



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I498971 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：098103178

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 02 日

(51)Int. Cl. : H01L21/3205(2006.01)

G21C1/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/01/25 美國

61/023,455

(71)申請人：厄利空貿易公司(瑞士) OERLIKON TRADING AG, TRUBBACH (CH)
瑞士

(72)發明人：拉瑪 於爾根 RAMM, JURGEN (DE)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

JP 2003-282830A

JP 2004-282041A

JP 2005-353733A

US 6781184B2

US 2006/0037660A1

WO 2004/057051A1

WO 2006/099754A1

Jürgen Ramm, Michael Ante, Hans Brändle, Antonia Neels, Alex Dommann and Max Döbeli, "Thermal Stability of Thin Film Corundum-Type Solid Solutions of $(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$ Synthesized Under Low-Temperature Non-Equilibrium Conditions", ADVANCED ENGINEERING MATERIALS, Vol.9, No7, 2007, pages 604-608.

審查人員：李德馨

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：5 共 45 頁

(54)名稱

穿透阻障層

PERMEATION BARRIER LAYER

(57)摘要

本發明提供一種製造氫穿透阻障之方法，包括步驟：

- 在基板(SUB)上沉積包括至少一層(L1、L2、L3)之層系統；其特徵在於步驟 a)包括步驟：
- 沉積至少一氫阻障層(HPBL)，該氫阻障層包括至少三元氧化物。

本發明提供一種裝置，包括可密封的體積及形成至少部分限制該體積邊界的壁，其中，該壁包括氫穿透阻障，該阻障包括至少一層之層系統(LS)，其中該層系統包括至少一氫阻障層(HPBL)，該氫阻障層包括至少三元氧化物。

較佳地，該至少三元氧化物實質上由 Al、Cr 及 O 組成，及該至少一氫阻障層(HPBL)之沉積係使用物理氣相沉積方法，特別是，使用陰極弧蒸鍍(cathodic arc evaporation)方法來進行。

較佳地，步驟 a)包括在該基板上沉積下列之至少一者：黏著層(AdhL)、氫儲層(HStL)、保護層(ProtL)，特別是熱阻障層(ThBL)、擴散阻障層(DBL)、氧化阻障層(OxBL)、化學阻障層(ChBL)、耐磨層(WRL)。

本發明可達成優異氫穿透阻障性質，且經由所欲應用之需求可修改層系統。

The method for manufacturing a hydrogen permeation barrier comprises the steps of

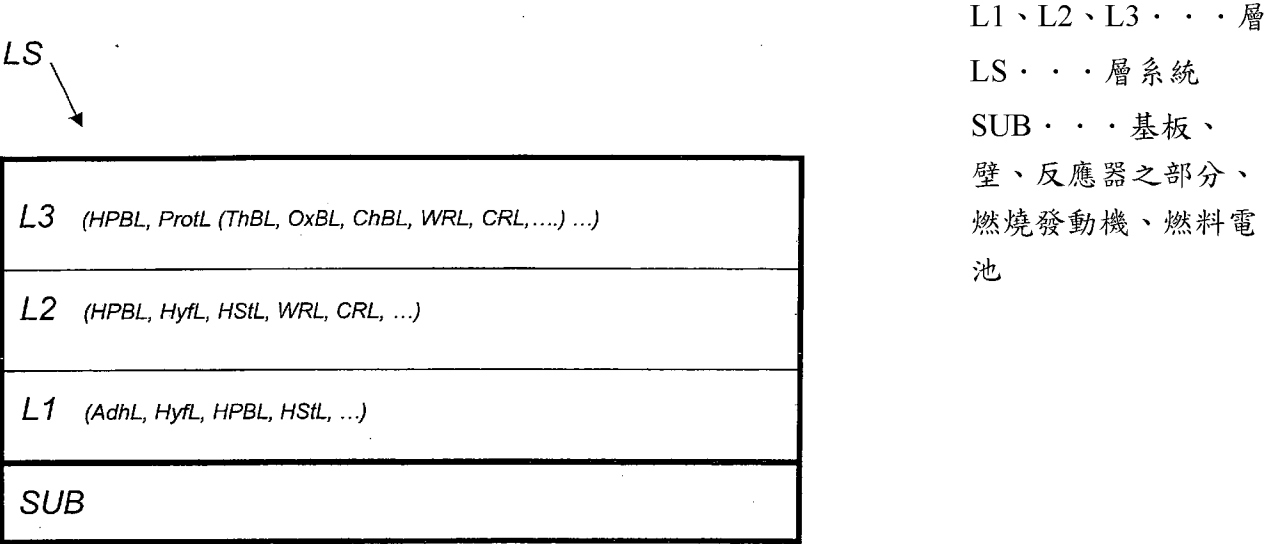
- a) depositing on a substrate (SUB) a layer system (LS) comprising at least one layer (L1,L2,L3); characterized in that step a) comprises the step of
- b) depositing at least one hydrogen barrier layer (HPBL) comprising an at least ternary oxide.

The apparatus comprises a sealable volume and a wall forming at least a portion of a boundary limiting said volume, wherein said wall comprises a hydrogen permeation barrier comprising a layer system (LS) comprising at least one layer, wherein said layer system comprises at least one hydrogen barrier layer (HPBL) comprising an at least ternary oxide.

Preferably, said at least ternary oxide is substantially composed of Al, Cr and O, and said depositing said at least one hydrogen barrier layer (HPBL) is carried out using a physical vapor deposition method, in particular a cathodic arc evaporation method.

Preferably, step a) comprises depositing on said substrate at least one of: an adhesion layer (AdhL), a hydrogen storage layer (HStL), a protective layer (ProtL), in particular a thermal barrier layer (ThBL), a diffusion barrier layer (DBL), an oxidation barrier layer (OxBL), a chemical barrier layer (ChBL), a wear resistance layer (WRL).

Excellent hydrogen permeation barrier properties can be achieved, and the layer system can be tailored as required by an envisaged application.



第 4 圖

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：P8103178

※申請日：P8.2.2

※IPC 分類：H01L 21/3205 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G4C 1/00 (2006.01)

穿透阻障層

PERMEATION BARRIER LAYER

二、中文發明摘要：

本發明提供一種製造氫穿透阻障之方法，包括步驟：

- a) 在基板(SUB)上沉積包括至少一層(L1、L2、L3)之層系統；其特徵在於步驟 a) 包括步驟：
- b) 沉積至少一氫阻障層(HPBL)，該氫阻障層包括至少三元氧化物。

本發明提供一種裝置，包括可密封的體積及形成至少部分限制該體積邊界的壁，其中，該壁包括氫穿透阻障，該阻障包括至少一層之層系統(LS)，其中該層系統包括至少一氫阻障層(HPBL)，該氫阻障層包括至少三元氧化物。

較佳地，該至少三元氧化物實質上由 Al、Cr 及 O 組成，及該至少一氫阻障層(HPBL)之沉積係使用物理氣相沉積方法，特別是，使用陰極弧蒸鍍(cathodic arc evaporation)方法來進行。

較佳地，步驟 a) 包括在該基板上沉積下列之至少一者：黏著層(AdhL)、氫儲層(HStL)、保護層(ProtL)，特別是熱阻障層(ThBL)、擴散阻障層(DBL)、氧化阻障層(OxBL)、化學阻障層(ChBL)、耐磨層(WRL)。

本發明可達成優異氫穿透阻障性質，且經由所欲應用之需求可修改層系統。

三、英文發明摘要：

The method for manufacturing a hydrogen permeation barrier comprises the steps of

a) depositing on a substrate (SUB) a layer system (LS) comprising at least one layer (L1,L2,L3);

characterized in that step a) comprises the step of

b) depositing at least one hydrogen barrier layer (HPBL) comprising an at least ternary oxide.

The apparatus comprises a sealable volume and a wall forming at least a portion of a boundary limiting said volume, wherein said wall comprises a hydrogen permeation barrier comprising a layer system (LS) comprising at least one layer, wherein said layer system comprises at least one hydrogen barrier layer (HPBL) comprising an at least ternary oxide.

Preferably, said at least ternary oxide is substantially composed of Al, Cr and O, and said depositing said at least one hydrogen barrier layer (HPBL) is carried out using a physical vapor deposition method, in particular a cathodic arc evaporation method.

Preferably, step a) comprises depositing on said substrate at least one of: an adhesion layer (AdhL), a hydrogen storage layer (HStL), a protective layer (ProtL), in particular a thermal barrier layer (ThBL), a diffusion barrier layer (DBL), an oxidation barrier layer (OxBL), a chemical barrier layer (ChBL), a wear resistance layer (WRL).

