

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5780955号
(P5780955)

(45) 発行日 平成27年9月16日 (2015. 9. 16)

(24) 登録日 平成27年7月24日 (2015. 7. 24)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M	4/1391	(2010. 01)	HO 1 M	4/1391
HO 1 M	4/136	(2010. 01)	HO 1 M	4/136
HO 1 M	4/131	(2010. 01)	HO 1 M	4/131
HO 1 M	4/1397	(2010. 01)	HO 1 M	4/1397
HO 1 M	4/485	(2010. 01)	HO 1 M	4/485

請求項の数 14 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-510682 (P2011-510682)
 (86) (22) 出願日 平成21年5月20日 (2009. 5. 20)
 (65) 公表番号 特表2011-521433 (P2011-521433A)
 (43) 公表日 平成23年7月21日 (2011. 7. 21)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/044691
 (87) 国際公開番号 W02009/143254
 (87) 国際公開日 平成21年11月26日 (2009. 11. 26)
 審査請求日 平成24年5月20日 (2012. 5. 20)
 (31) 優先権主張番号 12/124, 918
 (32) 優先日 平成20年5月21日 (2008. 5. 21)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390040660
 アプライド マテリアルズ インコーポレ
 イテッド
 APPLIED MATERIALS, I
 NCORPORATED
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95
 054 サンタ クララ パウアーズ ア
 ベニュー 3050
 (74) 代理人 100101502
 弁理士 安齋 嘉章
 (72) 発明者 クワック ビュング スング
 アメリカ合衆国 オレゴン州 97229
 ポートランド エヌ ダブリュー ヘン
 リー コート 9723

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜電池及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

薄膜電池カソード層を製造する方法であって、

$L i M_a N_b Z_c$ の平均組成を有するスパッタリングターゲットを提供する工程であって、 $0.20 > \{b / (a + b)\} > 0$ であり、N はアルカリ土類金属元素であり、M は Co、Mn、Al、Ni 及び V のうちの 1 つであり、Z は $(P O_4)$ 、O 及び N のうちの 1 つであり、 a の c に対する比は 2 対 4 である工程と、

プラズマ物理気相成長プロセスを用いて基板上に前記カソード層を堆積する工程であって、前記堆積する工程は、

前記スパッタリングターゲットにターゲット電源からの電力を印加して、これによって前記スパッタリングターゲットと前記基板の間にプラズマを生成する工程と、

前記スパッタリングターゲットに前記ターゲット電源からの電力を印加している間、前記スパッタリングターゲット、前記プラズマ、及び前記基板のうちの少なくとも 1 つに追加的な電源からの電力を印加する工程を含み、前記カソード層を高密度でピンホールフリーなカソード層として形成するために、前記ターゲット電源及び前記追加的な電源の両方を印加する組み合わせによって、前記スパッタリングターゲットと前記基板との間のプラズマエネルギーを前記カソード層へと転換させる前記堆積する工程とを含む方法。

【請求項 2】

$0.12 > \{b / (a + b)\} > 0.05$ である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

10

20

前記カソード層はスピネルの組成及び形態であり、MはMn、ZはOである請求項1に記載の方法。

【請求項4】

MはCoであり、ZはOであり、前記カソード層は LiCoO_2 の組成及び形態を有する請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記スパッタリングターゲットは、 1×10^5 オームセンチメートルを下回る電気抵抗を有する請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記カソード層は、 10 オームセンチメートルを下回る電気抵抗を有する請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記カソード層は、3ミクロンを超える厚さを有する請求項1に記載の方法。

【請求項8】

前記堆積する工程は、前記スパッタリングターゲットにパルス直流電流を印加する工程を含む請求項1に記載の方法。

【請求項9】

前記堆積する工程は、前記基板に高周波パワーを印加し、前記プラズマにマイクロ波エネルギーを供給する工程を更に含む請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記堆積する工程は、前記プラズマにマイクロ波エネルギーを供給する工程を含む請求項1に記載の方法。

【請求項11】

前記堆積する工程は、前記基板に高周波パワーを印加する工程を含む請求項1に記載の方法。

【請求項12】

前記堆積する工程が、

前記ターゲット電源から前記スパッタリングターゲットへ高周波電力を印加し、これによって前記スパッタリングターゲットと前記基板との間にプラズマを生成する工程と、

前記ターゲット電源からの高周波電力を印加している間に、前記追加的な電源からの高周波電力を前記スパッタリングターゲットへ印加する工程を含む請求項1に記載の方法。

【請求項13】

前記スパッタリングターゲットは、 LiCoO_2 の平均組成を有する請求項12に記載の方法。

【請求項14】

前記堆積する工程は、前記基板電源から前記基板へ高周波電力を印加する工程を含む請求項12に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、2008年5月21日に「薄膜電池及びその製造方法」の名称で出願された米国出願第12/124,918号に基づく優先権を主張し、その内容は全体的に引用によって本明細書に組み込まれる。

