk-phy.org/atomic_world/lotus/lotus02_c.html)
- [21] R. N. Wenzel,"Resistance of solid surfaces to wetting by water", industrial and engineering chemistry, vol. 28, pp. 988-994, 1936.
- [22] A. B. D. Cassie and S. Baxter, " Wettability of Porous Surfaces", Transactions of the Faraday Society, 1944.
- [23] A.J.B. Milne, A. Amirfazli, "The Cassie equation: How it is meant to be used", Advances in Colloid and Interface Science, vol 170, issues 1–2, pp. 48-55, 2012.
- [24] T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids ", Philosophical Transactions Royal Society, London, 95, pp. 65-87, 1805.

- [25]<http://www.uskino.com/article/65.html>
- [26]J.D.Wolfe, S.R.Bryan, “Process and Apparatus for Pulsed DC Magnetron Reactive Sputtering of Thin Film Coatings on Large Substrates Using Smaller Sputter Cathodes”, US patent, No. 0089535, 2004.
- [27]F. Klocke, K.D. Bouzakis, K. Georgiadis, et al.” Adhesive interlayers' effect on the entire structure strength of glass molding tools' Pt–Ir coatings by nano-tests determined”, Surface and Coatings Technology, vol 206, issue 7, pp.s 1867-1872,2011.
- [28]J. Gerth, U. Wiklund, “The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on high-speed steel”, Wear, vol 264, issues 9–10, pp. 885-892, 2008.
- [29]X.B. Yan, T. Xu, S.S. Yue, H.W. Liu, et al. “Water-repellency and surface free energy of a-C:H films prepared by heat-treatment of polymer precursor”, Diamond and Related Materials, vol 14, issue 8, pp.1342-1347 2005.



## 附錄 A M8 不銹鋼模具鍍膜

在本論文的第四章中已經對所製作之薄膜進行了一系列的研究分析，再加上本實驗室 Tsai[6]、Hung[7]證實了在玻璃熱壓過程中加入熱音波的輔助可使玻璃微結構的成形性和減少熱壓時所需的溫度或力量等優點，成形性的增加將有利於具特殊外形鏡片的製作，減少溫度或力量可使模具的壽命增加，因此在之後的研究中希望製作可適用於本實驗室超音波玻璃熱壓設備的模具鍍膜。模具外形如圖 4-30 所示，鍍膜參數如表 A-1 所示，鍍膜成品如圖 A-2 ~ A-5 所示。

表 A-1 M8 304 不銹鋼模具之鍍膜參數

Coating (A)	Cr			
Coating (B)	SiN	SiN	CrN	CrN
Power (W) A	200			
Power (W) B	50	200	200	200
Temperature (°C)	25	25	400	400
Ar (sccm) A	10			
Ar:N (sccm) B	10:10	10:10	5:10	4:16
Pressure (mTorr) A	10			
Pressure (mTorr) B	1.5	10	10	10
Frequency (kHz) A	100			
Frequency (kHz) B	13.6*10 <sup>3</sup>	13.6*10 <sup>3</sup>	100	100
Time (min) A	3			
Time (min) B	30	30	40	40

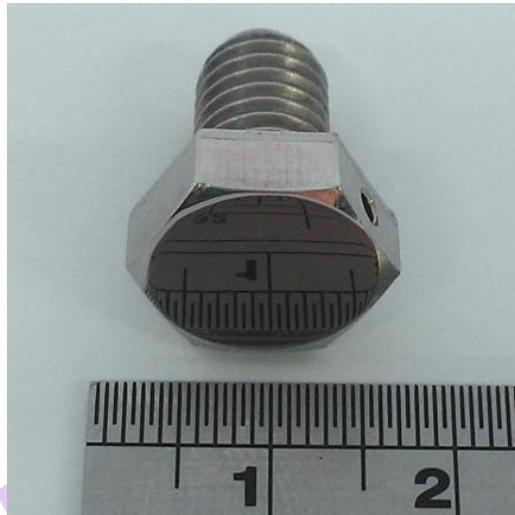


圖 A-1 M8 304 不銹鋼模具外形



圖 A-2 M8 304 不銹鋼模具(Cr-SiN 50W)