Excellent hydrogen permeation barrier properties can be achieved, and the layer system can be tailored as required by an envisaged application.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (4) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

L1、L2、L3 層

LS 層系統

SUB 基板、壁、反應器之部分、燃燒發動機、燃料電池

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明一般係關於阻障層之領域，當使用該阻障層，該阻障層為可降低某些物質之材料穿透性之層。特而言之，本發明係關於氫穿透阻障，其顯著地降低使用該氫穿透阻障之基板之氫穿透性。更特別地，本發明係關於氫之儲存及傳輸，特別是產生、轉換、利用或儲存能量。

[定義]

本文所用術語“氫”包括三種氫同位素之任一者： ^1H 、 ^2D (氘)及 ^3T (氚)。

“氫阻障層”或“氫穿透阻障層”為透過本身防止或強烈地阻止氫的傳輸之層。

【先前技術】

與產生和利用氫相關應用之所有可能的領域中，氫的擴散是嚴重的問題。特別是存在核反應器之需求條件中，因為是在高溫存在下，及起因於反應器之操作而無法避免的與液態鈉或其他腐蝕性材料接觸之嚴重問題。高溫及耐腐蝕性也必須在利用氫之燃燒發動機被考慮。且涉及氫之產生及儲存之電化學方法中耐化學性(惰性)亦為必要的。

在產生氫穿透阻障之一習知方法中，如 DE 03130906 專利所揭露，氫係限制在氫化物中。該氫化物主要係以氫化物形成稀土金屬(例如釷)或鹼土金屬(例如鈣及鎂)為基底。這些材料與目前的容器或壁材料形成合金。

通過核反應器各種組件之壁的氫穿透是反應器操作的

潛在問題。US 4,314,880 專利中，建議反應器材料之金屬間(intermetallic)的層之形成係藉由浸沒該材料至熔融鋁中且加熱至 800°C。金屬間的化合物藉由此方法以形成氫阻障。

US 2007/0089764 專利則揭示氣密儲存槽及輸送槽亦使用差異在用於利用之不同溫度範圍之金屬氫化物。

再者，US 2007/0089764 專利中亦揭示含有氫化物之熱塑性聚合物係用作氫之擴散阻障。

US 6787007 專利揭示電化學活性氫阻障由陽極層、陰極層、電解層及催化層之完整的系統所組成，且該氫阻障係藉由電壓源活化。

WO 04057051 專利揭示藉由脈衝電漿氮化作用獲得氫阻障。

再者，文獻[1-4]建議與本發明更相關之薄膜形式之穿透阻障應用，特別是以陶瓷氧化物例如 α 相氧化鋁(α -氧化鋁、 α -Al₂O₃)為基底之膜。該膜在抑制氫傳輸具有高效率。這些阻障可被用於涉及材料中氫擴散及滯留之許多領域。該膜可為多功能的，此乃由於它們具有供作熱循環之抗腐蝕層的可能，以耐高熱及中子流並予許與侵入性介質接觸[5]。由於該膜獨特的高溫熱性質及機械特性，因此 α -氧化鋁具有滿足多數這些要求之高潛力。

[先前技術之問題]

所有以聚合物及塑膠為主的擴散阻障的解決方案皆侷限在相對低的溫度。

使用金屬氮化物之方法顯示兩種固有的問題。氮化物的形成通常結合在基板材料及氮化物形成材料間之合金的形成。許多例子中，此必須在高溫(例如在 US 4,314,880 中，在 800°C)完成，但大型基板如此實行係相當複雜，再者，基板材料(其中應完成合金化)之選擇自由亦有限。氮化物的形成溫度可受氮化物形成材料之選擇影響。然而，通常較低的形成溫度導致較差的溫度穩定氮化物。

電漿氮化層為用於穿透阻障之經濟考量的方法，但是未表示此方法可被用在熔合反應器或燃燒發動機中之高溫擴散阻障，且與目前最佳最先進技術相比，這些層之穿透阻障性能係不良的。

電化學活性擴散阻障為優異卻昂貴的解決方案。其係基於與電接觸組合之相對複雜的層設計且無法滿足高溫應用之需求。而且，若用於腐蝕性的環境中被利用，還需要額外的保護。

產生氮阻障之關注及節省成本方式是基於在彼等組件(基板，通常由金屬或陶瓷組成)上沉積與氮接觸之薄膜層。如上述討論， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，氧化鋁的剛玉型結構(corundum structure)，由於它的高溫穩性及傑出的機械特性致使冀為候選者。然而，對於 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在工業規模的合成，需要有高沉積溫度(約 1000°C)或仍須升級製程程序以用於塗佈大且複雜表面[6-9]。分別在溫度低於 600°C 及甚至低於 500°C 藉由 PECVD[10]及磁控濺鍍[11]達成氧化鋁之沉積的最新結果係大有可為的。然而，這些實驗室的研究與工業上

的應用仍相距甚遠。

[發明目的]

因此，本發明之一目的係提供除已知氫穿透阻障之另一選擇，特別是，沒有上述及問題或至少沒有諸多這些問題之氫穿透阻障。其次，將提供一種包括氫穿透阻障之裝置及製造氫穿透阻障之方法。此外，將提供一種層系統之用途。

本發明之另一目的係提供一種薄膜氫穿透阻障，該薄膜氫穿透阻障具有至少可與 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相當之氫穿透阻障品質。

本發明之再一目的係提供一種氫穿透阻障，該氫穿透阻障具有低於 1000°C ，較佳低於 600°C ，更佳為低於 500°C ，且又更佳為低於 400°C 之形成溫度或沉積溫度或所欲基板溫度。

本發明之又一目的係提供一種具有可與 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 硬度相當的氫穿透阻障。

本發明之又一目的係提供一種氫穿透阻障，該氫穿透阻障可形成包括一種或多種不同相，特別是從非晶形到剛玉型式(corundum-type)結構之相。該剛玉型式結構顯示極佳的氫穿透阻障性能。咸知薄膜及/或結晶學領域之具有通常技術者係如何決定剛玉型式結構的存在或不存在。

本發明之又一目的係提供一種氫穿透阻障，該氫穿透阻障包括至少一高溫相，亦即在熱平衡中僅高於 1000°C 之至少一相。

本發明之又一目的係提供一種氫穿透阻障，該氫穿透阻障具有可以較不複雜的方式修改之特性。特別是，其中之層系統的硬度可被修改。

本發明之又一目的係提供一種氫穿透阻障，該氫穿透阻障可針對各種應用，特別是多用途的應用，亦即需組合多種不同特性之應用，加以修改。

本發明之又一目的係提供一種氫穿透阻障，該氫穿透阻障一方面能大量防止氫的損失且另一方面有儲存氫的能力。

本發明之又一目的係提供一種氫穿透阻障，該氫穿透阻障可以適度努力/適度成本之方式以工業規模產生，亦即具有好的再現性及同質性(關於在經氫穿透阻障塗佈表面之特性)，特別是氫穿透阻障可以該手段沉積至少 100 cm^2 ，或至少 1000 cm^2 ，或至少 5000 cm^2 。

本發明之又一目的係形成至少一氫穿透阻障層及至少一能形成氫化物之材料的組合。

本發明之又一目的係提供一種具有特別耐磨性之氫穿透阻障。

本發明之又一目的係提供一種具有特別抗熱性之氫穿透阻障。

本發明之又一目的係提供一種具有特別化學惰性之氫穿透阻障。

本發明之又一目的係提供一種提供含有氫穿透阻障之基板之方法，否則無法提供氫穿透阻障或至少不與可比較

特性之氫穿透阻障。

本發明之對應目的係分別與對應裝置、方法及用途有關。

這些目的之至少一者係藉由本發明申請專利範圍之裝置、方法及用途至少部分地達成。

【發明內容】

本發明提供一種製造氫穿透阻障之方法，包括步驟：

a)在基板上沉積包括至少一層之層系統；

且其特徵在於步驟 a)包括步驟：

b)沉積至少一氫阻障層，該氫阻障層包括至少三元氧化物。

在輕微不同的觀點下考慮，該方法為包括上述之步驟 a)及 b)之用於降低基板之氫的穿透性之方法。

提供一種裝置，包括可密封的體積及形成至少部分限制該體積邊界的壁。該壁包括氫穿透阻障，該氫穿透阻障包括至少一層之層系統。該層系統包括至少一氫阻障層，該氫阻障層包括至少三元氧化物。

從特別的觀點而言，本發明包括包含第一體積及第二體積之系統，以及分離該第一體積與該第二體積之氫穿透阻障。在該第一體積中之氫的密度係不同，特別是與在該第二體積中之氫的密度實質上不同。該氫穿透阻障包括包含至少一層之層系統，且該層系統包括至少一氫阻障層，該至少一氫阻障層包括至少三元氧化物。該系統可被視為包括氫之系統。

本發明進一步包括製造本發明裝置之方法，該方法包

括步驟：

B)在該壁上沉積該氫阻障層。

本發明之用途為層系統之用途，該層系統包括至少包括三元氧化物之至少一層作為氫穿透阻障，特別是作為氫穿透阻障層或塗層。

在些微不同的觀點下，該用途為降低，特別是實質上降低基板之氫穿透之層系統的用途，該層系統包括至少包括三元氧化物之至少一層。

本發明之氫穿透阻障包括層系統，該層系統包括至少一層，其中該層系統包括至少包括三元氧化物之至少一氫阻障層。

或者，透過本發明，特別可提供改善氫穿透阻障，以及改善氫穿透阻障製造方法。本發明可提供含有氫穿透阻障，特別是具有高品質之氫穿透阻障及優異特性之許多基板型式。

氫阻障層為透過本身防止或顯著地阻止氫的傳輸之層。因此，當在基板上沉積，氫阻障層至少在相當程度上將減少基板對氫之穿透性。注意到甚至在與塗層補足後，基板仍被視為基板。

其上沉積有氫阻障層之基板，例如，

- 本身可防止(至相當程度)與氫接觸(在其上沉積有氫阻障層之基板的端面上)；
- 可避免(至相當程度)氫存在於藉由該基板經由該體積所圍(至少部分地)體積中，亦即防止氫存在於該體積中以保

