

申請日期	90 年 7 月 16 日
案 號	90117374
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 蔣永東 Jiang, Yongdong (5) 彼得 菲蓋 Faguy, Peter
	國 籍	(4) 美國喬治亞州亞特蘭大東北快速道路二六二八號 L 2 公寓 2628 NE Expressway Apt. L2, Atlanta, GA 30345, U.S.A.
	住、居所	(5) 美國喬治亞州蘇瓦尼走石高地一四五號 145 Treadstone Overlook, Suwanee, GA 30024 U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區）

申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

美國

2000 年 7 月 14 日

60/218,422

☒有主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

相關之申請案

本申請案係申請人之美國臨時專利申請案 N o . 6 0 / 2 1 8 , 4 2 2 (申請日：2 0 0 0 年，7 月 1 4 日) 之部份追加案。

政府合約

依照 National Science Foundation 授與之合約 contract N o . D M I - 9 6 6 0 5 9 8 , 美國政府對於與燃料電池有關係之本案享有部份權利。

發明領域

本發明係關於晶粒界減少 (簡稱 R G B) 之晶狀薄膜，更詳細的說乃關於供在固體氧化物燃料 (S O F C) 內充作電解質，氣體分離膜，或在電子，光子，將頻 (R F) 及熱電等之器件內充作介電材料之晶粒界減少之晶狀薄膜。

發明之背景

固然以往已證實磊晶覆層能夠澱積在底材上時，但產製這些覆層之方法業已被發現會帶有數種缺點，例如，澱積速率相對緩慢以及需要昂貴之真空及其他大規模的製備。再者，磊晶覆層之用途於以往受限於僅幾種廣用而已。人們當耗費重大心力於獲致所有晶粒皆對齊或帶有甚至真正單晶體之更完滿的底材，然後使外延 (磊晶) 單晶塗層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

生長。不瞭解的是：即使塗層所含之晶粒界減少而不帶有單晶，這些塗層中之許多仍會足夠展現其功用，假若不是很好的話。隨著燃燒化學蒸氣澱積法 (C C V D) 之來臨，產生 R G B 塗層之一種新穎，更快速及花費更少之方法已被突現。除了因使用 C C V D 方法帶來節省成本及減少對環境造成衝擊以外，晶粒界減少之塗層的用途可廣用至幾個領域上。

一種非常有希望之化學蒸氣澱積法乃為燃燒化學蒸氣澱積 (C C V D) 方法，它被述及於美國專利

5, 652, 021; 5, 858, 465; 以及

5, 863, 604 而頒給 Hunt 等人，這些專利 (它們以提及方式被併入本說明書中) 揭示藉由 C C V D 生產薄膜及塗層之方法及裝置，其中，一種試劑及一種載體介質被一些混合以形成一種試劑混合物。此混合物然後受灼熱以產生火焰或該混合物被送至一電漿焰炬。火焰或焰炬之能量使得試劑混合物蒸發，並使底材受熱。這些 C C V D 技術帶來廣範圍之新應用，且提供帶有新組成及改進品質之新類型的覆層。除了上述之三個專利以外，美國專利

5, 997, 956 (亦頒給 Hunt 等人) 敘述 C V D 之進一步方法，它涉及使用接近超臨界及超臨界流體溶液進行熱噴灑。揭示於此專利內之塗覆方法亦可用於形成本發明之晶粒界減少之覆層，且該專利亦以提及方式併入本說明書中。就氧氣敏感性材料而言，覆層可藉受控氣氛化學澱積技術予以施加美國專利申請案 09 / 067, 975 申

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紉

五、發明說明 (3)

請 日：四 月 2 9，1 9 9 8 名 稱：APPARATUS AND PROCESS FOR CONTROLLED ATMOSPHERE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CACVD)，此專利之教示亦以提及方式予以併入本說明書中，R G B 薄膜亦可藉內行人士所知之方法予以澱積，例如溶膠—凝膠法，化學蒸氣澱積法以及物理蒸氣澱積法。

美國專利第 5，7 3 9，0 8 6 (發佈日：4 月 1 4 日，1 9 8 5) 及 5，7 4 1，3 7 7 (發佈日：4 月 2 1 日，1 9 9 8) 二者皆頒給 Goyal 等人，教示具有特定之結構之物件，該藥物件具有一經軋壓，退火之雙軸結構特徵化的金屬底材，以及澱積在該底材上之一磊晶覆層。美國專利 5，5 2 3，5 8 7 (發佈日：6 月 4 日，1 9 9 6，頒給 k w o) 係針對使磊晶 (單品) 矽於低溫生長的一種方法，以及使用此方法製備之器件。美國專利 5，9 6 8，8 7 7 (發佈日：1 0 月 1 9 日，1 9 9 9，頒給 Budai 等人) 揭示澱積在雙軸結構特徵化之 N i 底材表面上的高 TcYBCO 超導體。美國專利 5，7 4 1，4 0 6 (於 4 月 2 1 日，1 9 9 8 發佈，頒給 Barnett 等人) 揭示帶有致密經氧化釔穩定之氧化鋯 (Y S Z) 電解質膜，以及使這些電解質膜澱積之方法。

前述之文獻及專利，無論從單一或綜合之觀點來看，皆未揭示本案所主張之發明。

發明之梗概

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紉

五、發明說明 (4)

本文中所敘述之方法已證明已開發之 C C V D 作業有利於形成許多型類之薄膜，厚膜及其他覆層，薄膜之定義為厚度少於 1 0 microns 之膜，當被用於使晶粒界減少之 (R G B) 膜澱積在使點陣相搭配之底材上時，C C V D 方法乃產生非常致密的晶狀覆層。該等覆層能夠帶有多重定向因為：底材為多晶形；及／或覆層有多重點陣與底材相搭配，及／或不同之澱積條件能具有不同之合宜的磊晶關係。主要的目的在於減少可能作為非所欲雜質，擴散，非相宜物理性質之管道之高能量晶粒界，該高能量晶粒界會減少穩定性及耐用度。這些晶粒界減少之覆層會提供優越之覆層於數個領域內，例如固體氧化物燃料電池 (S O F C)，氣體分離系統以及微電子學。數個不同之 C C V D 方法已被發展，如揭示於先前識定之美國專利 5,652,021；5,858,465；5,863,604，及 5,997,956 以及於美國專利申請案 09/067,975 內，必須提及的是：這些 C C V D 作業中之一以上可用於製造本發明之晶粒減少之覆層，與多寡乃取決於應用之要求。這些要求包括，但不限於，澱積速度，溫度限制及氧化還原作用或增強作用，固然 C C V D 會使這些晶粒界減少之膜澱積上已展現優越之能力，其他澱積方法，如同前述者亦可加以應用。

製造本發明各式各樣 R G B 覆層中之某些覆層的方法乃是利用 C C V D，使一所期望之材料覆蓋在一經輾軋或具有一特徵之金屬底材上。另一方法則涉及先使由一種會

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紮

五、發明說明 (5)

定向之材料 (例如 MgO 或 YSZ) 所構成而植入有離子之模枚層澱積，另一方式則為選擇供過渡金屬酸金屬鹽覆層 (perovskite coatings)，例如 BST ， PZT ， LSC 澱積之一多晶型底材該底材之特點乃在於覆層會沿著此類底材之點陣方向多走定向成核，此類底材之例包括

$SrTiO_3$ ， $LaAlO_3$ ， CeO ， MgO ， YSZ 或氧化鋁，這些例子量非用來限制本發明範圍，而作教示性例子，此等例子之額非材料及組合可見於文獻內。雖然帶有類似點陣參數之其他材料可視薄膜性質而加以使用，鎳乃為合宜之材料。鎳之所以合宜它在價格上相對不昂貴，具有高熔點，易受輾軋而使結構特徵化 (變形)，且可藉由使用不昂貴。且市面上可獲得之材料，例如硝酸，乙酸及硝酸之 50 % / 50 % 混合物，或

$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ 而予以蝕刻。此外，鎳之點陣參數乃使得許多其他材料在形成 RGB 膜之過程中，點晶易於配置。據此，鎳或含鎳合金適合充作供許多應用之底材。然而，可以明白的是：本文所述及之方法可端視庫用而採用其他底材材料，例如成本在主題上之主要性較小之場合，以發展本發明之 RGB 膜。舉例來說，在射頻 (RF) 及高頻電子領域應用上，導電性較高之金屬，例如銅及銀可為合宜之底材。亦要提及的是：使用於澱積作業中之底材不一定為 (且往往為不是) 最終產品之一成份。俟使晶粒界減少之層 (單或多數) 澱積於具有特徵 (變形之) 底材後，能使晶粒界減少之底材往往被蝕刻掉，由而遺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

用於固體氧化物燃料電池 (S O F C) 內之電解質及電池。燃料電池係由多種燃料產生電力之一種基本上新穎的式樣。業已長久被認定的是：燃料電池之成功發展及商業化的提供意義重大之環境利益，且大大地減少地球污染。燃料電池之關鍵利益乃是高能量轉換效率。在沒有形成中間熱能之情況下，燃料電池直接將電化學能轉換成電能，其他益處包括較簡單之結構，在零件負荷處展現高效率，在共同生成作用上有可能性，污染物之產生量很低。目前，燃料電池之商業市場，由於需要之化學先質及澱積製備昂貴，被限制在太空船及其他專門領域之用途上，使低價格及高品質 S O F C 薄膜澱積而無複雜之後澱積處理／燒結之製作方法乃為電池燃料之普及商業化過程所不能或缺。又，在普及應用上，固體氧化物燃料電池 (S O F C) 之性能及效率必須被改良。藉提供粒晶界減少之薄膜，人們已證實：C C V D 作業能夠電解質及電極所需之微結構及結晶度以改進 S O F C 性能。此外，以本身所擁有之開放型大氣能力，C C V D 作業能使這些層澱積，且當與其他 C V D 方法比較時，其主要成本減少，而操作成本獲得改善，因此給 S O F C 領域帶來意義重大之商業利益。

