

SMK-1484-TW(02-373-TW)
發明專利說明書 200401832

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 92114115

※申請日期： 92.5.26 ※IPC 分類： C23C 14/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

透明導電性薄膜用之標靶，透明導電性薄膜及其製造方法，顯示器用之電極材料，有機電場發光元件，以及太陽能電池

TARGET FOR TRANSPARENT CONDUCTIVE THIN FILM,
TRANSPARENT CONDUCTIVE THIN FILM AND MANUFACTURING
METHOD THEREOF, ELECTRODE MATERIAL FOR DISPLAY,
ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND SOLAR CELL

貳、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

住友金屬鑛山股份有限公司

SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.

代表人：(中文/英文) 福島孝一 / KOUICHI FUKUSHIMA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區新橋5丁目11番3號

11-3, Shimbashi 5-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文) 日本國 / JAPAN

參、發明人：(共1人)

姓名：(中文/英文)

阿部能之 / YOSHIYUKI ABE

住居所地址：(中文/英文)

日本國千葉縣市川市中國分 3-18-5

住友金屬鑛山股份有限公司中央研究所內

c/o Central Research Laboratory, SUMITOMO METAL MINING CO.,
LTD., 18-5, Nakakokubun 3-chome, Ichikawa-shi, Chiba-ken, Japan

國籍：(中文/英文)

日本國 / JAPAN

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本國；2002 年 05 月 30 日；特願 2002-157568 (主張優先權)

2. 日本國；2002 年 11 月 13 日；特願 2002-330058 (主張優先權)

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關用來作為液晶顯示(LCD)元件、有機電場發光(EL)元件或太陽能電池顯示器之透明導電性薄膜。

【先前技術】

透明導電性薄膜具有高導電度(例如比電阻為 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更小)與在可見光範圍中具有高穿透係數，因此除了用於太陽能電池、液晶顯示元件和其他光接收元件之終端以外，還可用來作為：汽車和建築物窗玻璃用之熱反射膜；抗靜電膜；及作為冷凍陳列櫃中之透明防霧加熱元件。

摻有銻或氟之氧化錫(SnO_2)膜、摻有鋁或鎳之氧化鋅(ZnO)膜或摻有錫之氧化銦(In_2O_3)已廣泛用於透明導電性薄膜。詳言之，通常使用摻有錫之氧化銦，或換言之為 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ 型膜，稱之為 ITO(氧化銦錫)，係因其可容易製成低電阻膜之故。

通常使用濺鍍法作為製造此等透明導電性薄膜之方法。當使用具有低蒸氣壓之材料在物體(後文稱為基材)上形成膜時，或是當必須精確控制膜厚度時，濺鍍法為一種有效方法，且由於操作非常簡單，因此被廣泛使用。

濺鍍法通常在 10Pa 或更小壓力之氬氣的條件下進行，其使用基材作為陽極及使用標靶作為陰極，在陽極和陰極之間產生輝光放電以生成氬離子體，使該離子體中的正氬離子與陰極標靶碰撞並且打斷該標靶之粒子，將該等

粒子沉積在基材上以形成膜。

濺鍍法係歸類為用以生成氫離子體之方法，因此使用高頻離子體之方法稱為高頻濺鍍法，而使用直流離子體之方法稱為直流濺鍍法。再者，將磁鐵放置在標靶後方，使氫離子體直接集中到該標靶上而形成膜，以提高氫離子之碰撞率，甚至在低氣體壓力下亦同，的方法稱為磁控濺鍍法。通常使用直流磁控濺鍍法作為製造透明導電性薄膜之方法。

平滑的透明導電性薄膜是 LCD 或有機 EL 顯示器之電極表面所必需的。詳言之，在有機 EL 顯示器電極的情形中，於表面上形成由有機化合物所製成之超薄膜，因此需要非常平滑的表面。一般而言，表面平滑度大部分受到膜結晶度的影響。甚至對於具有相同組成的膜而言，沒有晶界的無定形膜會有非常良好的表面平滑度。

在先前 ITO 結構的情形中，藉由降低基材溫度與在低溫 (150°C 或更低) 和高壓 (1Pa 或更大) 下進行濺鍍所形成之無定形 ITO 膜具有優異的表面平滑度。然而，無定形 ITO 膜之比電阻係限於 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，為了形成具有低表面電阻之電極，必須將膜本身製作成厚膜。當該 ITO 膜具有厚的膜厚度時，會發生膜上色之問題。

再者，於室溫下不加熱基材而形成 ITO 膜的情形中，在低的濺鍍氣體壓力時，輸入基材之濺鍍粒子具有高的動能，因此會產生局部溫度上升，並且會形成具有微晶相與無定形相的膜。除了 X 射線繞射之外，還可利用穿透式電

子顯微鏡或藉由電子束繞射來確認微晶相的存在。當部分膜中形成此種微晶相時，將大幅影響該膜之表面平滑度。此外，當使用弱酸進行蝕刻移除，以形成膜的預定形狀時，會有可能無法只移除晶相而有部分可能會殘留的問題存在。

除了比電阻的問題之外，無定形 ITO 膜還有穩定性的問題。當使用無定形 ITO 膜作為 LCD 或有機 EL 顯示器電極時，當已形成電極之後，於製造過程中藉由熱滯後在 150 °C 或更高溫度下進行加熱時，會發生電極膜結晶化現象。此係由於無定形相為介穩相。當結晶化發生時，會形成晶粒，而有表面平滑度變差及比電阻大幅改變的問題。

其次，將說明有機電場發光元件。電場發光元件(後文縮寫為 EL 元件)係採用電場發光，由於該元件為自發光且能見度極高，以及由於該元件為完全固態元件，極具耐衝擊性，因此其應用作為各種顯示裝置用之發光元件已獲得許多注意。目前有使用無機化合物作為發光材料的無機 EL 元件，及使用含有聚合物型有機化合物之有機化合物的有機 EL 元件。這些元件之中，係容易將有機 EL 元件製成小尺寸及具有大幅降低之驅動電壓者，因此正積極進行對於下一代顯示元件應用之研究。有機 EL 元件基本上係以陽極、發光層和陰極所構成，且通常係用以在玻璃基材等上方形成透明陽極。在此情形中，係於該基材側進行發光。

近來，由於以下所說明的理由，已試圖製作透明陽極並且從陽極側進行發光。首先，同時將陰極與陽極製成透

明的，可得到完全透明的發光元件。可以使用任意顏色作為透明發光元件之底色，上述顏色可使該元件甚至在不發光時也具有彩色顯示，因此能改善外觀。使用黑色作為底色在發光時能提高對比。其次，當使用彩色濾光片或色彩轉換層時，可將其安置在發光元件的表面上。因此，可製造該元件而不需考慮到這些層。例如，其中一個優點為形成陽極時，可升高基材溫度，由此可以降低陽極電阻。

再者，上述優點也可以藉由製作透明陰極而得到，因此試圖製造使用透明陰極的有機 EL 元件。例如，日本專利公開案特開平 10-162959 中所揭示之有機 EL 元件包括含有機發光層之有機層，該有機發光層係位於陽極和陰極之間，且該陰極具有經注入電子之金屬層和無定形透明導電層而使該電子注入金屬層與該有機層接觸。又於日本專利公開案特開 2001-43980 中，係揭示一有機 EL 元件，其中將該陰極製成透明並且使用光反射金屬膜作為陽極，而光係有效地得自該陰極。