護該體積之外部；

-可避免(至相當程度)氫存在藉由基板進入該體積所圍(至少部分地)體積之外部，亦即防止氫存在於該體積外部以保護該體積之內部。

至少三元氧化物為三元氧化物，亦即包括，除 O(氧)之外，至少兩種以上的化學元素之氧化物；或為四元氧化物，亦即包括，除 O(氧)之外，至少三種以上的化學元素之氧化物；或為包括，除 O(氧)之外，四種或更多的化學元素之氧化物。

在一具體實施例中，該至少一氫阻障層係由該至少三元氧化物至至少 50 at% 程度，更特別至至少 70 at% 程度，更特別至至少 80 at% 程度所組成。

在一具體實施例中，該至少一氫阻障層實質上係由該至少三元氧化物所組成，特別是，該至少一氫阻障層係由該至少三元氧化物至至少 90 at% 程度，更特別至至少 95 at% 程度所組成。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，氫穿透阻障實質上由該層系統組成。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，氫穿透阻障之厚度為至少 5 nm，特別是至少 10 nm，或至少 1 μ m。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，氫穿透阻障之厚度為至多 50 μ m，特別是至多 10 μ m，或至多 1 μ m。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，該至少三元氧化物包括至少一種金屬的化學元素。其中，「該金屬的(metallic)」包含金屬、半金屬及過渡金屬。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，該至少三元氧化物為三元氧化物。

除了最後提及的一具體實施例外，在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，該至少三元氧化物為四元氧化物。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，該至少三元氧化物實質上有剛玉型式結構。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，該至少三元氧化物包括固體溶液或實質上為固體溶液。固體溶液為一種或多種溶質溶於溶劑之固態溶液，其中，當添加溶質至溶劑，該溶劑之晶體結構維持不變(其中，該晶體晶格可能會變形)，及其中該混合物保持至少實質上在單一均質相。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，該至少三元氧化物包括鋁。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，該至少三元氧化物包括鉻。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，該至少三元氧化物實質上由 Al、Cr 及 O 組成，特別是含有 16 至 34 at% Al、6 至 24 at% Cr 及 50 至 70 at%

0。

除了最後三個提及的具體實施例外，在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，該至少三元氧化物實質上由 Al 及 O 及下列所組成群組之至少一者組成：

- Au (特別是 20 至 30 at%)
- B (特別是小於 3 at%)
- Be (特別是 20 至 30 at%)
- C (特別是小於 3 at%)
- Cr (特別是多於 10 或多於 25 at%)
- Fe (特別是 2 至 15 at%)
- Hf (特別是 5 至 10 at%)
- Ir (特別是 10 至 15 at%)
- La (特別是 10 至 15 at%)
- Mo (特別是 2 至 5 at%)
- Nb (特別是 1 至 3 at%)
- Ta (特別是 1 至 3 at%)
- Ti (特別是 2 至 6 at%)
- V (特別是 3 至 8 at%)
- W (特別是 5 至 8 at%)
- Y (特別是 12 至 16 at%)
- Zr (特別是 2 至 4 at%)

或其中，該至少三元氧化物實質上由下列各者所組成：

- Fe、Va 及 O；
- Fe、Cr 及 O；或

-Va 及 Cr 及 O。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，該至少三元氧化物之氧係稍低於化學計量 (stoichiometric)，特別是至多 20%，更特別是至多 5% 之化學計量的氧含量。

在方法之一具體實施例中，係可與一個或多個前述具體實施例組合，步驟 b) 係在低於 800°C，特別是低於 600°C，更特別是低於 500°C 之基板溫度進行。致使可不被加熱超過 600°C 提供含有氫穿透阻障之基板，這對一些其他已知氫穿透阻障係必須的。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一方法具體實施例中，係使用物理氣相沉積方法沉積該至少一氫阻障層。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一方法具體實施例中，係使用陰極弧蒸鍍 (cathodic arc evaporation) 方法沉積該至少一氫阻障層，特別是未濾光陰極弧蒸鍍 (unfiltered cathodic arc evaporation) 方法來進行。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，該層系統之至少兩層在沉積該兩層之第一層及沉積該兩層之第二層間時未將該基板從真空處理室移開。因此顯著地簡化且加速產生氫穿透阻障。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一方法具體實施例中，步驟 a) 係在真空處理室內進行且沒有將該基板從該真空處理室移開。因此顯著地簡化且加速產生氫穿透

阻障。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一方法具體實施例中，在步驟 b) 前，步驟 a) 包括步驟：

c) 在該基板上沉積黏著層以增加該基板上之該至少一氫阻障層的黏著性。

特別是，該黏著層係在沉積另一層前沉積，亦即，直接沉積到該“裸露的”基板上。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，係沉積黏著層，且該黏著層包括下列所組成群組之至少一者：

- 金屬；
- 形成氫化物之金屬；
- 合金；
- 包括至少一形成氫化物之金屬之合金；
- 氮化物；
- 金屬氮化物；
- 特別是金屬與金屬氮化物之組合。

形成氫化物之金屬或合金似乎能增加氫穿透阻障性能，因此，可達成雙重正向效果。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，係沉積黏著層，且係使用物理氣相沉積方法沉積該黏著層。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，係沉積黏著層，且係使用陰極弧蒸鍍方法沉積該黏

著層。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，係沉積黏著層，且係使用如沉積該氫阻障層所用之相同方法沉積該黏著層。因此簡化了沉積過程。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，係沉積黏著層，且該黏著層包括至少一化學元素，該化學元素亦包括在該基板中及/或亦包括在該氫阻障層中。此能增強黏合氫穿透阻障至下層基板。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一方法具體實施例中，步驟 a) 包括步驟：

e) 在該基板上沉積具儲存及釋出氫的能力之氫儲層。

特別是，該氫儲層包括或實質上由具形成氫化物能力之材料組成。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一方法具體實施例中，步驟 a) 包括步驟：

d) 在該基板上沉積保護層以保護該層系統之至少一層，特別是保護設置在該基板與該保護層之間的該層系統之所有其他層或該層系統之一層或多層免受外部影響。

注意該外部影響可能是在經前述保護層外部之任何地方的影響。許多實例係指將中來自層系統外部的影響，特別是來自經塗佈基板外部，更佳是來自基板之經塗佈側的影響，但亦可為層系統之另一層或基板之影響。許多實例中，該保護層形成層系統之最外層(最遠離基板)。

在前述具體實施例之一具體實施例中，該保護層係下

列所組成群組之至少一者：

-熱阻障層，以保護該至少一層免受熱影響，該熱阻障層比該層系統之其他至少一層具有較小的熱傳導，特別是實質上較小或比至少 1.3 或至少 2 之係數小；

-擴散阻障層，以降低材料於該層系統內部的傳輸、傳入該層系統或傳出該層系統，該擴散阻障層對材料穿過本身比該層系統之其他至少一層之傳輸提供較強的阻礙，特別是實質上較強或比至少 1.3 或至少 2 之係數強；

-氧化阻障層，以保護該至少一層免於氧氣，該氧化阻障層對氧氣穿過本身比該層系統之其他至少一層之傳輸提供較強的阻礙，特別是實質上較強或比至少 1.3 或至少 2 之係數強；

-化學阻障層，以保護該至少一層免於化學反應，就至少一反應性物質而言該化學阻障層比該層系統之其他至少一層具有較高的化學惰性；

-耐磨層，以增加被保護之該至少一層之耐磨性，該耐磨層比該層系統之其他至少一層具有較高的耐磨性，特別是實質上較高的耐磨性或比至少 1.3 或至少 2 之係數較高的耐磨性；

該熱阻障層降低，特別是顯著地降低傳過本身的熱。

該擴散阻障層防止或降低，特別是強烈地降低材料穿過本身的傳輸。

該氧化阻障層防止或降低，特別是強烈地降低氧穿過本身的傳輸，因此保護材料底下不氧化(至少在材料之側

邊)。

該化學阻障層防止或降低，特別是在此層下強烈地降低含材料之此層(例如層系統之至少一層)的前面之材料的化學反應(特別是來自環境)。

該耐磨層防止或降低，特別是強烈地降低層系統之機械磨損及/或降解。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，該基板包括或實質上為由下列所組成群組之至少一者：

- 金屬；
- 合金；
- 陶瓷。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一方法具體實施例中，該方法包括在第一及第二體積間藉由該氫穿透阻障的手段形成邊界之步驟，其中，在該第一體積中之氫密度與在該第二體積中之氫密度不同。

在可與一個或多個前述具體實施例組合之一具體實施例中，該裝置係為或包括由下列所組成群組之至少一者：

- 氫儲存容器；
- 氫傳輸容器；
- 熔合反應器；
- 燃料電池；
- 電池；
- 燃燒發動機；

- 超導電柵；
- 電傳輸電纜；
- 燃料槽。

有關在超導電柵及電傳輸電纜中之氫穿透阻障的應用，應注意的是氫及/或特定的氫化合物(特別是含 Si 化合物；特定的矽烷)在夠低之溫度及夠高之壓力下已顯示可能為低電阻導體或超導導體。例如參見 M. I. Erements、I. A. Trojan, S. A. Medvedev、J. S. Tse、Y. Yao 之文獻