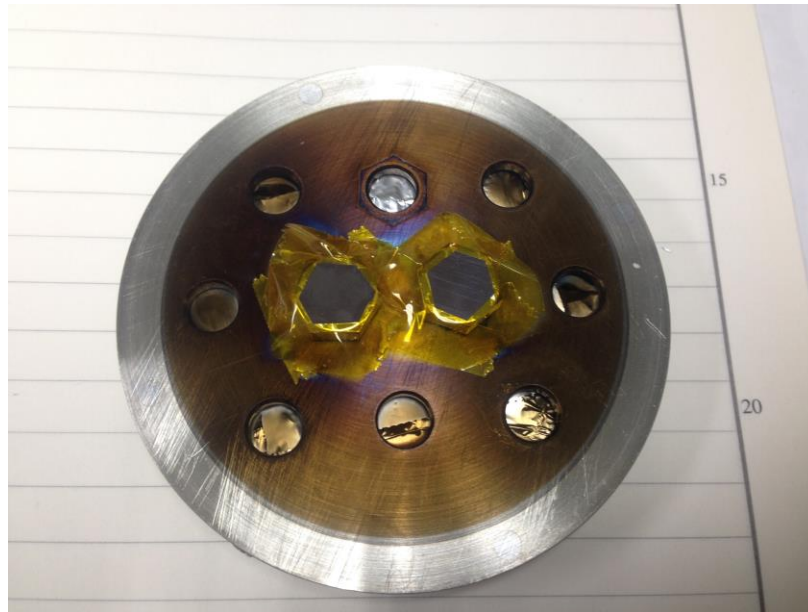


圖 A-3 M8 304 不銹鋼模具(SiN 50W)



圖 A-4 M8 304 不銹鋼模具(CrN 5:10 400C)





圖 A-5 M8 304 不銹鋼模具(CrN 4:16 400C)

由鍍膜實驗結果可知，在同樣的參數下所有製作的薄膜都不能成功附着在 M8 304 不銹鋼模具上，雖然圖 A-2 與 A-3 沒有脫落的現象，但放置一段時間後薄膜便出現脫落的情況，因此尚未對上述薄膜進行超音波熱壓實驗。

在研究後期由儀科中心人員的幫助下成功在 M8 304 不銹鋼模具製作  $ZrB_2/B_4C$  多層膜，鍍薄參數為中心人員所設，模具外形如圖 A-6 所示。

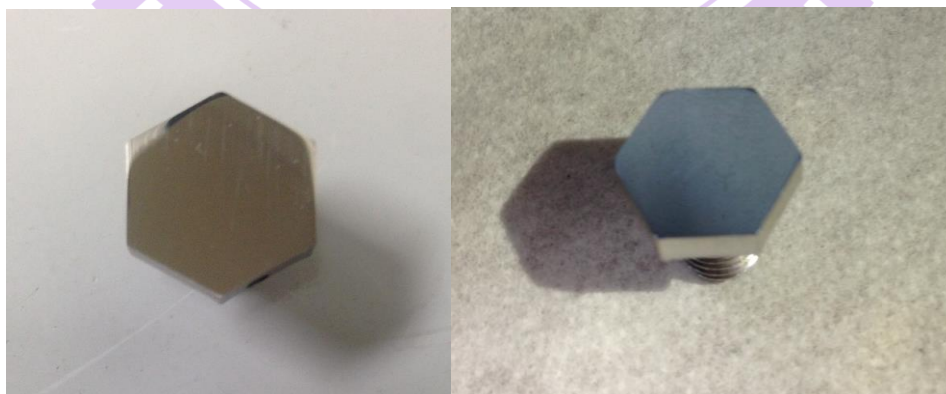


圖 A-6  $ZrB_2/B_4C$  多層膜 左(無加熱)、右(有加熱)



接着將對  $ZrB_2/B_4C$  多層膜進行熱壓實驗以觀察其與玻璃之間的沾黏情況，熱壓參數如表 A-2 所示，熱壓實驗結果如圖 A-7 所示。在圖中可以得知左邊沒有加熱的  $ZrB_2/B_4C$  多層膜並沒有沾黏的情況發生，之後再針對其進行了多次熱壓實驗，結果都沒有沾黏的情況發生，而  $ZrB_2/B_4C$  多層膜的接觸角與表面自由能分析如圖 A-8 與 A-9 所示。