其次，將說明電子注入金屬層。該電子注入金屬層為可使電子注入包含發光層之有機層之金屬層，為了得到透明發光元件，其透光度較佳為 50% 或更高，因此該膜厚度較佳為超薄或大約 0.5 至 20nm。可以使用具有 3.8eV 或更小之功函數及 1nm 至 20nm 之厚度的金屬(電子注入金屬)，例如 Mg、Ca、Ba、Sr、Li、Yb、Eu、Y 或 Sc 作為電子注入金屬層。在此情形中，其透光度較佳為 50% 或更高，而更佳為 60% 或更高。

陽極和陰極之間的有機層包括至少一發光層。有機層也可以只是發光層，或是連同該發光層而可包含具有如電子-電洞傳送層之數層的多層構造。在有機 EL 元件中，該有機層可以(1)在施加電場時，具有利用陽極或電子-電洞傳送層注入電洞的功能，及利用電子注入層注入電子的功能；(2)具有利用電場力使注入電荷(電子和電洞)移動的傳送功能；(3)提供在發光層內部使電子和電洞再結合的場所，及具有發光的功能。注入電子-電洞傳送層係由電子-電洞傳送化合物所製成之層，且具有傳送由陽極注入至發光層之電子-電洞的功能，藉由將此注入電子-電洞傳送層安置在陽極和發光層之間，而可以利用較弱電場將許多電洞注入到發光層之中。此外，由電子注入層注入到發光層之中的電子會受到位於發光層和電子-電洞傳送層之間邊界的電子障層所阻擋，累積在接近發光層內的邊界處，並提高該 EL 元件之發光效率而使得 EL 元件具有優異的發光能力。

該陽極並無特別限制，只要其功函數顯示 4.4eV 或更大，更佳為 4.8eV 或更大的導電度即可。較佳為具有 4.8eV 或更大之功函數的金屬、透明導電性膜(導電性氧化物膜)或此等之組合。該陽極不一定要透明，可用黑碳層等加以被覆。適合之金屬包括，例如 Au、Pt、Ni 和 Pd，而導電性氧化物可為 In-Zn-O、In-Sn-O、ZnO-Al 或 Zn-Sn-O。再者，其組合可包括 Au 和 In-Zn-O、Pt 和 In-Zn-O 或 In-Sn-O 和 Pt 之層合層。此外，由於只要含有機層之邊界具有 4.4eV

或更大之功函數的陽極即適合，因此該陽極可為雙層，並且在沒有與該有機層接觸之該側上可以使用具有 4.4eV 或更小之功函數的導電層。在此情形中，可以使用例如 Al、Ta 或 W 之金屬，或例如 Al 合金或 Ta-W 合金之合金。再者，可使用導電聚合物，例如經摻雜之聚苯胺或經摻雜之聚苯撐乙烯撐或無定形半導體，例如 a-Si、a-SiC 或 a-C，此外還有黑色半導體氧化物，例如 Cr_2O_3 、 Pr_2O_5 、NiO、 Mn_2O_5 或 MnO_2 等。

有機 EL 元件中陰極的透明導電層較佳為具有低膜應力與良好平滑度的無定形透明導電層。再者，為了消除壓降及因壓降所造成的非均衡發光，其比電阻較佳為 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更小。

含有鎢及/或鉬的氧化銦膜已為吾人所熟知。例如日本專利公開案特開昭 50-19125 係揭示藉由電子束蒸鍍法於加熱至 350°C 之玻璃基材上製造含有鎢或鉬的氧化銦膜。然而，此揭示含有鎢或鉬的氧化銦膜之目的為具有低電阻之氧化銦膜，而非改善該膜之表面平滑度或提高其結晶化溫度。在此揭示中，並沒有提到關於製造無定形膜或改善該膜之表面平滑度，而且也沒有說明藉由添加鎢及/或鉬以提高其結晶化溫度。

如同在上述揭示中所述之含有鎢及/或鉬之氧化銦膜的情形中，僅添加鎢及/或鉬並無法得到無定形膜，當如上述於 350°C 下形成該膜時，不可能得到含有鎢及/或鉬的無定形氧化銦膜。僅以這種方式添加鎢，不可能得到無定形

膜，而且也不可能得到具有優異表面平滑度及低電阻和高透射率的膜。

使用習知 ITO 材料不可能得到具有優異表面平滑度且甚至在製造過程之熱滯後中還能保持穩定的透明導電膜，因此難以將該膜用於顯示元件(例如有機 EL 顯示器或 LCD)之透明電極中。

【發明內容】

本發明之目的係提供特徵為 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更小之低比電阻的透明導電性薄膜，其表面平滑度和比電阻性質在退火過程中加入 170°C 的熱而不會改變。

再者，本發明之另一目的係提供具有更明亮發光之高品質有機 EL 元件且該元件之發光強度具有較長的半衰期，並且在該元件中比使用習知透明導電性薄膜之有機 EL 元件更難產生暗點(不發光區域)。

本發明之另一目的係提供含有作為其主要成分之氧化銦且含有 $(\text{W}+\text{Mo})/\text{In}$ 原子數比為 0.0040 至 0.0470 的鎢及/或鉬之透明導電性薄膜，及該薄膜係僅由非晶相所形成，甚至在 170°C 下加熱時，其優異表面平滑度和 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更小之比電阻也不會改變。

【實施方式】

本發明之透明導電性薄膜的薄膜較佳為無定形。然而，於該薄膜之製造方法中，除了無定形薄膜之外，該薄膜可含有微量的微晶(尺寸大約為 10 至 300nm)。同樣在此情形中，只要該微晶的尺寸或量使 X 射線繞射無法偵測出

該晶相，即可獲得相同的效果。本揭示中，將該膜(包括晶格)作為評估無定形的依據。

利用濺鍍法不需加熱基材並利用由含有適量的鎢及/或鉬之氧化銦所製成的燒結標靶可輕易地製造此種薄膜。

再者，藉由在陰極及/或陽極中使用本發明之低電阻、平滑及熱安定性透明導電性薄膜，可提高與陰極及/或有機層的黏合，因此可抑制暗點發生，且由於低電阻，故也可消除壓降及因壓降所造成的非均衡發光，所以可獲得高品質的有機 EL 元件。

本發明透明導電性薄膜用之標靶，由含有鎢及/或鉬的氧化銦所製成，係藉由製備或形成氧化銦粉末與氧化鎢粉末及/或氧化鉬粉末，然後加熱或燒結該生成物使該濺鍍後的薄膜含有作為主要成分之氧化銦且含有(W+Mo)/In 原子數比為 0.0040 至 0.0470 的鎢及/或鉬而得到。

本發明之標靶可包括除了 In、W、Mo、O 以外，例如為了改善標靶燒結體之燒結性質的元素，只要不會使本發明之透明導電性被覆層劣化即可。

本發明之透明導電性薄膜的製造方法為藉由濺鍍法在基材上製造透明導電性薄膜的方法，其中該基材係保持在 120°C 或更低的溫度。

本發明之透明導電性薄膜含有作為主要成分之氧化銦且含有(W+Mo)/In 原子數比為 0.0040 至 0.0470 的鎢及/或鉬，及該薄膜係由非晶相所構成。

此外，該非晶相為無定形者。

再者，該比電阻為 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更小。

該經由退火之結晶化溫度為 180°C 至 290°C 。

又，該膜表面上之中心線平均垂直粗糙度(Ra)為 2.0 nm 或更小。

本發明顯示器用之電極材料係由透明導電性薄膜和玻璃基材所構成，而氧化銦為主要成分且含有(W+Mo)/In 原子數比為 0.0040 至 0.0470 的鎢及/或鉬，該薄膜係由非晶相所構成，且該平均可見光透射率大於 85%。