“Superconductivity in Hydrogen Dominant Materials: Silane”。在對應含氫之導體中，根據本發明之氫穿透阻障的手段可降低或避免氫的漏出，且可增加該導體中之氫密度。

本發明包括根據本發明方法之特徵之裝置及用途。

該裝置及用途之優點與對應方法之優點相符。

更進一步的具體實施例及優點係如申請專利範圍及圖式所示。

【實施方式】

下文將描述氫穿透阻障，其包括，或更特別的是，在鋼所製成之基板上藉由物理氣相沉積(PVD)，更特別是藉由陰極弧蒸鍍來沉積層系統(單層或至少兩層之層堆疊)。該層系統包括 Al-Cr-O 層，亦即由化學元素 Al、Cr 及 O 所組成之層，其係利用由兩子層(一為金屬 Cr 而另一為金屬 Al/Cr 合金)所組成之黏著層(界面)在鋼基板上沉積。然而，基板材料的選擇係不限於鋼；許多其他的材料可被用

於該基板，例如金屬、合金、陶瓷等。意外地，此層堆疊係對氫之優異的穿透阻障，亦即它強烈地抑制有關氫對經塗佈之基板的穿透性。除此之外，它結合此性質及優異的氧化阻障性能，亦即它防止下層基板的氧化。

從文獻[11]得知 Al-Cr-O 可形成剛玉型式結構，且這些結構在高溫係相當穩定。然而，弧蒸鍍層之形貌通常出現分布在該層不同尺寸之小滴，且無法預期藉由陰極弧蒸鍍之方法可能形成該有效的如 Al-Cr-O 層氫穿透阻障之結果。此亦無法預期在 α -Al₂O₃ 之合成中之一主要努力的原因係尋找無水滴沉積方法，其係經反射，例如利用未濾光陰極弧蒸鍍以達成平滑及無水滴塗層[9]。

意外地，對於 Al-Cr-O 層之明確剛玉型式結構以及 Al-Cr-O 層之 XRD-無定形的結構，該層系統之穩定溫度亦高至 800°C (其僅是在實驗過程中可提供的最高溫度)。因此，須假定對於 Al-Cr-O 材料之幾個共存之相，意外地，亦存在好的氫穿透阻障特性。

接著，簡短描述沉積方法及提供樣品之製備。弧蒸鍍方法之更詳細的說明可參見參考文獻[12]。因此，參考文獻[12]藉此併入此發明說明書中以作為參考。

Al-Cr-O 層(膜)之沉積係在 OC Oerlikon Balzers Innova 系統中進行，該系統結合標準 PVD 氮化物塗佈之典型製造能力與氧化層沉積之新增特徵。該氧化層係藉由名為脈衝增強電子發射(pulse enhanced electron emission) (P3e™)之陰極弧蒸鍍的新方法來合成。此方法使得來自純

氧環境之陰極弧能連續操作[12]。

在載入沉積系統前，樣品係先經濕式化學清洗。樣品材料係所謂用於熔合應用所發展之降低活性肥粒鐵形麻田散體鋼 EUROFER97。此鋼含有 9 at% 的 Cr 且在進一步熔合反應器中係用作為結構材料[13]。

系統(沉積室)真空化後，進行標準加熱-蝕刻預處理，並將基板溫度設在 550°C。之後，沉積總厚度約 200nm 之由 Cr-Al/Cr 所組成之界面(先沉積 100 nm 之 Cr，然後再沉積 100 nm 之 Cr 及 Al)。其中，係使用 140A 之弧電流作為 Cr 弧源，接著以 200A 之弧電流為操作 Al/Cr 合金之標的。此界面的選擇最初沒有其他動機，而是對基板能達到 Al-Cr-O 層之合理的黏著性及利用相同的標的作為界面(黏著層)及 Al-Cr-O 層(氮阻障層)。然而，咸相信，本文亦證實，特定形成氮化物之金屬層及/或包括或由形成氮化物金屬組成之合金可支撐整個層系統之穿透阻障特性。單就達成良好黏著性而言，許多如氮化物或氧化物之其他材料亦可被使用(作為黏著層)；該氮化物或氧化物層係 PVD 技術所熟知的。

黏著層(Cr-Al/Cr)與氧化物(Al-Cr-O)間突然的轉移係藉由引發氧氣流而達成。相較於金屬黏著層之沉積，Al-Cr-O 層係在純氧氣而非氮中沉積。對於 Al/Cr 源，在 Al-Cr-O 氮阻障層之沉積期間係使用 200A 之弧源。在此試驗中 Al-Cr-O 層係分別選擇 300 sccm 及 1000 sccm 之氧流。以標稱為 70 at% Al 及 30 at% Cr 之組成物的合金化

鋁-鉻標的用於弧蒸鍍。然而，亦可選擇在該層之金屬組成物上反應出與該標的幾乎相同之組成物的其他金屬組成物。Al 及 Cr 含量總計可為 1 至 99 at% 間之任何量，更特別為 5 至 95 at% 或 10 至 90 at% 間，或甚至為 15 至 85 at% 間之任何量。

僅就比較之目的，至少一樣品在沉積後進行另外的氧電漿處理以檢驗是否此處理能改善阻障性能。

分別為 300 sccm 及 1000 sccm 之氧流的塗層係以下列不同分析方法為特徵：

該塗層之層形貌及微構造係藉由 LEO 1530 掃描式電子顯微鏡(SEM)來研究。剖面的 SEM 顯微像(X-SEM)係取自 EUROFER97 基板上沉積之層。因為該 EUROFER97 基板在室溫具高度的可饒性，所以樣品須冷卻至液態氮溫度以容許斷裂。

其製造層之組成物係藉由拉塞福背向散射光譜術(RBS)分析。使用 2 MeV ^4He 射束及在 165° 下矽表面阻障偵測器進行測量。使用已知 RUMP 程式之程式評估收集的數據 [14]。

室溫層硬度係藉由馬頓斯硬度測量(Martens hardness measurements)(Fisherscope H100c)之 ISO14577-1 準則來測定 [15]。除測量的壓痕硬度(HIT)外，亦測量特定的廣用塑膠硬度(HUp1)，並轉換為塑膠維氏硬度(HVp1)。

合成塗層之結晶性係藉由 X 射線繞射(XRD)來研究。該

測量係在 Bruker-AXS D8 繞射儀與 Göbel-Mirror 及使用 Cu $k\alpha$ -輻射之 $\theta-2\theta$ 型的能量-波散檢測器下進行。

氫穿透試驗係利用典型的實驗設定對用於熔合應用之試驗樣品來進行。然而，應提及的是此研究不會對有關前述氫穿透阻障之應用的領域有任何的限制，且該前述氫穿透阻障之應用甚至不會對本發明應用中提及之應用有所限制。

直徑 20mm 之薄、圓的樣品(以兩個金 O-環密封)將測量室分成兩部分：上游體積及下游體積。樣品可藉由電爐之方法加熱至 800°C。工作氣體為氬，其可透過液態氮阱導入該上游體積中，以降低水污染。此體積之壓力係使用壓力表來控制。當下游體積連續進泵時，穿透之氬的紀錄係使用四極質譜儀來進行。實驗期間，上游部中之氬壓力係以逐步方式增加。下個部分係當已達到穩定態程度之穿透率時加入。在各實驗操作後，將樣品退火以釋出累積在容積中的氬。安裝樣品(在一側塗佈)以使塗層朝向應用的氬壓力。

由於作為氫穿透阻障之層之意外的高效率以及以試驗樣品得到之長實驗操作，工作溫度範圍須限制在 600 至 700°C 之窄窗位。低溫導致的穿透的氬流出很小以致於不被察覺，但在 800°C，實驗持續期間又如此長以致於試驗達到實驗建立的溫度限制。

下文中，討論層分析及氫穿透實驗之結果：

若用作為擴散阻障，特別是假設作為氫穿透阻障，則

層的形貌通常預期扮演決定性的作用。在幾個微米厚之薄層中，柱狀成長及小滴可能會大大地降低阻障效率。此對使用陰極弧蒸鍍的層形成特別重要，這是因為此沉積技術眾所週知，相較於濺鍍或傳統熱蒸鍍，則陰極弧蒸鍍很可能發生小滴的形成。這也是在關鍵之最先進應用上對在弧蒸鍍中所欲高度游離卻須避免小滴的產生而選擇濾光弧蒸鍍之理由[16, 17]。

然而，本文所討論的所有實驗中，不需該濾光片即製成該層。換言之，沉積條件並未對小滴的降低進行最佳化。更強調是使用有大型沉積能力的製程及測試如此獲得的層對作為穿透阻障(儘管小滴形成)的適合性。所有 SEM 剖面顯微鏡照片(第 1a 及 1b 圖)因而顯示典型未濾光陰極弧蒸鍍製程之周知的小滴。

第 1a 及 1b 圖顯示之 X-SEM 顯微鏡照片分別對照以 1000 sccm 氧(第 1a 圖)及以 300 sccm 氧流(第 1b 圖)沉積之 Al-Cr-O 層(將“氬穿透阻障層”稱為 HPBL)的塗層形貌。這些樣品的所有其他過程條件皆保持相同。X-SEM 中的層皆顯示小滴。但是，層形貌卻十分不同。第 1a 圖的下圖部分中，X-SEM 係以垂直的細線再現出水滴存在處及以水平的細線再現出柱狀結構存在處。可看出該形貌中顯著的不同。較高氧流(1000 sccm; 第 1a 圖)導致明確晶粒邊界之相當柱狀成長(水平的細線)，及分佈在整層之上的一些小滴(垂直的細線)。第 1b 圖中(300 sccm 之較低氧流)，層的晶粒邊界被抑制且可看見層的密實化。較低氧流(第 1b