表 A-2  $ZrB_2/B_4C$  多層膜熱壓參數

加熱溫度 (°C)	410
真空度 (Torr)	2
加壓速度 (mm/min)	0.25
位移 (mm)	1
破真空溫度 (°C)	80

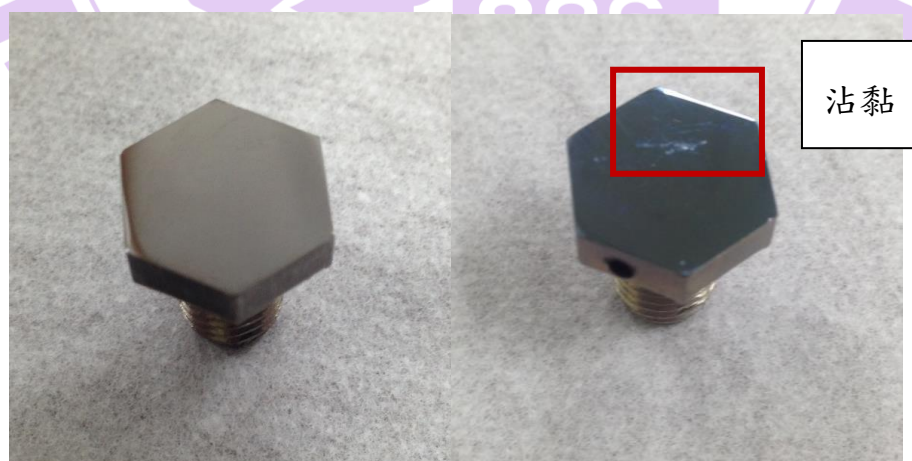


圖 A-7  $ZrB_2/B_4C$  多層膜熱壓實驗後 左(無加熱)、右(有加熱)