再者，本發明顯示器用之電極材料係由樹脂基材及上述透明導電性薄膜所構成，該樹脂基材被覆有氧化矽、氮氧化矽(SiON)、類鑽碳(DLC)或鋁酸鎂作為形成在其表面上之水蒸氣障層。

本發明之有機電場發光元件包括固定在陽極和陰極之間的有機層，並且在該有機電場發光元件中，含有將由陽極所提供之電洞與由陰極所提供之電子再結合而發光的有機層，該陽極及/或陰極之至少一部分係使用上述之透明導電性薄膜所構成。

本發明之有機電場發光元件包括聚合物型者。

又，該陽極係由光反射薄膜所構成，而該陰極由上述之透明導電性薄膜所構成，光線主要由陰極側發出。

該陰極亦可由層合之透明導電性薄膜與金屬薄膜所構成。

此外，其上方具有無機被覆層之無機樹脂係用作基材，且元件係形成於該基材上方。

再者，無機被覆層係由氧化矽、氮氧化矽(SiON)、類鑽碳(DLC)或鋁酸鎂所製成。

又，所使用之樹脂膜可由聚醚砜或與丙烯酸樹脂層合之聚醚砜所製成。

本發明之透明導電性薄膜係由氧化銦和具有(W+Mo)/In 原子數比為 0.0040 至 0.0470 的鎢及/或鉬所構成，且該薄膜係由非晶相所構成。限定該膜中鎢及/或鉬對於銦的原子數比範圍的原因係由於在該範圍之外所得到的薄膜電阻會增加的緣故。

本發明之透明導電性薄膜可包括除了 In、W、Mo、O 以外，為了改善該標靶燒結體之燒結性質的元素，只要不會使本發明之透明導電性被覆層劣化即可。

再者，為了得到具有低電阻的無定形膜，不僅添加鎢及/或鉬，而且必須使該膜在適當條件下，特別是必須使該基材保持在 120℃ 或更低的溫度並且在 0.3Pa 至 0.8Pa 的氣體壓力下進行濺鍍。

由本案發明人所進行的實驗，可清楚見到包括含有(W+Mo)/In 原子數比為 0.0040 至 0.0470 之鎢及/或鉬的氧化銦以及由非晶相所構成的薄膜，不僅表面平滑，而且具有 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更小的低電阻，且這些性質甚至在 170℃ 下加熱，或甚至從 180℃ 至 290℃ 加熱時也不會改變。

可以將這些薄膜使用在基材上，該基材係使用玻璃板、樹脂板或樹脂膜，或是表面經氧化矽膜、氮氧化矽膜、

鋁酸鎂膜或類鑽碳(DLC)膜處理過的樹脂板或樹脂膜。該樹脂例如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚醚砜(PES)、聚芳酯(PAR)、聚碳酸酯(PC)，或是上述其中之一的表面包覆有丙烯酸有機材料者。

本發明之透明導電性薄膜具有平滑表面與低電阻($6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更小)，因此能有利於應用在顯示裝置，例如 LCD 或有機 EL 顯示器。

改善膜之表面平滑度及提高之結晶化溫度(180°C 至 290°C)首度由本發明所完成。

實施例

實施例 1 至 16

將指定量的 In_2O_3 粉末、 WO_3 粉末及/或 MoO_3 粉末混合形成混合物，以便製造後得到表 1 所示之實施例 1 至 16 之 $(\text{W}+\text{Mo})/\text{In}$ 原子數比的薄膜。然後將成形體加熱或燒結，以製造含有鎢體之燒結氧化銦。接著將此燒結體加工成為 4 inches(直徑) $\times$ 5mm(厚度)，再使用銦合金將該燒結體鋪在無氧銅背板，以形成濺鍍標靶。

將此濺鍍標靶附接至直流磁控濺鍍設備之非磁性標靶的陰極上，並且將 1.1mm 厚的石英玻璃基材附接至面向該標靶的表面上。該標靶與該基材之間的距離設定為 50mm 至 70mm。該濺鍍室內部的真空度一達到 $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 或更低時，立刻將 99.9999 重量%的純 Ar 氣導入該室中直到氣體壓力為 0.3Pa 至 0.8Pa，並且以 0.5%至 3%的量將氧氣導入該 Ar 氣之中。於該標靶與該基材之間施加 100W 至 300W

的直流電功率，以產生直流離子體以進行濺鍍。以這種方式於該基材上形成具有膜厚度約為 200nm 的透明導電性薄膜。該基材於濺鍍過程中並未受熱。各膜之比電阻係取決於氣體壓力、濺鍍氣體中氧氣的量和直流電功率的量。顯示出最低比電阻值之膜的結果係示於表 1。

以這種方式，利用濺鍍法從含有鎢及/或鉬之氧化銦的燒結標靶，製得含有鎢及/或鉬的各種氧化銦薄膜。利用 ICP 原子放射光譜法定量分析所得到之透明導電性薄膜的結構，並且利用 $\text{CuK}\alpha$ 粒子束、穿透式電子顯微鏡及電子束繞射，藉由 X 射線繞射測量來檢查膜的結晶度。此外，藉由四探針法測量每個透明導電性薄膜之比電阻，並且利用分光光度計測量包括基材之透光度。

此外，於 170°C 下在大氣中將所得到的透明導電性薄膜進行退火一小時。利用上述之相同方法，研究退火之後性質的改變。

在本發明之實施例 1 至 7 中所使用之石英基材之可見光波長範圍的平均透光度為 92%。退火之前與退火之後的膜組成與比電阻值的測量結果係示於表 1。

表 1

			退火之前的膜		退火之後的膜	
	膜之 W/In 原子數比	膜之 Mo/In 原子數比	比電阻 (Ω・cm)	結晶度	比電阻 (Ω・cm)	結晶度
實 施 例						
1	0.0040	0	4.6× 10 ⁻⁴	無定形	4.8× 10 ⁻⁴	無定形
2	0.0063	0	3.4× 10 ⁻⁴	無定形	3.7× 10 ⁻⁴	無定形
3	0.0075	0	4.3× 10 ⁻⁴	無定形	4.8× 10 ⁻⁴	無定形
4	0.0096	0	4.6× 10 ⁻⁴	無定形	4.9× 10 ⁻⁴	無定形
5	0.0230	0	4.8× 10 ⁻⁴	無定形	5.1× 10 ⁻⁴	無定形
6	0.0342	0	5.2× 10 ⁻⁴	無定形	5.5× 10 ⁻⁴	無定形
7	0.0470	0	5.7× 10 ⁻⁴	無定形	6.0× 10 ⁻⁴	無定形
8	0	0.0042	4.8× 10 ⁻⁴	無定形	5.1× 10 ⁻⁴	無定形
9	0	0.0067	3.5× 10 ⁻⁴	無定形	3.9× 10 ⁻⁴	無定形
10	0	0.0076	4.5× 10 ⁻⁴	無定形	4.9× 10 ⁻⁴	無定形
11	0	0.0091	4.7× 10 ⁻⁴	無定形	5.2× 10 ⁻⁴	無定形
12	0	0.0252	5.0× 10 ⁻⁴	無定形	5.5× 10 ⁻⁴	無定形
13	0	0.0365	5.3× 10 ⁻⁴	無定形	5.7× 10 ⁻⁴	無定形
14	0	0.0462	5.5× 10 ⁻⁴	無定形	5.9× 10 ⁻⁴	無定形
15	0.0032	0.0036	3.2× 10 ⁻⁴	無定形	3.4× 10 ⁻⁴	無定形
16	0.0045	0.0067	4.5× 10 ⁻⁴	無定形	4.9× 10 ⁻⁴	無定形
比 較 例						
1	0.0023	0	8.3× 10 ⁻⁴	晶態及 無定形	6.3× 10 ⁻⁴	晶態
2	0.0571	0	8.3× 10 ⁻⁴	無定形	8.9× 10 ⁻⁴	無定形
3	0.0650	0	9.7× 10 ⁻⁴	無定形	1.2× 10 ⁻³	無定形
4	0	0.0025	7.6× 10 ⁻⁴	晶態及 無定形	6.1× 10 ⁻⁴	晶態
5	0	0.0510	8.9× 10 ⁻⁴	無定形	9.9× 10 ⁻⁴	無定形
6	0	0.0730	1.6× 10 ⁻³	無定形	2.2× 10 ⁻³	無定形
7	0.0015	0.0012	6.6× 10 ⁻⁴	晶態及 無定形	5.9× 10 ⁻⁴	晶態
8	0.0290	0.0210	7.2× 10 ⁻⁴	無定形	7.9× 10 ⁻⁴	無定形