圖)顯示形貌極趨向“密實”，及減少柱狀成長，及較少剖面可見的小滴。

附加層係以僅 $1\mu\text{m}$ 之降低厚度 AL-Cr-O 層沉積，其顯示對 300 sccm 以及 1000sccm 氧流之改善的形貌，且最後，氧化物厚度僅降為 100nm。對所有這些層測量到預期地最佳氬穿透阻障性能。因此，結論係 Al-Cr-O 層厚度對氬穿透阻障行為並非為必要的。是以，AL-Cr-O 層厚度當然可被以最佳化/調整額外的性質，例如抗氧化、抗腐蝕、及/或機械性質、及/或電性質、及/或光學性質。

第 2a 及 2b 圖中，RBS(拉塞福背向散射光譜術)分別顯示使用 1000 sccm(第 2a 圖)及 300sccm(第 2b 圖)之樣品的光譜。測量結果分別建議 $\text{Al}_{1.42}\text{Cr}_{0.58}\text{O}_{2.95}$ (第 2a 圖)及 $\text{Al}_{1.42}\text{Cr}_{0.58}\text{O}_{2.90}$ (第 2b 圖)之組成物，其係在所用合金標的之金屬(70% Al 及 30% Cr)的比率上相當一致。氧含量中之些微的不足(分別為 2.90 及 2.95 而不是 3)可能至少一部分係歸咎於層中金屬小滴的存在。測量誤差當中，第 2a 及 2b 圖之層的氧含量中分別無顯著的差異。上述另外的氧電漿後處理(進行至少一樣品)既無導致 RBS 光譜的改變(亦即沒有改變組成物)亦無改變穿透阻障之行為。

氬穿透阻障塗層之高溫穩定性對與熔合有關的應用特別需要。此亦為剛玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)作為阻障塗層受到如此關注的原因。

其他文獻[11、12]則研究本文在 550°C 之 PVD-典型基板溫度(亦即距該結構熱平衡很遠的溫度(大於 1000°C))合

成剛玉型結構固體溶液所利用之 P3e™ 技術之能力。

第 3a 及 3b 圖中，分別地，呈現各自以 1000 sccm 氧流(第 3a 圖)及以 300 sccm 氧流(第 3b 圖)進行樣品沉積之 XRD(X 射線繞射)測量。這些測量，燒結碳化物基板係在相同批次中塗佈如上述相同層(約 100 nm Cr 及約 100 nm AlCr 的金屬黏著層，接著為約 3 μm 厚之 Al-Cr-O 層)。

若該固體溶液有至少 5 個布拉格峰(Bragg peak)係位在氧化鉻峰(escolaite chromia peak)(以星形標記之 2θ 位置)及剛玉鋁峰(corundum alumina peak)(以點形標記之 2θ 位置)之間，則假設固體溶液之剛玉型生長。可對照使用 1000 sccm 氧流(第 3a 圖)沉積樣品之 XRD 型態與使用 300 sccm 氧流(第 3b 圖)沉積樣品之型態。以箭號標記之線條係來自基板之布拉格峰。對以 1000 sccm 氧流(第 3a 圖)之樣品而言，峰位置在氧化鉻(ICDD 數據庫之 PDF38-1479 號)及 α -氧化鋁(ICDD 數據庫之 PDF46-1212 號)之間，其係表示塗層之剛玉型結構。使用 300 sccm 氧流塗佈之樣品未在表示剛玉結構之位置處顯示出布拉格峰。但這可能是因為無法藉由 XRD 解析之較小結晶尺寸，且該結晶尺寸係已被指為該層之較密實形貌。然而，在光譜中更清楚出現兩個額外的峰(以虛線標記)可能為層中之其他相。

測量樣品之層硬度 HVp1 並發現係在 2000 之 2400 之範圍，該硬度係與 α -Al₂O₃ 之硬度相同，且符合文獻[12]所指剛玉型固體溶液的數值。

經塗佈樣品之穿透測量在 2000 至 4000 的範圍內顯示

穿透降低因子(PRF；通過未塗佈樣品及經塗佈樣品之穿透性的比率)，這與文獻[4]中剛玉(corund)及氧化鉬之最佳數值相比更為卓越的改善。此外，與目前最先進之沉積技術相比-(其係文獻中供 α - Al_2O_3 沉積所用之技術)，本發明應用中所提出之沉積技術係在適度溫度下對塗佈大型基板的製備技術。再者，在前述黏著層上沉積及如直接應用到“裸露的”基板上所沉積之 Al-Cr-O 膜，對鋼及其他金屬基板顯示極佳黏著性，即使基板被彎曲亦不會發生分層。此外，由於高的層硬度使得經塗佈之基板表面的磨損性能獲得改善。PVD 沉積技術的多樣性允許多功能層系統的形成(層堆疊)，該層系統係在由一些不同層所組成之一塗層中組合不同材料性質，亦即在沉積層系統之期間不需將樣品移出沉積室。

參閱第 4 圖以進一步說明本發明，第 4 圖顯示代表氬穿透阻障之層系統 LS 之塗佈架構(層序列)之實例。該層之組合對了解多功能塗層堆疊提供多種可能性。由於第 4 圖指出可能之不同類型的層，因此對於許多不同之層結合是可能的。現僅就其中一些更仔細地討論。通常取決於所欲之應用，將實現層系統。

首先在基板 SUB 上沉積的層 L1 通常係黏著層 AdhL，其係排列在基板或構件 SUB 與氬穿透阻障層 HPBL 之間。此黏著層 AdhL 確保該氬穿透阻障層 HPBL 對該基板 SUB 之良好黏著性，例如在基板 SUB 及 HPBL 之間調整不同的熱膨脹係數。因此，黏著層 AdhL 可被視為梯度層；其中，該黏著

層 AdhL 之組成物逐漸地(較平滑或較不平滑或小或大的間距)朝垂直基板表面改變是可能的；此即為術語“梯度層”之另一意思。前述黏著層之兩子層 Cr-Al/Al 可被視為該梯度改變。或者，例如該黏著層 AdhL 係高韌性之材料且因而確保該氬穿透阻障層 HPBL 對該基板 SUB 具有良好黏著性。

黏著層 AdhL 可為氮化物層，像是已知目前的先進技術之 PVD 沉積者。作為黏著層 AdhL 尤佳之材料為金屬或金屬合金，其係包括或由至少一形成氮化物之金屬或以形成氮化物之金屬摻雜之金屬或金屬合金組成，如本發明對 Cr-Al/Cr 之更詳細地說明。此層將支撐氬穿透阻障層 HPBL 之氬穿透阻障行為，其通常在黏著層 L1 之頂部上沉積為第二層 L2。第三層 L3 可具有保護的功能(保護層 ProtL)。特別是，例如該層可為關於氧化(氧化阻障層 OxBL)之抗蝕層 CRL、熱阻障層 ThBL、化學阻障層 ChBL 或耐磨層 WRL 或為氬儲存功能之氮化物形成層 HyfL。

在最簡單的方法中，僅在基板表面(僅層 L1)處沉積由例如上述三元或四元氧化物所組成之氬穿透阻障層 HPBL。

對高要求的應用而言，作為層 L1 之黏著層係形成在基板 SUB 及氬穿透阻障層 HPBL(層 L2)之間。

在更詳盡的形式中，黏著層 AdhL(如層 L1)可與在頂部之氬穿透阻障層 HPBL(如層 L2)及附加層 3L3 結合，該附加層可作用為例如，抗蝕層 CRL、耐磨層 WRL 或熱阻障層 ThBL。如前所述，這些層 L1、L2、L3 之一者亦可具有氬儲存功能(氬儲層 HStL)。例如，可分別沉積層 L1 及 L2 或 L2

及 L3 或 L1 及 L3 為氫穿透阻障層 HPBL 及氫儲層 HStL。如此，應可儲存氫同時大幅避免氫穿透或漏出基板 SUB。然而，對其他應用而言，若氫將透過基板進入及/或離開氫儲層 HStL，則以確切地交換前述氫穿透阻障層 HPBL 及氫儲層 HStL 位置為佳。

在一實例中，氫儲層 HStL 係排列在該黏著層 AdhL 及該氫穿透阻障層 HPBL 之間。

在另一實例中，氫儲層 HStL 係選擇地或額外地排列在氫穿透阻障層 HPBL 及保護層 ProtL 之間。

在另一實例中，氫儲層係選擇地或額外地排列在該保護層 ProtL 之頂部上。

在另一實例中，層系統包括至少一序列之氫穿透阻障層 HPBL 及氫儲層 HStL。

在另一實例中，層系統包括至少一序列氫穿透阻障層 HPBL、氫儲層 HStL 及保護層 ProtL。

咸注意一(物理)層(例如 L1、L2、L3)可具有一種以上功能，例如，其可同時為氫穿透阻障層 HPBL、熱阻障層 ThBL、及化學阻障層 ChBL。

第 5 圖概要地顯示包括可密封的體積 V 及形成至少部分限制該體積 V 邊界的壁 W 之裝置。該壁 W 包括以層系統 LS 形式之氫穿透阻障；因此，壁 W 實質上相當於上述基板 SUB(加上層系統 LS)。層系統 LS 係上述種類之一者。其中在指出密封 S 之處，可提供閥門。該體積 V 的外側，有另一體積 V' ，其中藉由壁 W 而彼此分成兩體積 V 、 V' 。該兩