目前製作氧化物電解質之方法因下列因素而受到限制：合意之粉末化學計量學及特徵之可利用性，膜厚度（原料可利用法及製程限制等之結果），達成無針孔及理想之粒晶界／界面微結構所為之緻密化作業，這些限制妨礙

S O F C 性能及效率之發展及可能的改進。最近，業已證

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

實的是：藉由使 Y S Z 電解質緻密化（但仍具有標準之陶瓷加工織地），呈減少 Y S Z 電解質厚度至 $4 - 5 \mu m$ ，Y S Z 厚底質之燃料電池之電功率密度可增加至 $1.6 w / cm^2$ 。又，在使用晶粒界減少之電解質的情況下，增加之導電度可予測量。此事實顯示：製作晶粒界減少之電解質層的技術導致非常薄及緻密之電解質層而不依賴原料之可用性，因此該技術乃大大地改進 S O F C 之商業化的可能性。

就許多應用，例如半導體而言，固然單一定向至為緊要，但將瞭解的是：就許多應用而言，覆層並不需要單一晶體或單一定向。甚至在覆層定向不需要無缺陷之場合中，減少之晶粒界可能長久帶來磊晶對正常多晶澱積之性能增強的優點。在非磊晶或正常非蒸氣澱積之多晶膜內，晶粒尺寸數倍小於膜之厚度。在帶有蒸氣澱積覆層之場合中，等軸晶粒結構乃小於膜之厚度，而圓柱狀晶粒則較膜厚度狹窄。晶粒界減少之層展示所需之性質，例如輔助熱電效應，減少漏電及損失以及在電容器應用內稍微增強電容。於本文中，晶粒界減少之層意指至少圓柱狀，即，由層之底部延伸至頂部之經充分界定的晶粒，亦被知悉為

T y p e I I 結構，此等晶粒亦在具有 1 : 1 寬度對高度比例之 T y p e I I I 結構中被等軸化。寬度對高度之比例較高者甚至更為可取。5 : 1 寬度對高度比例者為合宜。更合宜者為 10 : 1，20 : 1 及甚至更高者，且包括磊晶但非單晶者。高度對寬度關係乃更清楚地被界定

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (9)

於下面之詳細敘述中。底材晶體可具有單一或多重定向，且覆層晶粒可在各底材晶粒內具有單一或多重同平面定向，當與外延單晶覆層比較時，本發明之晶粒界減少之覆層不僅減少底材之成本且同時容許較大底材之形成及使用，而且增加覆層之強度使其遠超過更不定形之材料（由於晶粒界減少），如此，減少之晶粒界非常合宜於商業化過程。

C C V D 作業產生緻密及晶粒界減少之電解質薄膜，為孔及黏著之電極，且可與其他塗覆技術泛合以建造優越之固體氧化物燃料電池而其製作時間及成本則減少。藉使用不昂貴之先質，於開放式大氣內操作，C C V D 提供乃晶粒界減少之電解質，此層將在低溫下增加離子傳導性。以 C C V D 為底之作業會藉由使晶粒界／界面抗性減低至最小程度以及降低偏極化來預先準備較好之燃料電池性能。此外，C C V D 系統資本額之訂定要求除低到以真空為底之系統的至少 10 倍，而生產能力則遠超過其他科技。C C V D 作業通常使用由所有必要之基本成份溶於一種亦兼充作可燃性燃料之溶劑內而成為溶液。控制及改良摻雜劑以及計量學等之容易使得多重層型及為重化合物型膜能夠在一作業中澱積，此製程進一步增加生產量並減少生產成本，澱積作用可在大氣壓力及溫度下，於一排風罩，一清淨室內或室外內進行。

氣體分離膜亦可依照本發明予以形成，氣體分離膜之一種應用是在氧氣之產製上。混合型傳導性氧化物膜產製氧氣所需之成本較目前產製氧氣之商業器具即，低溫，壓

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (11)

氧氣之氣體混合物中分離出氧氣。氧氣分離用之其他應用包括供醫療用之小規模氧氣泵至燃燒作業內之大規模運用，例如媒氣化，混合型導電性膜之另外應用將被發現於化學處理領域內，包括輕烴類之部份氧化，例如天然氣之氧化成價值增加的產物，包括乙烷－乙烯混合物，合成氣產製，廢物減少及回收。

過渡金屬酸金屬鹽結構 (ABO_3) 係由角隅共享之 BO_6 八面體的立方矩陣所構成，式中，B 係一過渡金屬陽離子。在 BO_6 八面體之空隙內的 A 一部位離子，可被一鹼金屬，一鹼土金屬或一銻土金屬所佔住。在許多場合中，由於 A 離子（它通常較 B 陽離子大）之存在， BO_6 八面體被扭曲，傾斜，導電性之啟動作用主要乃取決於 B 一部位陽離子之天性，總導電性可主要為離子性，如同在受體一摻雜之稀土金屬鋁酸鹽者，或可主要為電子性，如同在含有後過渡金屬之過渡金屬酸金屬鹽內者。在 B 部位含有一過渡金屬之某些過渡金屬酸金屬鹽 (ABO_3) 被發現係良好之混合型導電材料，展示離子性及電子性傳導性。由於具備高度電子性及離子性傳導性，這些材料可在無電極及外電路之情況下，充作氧氣半透膜，氧氣傳導性陶瓷材料包括經氧化釷穩定之摻雜有二氧化鈦及二氧化鈾之氧化鋇。由過渡金屬酸金屬鹽摻雜受體而形成之導體乃如下式所示者：

$La_{1-x}A_xCo_{1-y}B_yO_{3-\delta}$ ，式中 A=Sr, Ba 或 Ca 而 B=Fe, Cu 或 Ni)，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

鈹及鈹合金膜已引起人們許多興趣在其之應用於膜反應器上膜反應器之功能乃在於在一單一單元上兼作分離器及反應器。這些膜較聚合型膜及無機（非金屬）膜之優越處在於它們展示對氫之優越選擇性。且可於高溫（高達 1000 °C）下操作。以鈹為主體之膜容易中含硫之氣體污染物，例如硫化氫之毒。為欲克服與受硫純化有關係之缺點，鈹乃被於氧化鈦穩定化之銨酸鋁的一薄膜所塗覆。

來自本發明形成晶粒界減少之覆層的另一重要因子乃在於與底材構成低能量晶粒界以及於覆層內之晶粒間造成之低能量晶粒界。此因子乃產生較高之被附性以及對再晶析之較低感受性。再晶析能導致物理性質及尺寸之改變以及擴散之增加或與鄰接材料及表面雜質反應之增加。晶粒界減少之覆層可能具有為垂直定向，但這些定向在至少一半之晶粒間主要為低能量者（良好之點陣配合）。合宜的是：至少 75%，及甚至更合宜的是：至少 90% 晶粒具有大部份之與底材構成之界面，而且在晶粒界減少之覆層內之晶粒界為低能量者（良好之單陣轉譯）。低能量晶粒界係指一邊界，在此邊界中，二晶粒間之相鄰碳原子作出一有規則之對齊（週期）作用。較高能量晶粒界被無序原子（未予列示）所分離。就傳統之處理高能量晶粒界而言，所涉及之未受控制之擴散通過遠高於處現依本發明形成之低能量晶粒界，但所涉及之穩定比例遠低於依本發明形成之低能量晶粒界。

本發明之減少之晶粒界係依賴待形成之磊晶，而非依

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

賴完全之單晶覆層。如前所述及者，單晶底材之製程，尺寸，成本及收率乃減少或禁止待製造之產品。又，對單晶覆層之處理速度，成本及收率可減少或禁止待製造之產品。晶粒界減少之覆層的性質遠優於傳統之加工覆層之性質，但當選擇正確之底材時，成本列類似或僅製微高而已。單晶覆層之成本固然實質上較高。

在獲益之電子界內之廣泛晶粒界減少之材料係導體，絕緣體及半導體，為能使所需之先進能力達到應用之目的，例如印製導線板，太陽電池，顯示器，以及供一般交易之封裝電子器件（無線掃描及跟踪），成本必須要低而且製造規模要大，在帶有很少晶粒界之情況下，覆層可以變得更薄。而能產生類似或更優良之性能，該現象乃減少成本，尺寸及重量。藉由使這些材料澱積在一可選擇性移除之底材，例如 Ni 上，塗覆材料可被附著在一聚合物（或其他有機材料）例如環氧化物上，然後將 Ni 部份或全部移除。如此乃產生一高品質覆蓋於一不會容許藉任何方法直接產生此類覆層之介質內。依此方式，高品質透明導電性氧化物可被形成在一澄清，輕量之聚合物上以供題示，遮蔽，光電，靜態控制等，被蝕刻之 Ni 可輕易予以回收再製而再度使用，以進一步降低成本，帶有由低及高介電材料所構成之導電體層的半導體薄膜電子組件可予製造量直接併入供食品，飲料，消費及工業產品等用之聚合物封裝內，該可轉移性為許多時機之關鍵因素。

高能量晶粒界亦中斷電子及光子之流動，由而造成電

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

阻及散包。因此，合意的是全然不使晶粒界存在以使最高之導電性及傳輸成為可能，但已如前所討論者，無晶粒界存在會限制尺寸，並增加成本。在高溫半導體中，存在著幅度改變之順序，即，由單一定向至多重定向（臨界電流減少超過90%），就首規則之半導體及光子傳輸介質而言，該效果僅佔單晶及減少之晶粒界間的幾%而已，但會使標準之多晶材料增加50%以上電阻或散射—當與減少之晶粒界（RGB）作比較時，就於這些有規則之導體及光子傳輸介質內之本發明之減少晶粒界而言，對成本差異帶來的裨益遠較佳。