【発明の分野】

【0002】

本発明は薄膜電池に係り、特に、改良されたカソード材料と薄膜電池構造のある層のための堆積技術に関する。

【発明の背景】

【0003】

全ての固体薄膜電池(TFB)は、例えば優れたフォームファクター、サイクル寿命、

10

20

30

40

50

出力性能、そして安全性などの従来の電池技術に勝るいくつかの利点を示すことが知られている。しかしながら、広範な市場にTFBを適応させることを可能にする、対費用効果が高く、かつ大量生産（HVM）を両立できる製造技術に対するニーズがある。

【0004】

TFBとTFBの製造技術に関して言えば、過去及び現在の先端技術のアプローチの多くは保守的であり、1990年代初頭に開始したオークリッジ国立研究所におけるオリジナルの発明の基本技術の規模を大きくすることに努力は制限されてきた。より最近では、カソード及び電解質材料層の特性と堆積速度を改善するいくつかの努力が見受けられる。第1には、パルスDCスパッタリング（即ち、pDC）技術のカソード（特に、 LiCoO_2 ；例えば、米国特許出願公開第2006/0134522号）への応用があり、堆積速度においていくつかの改善がなされている。更に、基板バイアスがカソード（米国特許出願公開2006/0134522号と米国特許第6,921,464号、2つ目のものはターゲットにRFを用いている）と電解質（米国特許第6,506,289号）堆積工程の両方に応用され、いくつかの特性改善をもたらした。しかしながら、多くの改良が依然として必要である。

10

【0005】

図1A～1Fは、基板上にTFBを製造する際の伝統的なプロセスフローを示す。図において、上面図が左側に示されており、関連するA-A断面が右側に示されている。他のバリエーションもあり、例えば、「逆」構造では、ここには図示されていないアノード側を最初に成長させる。

20

【0006】

図1A及び1Bに示されるように、処理はカソード電流コレクタ（CCC）102とアノード電流コレクタ（ACC）104を基板100上に形成することによって始まる。これは、層（例えば、Cu、Ag、Pb、Pt、そしてAuなどの典型金属、金属合金、非金属、あるいはカーボンブラック）を形成するために、金属ターゲットの（パルス）DCスパッタリングが行われ（ $\sim 300\text{nm}$ ）、引き続いて、CCC及びACC構造の各々に対してマスキングとパターニングが実行され得る。なお、もしも金属基板が使用されるならば、最初の層はブランケットCCC102の後に堆積される（このCCCはカソード内のLiが基板と反応するのを防ぐために必要とされるかもしれない）「パターニングされた誘電体」であってもよい。

30

【0007】

次に、図1C及び1Dにおいて、カソード106と電解質層108がそれぞれ形成される。RFスパッタリングが、カソード層106（例えば、 LiCoO_2 ）と電解質層108（例えば、 N_2 中の Li_3PO_4 ）の堆積のための伝統的な手法であった。しかしながら、パルスDCが LiCoO_2 の堆積に利用されてきた。カソード106層は厚さおよそ $3\mu\text{m}$ であり、また電解質108層は厚さおよそ $1-2\mu\text{m}$ とすることができる。

【0008】

最後に、図1E及び1Fにおいて、Li層110と保護コーティング（PC）層112がそれぞれ形成される。Li層110は蒸着プロセスを用いて形成することができる。Li層110は厚さおよそ $3\mu\text{m}$ （あるいはカソード層の厚みに応じた他の厚み）で、PC層112は $3-5\mu\text{m}$ の範囲とすることができる。PC層112は、オークリッジ国立研究所によって開示されているように、パリレン、金属、あるいは誘電体の多層膜とすることができる。なお、Li層とPC層の形成の間は、被処理物をアルゴンガスのような不活性環境に維持しなければならない。

40

【0009】

もしもCCCが障壁として機能せず、またもしも基板とパターニング／設計がそのような障壁層を要求するならば、CCC102の前に追加的な「障壁」層の堆積工程があってもよい。また、保護コーティングは真空堆積工程である必要はない。

【0010】

典型的なプロセスにおいて、もしもTFB性能仕様が「動作電圧の安定性」や高電力を

50

要求する場合は、カソード層106のアニール処理が必要とされるであろう。TFB特性の概要は、N. J. Dudney著、Materials Science and Engineering B 116, (2005) 245-249に見つけることができる。

【0011】

ORNLのオリジナルのアプローチにいくつかの改良が加えられたものの、従来技術におけるTFBの製造プロセスには、TFBが対費用効果と大量生産(HVM)を両立するのを妨げる多くの問題点があり、これによってTFBが広範な市場へ適応するのを妨げている。例えば、最先端技術の薄膜カソード及びカソード堆積プロセスの問題点としては、