體積 V 、 V' 之氫密度通常不一樣。例如，液態氫或在高壓之氫係包含在裝置 A 之體積 V 中，反之外側體積 V' 僅包含微量的氫，且從裝置 A 漏出至體積 V' 的氫由於層系統 LS 而減至最少。許多實例中，裝置 A 在此專利應用前可為已知的。注意到本發明係與關於氫的任何態樣之應用有關聯性，特別是關於氫產生及利用的任何態樣。

總結，本發明可具有下列優點之至少一者：

- 本發明予以在幾乎任何金屬基板及陶瓷基板上形成薄氫穿透阻障。
- 層系統可結合具有穿透阻障性質、抗機械-磨損性質、電性質之層，及有能力儲存及釋出氫或具有其他性質(參見上文)之層。
- 層系統可在涉及基板尺寸及材料之大幅變化之一單一沉積過程中沉積。
- 層系統可在大型基板，例如超過 500 cm^2 ，上沉積。
- 層系統可以高再現性及均勻性(厚度的)沉積。
- 輕易達成超過 1000 之 PRF。
- 對至少三元氧化物之塗層厚度之有效氫穿透阻障已證實為在 10 nm 及 $10 \mu\text{m}$ 之間。
- 氫穿透阻障之熱定溫度係高於 200°C ，較佳高於 400°C ，更佳高於 600°C 。
- 本發明之穿透阻障的機械性質可在硬度中調整。
- 氫穿透阻障之形貌可藉由沉積過程之製程參數(process parameter)，特別是藉由氧流來調整。

-Al-Cr-O 材料系統之所有相(從 XRD-無定形到剛玉型)顯示優異的穿透阻障性質。

-PVD 沉積技術(特別是弧蒸鍍)之彈性允許薄層系統，不僅在熔合反應器之應用而且亦包括上述之其他應用。

-層系統對在惡劣環境(亦即，在高溫及/或侵蝕性化學環境)中之應用係特別適合。在此環境中，層系統可有效地作用為氫穿透阻障、化學阻障、氧化阻障及擴散阻障。

-層系統可適用在融合技術中，其中特別關注有關毒性材料(特別是關於氬)之阻障性質。

對照於目前的先進技術，本發明可具有下列優勢之一者或多者：

-比任何以聚合物為基礎之方法具有更高的溫度穩定性。

-不以形成氮化物摻雜劑與基板的合金化及該合金形成過程(在高溫，高於 1000°C)之複雜的程序為必要。

-避免具有複雜層設計之複雜的電化學方法。

-避免高基板溫度及複雜的技術沉積 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

-藉由工業上 PVD 產生技術以簡單合成多目的層堆疊(穿透阻障、氫儲存、耐磨性、氧化阻障、擴散阻障、熱阻障、...)。

-比電漿氮化作用具有更佳的氫穿透阻障性質。

【圖式簡單說明】

本發明藉由實施例之方法及所包括的圖式詳細說明如下。該圖式顯示：

第 1a 圖係掃描式電子顯微鏡剖面照片，顯示以 1000 sccm 氧沉積之 Al-Cr-O 層的塗層形貌；第 1a 圖的下圖部

分中，該掃描式電子顯微鏡照片係以垂直的細線再現出小滴存在處及以水平的細線再現出柱狀結構存在處；

第 1b 圖係掃描式電子顯微鏡剖面照片，顯示以 300 sccm 氧流沉積之 Al-Cr-O 層的塗層形貌；

第 2a 圖係以 1000 sccm 氧流沉積之樣品的 RBS(拉塞福背向散射分析)光譜(參考第 1a 圖)；

第 2b 圖係以 300 sccm 氧流沉積之樣品的 RBS(拉塞福背向散射分析)光譜(參考第 1b 圖)；

第 3a 圖係以 1000 sccm 氧流沉積之樣品的 XRD(X 射線繞射)測量圖；

第 3b 圖係以 300 sccm 氧流沉積之樣品的 XRD(X 射線繞射)測量圖；

第 4 圖係氫穿透阻障體現多功能層系統之塗層示意圖；

第 5 圖係以層系統形式之包括可密封的體積及氫穿透阻障的裝置示意圖。

圖式中所用之參考符號及其意思係以參考符號之列表總結。所描述之具體實施例係作為實施例且並非用以限制本發明。

[參考文獻]

1. K. Verghese, L.R. Zumwalt, C.P. Feng, T.S. Elleman, F. Nucl. Mater. 85&86 (1979) 1161.
2. K.S. Forcey, D.K. Ross, J. Nucl. Mater. 182 (1911) 36.

3. G.W. Hollenberg, E.P. Simonen, G. Kalinin, A. Terlain, Fusion Eng. Des. 28 (1995) 190.
4. D. Levchuk, F. Koch, H. Maier, H. Bolt, J. Nucl. Mater. 328 (2004) 103.
5. D. Levchuk, S. Levchuk, H. Maier, H. Bolt, A. Suzuki, J. Nucl. Mater. 367-370 (2007) 1033.
6. M. Fink, C. Locker, J. Laimer, C. Mitterer, H. Stori, Surf. Coat. Technol. 188-189 (2004) 281.
7. J. Laimer, M. Fink, C. Mitterer, H. Stori, Vacuum 80 (2005) 141.
8. S. Ruppi, A. Larrson, Thin Solid Films 388 (2001) 50.
9. R. Brill, F. Koch, J. Mazurelle, D. Levchuk, M. Malden, Y. Yamada-Takamura, H. Maier, H. Bolt, Surf. Coat. Technol. 174-175 (2003) 606.
10. O. Kyrylov, D. Kurapov, J.M. Schneider, Appl. Phys. A80 (2005) 1657.
11. J. Ramm, M. Ante, H. Brandle, A. Dommann, M. Dobeli, Advanced Engineering Materials 9 (2007) 604.
12. J. Ramm, M. Ante, T. Bachmann, B. Widring, H. Brandle, M. Dobeli, Surf. Coat. Technol. 202 (2007) 876.
13. B. van der Schaaf, D.S. Gelles, S. Jitsukawa, A.

Kimura, R.L. Klueh, A. Moslang, G.R. Odette, J.
Nucl. Mater. 283-287 (2000) 52.

14. L.R. Doolittle, Nucl. Instr. And Meth. B15 (1986)
227.

15. International Standard ISO 14577-1, Metallic
materoals-Instrumented indentation test for
hardness and materials parameters, Part 1: Test
methods, 2002.

16. P.J. Martin, A. Bendavid, Thin Sold Films 394
(2001) 1.

17. R.L. Boxman and V.N. Zhitomirsky, Rev. Sci.
Instrum. 77 (2006) 021101.

【主要元件符號說明】

A	裝置	AdhL	黏著層
ChBL	化學阻障層	CRL	抗蝕層
HPBL	氫穿透阻障層、氫阻障層		
HyfL	氫化物形成層	HStL	氫儲層
L1、L2、L3 層		LS	層系統
OxBL	氧化阻障層	ProtL	保護層
S	密封		
SUB	基板、壁、反應器之部分、燃燒發動機、燃料電池		
ThBL	熱阻障層	V、V'	體積
W	壁	WRL	耐磨層

七、申請專利範圍：

1. 一種製造氫穿透阻障之方法，包括下列步驟：
 - a) 在基板上沉積包括至少一層之層系統；
其特徵在於該步驟 a) 包括下列步驟：
 - b) 藉由氣相沉積至少三元氧化物，以沉積至少一氫阻障層，其中，該至少三元氧化物實質上係由 Al、Cr 及 O 所組成。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該至少一氫阻障層實質上係由該至少三元氧化物所組成。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該至少三元氧化物包括至少一種金屬化學元素。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該至少三元氧化物實質上具有剛玉型式的結構。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該至少三元氧化物實質上為固體溶液。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該步驟 b) 係在低於 600°C 之基板溫度進行。
7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該沉積至少一氫阻障層之步驟係使用物理氣相沉積法進行。
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該沉積至少一氫阻障層之步驟係使用陰極弧蒸鍍法進行。
9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該步驟 a) 係在真空處理室內進行，而未將該基板從該真空處理室移出。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該步驟 a) 在該步驟(b)之前包括下列步驟：

c)在該基板上沉積黏著層，用以在該基板上增加該至少一氫阻障層之黏著性。

11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該步驟 a) 包括下列步驟：

e)在該基板上沉積具有儲存及釋出氫之能力的氫儲層。

12. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該步驟 a) 包括下列步驟：

d)在該基板上沉積保護層，用以保護該層系統之至少一層免於受到外部影響。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中，該保護層係為下列所組成之群組中的至少其中之一者：