特別引人興趣之光子材料包括非電光性傳輸層材料及電光性傳輸層材料，例如LiNbO₃，BqTiO₃及PLZT。這些材料目前僅被使用在真正之單晶體。多重定向之減少晶粒界會對目前之多晶材料展示重大之改良，但在光子傳輸應用上，最佳之方式乃是使用前述之多重定向之減少的晶粒界作為主要之單晶定向之減少的晶粒界，使散射，偏極化及分散等現象達到最小。這些活性（折射之可變指數）材料，就其在活性光學組件，器件及系統內之各式各樣應用而言，在此領域內為周知者。

晶粒界減少之薄膜之另一實際應用乃是在電容器內身任介電材料。電容器被用在近乎所有之電子產品內，蓋因電容器係電路內之關鍵性被動元件中之一。電容器係依照具電容量值加以利用，而電容量則取決於具物理結構及介電透電率（介電常數）。本發明使用CCVD方法來澱積

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

低耗損，晶粒界減少之過渡金屬酸金屬鹽膜以產製帶有極端低漏洩及／或高透電率之介電層。本發明由此乃產生具有較大之電容量一對一尺寸比率之電容器，導致個別電容器及全部電路之所需尺寸及重量之減少。此利益可被利用在分立之組件或埋入之器件內。鈦，鉑，鎳，銀，銅及其他金屬可予以結構特徵化（變形）以產生一關係到減少之晶粒界生長的主要定向。

一旦電容器形成後，其厚度及尺寸即予以固定，因此，可修改電容量之唯一可調節的因子乃為其透電率。本發明之晶粒界減少之介電質容許應用直流偏壓以調節製自高透電率鐵電材料之電容器的電容量。這些可用電流合調之電容器可被用在廣泛多樣之應用上，舉例來說，正常由一電容器及一電阻器構成之訊號濾波器能夠藉電調節透電率以及因此，電容量來充當一多重頻率濾波器，被埋在積體電路板內之電容器可利用該多重頻率能力。在無線通訊中，透電率之電調節會誘發對相位排列雷達很重要之相位轉移。此外，這些可合調之器件可充作濾波器及振盪器以使用在可變易之頻率下供遠程通訊。在使用實用之材料處理方法下，先前技藝之電容器未能獲致所期望之性質。由整體材料切割出來之介電材料之薄膜需要數百伏特之電壓以獲致實用之可調整性。此外，先前澱積之介電膜太過易於減損以致使該效果不能被實際利用。鎳電容器及諧振器可被脫卸或被埋入。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(17)

在熱電領域內，鐵電膜材料（F T E M）之能量產生周期乃依賴電荷一對一電壓圖中取決於溫度之磁滯迴路，藉由控制跨過F T E M之溫度及電場，磁滯迴路可在一能導致能量產生而非能量耗散之方向內予以橫動。能量轉換迴路之活性要素乃依賴帶有F T E M充當電介質之一電容器。當電容器密度要大，熱循環時間要小，且工作電壓要減少時，極端薄之F T E M層很有益處當與較厚之介電層作比較時。通常，藉介電膜會呈現處理困難性，例如短迴路，疲勞（老化）及晶粒界造成之增加的漏洩。本發明之晶粒界減少之介電薄膜覆層乃藉由提供極端薄之膜電介質（ $< 500\text{ nm}$ ）而克服這些困難性，該電介質為完全緻密性而漏洩之電流則最小。又，為了能被廣泛使用，成品必須低成本，有有大面積，因此排除單晶覆層。在許多不能由晶粒界減少之覆層受益之應用中，往往是如此。

圖之簡要說明

圖1係一極性圖，它顯示 SrTiO_3 在結構特徵化之 Ni 上展示雙重定向。

圖2係就二樣品A，B以及來自一參考品之YSZ，傳導係數對溫度之圖表。

圖3係以圖像方式描繪出具有本發明之一磊晶層之一燃料電池。

圖4係以圖像方式描劃出形成圖3之燃料電池之一方法。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

圖 5 係描劃出 L S M 之一層之一 S E M 顯微照片，該 L S M 層業已澱積在 Y S Z 之一層上，且顯示一多孔及圓柱形微結構，而該 Y S Z 則位在藍寶石上面。

圖 6 係先前技藝之晶狀覆層之示意側面圖，該晶狀覆層展示其晶粒結構。

圖 7 係本發明之晶粒界減少之覆層之一示意側面圖，該覆層顯示晶粒界面減少。

元件對照表

6 0 0 : 小晶粒

6 0 2 : 大晶粒

7 0 0 , 7 0 2 : 晶粒

某些被說明之體現的詳述

本發明可藉參照下列本發明之合宜體現之詳細說明以及圖而更輕易得以瞭解。固然許多適宜之技藝可用來使本發明之晶粒界減少之薄膜澱積，但合宜之澱積方法乃為

C C V D，如在前述之美國專利

N o . 5 , 9 9 7 , 9 5 6 內所述及者，再者，當需要一還原性圍氛以避免底材受氧化或基於其他原因時，合宜的是使用受控之圍氛化學蒸汽澱積 C A C V D 技術，如在共同未定之美國專利申請案 N o . 0 9 / 0 6 7 , 9 7 5 內所教示者。其他可提供一還原性圍氛或真空環境之澱積技術亦可加以使用，然而如同在 C C V D 專利內所記載者，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

C C V D 及 C A C V D 方法之不勝枚舉之益處使得這些成為合宜之方法。

使晶粒界減少之薄膜生長在鎳上之一種澱積方法乃為 C A C V D，它可避免鎳於澱積作業期間被氧化，美國專利 N o . 5, 997, 956 之圖 1 至 3 C 說明可用於使本發明之磊晶薄膜澱積之 C C V D 製置，而這些圖可就下列之實例予以參考，必須提及的是：這些裝置只不過為一例子而已，且其他型類器件，包括供其他澱積方法使用之器件，亦可用於產生本說明書中所述之薄膜。如本說明書中所述及者，化學蒸汽澱積及粉末形成可藉使用熱噴灑法，依如下方式達成：使用包括次臨界及臨界流體溶液，以達成非常精細之霧化作用，噴霧作用，蒸化作用或氣化作用，溶解之化學先質不需要具有高蒸氣壓，但高蒸氣壓先質能良好運作，或較低蒸氣壓先質管用。藉於噴灑前施熱於流體溶液或於噴嘴或限制管之末端處施熱於流體溶液，於霧化前，供先質化與反應或溶解之有效時間被認知可以減低到最低程度。該方法可用於由各式各樣之金屬有機化合物及無機化合物先質，使覆層澱積。

前述類型之器件係用於形成晶粒界減少之薄膜，該薄膜適合在固體氧化物燃料電池 (S O F C) 內充作電解質，氣體分離膜，以及在電子器件內充作熱電及介電材料，藉使用 C C V D，C A C V D 或任何其他適宜之澱積作業，具有無孔性，或實質無孔性，緻密結構之晶粒界減少之膜可予以形成。為了說明本發明之晶粒界減少之薄膜，本

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

發明乃提供某些案例如下，然而，將瞭解的是：下列之案例只不過為本發明之膜的代表而已，而不能被認為作限制用者，或為此類膜之無遠漏的完整覽表。

實例 1

在形成晶粒界減少之燃料電池晶粒界的過程中，使用 C C V D 或 C A C V D 作業，使經鉕穩定之鋯 (Y S Z) 澱積在一結構經特徵化 (以大晶粒化為宜) 之 N i 底材上，以形成一 Y S Z 電解質，於該電解質之頂部上，使一陰極，例如 L a S r M n O (L S M) 澱積。該陰極可完全被 C C V D 或 C A C V D 作業澱積，或先使用 C C V D 或 C A C V D 作業使一界面層 (厚度 50 - 200 nm) 澱積，然用使用其他澱積作業，例如溶膠-凝膠，多孔性，或陶瓷加工作業，使整體陽極澱積。俟陰極澱積後，N i 可予以蝕刻而脫離電解質，蓋因陰極會提供必需之支撐層。然後，使陽極澱積在電解質上，以完成燃料電池堆疊。

必須要提及的是：對前述之方法所作之幾種不同之改變可用來形成燃料電池。此外，其他電解質，例如 B a C e O₃，以及結構經特徵化或能夠運作之晶體底材皆可加以使用。晶粒界減少之晶體電解質會藉減少晶粒界效果至最低程度而使其性能較精細之晶粒化多晶性電解質為大。蝕刻步驟可藉直接使電解質澱積在一電極上而得以避免。舉例來說，N i O 及 Y S Z 粉末可予加壓成丸粒，然

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

方式予以澱積：先經由 C C V D 作業，一薄 L S M 層（於毫微米範圍內）在 Y S Z 上生長，然而藉由其他塗覆方法累積厚度，以便進一步減少界面抗性。吾人需要一強 L S M 層，蓋因於移除底材後，該 L S M 層會於加工期間充作一支撐層。係移除底材後，多孔性 N i - Y S Z 層（厚度：10 - 30 μ m）將被澱積在被暴露之表面上。該陽極層將很薄以便使效率最大化，而使偏極化，抗性最小化，同時增加氣體擴散。

通常人們皆認知：增加 T P B（即氣體，電極及電解質間之三相界）線長之結果會增加燃料電池內之反應速率。人們可藉由使用一多孔性複合材料電極（金屬陶瓷，例如 N i - Y S Z，R u - Y S Z）來增加 T P B 線長，電極需要成為多孔性及導電性以使能順利地將氣態物種或離子輸送至電解質上，而同時預防來自相關之電化學反應之電子在界面處聚集。上述事項亦屬合宜，蓋因接觸之電極層具有接近薄電解質之精細孔。尺寸以前發穩定及支撐之功能。

藉由降低膜厚度及使用晶粒界減少之薄膜作為 S O F C 內之電解質來增加導電度之 C C V D 的應用技術已被人所完成。為欲測試產生這些電解質之可行性，乃經由 C C V D，枚均 1050 $^{\circ}$ C 使 480 及 410 nm 厚度之 Y S Z 膜澱積在藍寶石底材上。Y S Z 膜係以高達 10.8 μ m / h r 之速率，於 1400 $^{\circ}$ C 火焰溫度及以 2.5 μ m / 小時之速率，於澱積溫度下澱積於藍寶石底