如同由表 1 可清楚見到者，本發明之含有(W+Mo)/In 原子數比為 0.0040 至 0.0470 之鎢及/或鉬的氧化銦薄膜為僅由無定形相所構成的膜，不包括晶相，且具有 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更小的低電阻。實施例 2 之 XRD 圖案係示於第 1 圖中，穿透式顯微照片係示於第 2 圖中，而電子束繞射圖係示於第 3 圖中。

再者，實施例 1 至 16 之膜不會產生結晶化，而即使是在 170°C 下進行退火，其性質也不會改變。進行 X 射線繞射測量同時以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升高該膜溫度，找到該膜的結晶化溫度，發現實施例 1 至 16 之膜的結晶化溫度為 180 至 260°C 。利用原子間力顯微鏡在 10 個任意位置上進行測量，找到 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 面積的中心線平均垂直粗糙度 (Ra)，然後對於實施例 1 至 16 之全部計算平均，該平均為 0.5nm 至 2.0nm 。又，包括該膜基材之平均可見光透射率為 85% 至 90%，為良好的透射率。

一般而言，當形成該膜時，離子體會自然地加熱該基材。使用熱電偶監測在膜形成過程中的基材溫度，發現將基材溫度保持在 120°C 以下，可得到具有本發明之性質的薄膜。

比較例 1 至 8

關於比較例，除了調整指定量的 In_2O_3 粉末和 WO_3 粉末及/或 MoO_3 粉末，使製造後的薄膜中所含有之鎢及/或鉬的量在本發明之(W+Mo)/In 原子數比的範圍之外，在相同條件下製造薄膜。利用如同實施例 1 至 16 的相同方法評估

所得到的膜。其結果示於表 1。

比較例 1 至 3 的膜為含有鎢但不含鉬的氧化銦膜，而比較例 1 的膜具有 0.0023 的 W/In 原子數比，即使不經加熱形成該基材，但該膜中仍含有微晶相，且如同實施例中所測量者，該膜表面上的中心線平均垂直粗糙度(Ra)為 3.8 nm，非常粗糙。在 170℃ 下退火之後，該膜係完全結晶。

又，於具有 W/In 原子數比為 0.0571 的比較例 2 之膜與具有 W/In 原子數比為 0.0650 的比較例 3 之膜的情形中，其比電阻高且大於 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

在比較例 4 至 6 中，該膜為含有鉬但不含鎢的氧化銦膜，而比較例 4 的膜具有 0.0025 的 Mo/In 原子數比，即使不經加熱形成該基材，但該膜中仍含有微晶相，且如同實施例中所測量者，該膜表面上的中心線平均垂直粗糙度(Ra)為 4.2nm，非常粗糙。在 170℃ 下退火之後，該膜係完全結晶。又，於具有 Mo/In 原子數比為 0.0510 的比較例 5 之膜與具有 Mo/In 原子數比為 0.0730 的比較例 6 之膜的情形中，其比電阻高且大於 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

在比較例 7 和 8 中，該膜為含有鎢和鉬兩者的氧化銦膜，而在具有 (W+Mo)/In 原子數比為 0.0027 的比較例 7 之膜的情形中，即使不經加熱形成該基材，但該膜中仍含有微晶相，且如同實施例中所測量者，該膜表面上的中心線平均垂直粗糙度(Ra)為 4.1nm，非常粗糙。在 170℃ 下退火之後，該膜係完全結晶。又，於具有 (W+Mo)/In 原子數比為 0.0500 的比較例 8 之膜的情形中，其比電阻高且大於

$6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

比較例 9 和 10

使用習知所用之不含雜質的燒結氧化銦標靶和含有錫的燒結氧化銦標靶(ITO)，在如同實施例的相同條件下，製造無摻雜之氧化銦透明導電性薄膜(比較例 9)及 ITO 透明導電性薄膜(比較例 10)，以如同實施例 1 至 3 的相同方法進行評估。其結果示於表 2。利用 ICP 分析比較例 9 的薄膜組成，並發現 Sn/In 原子數比為 0.075。

表 2

	退火之前的膜		退火之後的膜	
	比電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	結晶度	比電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	結晶度
比較例 9	3.3×10^{-3}	晶態及 無定形	4.5×10^{-3}	晶態
比較例 10	6.5×10^{-4}	晶態及 無定形	7.2×10^{-4}	晶態

如表 2 所示，比較例 9 和比較例 10 的氧化銦膜具有高比電阻。又，即使在不加熱基材而藉由濺鍍形成該膜時，兩膜在膜中仍都含有微晶相。比較例 10 的 XRD 圖案係示於第 4 圖中。該圖可見到無定形相與晶相共存。在比較例 10 中，由利用穿透式電子顯微鏡和電子束繞射的測量，也可以見到無定形相與晶相共存。如同實施例中所測量者，在比較例 9 和比較例 10 之膜表面上的中心線平均垂直粗糙度(Ra)為 5nm 至 6nm，和實施例 1 至 3 相比非常地大。又，

於 170°C 在大氣壓力下退火一小時之後，比較例 9 和比較例 10 的薄膜係完全結晶，且該表面極為粗糙。

將基材由玻璃基材改為具有優異表面平滑度的樹脂膜，或是經氮氧化矽膜處理過的樹脂膜，以相同方法製造該膜，然而其結果也相同。

實施例 17

當以實施例 1 至 16 的相同方法在經由 57nm 厚之氮氧化矽膜處理過的 200 μ m 厚之 PES 膜的表面上形成 16 種膜時，該膜全部為無定形，以相同方法所測量的中心線平均垂直粗糙度 (Ra) 為 0.6nm 至 2.0nm，其比電阻為 4.5×10^{-4} 至 $5.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，且該平均可見光透射率大於 85%。

實施例 18

在如同實施例 1 至 16 的相同條件下製造薄膜。對於所得到的薄膜進行 X 射線繞射測量，偵測到無晶相，然而，在利用穿透式電子顯微鏡和電子束繞射檢查之後，發現在該膜中含有微量的微晶。此膜之 X 射線繞射圖案係示於第 5 圖中，其穿透式電子顯微照片係示於第 6 圖中，使用 1nm (直徑) 之毫微電子束的所選區域之電子繞射圖係示於第 7 圖中。以如同實施例 1 至 16 的相同方法評估此膜，發現其性質實質上係如同實施例 1 至 16 者。