熱阻障層，用以保護該層系統之該至少一層免於受到熱影響，該熱阻障層具有較該層系統之至少一其他層小的熱傳導；

擴散阻障層，用以降低材料於該層系統內的傳輸、傳入該層系統或傳出該層系統，該擴散阻障層對穿過其本身之材料的傳輸提供較層系統之至少一其他層強的阻礙；

氧化阻障層，用以保護該層系統之該至少一層免於氧氣，該氧化阻障層對穿過其本身之氧氣的傳輸提供較該層系統之至少一其他層強的阻礙；

化學阻障層，用以保護該層系統之該至少一層免於化學反應，該化學阻障層具有較該層系統之至少一其他層高的化學惰性；

耐磨層，用以增加該層系統之該至少一層之耐磨性，該耐磨層具有較該層系統之至少一其他層高的耐磨性。

14. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，包括在第一和第二體積之間藉由該氫穿透阻障形成邊界之步驟，其中，在該第一體積中之氫密度與在該第二體積中之氫密度不同。

15. 一種裝置，包括可密封的體積和形成至少部分限定該體積之邊界的壁，其中，該壁包括氫穿透阻障，該氫穿透阻障包括層系統，該層系統包括至少一層，其特徵在於該層系統包括藉由氣相沉積至少三元氧化物所沉積的至少一氫阻障層是所沉積的，其中，該至少三元氧化物實質上係由 Al、Cr 及 O 所組成。

16. 如申請專利範圍第 15 項之裝置，其中，該層系統包括下列所組成之群組中的至少其中之一者：

黏著層，用以在該基板上增加該至少一氫阻障層之黏著性；

氫儲層，係具有儲存及釋出氫的能力；

保護層，用以保護該層系統之至少一層免於受到外部影響。

17. 如申請專利範圍第 15 項之裝置，其中，該裝置係為或

包括下列所組成之群組中的至少其中一者：

氫儲存容器；

氫傳輸容器；

熔合反應器；

燃料電池；

電池；

燃燒發動機；

超導電柵；

電傳輸電纜；

燃料槽。

18. 一種包括至少三元氧化物之至少一層之層系統作為氫穿透阻障之用途，其中，該層系統包含藉由氣相沉積至少三元氧化物所沉積的至少一氫阻障層，其中，該至少三元氧化物實質上係由 Al、Cr 及 O 所組成。

19. 如申請專利範圍第 18 項之用途，其中，該層系統包括下列所組成之群組中的至少其中一者：

黏著層，用以在該基板上增加該至少一氫穿透阻障層之黏著性；

氫儲層，係具有儲存及釋出氫的能力；

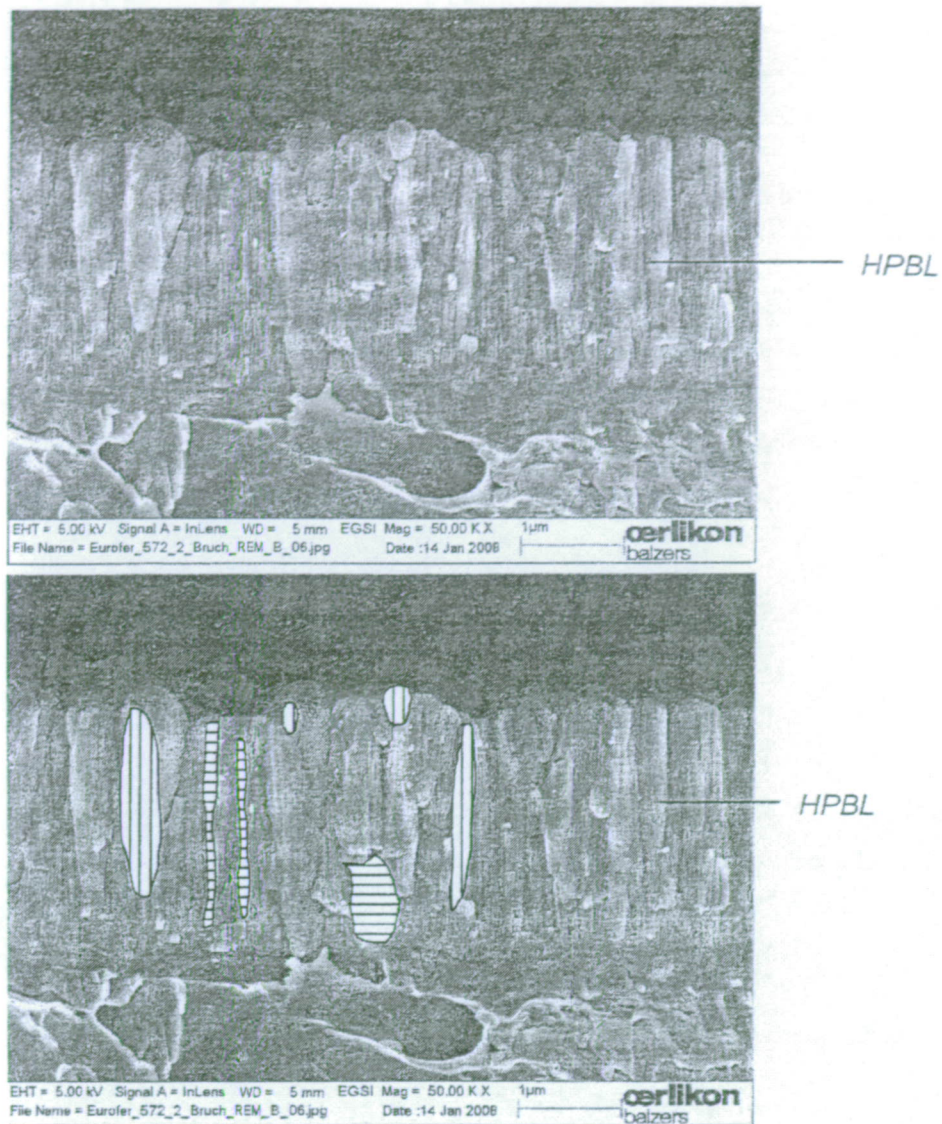
保護層，用以保護該層系統之至少一層免於受到外部影響。

20. 一種製造如申請專利範圍第 15 至 17 項中任一項之裝置之方法，其特徵在於包括下列步驟：

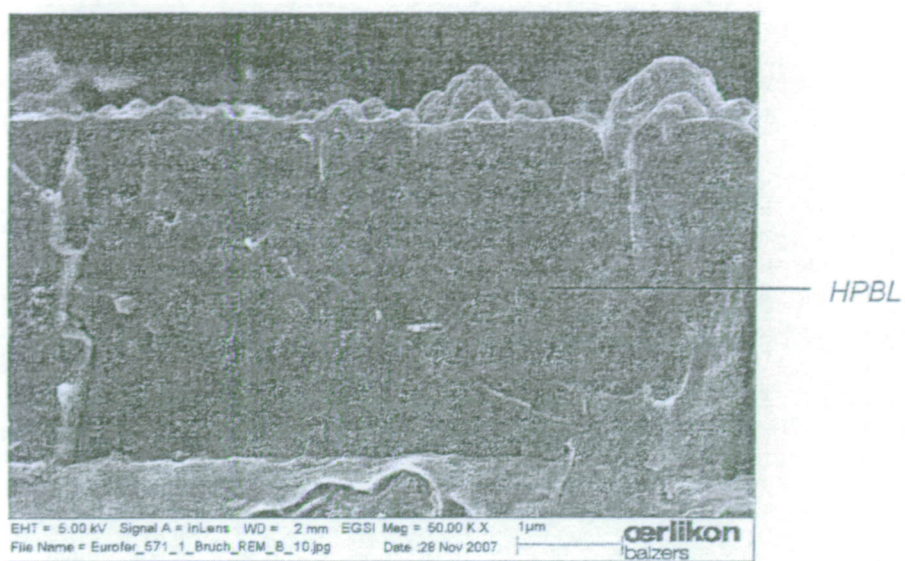
B) 在該壁上沉積該氫阻障層。

21. 一種氫穿透阻障，包括層系統，該層系統包括至少一層，其中，該層系統包括藉由氣相沉積至少三元氧化物所沉積的至少一氫阻障層，其中，該至少三元氧化物實質上係由 Al、Cr 及 O 所組成。
22. 如申請專利範圍第 21 項之氫穿透阻障，其中，該層系統包括下列所組成之群組中的至少其中一者：
- 黏著層，用以在該基板上增加該至少一氫阻障層之黏著性；
 - 氫儲層，係具有儲存及釋出氫的能力；
 - 保護層，用以保護該層系統之至少一層免於受到外部影響。