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

材上。於此等火焰溫度下，底材溫度分別為約 9 0 0 – 1 1 0 0 °C 及 8 0 0 °C 以下。藉由阻抗光譜學來測試樣品。帶有 8 莫耳 % (m / o) 氧化鉈之經完全穩定化之氧化鋯 (8 Y S Z) 將被用作電解質材料以供澱積研究及作業發展。迄今，上述之 8 Y S Z 就其氧離子傳導度之足夠水平及其在氧化性及還原性環境內之穩定性而言，乃為在 S O F C s 內最普遍之電解質。完全於穩定之相的應用以為產生最大傳導度，量避免與部份經穩定化之氧化鋯相轉化的問題。

俟於 8 0 0 °C，將由 Heraeus C - 1 0 0 0 銀糊漿及銀引出線所構成之電極於樣品上燃燒 1 0 分鐘後，將該二樣品放置於一爐內，同時使引出線露在外面以使施加一試驗信號，將頻率由 2×10^7 H z 拂掠至 0 . 1 H z，同時在 6 0 0，6 7 5 及 7 3 0 °C 搜索阻抗光譜。將與 Y S Z 膜有關聯之阻抗轉換成導電度 (係數)，並予以正規化成標準之幾何學圖形，計算出之導電度 (係數) 值以及來自參考 1 5 之資料數據 (導電度) 乃予說明於圖之內。該圖係樣品 A，B 及來自參考 1 5 之 Y S Z 之導電係數 (以 $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 對溫度 ($1000 / T, \text{ K}^{-1}$) 的坐標圖，藉由 C C V D 澱積之 Y S Z 膜，其所展現之高導電度可藉由膜內晶粒界之減少而得以說明。晶粒界之減少大大地減少界面及界阻抗，因此增加導電度，偏差之來源 (固然次要) 係 ① 橫跨 Y S Z 膜表面，而非通過膜之傳導，該傳導之所以必須要較次要係因為藍寶石非導電性，以及 ② 樣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

品幾何學之不正確測量。人們必須注意到：在本發明中用於測試之構形可在 Y S Z 膜上產生資料，但由於底材的緣故，導電度資料不能直接應用於燃料電池上。俟藉 S E M 進行檢驗後，膜展示出緻密及均勻，而不帶有可觀察之晶粒界或孔隙。位在藍寶石上面之 Y S Z 膜之 X R D 圖案展示之合宜之 (1 1 1) 定向。(1 1 1) 頂峰之 X R D 極圖圖案乃加以搜索以找出有關經由 C C V D 作業澱積在 a - 軸藍寶石上之 Y S Z 膜之部份。強度乃少於一數值，而該數值係小於最大值之 0 . 5 % ，但在 4 J 4 5 度 ϕ 位置 (相互呈 9 0 °) ，以及在極圖之原址之非常次要之頂峯例除外，該極圖顯示出，Y S Z 膜內之高磊晶度。

氧化物電解質材料，包括經氧化釔穩定之氧化鋯 (8 m / o yttria, 8 Y S Z) ，二氧化鈾 (C e O ₂) ，受釔摻雜之二氧化鈾 (Y D C) ，經氧化釔穩定之氧化鋇 (Y S B) ，以及受鈾摻雜之二氧化鈾者，業已經由 C C V D 作業被澱積在底材上。受鋇摻雜之錳酸鋁 (L S M) ，一般被使用之陰極者，業已經由 C C V D 技術被澱積。將澱積參數調節以獲致 L S M 膜所需之多孔性，圓柱形結構。使用 N i - Y S Z 陶瓷金屬作為陽極，Y S Z 作為電解質，以及銀作為陰極來建造以經氧化釔穩定之氧化鋯為底之固體氧化物燃料電池。使氧化鋯膜澱積在熔融矽石及藍寶石底材上。具有三氧化二鈾相之高度晶狀膜乃於低如 7 0 0 ° C 火焰溫度下予以產製。當澱積溫度升高時，X R D 圖案顯示出一 (2 0 0) 合宜之定向，且

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

磊晶度增加。Y D C，Y S B 以及 S D C 薄膜亦被澱積在藍寶石底材上，以利用 C C V D 作業在產製供 S O F C s 用而以氧化鈣及銻為底之電解質的可行性，使用 C C V D 來產製高結晶性及緻密膜。藉由調節先質溶液濃度，澱積溫度，以及霧化標度，使黏附法柱狀 L S M 陰極層澱積在藍寶石底材上，澱積層之膜厚度包括大約 4 2 0 n m 厚度之層，藉由 C C V D 作業，在 1 3 5 0 °C 澱積之 Y S Z 薄膜，具 S E M 顯微照片顯示出帶有少或無晶粒界之緻密膜，然而，表示供對照用之外來粒子的白色球體亦被鑑定。膜具有一藉由改變霧化度而獲致之起伏的結構，而且一粒狀結構亦加以獲致，此外，Y S Z (1 1 1) X R D 極圖顯示出一強烈之磊晶在 a - 平面上；而且 C e O₂ (1 1 1) X R D 極圖顯示出強烈之磊晶 (1 0 0) 在鋁酸鋁上，該二種材料業已依晶粒界減少之方式被形成在鎳上。

主要之預選電極材料將為 N i - Y S Z 以及受鎳摻雜之錳酸鋰 (L S M)。此類材料將經由 C C V D 單獨或與其他方式被澱積在電解質層上。多孔性 L S M 之一例乃列示於圖 3 內，而圖 4 則以繪圖方式描述形成多孔性 L S M 之方法。綜合塗覆技術之另外案例亦涉及使用 C C V D 作業，使電解質材料之多孔性層最初澱積於緻密之電解質上。供多孔性層澱積後，下一步驟乃是使電極材料滲入孔隙內，以形成一連接之多孔性電極，同時維持一長 T P B 線長度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(26)

實例 2

於此實例中，使用 C C V D 作業，使 L S M 澱積在一 a - 平面藍寶石上。先質溶液包含 0.21 g, 2 - 乙基己酸錳 (2 e h) (6 w t % M n) , 1.96 g L a - 2 e h (2 w t % L a) , 0.97 g S r - 2 e h (1.25 w t % , s r) , 甲苯至 10 m l , 以及 60 g 丙烷 (推進劑) 。將此溶液以 3 m l / m i n 之速率送出經 30 m i n 之總澱積時間。將 2.42 a m p s 強度電流及頂部氧氣 3500 m l / m i n 供給至針頭上，將火焰溫度維持在 1200 - 1400 °C 。於圖 5 內，藍寶石上之 L S M 的 S E M 顯微照片展示一多孔性及粒狀微結構。電極層之孔隙度必須足夠到能夠將氣態物種或離子輸送之電解質，同時預防來自有關之電化學反應之電子聚集在界面處。

實例 3

於此實例內，使用 C C V D , 使 Y S B 澱積在一 a - 平面藍寶石上。先質溶液包含 2.88 g , B i - 2 e h (8.5 w t % B i 於二甲苯內，進一步以甲苯稀釋至 2 w t % B i) , 0.08 g Y - 2 e h (以甲苯稀釋至 0.69 w t % Y) 。將此溶液加至甲苯內，至 10 m l 總容量，然後加至 60 g 丙烷內。將此溶液以 3 m l / m i n 之速率送出經 29 m i n 之總澱積時，將 2.50 a m p s 強度電流及頂部氧氣 3300

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

m l / m i n 供給至針頭上，將火焰溫度維持於 1 2 0 0 °C。頂部氧氣壓力為 6 0 p s i (不用氫或氫)。

實例 4

於此實例中，使用 C C V D 作業使 Y D C 澱積在 a - 平面藍寶石上。光質溶液含有 1 . 1 7 g C e - 2 e h (1 2 w t % C e 在 2 - 乙基己酸內，進一步以甲苯稀釋至 1 . 8 w t % C e)，0 . 2 2 g Y - 2 e h (以甲苯稀釋至 0 . 6 9 % Y)。將該溶液加至甲苯內，使具總量達 1 4 m l，然後加至 5 1 g 丙烷內，將此溶液以 3 m l / m i n 之速率。送出經 2 1 m i n 之總澱積時間，將 2 . 7 6 c m p s 強度之電流及頂部氧氣 3 5 0 0 m l / m i n 供給至針頭上。將火焰溫度維持在 1 3 5 0 °C。頂部氧氣壓力為 6 0 p s i (不用氫氣或氫氣)。

在氣體分離膜領域內，特別是氫氣選擇性膜，氫氣傳導性過渡金屬酸金屬鹽陶瓷氧化物塗層，例如 S r Z r O₃ 及 S r C e O₃ 乃被澱積在鈦上。這些膜為緻密性，均一性，不含針孔性以及次微米厚，於 3 0 0 °C，通過這些複合材料膜之氫氣輸送速度為大約 7 0 G P U' s。

實例 5

於此實例中，使用 C C V D，使 S r Z r O₃ 澱積在 P d 上。先質溶液包含 2 . 1 9 g S r - 2 e h (1 0 % S r 於 2 - 乙基己酸內，且進一步以甲苯稀釋或 1 . 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

w t % S r) , 0 . 9 1 2 g Z r - 2 e h (以礦油精稀釋至 6 w t % Z r) 。將此溶液加至 1 6 0 m l

I S P (異丙醇或 I P A) , 然後加至 7 5 g 丙烷。將此溶液以 3 . 1 3 m l / m i n 之速率送出經 3 8 m i n 之總澱積時間。將 3 . 0 a m p s 強度之電流及頂部氧氣 (8 0 p s i) 5 9 3 0 m l / m i n 以及導向氫氣 1 2 0 0 m l / m i n 供給至針頭上。將火焰溫度維持於 1 1 5 0 ° C 。

供電容器用之晶粒界減少之電介層可由廣泛範圍介電材料形成，使用 C C V D 作業，使迄至高晶相之晶粒界減少，磊晶 (由 X R D 測定) S r T i O₃ 及 B S T 膜依序澱積在 (1 0 0) M g O 單晶底材上。其實例乃述及如下，進一步實例乃討論這些材料以晶粒界減少之方式澱積在鎳底材上。