製造有機 EL 發光元件

實施例 19

利用下列步驟製造本發明之有機 EL 元件。以下說明使用具有功函數為 4.5eV 之鉻作為金屬陽極的有機 EL 元

件。利用 DC 濺鍍在玻璃基材 1 上形成具有 200nm 厚度的鉻(Cr)膜。使用直徑 6-英寸的鉻標靶，利用氬氣(Ar)作為濺鍍氣體，其壓力為 0.4Pa 且 DC 輸出為 300W。利用標準微影法形成指定形狀的圖案。以這種方式得到具有指定形狀的陽極。

接著，形成氧化矽膜(SiO_2)作為經指定形狀鉻層處理過之基材上的絕緣層。使用 Si 標靶藉由氧反應性濺鍍使 SiO_2 形成 200nm 的膜厚度。利用標準微影法處理 SiO_2 ，於該鉻層中形成開口。可使用氫氟酸和氟化銨混合物來蝕刻 SiO_2 。此外，可使用乾式蝕刻。此開口將成為該有機 EL 元件的發光區域。

然後，將形成有鉻與 SiO_2 膜的玻璃基材放置在真空沉積設備中，其中係藉由真空沉積形成有機層和金屬陽極層。在此，該有機層係使用 4,4',4''-參(3-甲基-苯基-苯基-胺)三苯胺(MTDATA)作為電子-電洞注入層，雙(N-萘基)-N-苯基-聯苯胺(α -NPD)作為電子-電洞傳送層，及 8-羥基喹啉鋁錯合物(Alq)作為發光層。在陰極 K 之金屬層中使用鎂和銀合金(Mg:Ag)。將 0.2g 的量之有機層的全部材料填充至低電阻加熱船之中，並且接到該真空沉積設備的指定電極上。將 0.1g 量的鎂和 0.4g 之該金屬層的銀填充至船中，並且接到該真空沉積設備的指定電極上。將空氣從真空室中移除直到真空度為 1.0×10^{-4} Pa 為止，之後施加電壓至各船，依序加熱各船，以蒸發和沉積該成分。使用金屬遮罩，以便蒸發並僅沉積該有機層與該 Mg:Ag 金屬層

的指定部分。該指定部份為該基材上露出鉻的部分。由於非常難以只對於該鉻層所露出的部分進行高準確度的沉積，因此沉積遮罩係設計為覆蓋住(覆蓋該絕緣層之邊緣)該鉻層之整個露出的部分。首先，係沉積 30nm 的 MTDATA 作為電子-電洞注入層，接著沉積 20nm 的 α -NPD 作為電子-電洞傳送層，並且沉積 50nm 的 Alq 作為發光層。此外，藉由共同沉積鎂和銀，於該有機層上形成 Mg:Ag 膜作為該陰極 K 的金屬層 11。鎂和銀的形成速率比為 9:1。該 Mg:Ag 膜之膜厚度為 10 nm。

末了，將該基材移至不同的真空室，於該真空室中，使用相同的遮罩形成透明導電層。將 DC 濺鍍用於形成該膜。在此，係形成具有實施例 2 之 In-W-O 型組成的透明導電性薄膜。該膜形成條件為以氬和氧的混合物(體積比 $\text{Ar}:\text{O}_2=99:1$)作為濺鍍氣體，0.6Pa 的壓力及 160W 的 DC 功率輸出。該膜厚度為 200nm。如上所述，以這種方式製造和得到的透明導電性薄膜，即使在室溫下形成該膜，也具有良好導電度與透明度。

最後，利用濺鍍形成 200nm 的 SiO_2 保護膜，覆蓋該透明導電性膜層表面，以得到有機 EL 發光元件。此有機 EL 發光元件包括 16 個像素(8×2)，其中 $2\times 2\text{mm}$ 的方形元素(像素)相隔 2mm，而每個像素具有 2 個平行條狀的負電極及 8 個互相交替之平行條狀的正電極。

在 N_2 籠罩下，將直流電壓施加至所得到的有機 EL 元件，並且以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 之定電流密度連續驅動，研究 160

個像素(10個元件)的起始平均發光亮度，電極之間的漏電數，發光半衰期，以及從開始發光的200小時期間內是否有暗點產生。其結果示於表3。

實施例 20

除了用來作為陰極的透明導電性薄膜具有實施例6之In-Mo-O型的組成以外，利用如實施例19中所使用的相同方法製造16-像素的有機EL元件。同樣研究160個像素(10個元件)的起始平均發光亮度，電極之間的漏電數，發光半衰期，以及從開始發光的200小時期間內是否有暗點產生。其結果示於表3。

實施例 21

除了用來作為陰極的透明導電性薄膜具有實施例9之In-Mo-O型的組成以外，利用如實施例19中所使用的相同方法製造16-像素的有機EL元件。同樣研究160個像素(10個元件)的起始平均發光亮度，電極之間的漏電數，發光半衰期，以及從開始發光的200小時期間內是否有暗點產生。其結果示於表3。

實施例 22

除了用來作為陰極的透明導電性薄膜具有實施例15之In-W-Mo-O型的組成以外，利用如實施例19中所使用的相同方法製造16-像素的有機EL元件。同樣研究160個像素(10個元件)的起始平均發光亮度，電極之間的漏電數，發光半衰期，以及從開始發光的200小時期間內是否有暗點產生。其結果示於表3。

比較例 11

除了用來作為陰極的透明導電性薄膜具有比較例 9 之 In-Sn-O 型的組成以外，利用如實施例 19 中所使用的相同方法製造 16-像素的有機 EL 元件。同樣研究 160 個像素(10 個元件)的起始平均發光亮度，電極之間的漏電數，發光半衰期，以及從開始發光的 200 小時期間內是否有暗點產生。其結果示於表 3。

比較例 12

除了用來作為陰極的透明導電性薄膜具有比較例 10 之 In-Sn-O 型的組成以外，利用如實施例 42 中所使用的相同方法製造 16-像素的有機 EL 元件。同樣研究 160 個像素(10 個元件)的起始平均發光亮度，電極之間的漏電數，發光半衰期，以及從開始發光的 200 小時期間內是否有暗點(不發光點)產生。其結果示於表 3。

比較例 13

除了用來作為陰極之 In-Zn-O 型的透明導電性薄膜以外，利用如實施例 19 中所使用的相同方法製造 16-像素的有機 EL 元件。該 In-Zn-O 型的透明導電性薄膜使用 In_2O_3 -ZnO(10 重量%ZnO)的燒結標靶，且利用 DC 濺鍍於室溫下製造該薄膜。同樣研究 160 個像素(10 個元件)的起始平均發光亮度，電極之間的漏電數，發光半衰期，以及從開始發光的 200 小時期間內是否有暗點(不發光點)產生。其結果示於表 3。

表 3

	平均發光亮度	發光半衰期	暗點
實施例			
19	430cd/m ²	800h	沒有暗點
20	410cd/m ²	800h	沒有暗點
21	410cd/m ²	800h	沒有暗點
22	440cd/m ²	800h	沒有暗點
比較例			
11	150cd/m ²	200h	許多暗點
12	180cd/m ²	250h	許多暗點
13	350cd/m ²	800h	沒有暗點