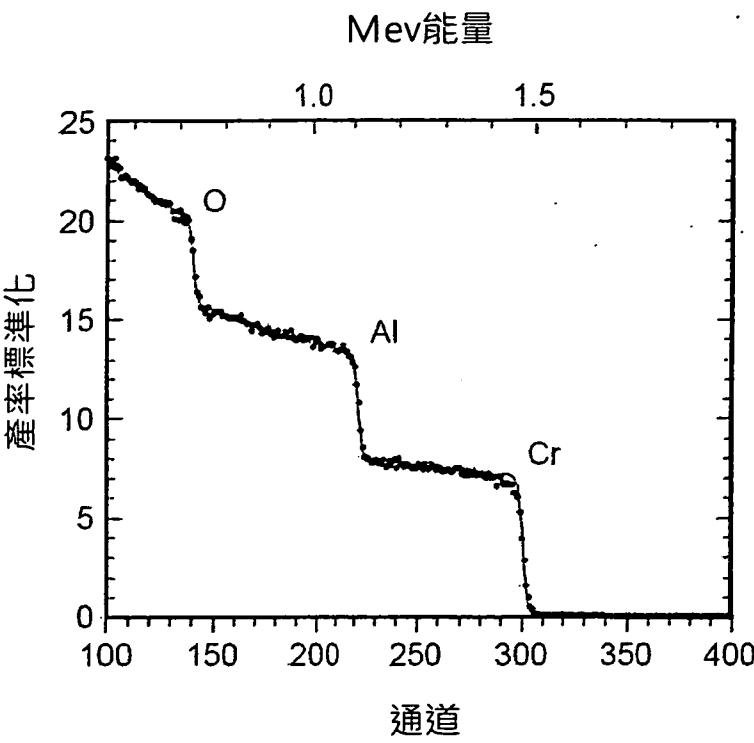
八、圖式：



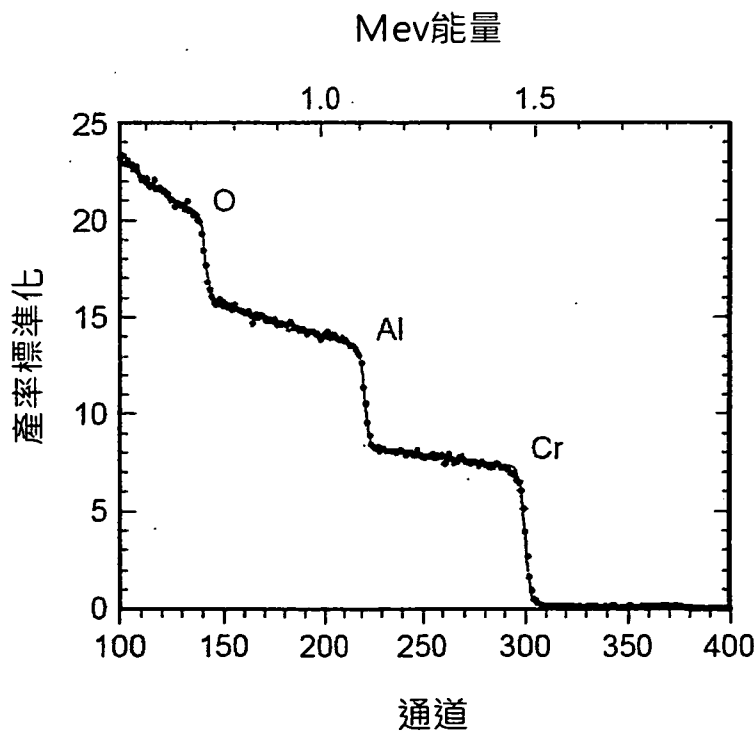
第 1a 圖



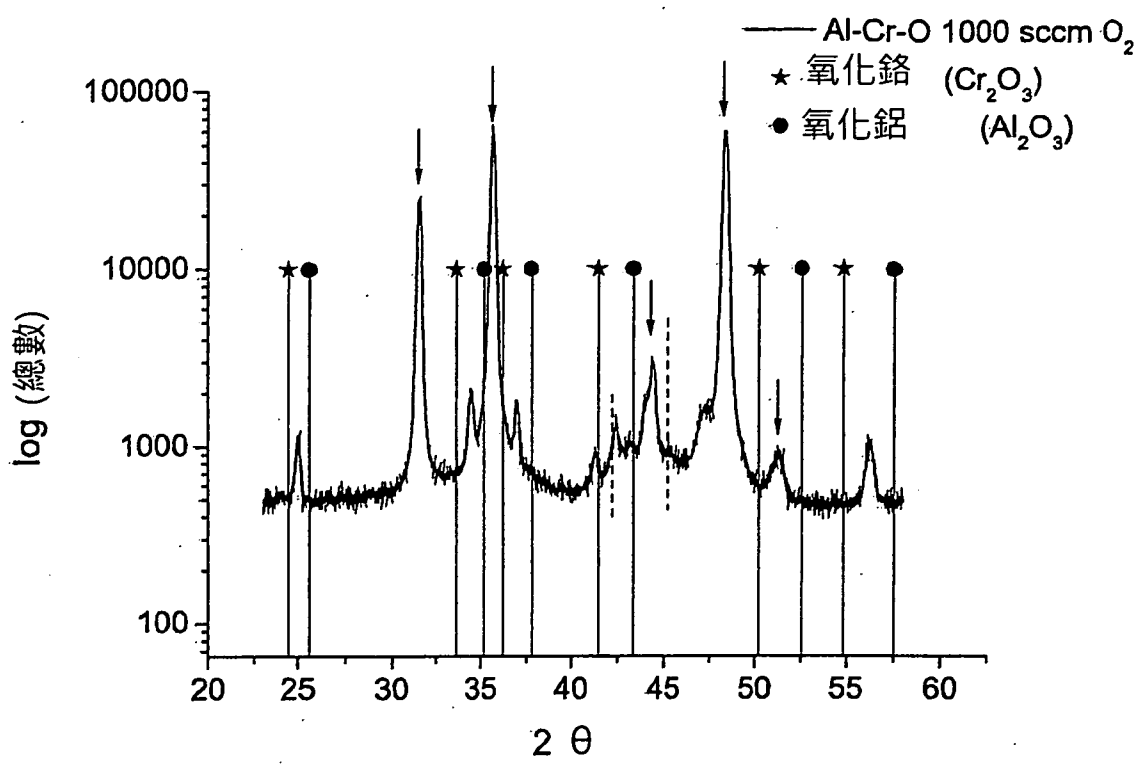
第 1b 圖



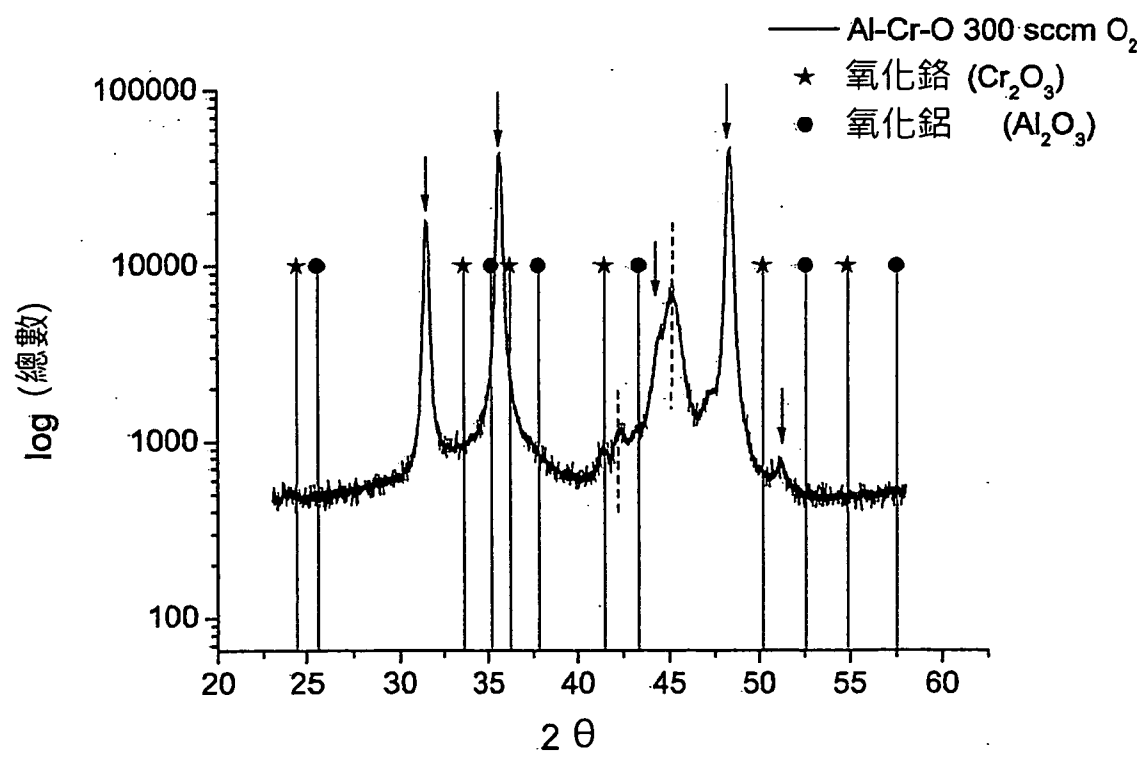
第 2a 圖



第 2b 圖



第 3a 圖

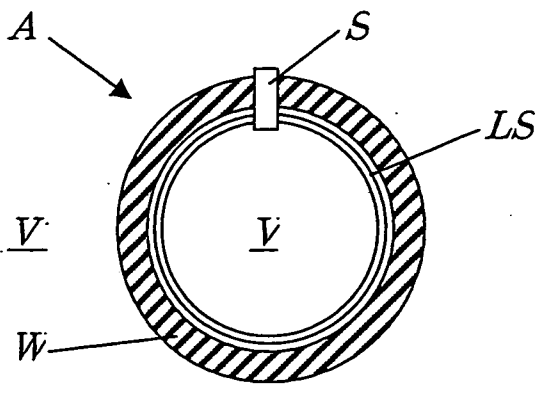


第 3b 圖

LS
↓

L3	(HPBL, ProtL (ThBL, OxBL, ChBL, WRL, CRL,...) ...)
L2	(HPBL, HyfL, HStL, WRL, CRL, ...)
L1	(AdhL, HyfL, HPBL, HStL, ...)
SUB	

第 4 圖



第 5 圖