實例 6

於此實例內，使用 C C V D 作業，使 S i T i O₃ 覆層澱積 T 2 M g O 上。S r T i O₃ 先質之溶液含有以 2 - 乙基己酸鋇型式存在之 0 . 0 4 5 2 w t % S r ,

0 . 0 4 4 9 w t % 鈦 (二異丙醇鹽) 雙 (乙酸基丙酮) , 1 3 . 3 3 2 9 w t % 甲苯 , 0 . 5 8 2 8 w t % 異丙醇 , 以及 8 5 . 9 9 1 9 w t % 丙烷。溶液之恒流動速率為 2 . 0 m l / m i n , 而頂部氧氣恒流動率為 4 0 0 0 m l / m i n (壓力為 8 0 p s i) 。在底材前表面測得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

之澱積溫度由 900 至 1100 °C 不等。

實例 7

於本實例中，使用 C C V D 作業，使帶有約 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 終結組成之 B S T 覆層澱積在 Mg O 上， $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 先質之溶液包含以 2 - 乙基己酸鋇型式存在之 0 . 0 1 4 6 w t % 鋇，以 2 - 乙基己酸鋇型式存在之 0 . 0 4 2 0 w t % 鋇，0 . 0 3 1 1 w t % 鈦（二異丙醇鹽）雙（乙醯基丙酮），13 . 3 7 7 4 w t % 甲苯，0 . 0 1 0 4 w t % 異丙醇，0 . 5 0 2 3 w t % 1 - 丁醇，以及 86 . 0 4 0 4 w t % 丙烷。溶液之恒流動速率為 2 . 0 μ l / m i n，頂部氧氣之恒流動速率為在 80 p s i 壓力下，4000 m l / m i n，在底材前表面應測得之澱積溫度為由 900 至 1100 °C 不等。

實例 8

於本實例中，使用 C C V D 作業，使帶有約 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 終結組成之 B S T 覆層澱積於 Mg O 上， $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 先質之溶液含有以 2 - 乙基己酸鋇型式存在之 0 . 0 1 4 3 w t % 鋇，以 2 - 乙基己酸鋇型式存在之 0 . 0 1 1 5 w t % 鋇，0 . 0 3 5 5 w t % 鈦（二異丙醇鹽）雙（乙醯基丙酮），12 . 6 0 4 9 w t % 甲苯，0 . 0 1 1 8 w t % 異丙

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：晶粒界經減少之晶狀薄膜)

本發明揭示晶粒界減少之晶狀(RGB)薄膜，此薄膜係供在固體氧化物燃料(SOFC)內充作電解質，氣體分離膜或在電子，光子，射頻及熱電等之器件內充作介電材料。藉使用CCVD，CACVD或任何其他適宜之澱積方法，具有無孔性，理想之晶粒狀及致密結構之

RGB膜可予形成。此外，於SOFC中，使用RGB薄膜於電解質及電極之形成的結果會導致無孔性及理想之晶粒界／界面微結晶變得緻密。用於產生氧氣及氫氣之氣體分離膜亦予以揭示，這些半透膜係藉使混合式導電性氧化物之高品質，緻密，不透氣之薄膜層座落在多孔性陶瓷基材上而予以形成，充作電容器內之介電材料的晶粒界減少之薄膜亦予以教示。電容器乃依照其電容值加以應用，該電容值乃取決於電容器之物理結構及介電係數。本發明之晶粒界減少之薄膜形成帶有非常高介電係數之低損耗介電層。該高介電係數乃使得裂得之電子，光子等器件可藉施加一DC偏壓於電具極間未調節其性質。

英文發明摘要(發明之名稱：

REDUCED GRAIN BOUNDARY CRYSTALLINE THIN FILMS)

Reduced grain boundary (RGB) thin films for use as electrolytes in solid oxide fuel cells (SOFC), gas separation membranes or dielectric material in electronic, photonic, radio frequency and pyroelectric devices, are disclosed. By using CCVD, CACVD or any other suitable deposition process, RGB films having pore-free, ideal grain boundaries, and dense structure can be formed. In addition, the use of RGB thin films for electrolytes and electrode formation in SOFCs results in densification for pore-free and ideal grain boundary/interface microstructure. Gas separation membranes for the production of oxygen and hydrogen are also disclosed. These semipermeable membranes are formed of high-quality, dense, gas-tight, thin film layers of mixed-conducting oxides on porous ceramic substrates. RGB thin films as dielectric material in capacitors are also taught herein. Capacitors are utilized according to their capacitance values which are dependent on their physical structure and dielectric permittivity. The RGB thin films of the current invention form low-loss dielectric layers with extremely high permittivity. This high permittivity allows for the formation of electronic, photonic, etc. devices that can have their properties adjusted by applying a DC bias between their electrodes.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