如表 3 所示，和使用習知材料(比較例 11 至 13)的有機 EL 元件相比，使用本發明之透明導電性薄膜(實施例 19 至 22)的有機 EL 元件具有較高的起始平均發光亮度，且該發光半衰期顯然較長。再者，已確定具有 400cd/m² 及更高亮度之發光。其亮度半衰期為 800 小時。在使用習知材料(比較例 8 和 9)的有機 EL 元件中，於開始發光之後的 200 小時會出現許多暗點(不發光點)，但是在使用本發明之透明導電性薄膜(實施例 19 至 22)的有機 EL 元件中則絕對沒有暗點。此外，在比較例 13 的有機 EL 元件中，從開始發光經過 200 小時之後，發現並沒有暗點(不發光點)，且其發光半衰期和本發明之實施例 19 至 22 中的發光半衰期一樣長，但是其起始發光亮度低於實施例 19 至 22 之有機 EL 元件的起始發光亮度。由該 In-Zn-O 薄膜與本發明薄膜之

透光度的比較試驗可明瞭用於陰極之 In-Zn-O 薄膜的透光度較差，因此認為其發光亮度較低。在 In-Zn-O 薄膜中含有金屬 Zn，且大約 400nm 之此膜的透光度不如本發明之膜的透光度。

此外，將上述所製造之有機 EL 元件在 80°C 及 95% 濕度的空氣中留置 100 小時之後，進行相同的發光試驗，觀察到在比較例 11 至 13 之元件中，於開始發光時會出現許多暗點，但是在實施例 19 至 22 之有機 EL 元件中，甚至在開始發光之後 200 小時也沒有暗點被觀察到。此係由於本發明之透明導電性薄膜的良好耐熱性所致。

實施例 23

在實施例 19 至 22 中，係使用鉻作為陽極，但是當使用鎢、鉬、鈮或鈮時仍可見到相同的傾向。

實施例 24

在實施例 19 至 22 中，使用金屬作為陽極，然而在本實施例中，除了實施例 1 至 7 之 In-W-O 型的無定形薄膜，實施例 8 至 14 之 In-Mo-O 型的無定形薄膜及實施例 15 和 16 之 In-W-Mo-O 型的無定形薄膜以外，利用如實施例 19 至 22 中的相同方法，製造具有第 8 圖所示的有機 EL 元件。在此有機 EL 元件的情形中，不但可由陽極而且可由陰極發光。研究發光性質，發現實質上具有同樣良好的發光性質，甚至從開始發光經過 200 小時之後也沒有暗點被觀察到。然而，在使用比較例 9 至 10 之 In-Sn-O 型的膜作為陽極之有機 EL 元件的情形中，從開始發光經過 200 小時之

後觀察到許多暗點。

實施例 25

使用形成有 $1\mu\text{m}$ 厚之丙烯酸型硬被覆層 (0.2mm 之總膜厚度)，表面經 50nm 之氮氧化矽膜處理過的 PES (聚醚砜) 作為基材，於該基材上製造如第 1 圖所示的有機 EL 元件。使用實施例 1 至 7 之 In-W-O 型的無定形薄膜，實施例 8 至 14 之 In-Mo-O 型的無定形薄膜及實施例 15 和 16 之 In-W-Mo-O 型的無定形薄膜作為陽極和陰極，且該元件具有良好的發光性質。

如上所述，本發明使透明導電性薄膜可具有優異之表面平滑度及 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更小之低比電阻，甚至在 170°C 下加熱時，該薄膜之表面平滑度和比電阻性質也不會改變。由於本發明之透明導電性薄膜具有這些性質，所以光可以有效地得自電極，或換言之為該膜上的陰極，因此可將該薄膜用來作為具有高開孔率之有機 EL 元件的陰極，該元件係形成在已形成有 TFT 的玻璃基材表面上。

再者，可在低溫基材上將本發明之透明導電性薄膜形成為具有低電阻與良好表面平滑度的透明電極，因此該薄膜也可用來作為使用樹脂膜作為基材之撓性透明有機 EL 元件的陰極及 / 或陽極。

本發明之透明導電性薄膜不限於用來作為有機 EL 顯示器，也可用於無機 EL 顯示器、LCD 電子紙或太陽能電池之透明電極，因此該薄膜可說是具有極高的產業價值。

此外，使用本發明之透明導電性薄膜的有機 EL 元件

具有高發光強度，且其中不容易出現暗點，所以可製造高品質顯示器，因此本發明可說是具有高度產業價值。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係表示根據實施例 2 所製造之透明導電性薄膜之 X 射線繞射圖案的圖。

第 2 圖係根據實施例 2 所製造之透明導電性薄膜的穿透式電子顯微照片。

第 3 圖係根據實施例 2 所製造之透明導電性薄膜的電子束繞射圖。

第 4 圖係表示根據比較例 10 所製造之透明導電性薄膜之 X 射線繞射圖案的圖。

第 5 圖係表示根據實施例 8 所製造之透明導電性薄膜之 X 射線繞射圖案的圖。

第 6 圖係根據實施例 8 所製造之透明導電性薄膜的穿透式電子顯微照片。

第 7 圖係根據實施例 8 所製造之透明導電性薄膜的電子束繞射圖。

第 8 圖係表示本發明有機 EL 元件之基本結構的橫剖面圖。

伍、中文發明摘要：

一種透明導電性薄膜用之標靶，該標靶含有作為其主要成分之氧化銦且含有鎢及/或鉬，係藉由製備及形成氧化銦粉末與氧化鎢粉末及/或氧化鉬粉末，然後加熱或燒結該成形體使該濺鍍後的薄膜含有作為主要成分之氧化銦且含有(W+Mo)/In 原子數比為 0.0040 至 0.0470 的鎢及/或鉬而得到，藉以使透明導電性薄膜具有優異的表面平滑度及 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更小的小比電阻，且即使在 170°C 時加熱亦不會改變其表面平滑度及比電阻性質。

陸、英文發明摘要：

The target for the transparent conductive thin film having indium oxide as its major component and containing tungsten and/or molybdenum, obtained by forming a body of indium oxide powder, and tungsten oxide powder and/or molybdenum oxide powder and then heating or sintering the formed body such that the thin film after sputtering has indium oxide as the main component and contains tungsten and/or molybdenum with an atomic ratio (W+Mo)/In of 0.0040 to 0.0470, whereby a transparent conductive thin film having excellent surface smoothness and low specific resistance of $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ or less, and whose surface smoothness and specific resistance properties do not change even when heated at 170°C is provided.