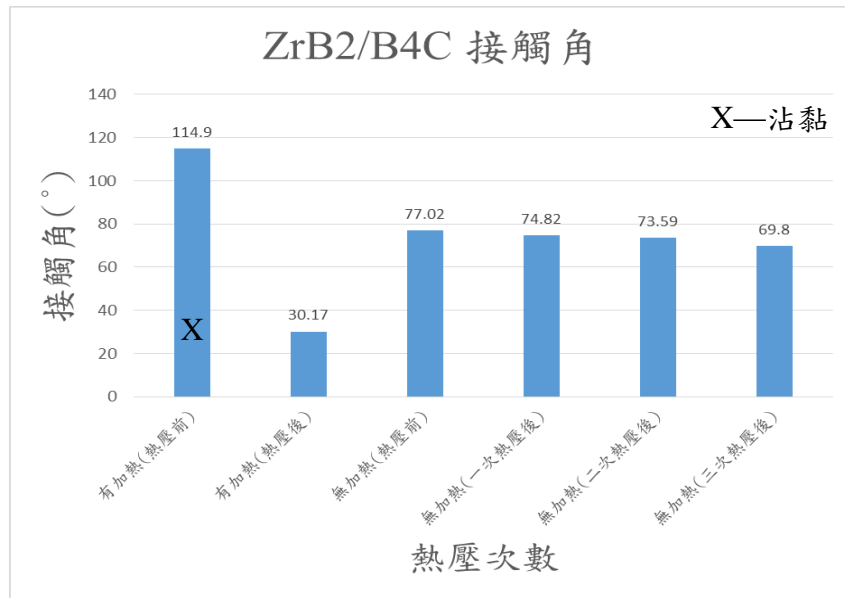


圖 A-8 ZrB<sub>2</sub>/B<sub>4</sub>C 多層膜之接觸角

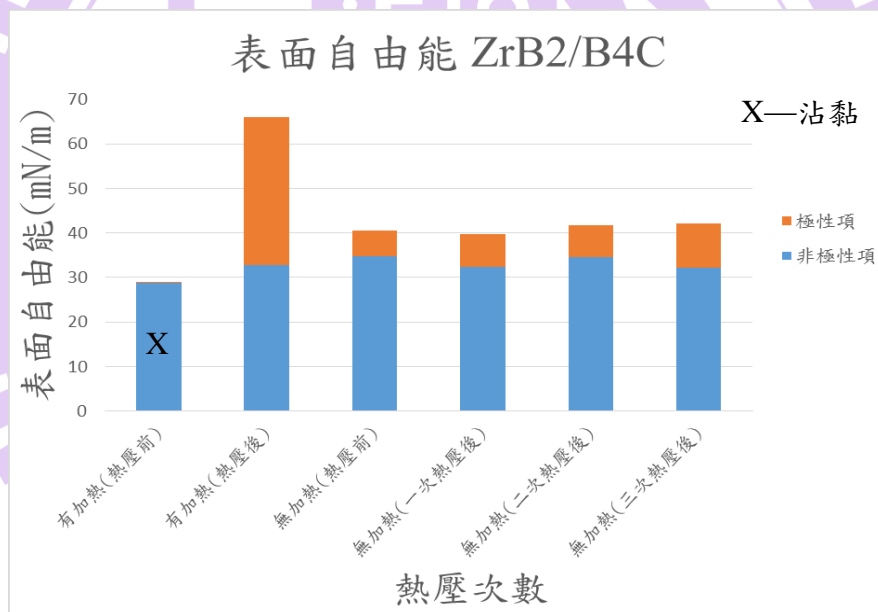


圖 A-9 ZrB<sub>2</sub>/B<sub>4</sub>C 多層膜之表面自由能結果

由圖 A-8 與 A-9 的結果可知，沒有發生沾的薄膜其接觸角在加熱後變化較少，而其結果與圖 4-25 中 SiN 的實驗結果一致，說明薄膜與玻璃的沾黏性隨了與薄膜的表面自由能有關外，薄膜的熱穩定性也是一個重要的考慮因素。

## 附錄 B DLC 薄膜超音波熱壓實驗

在研究後期，由佳凌科技公司取得其實際用於玻璃模造生產之 DLC 薄膜並鍍在本研究所使用的 304 不銹鋼模具上後，對其分別進行了表面自由能分析與超音波玻璃熱壓實驗，以探討表面自由能是否也對此薄膜有與本研究相同的結果。超音波熱壓參數如表 B-1 所示，超音波熱壓實驗結果與表面自由能分析結果分別如圖 B-1 與 B-2 所示。

表 B-1 DLC 薄膜膜超音波熱壓參數

加熱溫度 (°C)	410
真空度 (Torr)	2
加壓速度 (mm/min)	0.25
位移 (mm)	1
施加超音波時機 (mm)	0.75
破真空溫度 (°C)	80

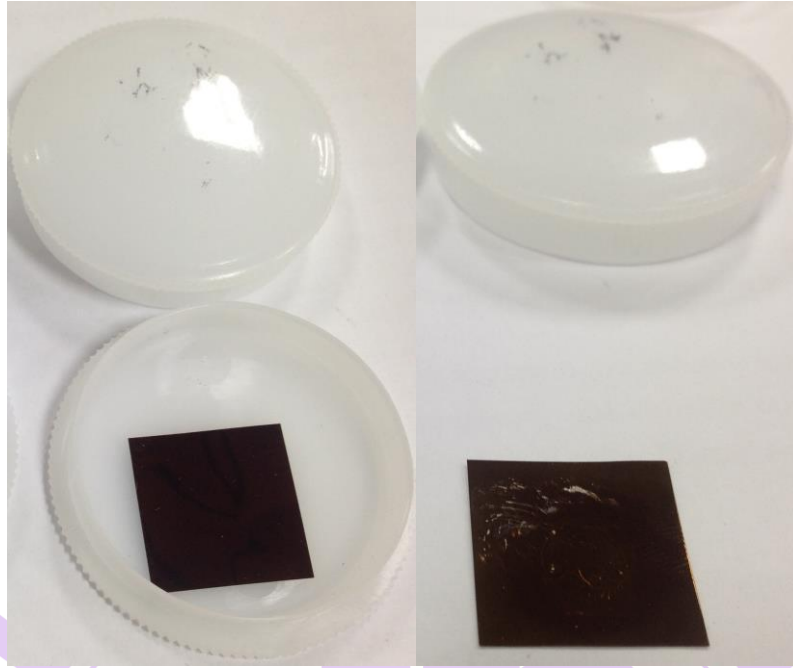


圖 B-1 DLC 薄膜熱壓前(左)、後(右)

在超音波熱壓實驗後，DLC 薄膜並未與玻璃發生沾黏，但薄膜表面卻出現多條刮痕，推測刮痕出現的原因是由於玻璃在施加超音波時多次與模具接觸，再加上模具為薄片較容易變形所造成。刮痕可以透過增加熱壓溫度使玻璃變軟和利用較厚的模具進行實驗解決。