1/4

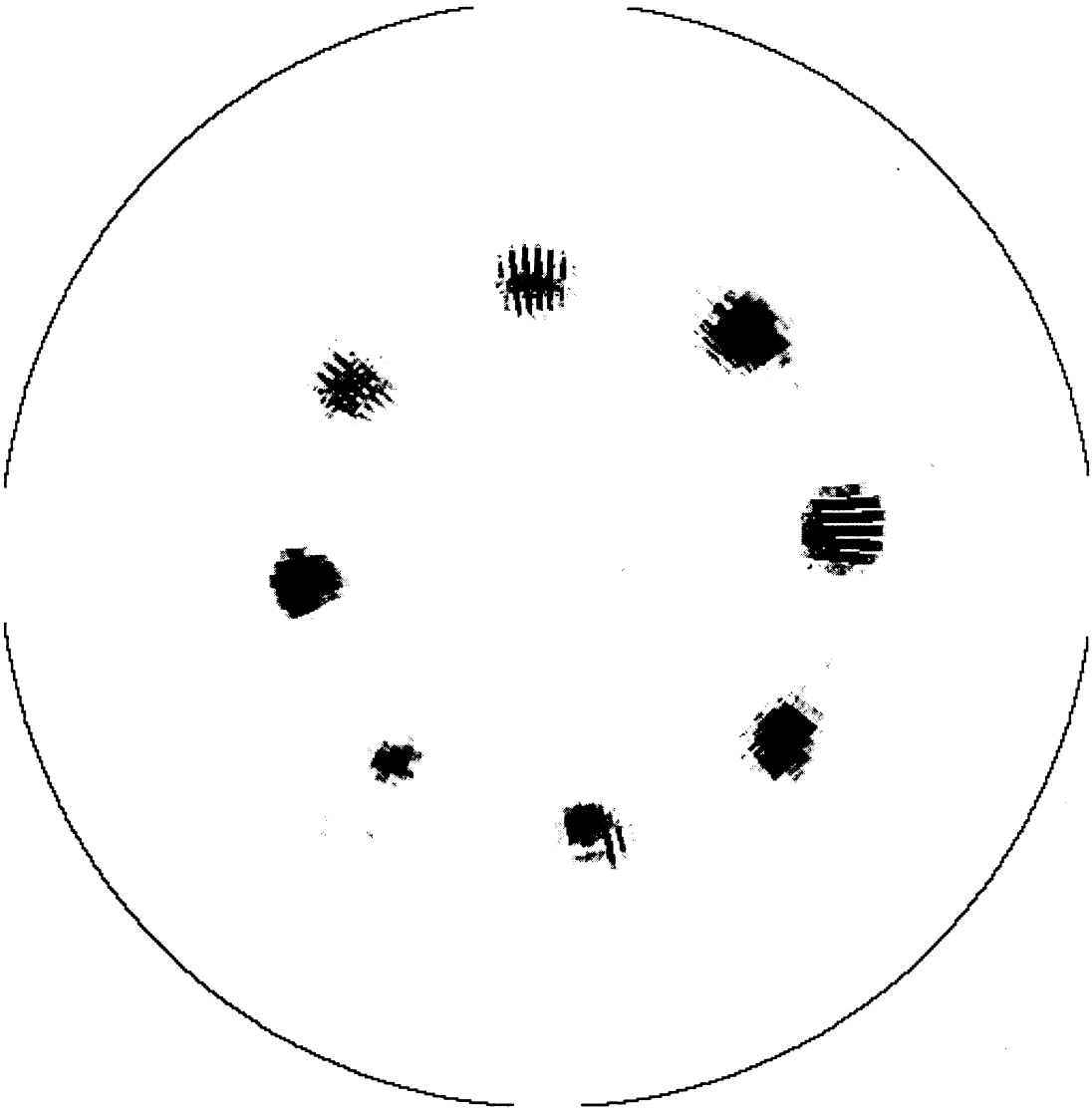


圖 1

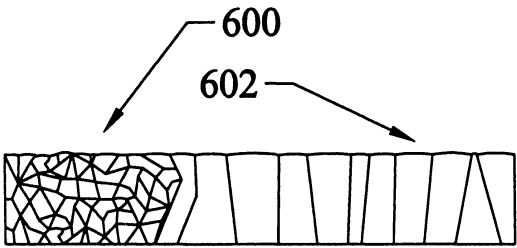


圖 6

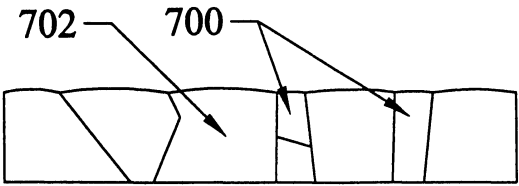


圖 7

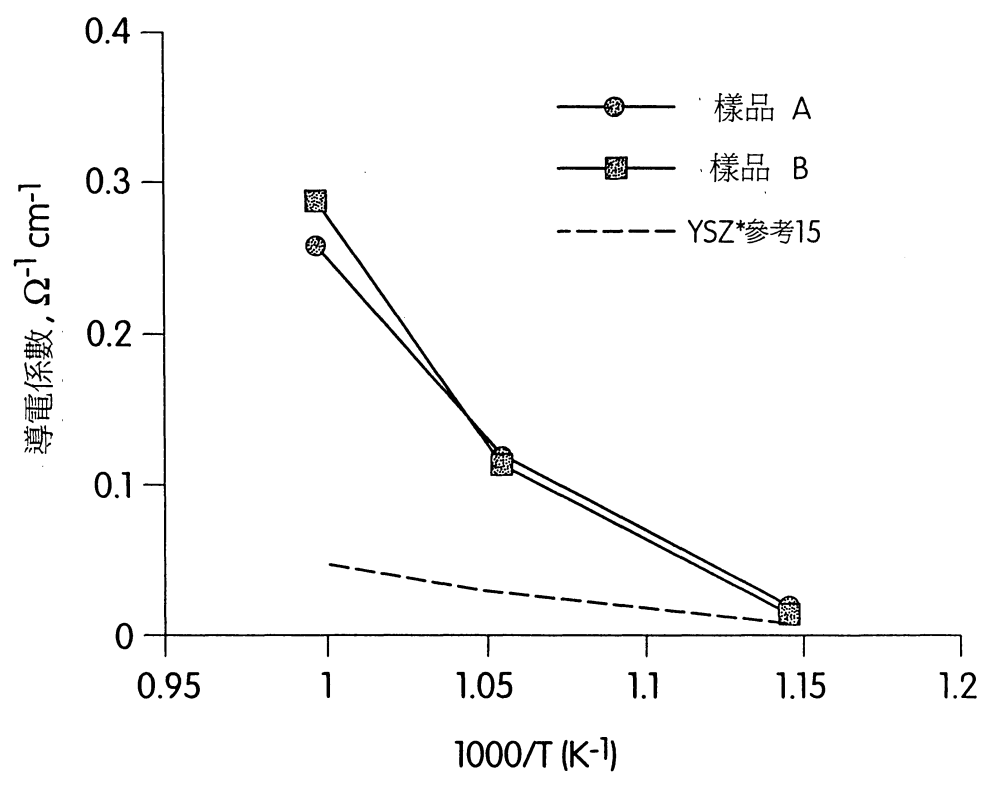


圖 2

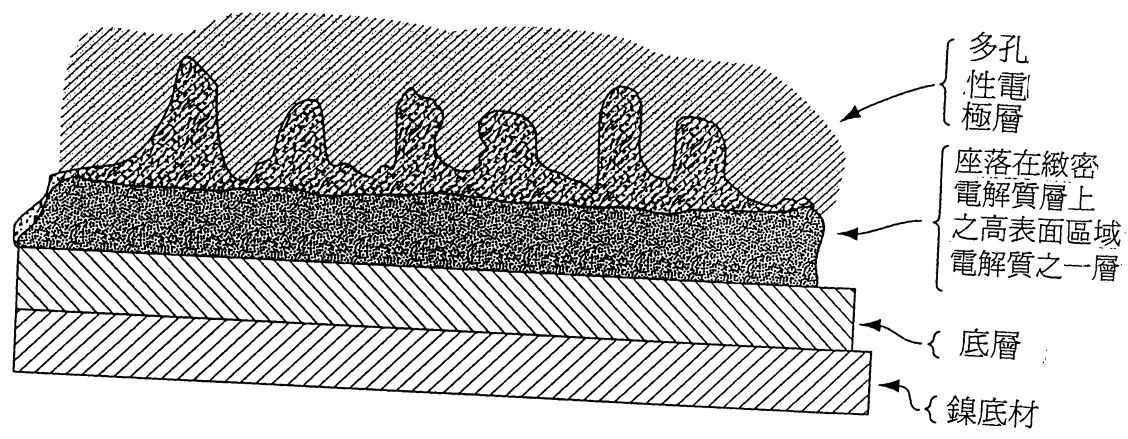


圖 3

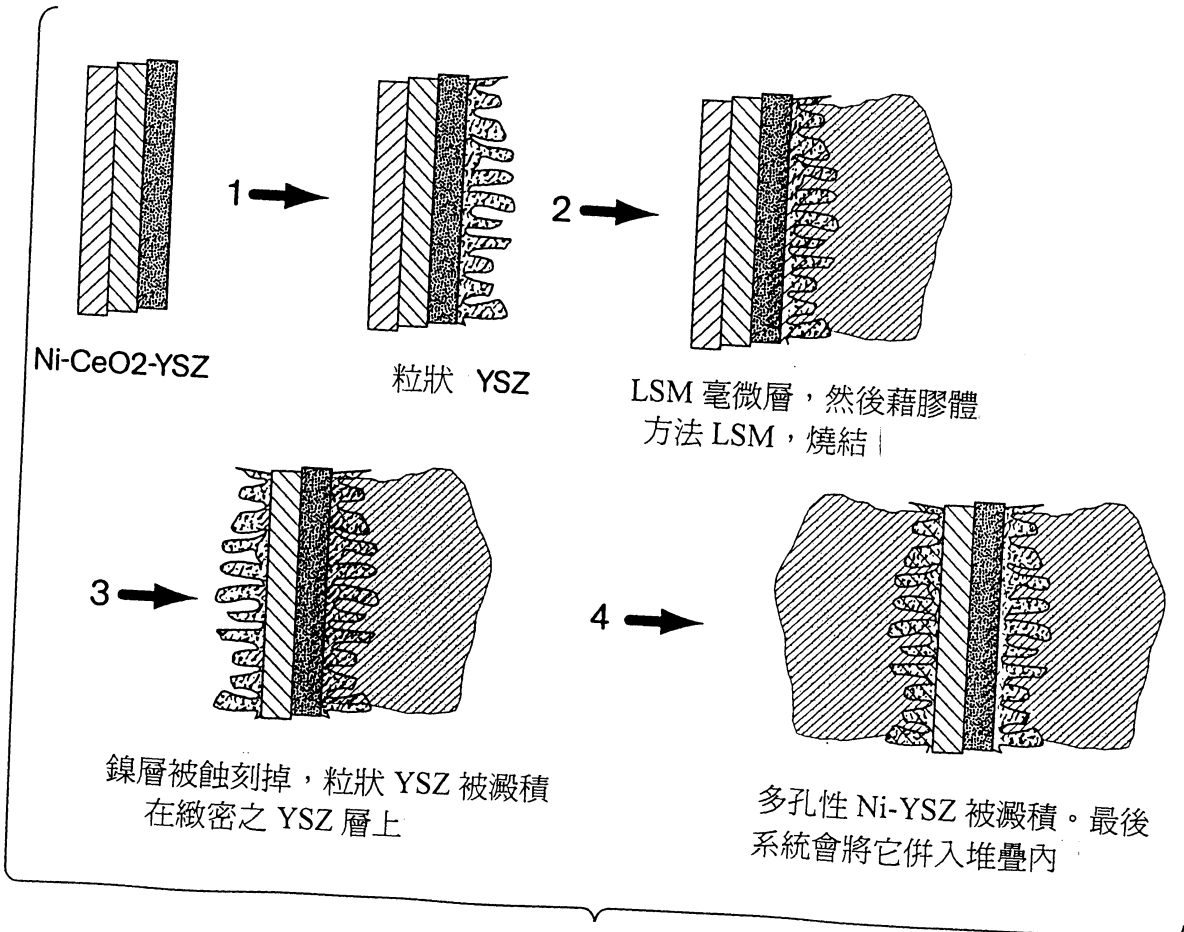


圖 4

4/4

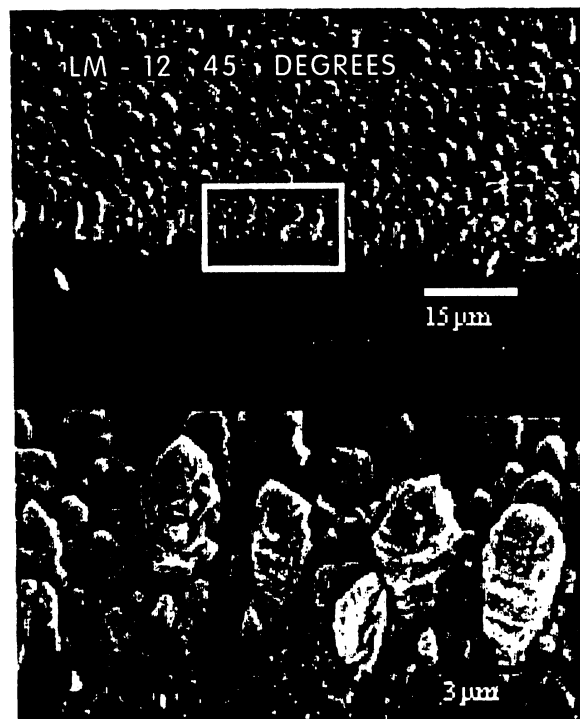


圖 5

公告本

附件二：第 90117374 號專利申請案
中文說明書 無劃線 換頁
民國 93 年 1 月 20 日修正
A4 補充
C4

申請日期	90 年 7 月 16 日
案 號	90117374
類 別	C23C 16/00

(以上各欄由本局填註)

588116

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	晶粒界經減少之晶狀薄膜
	英 文	Reduced grain boundary crystalline thin films
二、發明 人	姓 名	(1) 安德魯 杭特 Hunt, Andrew T. (2) 吉瑞許 戴許潘 Deshpande, Girish (3) 黃子娟 Hwang, Tzyy Jiuan
	國 籍	(1) 美國喬治亞州亞特蘭大山路四九五號 495 Mountain Way, Atlanta, GA 30342, U.S.A
	住、居所	(2) 美國喬治亞州亞特蘭大溫蒙特道三三〇號 330 Windmont Drive, Atlanta, GA 30329, U.S.A. (3) 美國喬治亞州艾法瑞塔橡樹橋小徑五一〇號 510 Oak Bridge Trail, Alpharetta, GA 30022 U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 微鍍科技公司 MicroCoating Technologies, Inc.
	國 籍	(1) 美國 (1) 美國喬治亞州善布利桃樹工業大道五三一五號
	住、居所 (事務所)	5315 Peachtree Industrial Blvd., Chamblee, GA 30096, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	(1) 傑佛瑞 摩爾 Moore, Jeffrey C.