拾、申請專利範圍：

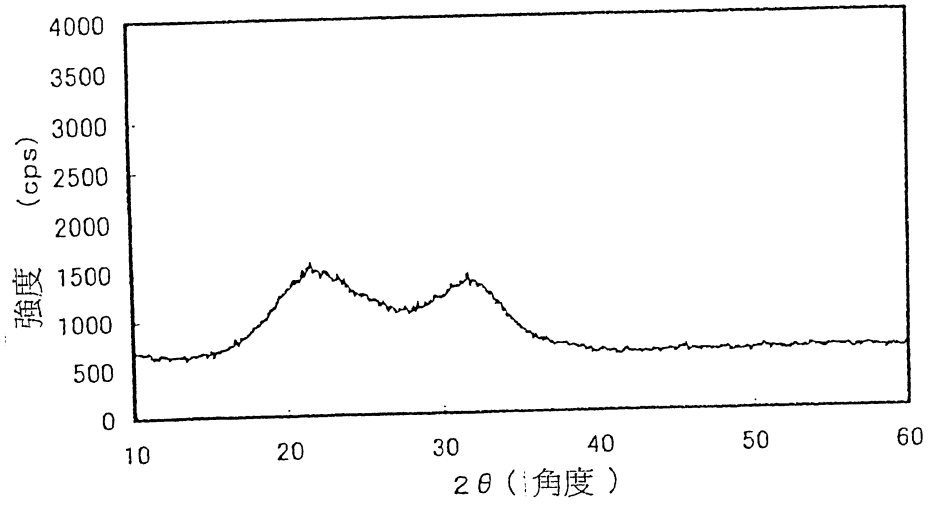
1. 一種透明導電性薄膜用之標靶，該標靶含有作為其主要成分之氧化銦且含有鎢及/或鉬，係藉由製備及形成氧化銦粉末與氧化鎢粉末及/或氧化鉬粉末，然後加熱和燒結該成形體使該濺鍍後的薄膜含有作為主要成分之氧化銦且含有 $(W+Mo)/In$ 原子數比為 0.0040 至 0.0470 的鎢及/或鉬而得到。
2. 一種透明導電性薄膜之製造方法，係使用如申請專利範圍第 1 項之標靶，藉由濺鍍法在基材上製造透明導電性薄膜，其中，該基材係保持在 120℃ 或更低的溫度。
3. 一種透明導電性薄膜，含有作為主要成分之氧化銦且含有 $(W+Mo)/In$ 原子數比為 0.0040 至 0.0470 的鎢及/或鉬，及該薄膜係由非晶相所構成。
4. 如申請專利範圍第 3 項之透明導電性薄膜，其中，該非晶相為無定形者。
5. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之透明導電性薄膜，其中，該比電阻為 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更小。
6. 如申請專利範圍第 3 至 5 項中任一項之透明導電性薄膜，其中，該經由退火之結晶化溫度為 180℃ 至 290℃。
7. 如申請專利範圍第 3 至 6 項中任一項之透明導電性薄膜，其中，該膜表面上之中心線平均垂直粗糙度(Ra)為 2.0nm 或更小。
8. 一種顯示器用之電極材料，係由透明導電性薄膜和玻璃基材所構成，其中，該透明導電性薄膜含有作為其主要

成分之氧化銦且含有(W+Mo)/In 原子數比為 0.0040 至 0.0470 的鎢及/或鉬，且該薄膜係由非晶相所構成，其中該平均可見光透射率大於 85%。

9. 一種顯示器用之電極材料，包括樹脂基材及申請專利範圍第 3 至 7 項中任一項之透明導電性薄膜，該樹脂基材具有形成在其表面上之水蒸氣障層，該水蒸氣障層係選自氧化矽、氮氧化矽、類鑽碳(DLC)和鋁酸鎂所成之組群。
10. 一種有機電場發光元件，包括陽極、陰極與保持在陽極和陰極之間的有機層，其中，該有機層含有將由陽極所提供之電洞與由陰極所提供之電子再結合而發光的有機發光層，且其中該陽極及/或陰極之至少一部分係使用申請專利範圍第 3 至 7 項中任一項之透明導電性薄膜所構成。
11. 如申請專利範圍第 10 項之有機電場發光元件，其中，該陽極係由光反射薄膜所構成，且該陰極係由申請專利範圍第 3 至 7 項中任一項之透明導電性薄膜所構成，其中光線係主要由陰極側發出。
12. 如申請專利範圍第 10 項之有機電場發光元件，其中，該陽極係由光反射薄膜所構成，且該陰極係由申請專利範圍第 3 至 7 項中任一項之經層合的透明導電性薄膜與金屬薄膜所構成，其中光線係主要由陰極側發出。
13. 如申請專利範圍第 10 項之有機電場發光元件，其中，上方具有無機被覆層之樹脂膜係用作基材，使該元件形

成在基材上。

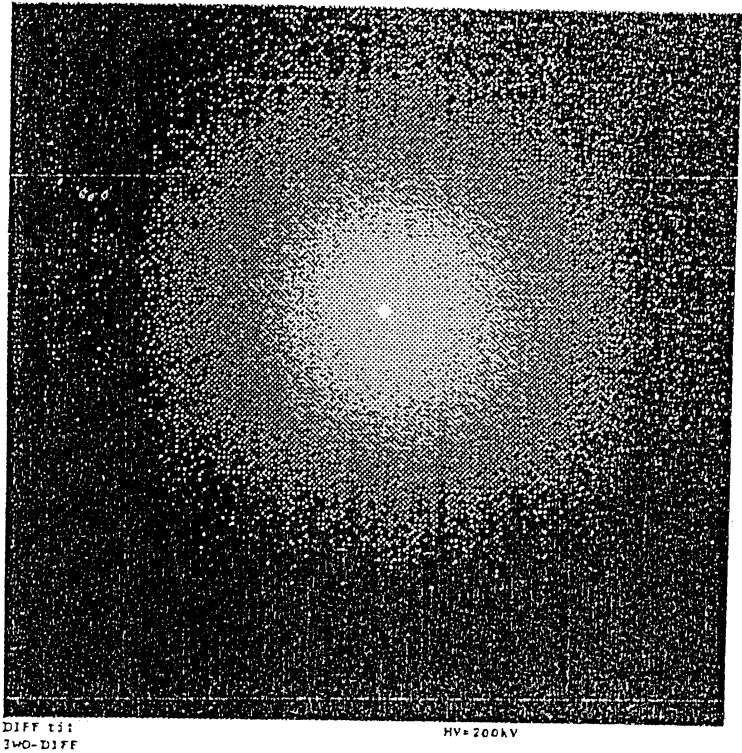
- 14.如申請專利範圍第 13 項之有機電場發光元件，其中，
該無機被覆層膜為氧化矽被覆層、氮氧化矽被覆層、鋁
酸鎂被覆層或類鑽碳(DLC)被覆層。
- 15.如申請專利範圍第 13 和 14 項中任一項之有機電場發光
元件，其中，該樹脂膜係由聚醚砜、聚碳酸酯及聚對苯
二甲酸乙二酯之其中一種所製成。
- 16.如申請專利範圍第 13 和 14 項中任一項之有機電場發光
元件，其中，該樹脂膜係由層合有丙烯酸樹脂之聚醚
砜、聚碳酸酯及聚對苯二甲酸乙二酯的其中一種物體所
製成。