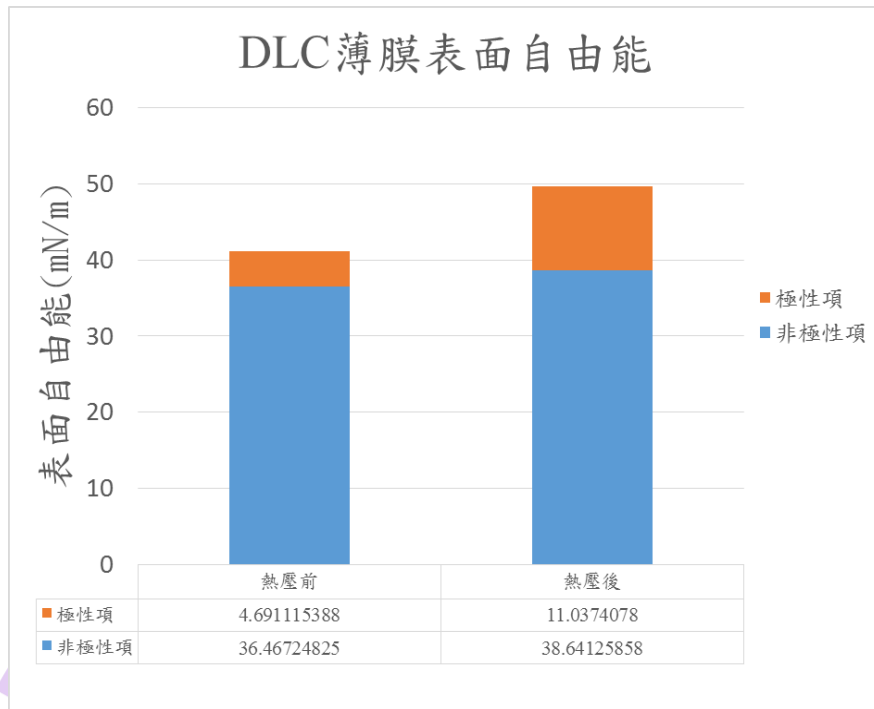


圖 B-2 DLC 薄膜表面自由能

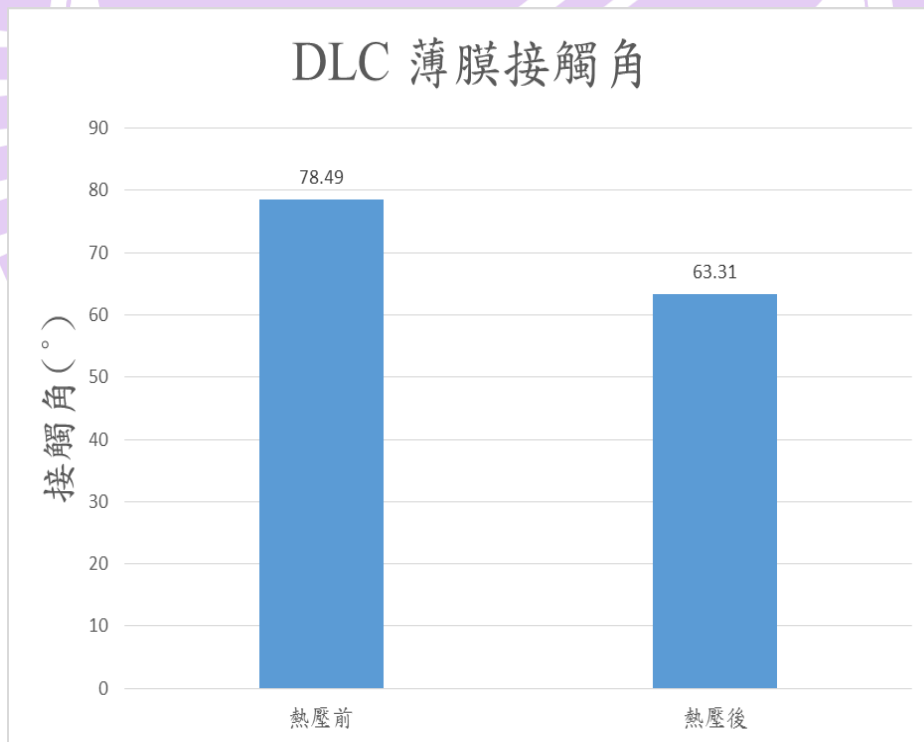


圖 B-3 DLC 薄膜接觸角

由 DLC 薄膜的表面自由能分析可知，DLC 薄膜在熱壓後其表面自由能都有上降的趨勢，表面自由能上升會使薄膜的沾黏性增加，但在接觸的量測中發現在熱壓後其接觸角變化不大，接觸角變化不大代表其有較好的熱穩定性，熱穩定性較好有利於薄膜抗沾黏，這也是玻璃在熱壓後沒有發生沾黏的原因，與本研究的結果一致。