修正
B*1 月20日
補充

五、發明說明 (6)

留下一合宜之晶粒界減少之澱積層（單或多數），假若需要額外之層的話，則這些層可在蝕刻掉原來之具有特徵（變形）之底材之前或之後予以澱積。各晶粒界減少之薄膜的特定結構或澱積方法等之細節，乃就具特別應用進一步予以敘述如下。

鎳及 MgO 具備類似之點陣（晶格）結構。因此，實質上任何覆層可澱積在鎳上而造成晶粒界減少者，亦可澱積在 MgO 上，反之亦然。其他覆層及底材材料（及點陣）亦可發現於 Hand book of chemistry and physics, powder diffraction File System 一者，或在材料網址，資料庫，例如 www.matweb.com 上予以搜索。假若點陣有某些相容性的話，則多重材料可為已生長之減少的晶粒界面。此會賦予系統以改良之性能及較長之使用期限。

某些傳導性氧化物，例如晶粒界減少之 ZnO 及晶粒界減少之摻雜 ZnO 可用於形成電極。形成電極用之另一重要材料乃是晶粒界減少之 $LiCo_{1-x}Ni_xO_3$ ，式中 x 可介於由 0 至 7，以通常有利地大於 0 而小於 1。此類材料提供供鋰電池及其他電池用之良好導體及活性導體，蓋因減少之晶粒界面會帶來許多優點，例如高傳導性，較大之擴散隔離以及較長之使用期限。此類材料可被澱積在鎳，鎳合金或 MgO 。鎳為合宜之電導體中之一，然而，覆層可由鎳卸下並予以轉移。 $LiCo_{1-x}Ni_xO_3$ 然後可充作晶粒界減少之模枚以供其他材料澱積。

述及於本說明書中之其他晶粒界減少之覆層涉及供應

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

修正
B7 1月20日
補充

五、發明說明 (10)

力擺動，吸附 (P S A) 及整合型膜，所耗之成本要性，發展這些氧氣半透膜需要製作一混成膜，此混成膜包含被支撐在一多孔性底材上之流合型傳導性氧化物薄膜，該底材及薄膜宜製自相同之材料。C C V D 可用於使混合型傳導性氧化物之高品質，緻密，不透氣，無針孔性晶粒界減少之層澱積於能使晶粒界連續減少之底材 (例如 N i) 上，然後將形成之澱積層轉移至多孔性陶瓷底材上。或者，一種可選擇性被蝕刻之可使晶粒界減少的材料，例如 N i ，可與最後所需要之多孔性載體一起被煅燒，但起先是形成一緻密的底材。該在能使晶粒界減少之材料上完成澱積後，將此材料施以選擇性蝕刻以遺留覆蓋所需之多孔性底材之晶粒界減少的薄膜層。此預混成膜會給氧氣帶來高滲透選擇率及高運輸率，由而使得此等膜能夠普及使用作半透膜以及商業氧氣產製。藉減少產製純氧氣之成本，本發明之膜可大大地增強數個領域。包含大部份為甲烷之天然氣之天然氣可藉使用供轉化甲烷為合成氣 (syngas) 之純氧氣，予以轉化成清淨之燃燒用之運輸燃料。此預燃料之商業產製已因氧氣產製之商成本而受到阻礙，到目前為止，該高成本主要係來自昂貴及能量其中之低溫加工處理。另一可行方式是使用緻密之陶瓷膜，該陶瓷膜係依據對氧氣展示高離子及電子傳導性之混合性導電性過渡金屬酸金屬鹽 (perovskite) 陶瓷氧化物。此類型之膜已以具潛在性經濟價值之天然及有效的製造純氧氣之器具的身份而引起人們重大之關心，上述之產製純氧氣的手段是由空氣或由含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

修正
B7 12月20日
補充

五、發明說明 (12)

氣體分離膜之另一應用乃在於產製氫氣。對各式各樣之大規模工業應用，例如精煉業之加氫去硫化作業以及加氫處理作業，純氫氣之產生是需要的，在運輸燃料內氫對碳比例之增加以及氫燃料電池之萌發領域被預期會大大地增加氫氣之需求。氫氣可由未經提煉過之燃料，例如天然氣，以及由作業氣流，例如煤炭之催化性氧化作用，非氧化性甲烷轉化及蒸汽改造作用等中予以萃取。以膜為主體之分離作業，當與其他能量更密集之作業，例如蒸餾及壓力擺動吸附作用作比較時，在分離氫氣上顯出成本效果，且對環境友好（不污染環境）。為了在工業作業上有用，這些分離膜必須在高溫（高達 1000°C ）及壓力（高達 600 psi ）下仍穩定。工業用膜必須對一般在工業作業內遭遇之排出股流所造成之腐蝕性或中毒具有抗性。

超高純度之氫氣可由含有氫氣之氣體混合物，藉使用三類型之膜，包括聚合型膜，無機（非金屬多孔性或無孔性）膜，以及緻密（金屬）膜而予以產製。聚合型膜受苦於對高溫及反應性化合物（它可能存在於典型之進料股流中）之選擇度及抗性受限。多孔性無機膜展示非常高度之氫氣可滲透性，卻受苦於易碎性及非常低微之氫氣選擇度，衍生自質子傳導性固體一氧化物陶瓷材料之無機膜展示低滲透性，且需要透過膜在膜之各表面處施加電流以減少質子傳導。不需施加電場之質子傳導膜，實例包括過渡金屬酸金屬鹽，例如經氧化釷穩定化之鋳酸鋁以及經氧化鈦穩定化之鈾酸鋁。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (21)

後予以煅燒以產生供陽極用之緻密碟。此外，使用 C C V D 或 C A C V D，直接使電解質以晶粒界減少之方式澱積在這些緻密之碟上。於一還原性圍氛內，對受塗覆之碟施以熱處理得以將 N i O 還原成 N i，且在陽極內產生孔隙度，然後藉屏蔽印刷法或刷塗法施加電解質，並使用熱處理以移除糊漿之有機部份，俾留置一多孔性金屬層予陰極。於電解質之 C C V D 塗覆前，可將陽極碟以額外之陽極材料施以浸漬塗覆。

燃料電池可用電解質薄膜及多孔性電極在電解質層之各例上予以建造，此作業將大部份可能不僅涉及 C C V D 技術，而且亦涉及其他塗覆／形成方法。通常，電解質材料，即，Y S Z，將被澱積在一平滑點陣一相容，大晶粒化（晶粒尺寸 $> 10 \mu m$ ，宜 $> 50 \mu m$ ，愈大愈好，甚至大至 $> 1 mm$ ）之底材上，一緻密，無孔隙／晶粒界或晶粒界減少之 Y S Z 膜（具尺寸為 0.5 至 $5 \mu m$ 附近）然後乃予以澱積。結果，陰極，即 L S M，將經由 C C V D 或屏蔽印刷技術等予以施加至 Y S Z 層上。然後視底材之性質，底材所藉由蝕刻或簡單之熔掉予以移除。最後，陽極，可能為 N i - Y S Z，將藉由 C C V D 作業或經由 C C V D 技術，藉由使多孔性 Y S Z 澱積，然後以 N i（或 N i O）淤漿過濾之方式予以形成在一被暴露之 Y S Z 界面上，此作業發展內之細節亦涉及使用雙層電解質（二氧化鈾 / Y S Z），或在緻密 Y S Z 層之頂部產生 Y S Z 之一較粗糙／高表面區域（如圖 3 所示）。多孔性層可依下列

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

修正
12月20日
補充

五、發明說明(30)

醇，1.53333wt% 1-丁醇，以及
85.7412wt% 丙烷，溶液之恒流動速率為2.0
ml/min，而頂部氧氣之恒動速率於80psi壓力
下為4000ml/min。於底材前表面處測得之溫度
為由900至1100℃不等。

實例 9

於此實例中，使用 CCVD 作業，使帶有約 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$
之終結組成之磊晶 BST 覆層澱積在鎳底材上。

$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 先質之溶液含有以 2-乙基己酸鋇之型式存
在之 0.0143wt% 鋇，以 2-乙基己酸鋇之型式存在之
0.0615wt% 鋇，0.0355wt% Ti (二異丙醇鹽) 雙(乙醯基丙
酮)，12.6049wt% 甲苯，0.0118wt% 異丙醇，1.5333wt% 1-
丁醇及 85.7412wt% 丙烷。溶液之恆流動速率為 2.0ml/min，
頂部氧氣之恆流動速率於 80psi 壓力下為 4000ml/min。於
底材前表面處測得之澱積溫度為由 900 至 1100℃ 不等。

實例 10

於此實例中，使用 CCVD 作業，使 SrTiO_3 覆層
澱積在 Ni 上， SrTiO_3 先質之溶液，含有以 2-乙基
己酸鋇型式存在之 0.0108wt% 鋇，
0.00604wt% 鈦(二異丙醇鹽) 雙(乙醯基丙酮
)，11.8wt% 甲醇以及 88.1wt% 丙烷，溶液
之恒流動速率為 2.0ml/min，頂部氧氣之極流動

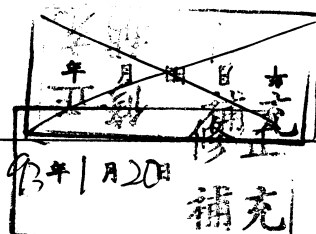
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

A7

B7



五、發明說明 (31)

速率於 80 p s i 壓力下為 2300 m l / m i n，導向氫氣之恒流動速率於 15 p s i 壓力下為 1900 m l / m i n。於底材前表面處測得之澱積溫度為由 950 至 1000 °C 不等。於圖 1 內，展示覆層之雙重定向的極圖乃被顯示出來。