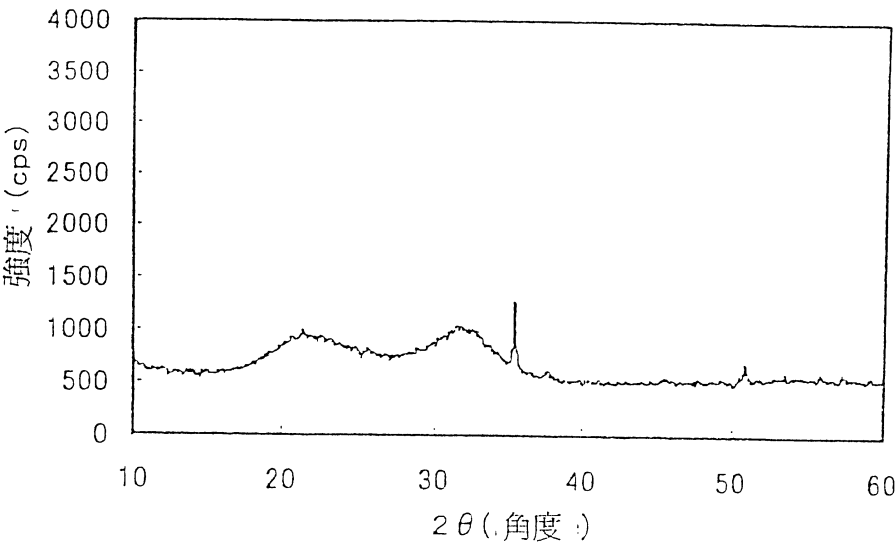
第 1 圖



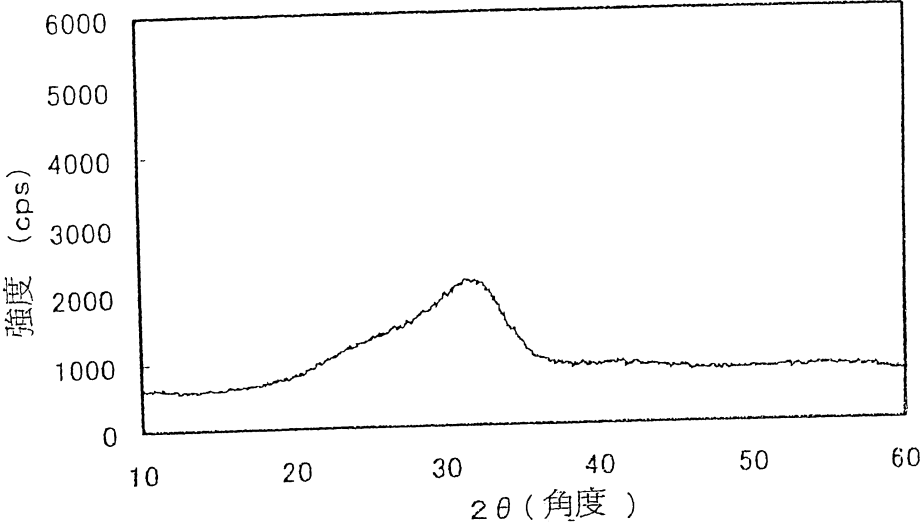
第 2 圖



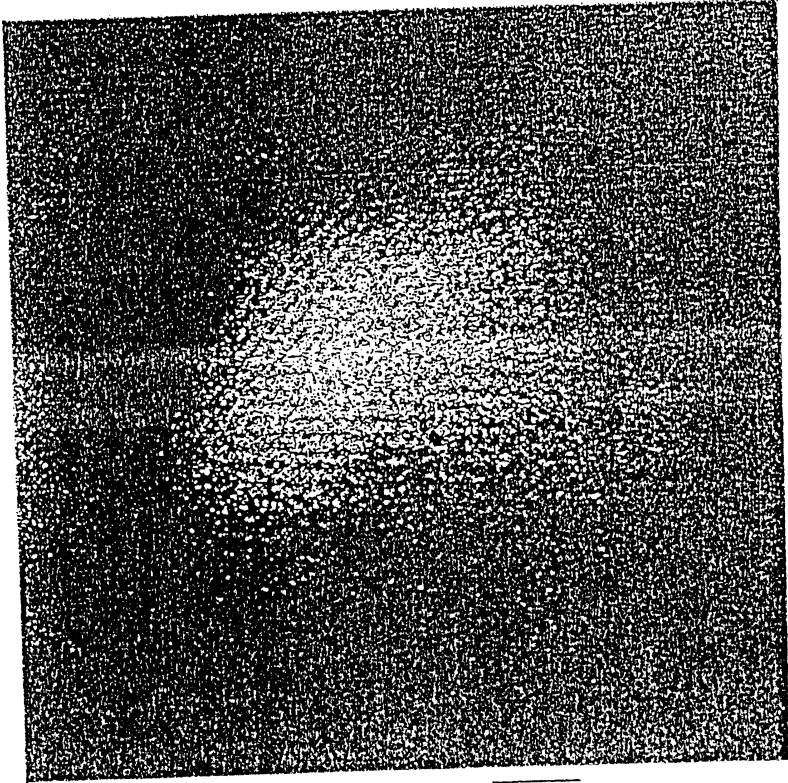
第 3 圖



第 4 圖



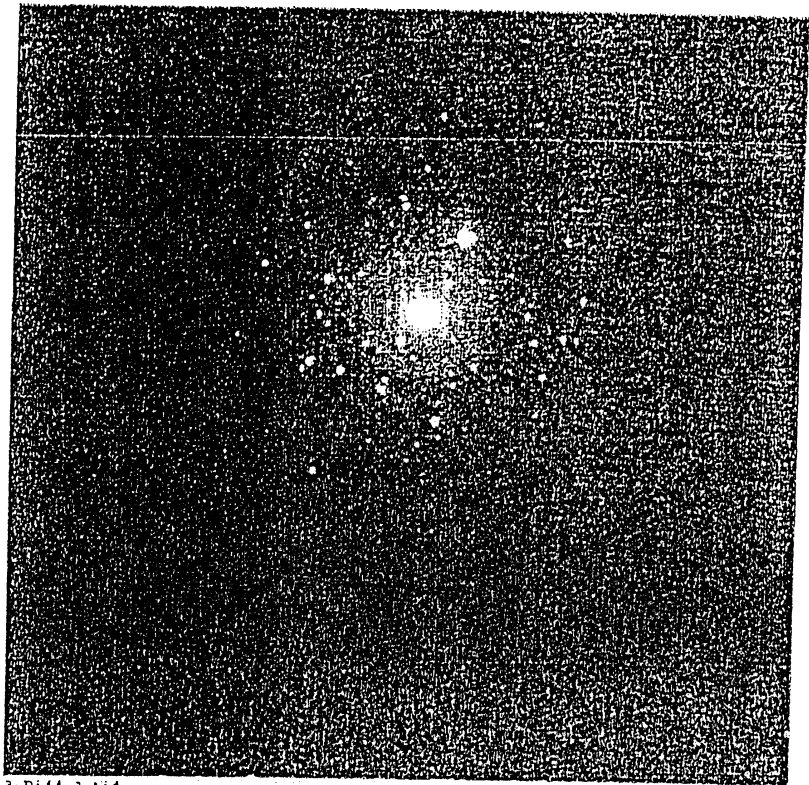
第 5 圖



2-400k 111
170

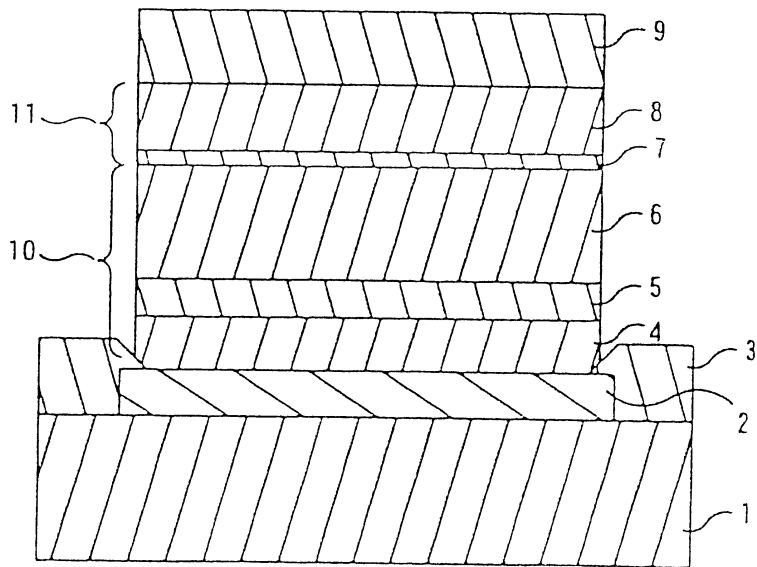
5 nm
HV=200kV
Direct Mag = 400000x

第 6 圖



3-Diff-3.tif

第 7 圖



第 8 圖

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

該代表圖無元件符號及其所代表之意義

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：