實例 1 1

於本實例中，使用 C C V D 作業，使帶有約 $B a_{0.57} S r_{0.43} T i O_3$ 之終結組成的 B S T 覆層澱積在鎳上。 $B a_{0.57} S r_{0.43} T i O_3$ 先質之溶液含有以 2-乙基己酸鋇之型式存在的 0.0029 W t % S r，以 2-乙基己酸鋇之型式存在的 0.0061 w t % 鋇，0.0037 w t % T i (二異丙醇鹽) 雙 (乙醯基丙酮)，10.5887 w t % 甲苯，以及 89.3986 w t % 丙酸。溶液之恒流動速率為 5.0 m l / m i n，頂部氧氣之恒流動速率於 80 p s i 壓力下為 4800 m l / m i n。於底材前表面處測得之澱積溫度乃由 925 至 950 °C 不等。

實例 1 2

於本案例中，使用 C C V D 作業，使帶有約 $B a_{0.57} S r_{0.43} T i O_3$ 終結組成之 B S T，晶粒界減少之覆層 (厚度 400 n m) 澱積較多晶型氧化鋁上。 $B a_{0.57} S r_{0.43} T i O_3$ 先質之溶液含有以 2-乙基己

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (32)

酸鋇型式存在之 0 . 0 0 2 9 w t % 鋇，以 2 - 乙基己酸鋇型式存在之 0 . 0 0 6 1 w t % 鋇，0 . 0 0 3 7 w t % T i (二異丙醇鹽) 雙 (乙醯基丙酮)，

1 0 . 5 8 8 7 w t % 甲苯，以及 8 9 . 3 9 8 6 w t % 丙烷，溶液之恆流動速率為 3 0 m l / m i n，頂部氧氣之恆流動速率於 8 0 p s i 壓力下為 4 0 0 0

m l / m i n。於底材前表面處測得之溫度為由 1 0 9 0 至 1 1 2 5 °C 不等。將有圖案之電極建造在覆層上，以形成間隙電容器，其寬度 1 m m，間隙 7 微米；然後，進行電測量。此結構具有 0 . 5 P F 之電容量，0 . 0 1 7 之介電損失正切，以及當應用 4 0 V 偏壓時，展現 2 0 % 電容量之合調性。此結果恰較吾人在單晶覆層上獲得之結果稍低。使用小型 (0 . 2 m m) 瞄準儀且不使樣品移位之情況下，透過 X 射線繞射證實晶粒界減少型。在面積探測器屏幕上收集之資料顯示出受限之晶粒定向之位置而非顯示出會指示在其他方面產生之較細晶粒化材料之連續性頂峰。

圖 5 及 6 乃說明本發明之覆層之減少的晶粒界以及先前技藝覆層之晶粒界。於圖 6 內，小晶粒 6 0 0 以及大晶粒 6 0 2 乃被說明。然而，甚至大晶粒所具之高度 (平均) 大於其寬度。在圖 7 內所列示之創造法覆層中，固然有些晶粒 7 0 0 所具有之高度大於其寬度，但大部份晶粒 (例如 7 0 2) 係由覆蓋之部份延伸至底部，且其寬度大於高度，如前所討論者，寬度對高度比為 5 : 1 者為合宜，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (33)

且甚至更合宜者為 10 : 1 至 20 : 1 及甚至更高之比例者。晶粒界面容易轉化成較高能量水平鍵的區域，導致形成強度較低之結構。如此，使用本發明之覆層，藉由減少晶粒界，鍵容易處於較低能量水平，且結構之總強度會增加。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

附件：

附件四：第 9 0 1 1 7 3 7 4 號專利申請案
中文申請專利範圍無劃線替換本

民國 93 年 1 月 20 日修正

1 . 一種複合材料，它包括一座落在一底材上之薄膜覆層，所指之薄膜覆層包含一晶粒界減少之薄膜，所指之底材和所指之薄膜具有一晶狀結構，而該晶狀結構則不與所指之底材呈點陣搭配關係。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中，所指之晶粒界減少之薄膜係一種無機材料，所指之底材係一種有機材料。

3 . 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中，所指之晶粒界減少之薄膜具有晶粒，而該晶粒之大部份具有低能量晶粒界在薄膜內。

4 . 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中，所指之晶粒界減少之薄膜具有晶粒，而該晶粒之大部份具有至少 5 : 1 之寬度對高度比。

5 . 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中，所指之晶粒界減少之薄膜具有晶粒，而該晶粒之大部份具有至少 10 : 1 之寬度對高度比。

6 . 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中，所指之晶粒界減少之薄膜具有晶粒，而該晶粒之大部份具有至少 20 : 1 之寬度對高度比。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

7 . 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中，所指之晶粒界減少之薄膜具有帶有至少二晶粒定向之一晶狀結構。

8 . 一種複合材料，它包括一座落在一底材上之多晶型薄膜覆層，所指之薄膜覆層包括一晶粒界減少之薄膜，該薄膜具有一帶有至少二晶粒定向之多晶型結構。

9 . 如申請專利範圍第 8 項之複合材料，其中，所指之晶粒界減少之薄膜具有晶粒，而該晶粒之大部份具有低能量晶粒界在薄膜內。

10 . 如申請專利範圍第 8 項之複合材料，其中，所指之晶粒界減少之薄膜具有晶粒，而該晶粒之大部份具有至少 5 : 1 之寬度對高度比。

11 . 如申請專利範圍第 8 項之複合材料，其中，所指之晶粒界減少之薄膜具有晶粒，而該晶粒之大部份具有至少 10 : 1 之寬度對高度比。

12 . 如申請專利範圍第 8 項之複合材料，其中，所指之晶粒界減少之薄膜具有晶粒，而該晶粒之大部份具有至少 20 : 1 之寬度對高度比。

13 . 一種供固體氧化物燃料電池（S O F C）或氣體分離膜用之一種電解質，所指之電解質包含一晶粒界減少之薄膜。

14 . 如申請專利範圍第 13 項之電解質，其中，所指之薄膜係不透氣者。

15 . 如申請專利範圍第 13 項之電解質，它具有一

六、申請專利範圍

直接澱積在電解質之一表面上的電極。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 3 項之電解質，它具有單一之晶狀定向。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 3 項之電解質，它具有二個以上之晶狀定向。

1 8 . 一種固體氧化物燃料電池（S O F C），所指之固體氧化物燃料電池包含：

一陽極層，

座落在所指之陽極層上面之一電解質層；以及

座落在所指之電解質層上面之一陰極層，其中，

所指之電解質層包含一晶粒界減少之薄膜。

1 9 . 一種電容器，包含一第一底材部份，一電介質部份，以及第一及第二導電部份，所指之電介質層包含一晶粒界減少之薄層，所指之薄層具有一帶有至少二晶粒定向之多晶形結構。

2 0 . 如申請專利範圍第 1 9 項之電容器，其中，所指之薄膜係一種過渡金屬酸金屬鹽（perovskite）。

2 1 . 如申請專利範圍第 1 9 項之電容器，其中，所指之薄膜係選自下列之群體：鈦酸鋇、鈦酸鋇、鈦酸鋇鋇以及 P Z T。

2 2 . 如申請專利範圍第 1 9 項之電容器，其中，所指之薄膜係一種鐵電材料以使所指之電容器之電容量可藉由改變施加在第一及第二導電部份間之一直流偏壓而予以調整。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

六、申請專利範圍

23 . 如申請專利範圍第7項之複合材料，其可用於製備諧振器，熱電器件，(Thermoelectric device)，焦電器件(pyroelectric device)，光柵或開關。

24 . 一種在鎳或鎳合金上以減少之晶粒界型式存在之鈦酸鋇／鋇。

25 . 一種複合材料，它包含以減少之晶粒界型式存在於一底材上面之一薄膜傳導性氧化物，所指之底材係氧化鋁， MgO ，鎳或一種鎳合金。

26 . 如申請專利範圍第25項之複合材料，其中，所指之薄膜傳導性氧化物係選自下列之群體： $LiSC$ ， ZnO ，被摻雜之 ZnO 以及 $LiCo_{1-x}Ni_xO_3$ 。

27 . 如申請專利範圍第25項之複合材料，可用於製備主動性電極。

28 . 一種晶粒界減少之薄膜，可用於製備光子傳輸層。

29 . 如申請專利範圍第28項之晶粒界減少之薄膜，其具有在一單一定向內排列之晶粒。

30 . 如申請專利範圍第28項之晶粒界減少之薄膜，其具有在多重定向內排列之晶粒。

31 . 如申請專利範圍第28項之晶粒界減少之薄膜，其係一種電光材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

附件六：第 9 0 1 1 7 3 7 4 號專利申請案
中 文 補 充 實 修 正 例
民國 93 年 1 月 20 日 呈

實例 13

在此實例中，依照與實例 9、10 及 11 相似之方式，將高介電性無機材料塗覆於具有特定結構之金屬底材上。在該介電材料層上形成一層有機聚合物層。該聚合物為環氧樹脂，其經混合、塗佈以形成一層，並被固化。然後以蝕刻方式，或使用會侵蝕該金屬但不會侵蝕該介電材料之溶劑，或以削去金屬之方式，以除去金屬層。廣範圍之化學物質可被使用，包括以一濃度範圍之硝酸為主成份之蝕刻劑（可供用於以 Cu 或 Ni 為主成份之金屬），或碘化鉀蝕刻劑（可供用於以 Au 為主成份之金屬）。大多數含有鈦之介電材料不會被碘化鉀或中等濃度之硝酸所侵蝕，故金屬底材可被全部蝕刻而仍不會損害該介電材料。金屬亦可被由有機材料上削去，且若介電材料對有機材料之黏附力較大，該介電材料仍會黏附於該有機材料上。當 BST 已黏附於一黏著性有機材料上之後，藉著將 Pt 底材削去，因而將澱積在 Pt 底材上之 BST 移出。然後使用電路學中已知方法，於無機介電材料上形成各種結構。許多情形中只有部分之金屬底材被蝕刻，故其變成電路之一部分。