(1) 堆積速度が遅く、低スループット及びコスト削減のための非効率な(経済的な)スケーリングをもたらし、(2) 結晶化フェーズにおいて高温アニール処理が必要であるため、プロセスの複雑性を増加させ、低スループット及び基板材料の選択に制限を与えており、そして(3) 電気及びイオン抵抗がより高く、これはカソードの厚みと高出力(電池駆動時)アプリケーションに制限を与え、また許容されるスパッタリング方法と(堆積速度を決定する)スパッタリング出力にも制限を与える。

【0012】

電解質に関して、RFスパッタリングは高い堆積速度でピンホールフリーな堆積における良好な膜厚均一性を提供しない。低い堆積速度のRFスパッタリングプロセスは、スループットに影響を及ぼし、一方低い膜厚均一性は歩留まりに影響する。電解質は、TFBをエネルギー貯蔵装置として機能させる重要な層である。特に、非常に高い電気抵抗($> 1 \times 10^{14} \text{ ohm-cm}$)をもつ電解質層は、RFスパッタリングを用いて $\sim 2 \text{ Å/s}$ までの速度で堆積されてきた。最近では、電解質層がPECVDプロセスを利用して堆積されたときには、より高い堆積速度が見られ、最終的な膜は妥当な特性を備えている。しかしながら、長期的な信頼性(サイクル寿命)は、RFスパッタリングによる堆積層で作られたTFBで観察される信頼性に劣るように思われる。この矛盾は、電荷キャリア(リチウム)と、PECVD処理の間に揮発性前駆物質の有機リガンドの不完全酸化に起因する傾向にある不純物含有物との間の反応による 것이라고 できる。そのように、この層を改良することによって、技術全体に対する顕著な成果へとつながるであろう。

【0013】

したがって、対費用効果と大量生産(HVM)を両立できるTFB用製造プロセス・技術のための技術におけるニーズが残されており、それによってTFBの広範な市場への適用を可能にする。

【発明の概要】

【0014】

本発明は、広い市場への適用を妨げている現在の最先端薄膜電池(TFB)技術の鍵となる問題点を克服する方法と装置に関する。本発明の態様によると、対処されるべき鍵となる問題点は、製造コストが高いことであり、これはTFB技術とTFB製造技術の両方に原因があると言える。本発明の態様によると、このような技術、手法、そして材料を適用することによって、TFBの物理特性をはるかに改良することができ(例えば、より高いイオン及び電気伝導性をもつ改良特性)、TFB製造プロセスを簡素化し(例えば、アニール処理工程の省略あるいは削減)、そしてHVMの両立のためにスループットを向上させる。これらの恩恵の全ては、真に広範な適用のための機能(あるいはエネルギー密度)当たりのコストを下げることにつながるだろう。

【0015】

一実施形態において、本発明は新たなカソード材料のための技術と方法、そして電池性能の改良のための堆積方法を提供する。薄膜電池の層の製造方法は、スパッタリングターゲットを準備し、プラズマプロセスを複合することによって高機能化した物理気相成長プロセスを用いて基板上に層を堆積することを含んでいる。このプラズマプロセスは、(a) ターゲットに衝撃を与えるイオンと、(b) ターゲットと基板間のバルクプラズマ内にあるイオンと、そして(c) 堆積表面に衝突するイオンの組合せにエネルギーを伝達する

ように設計されている。これらのイオンのエネルギーと密度の制御は、堆積速度と堆積層の形態に影響を与える。この堆積プロセスは、(1) ターゲットと基板間にプラズマを発生させ、(2) ターゲットをスパッタリングし、(3) 電子サイクロトロン共鳴 (ECR) を含むプラズマにマイクロ波エネルギーを供給し、そして(4) 高周波出力を連続波 (CW) あるいはバーストモードで基板に第1周波数で適用する、ことを含んでもよい。スパッタリング工程は、第2周波数の高周波出力をターゲットに適用することを含んでもよい。第1及び第2周波数は、干渉効果を避けるために十分に異なっているか、あるいは同じで位相が同期しているかのどちらかであってもよい。更に、ターゲットの導電性が十分にある場合は、スパッタリング工程は(パルス) DCをターゲットに適用することを含んでもよい。また、高出力パルスマグネトロン (HPM) をスパッタリング電源として使用してもよい。

10

【0016】

別の実施形態において、本発明はTFB製造プロセスを促進する、つまりスループットと歩留まりを向上させる新しい堆積源を提供している。薄膜電池のカソード層用のスパッタリングターゲットは、 $L_i M_a N_b Z_c$ の平均組成を有するように製造され、 $0.20 > \{b / (a + b)\} > 0$ であり、 a の c に対する比はカソード層の所望の結晶構造の化学量論比にほぼ一致しており、 N はアルカリ土類金属元素であり、 M はCo、Mn、Al、Ni及びVを含むグループから選択され、そして Z は(PO_4)、O、F及びNを含むグループから選択される。 M によって表わされる金属と、 N によって表わされる置換型元素は、単一種に限定されない。例えば、 M はCoとMnの両方を含んでもよい。好ましい実施形態では、 $0.12 > \{b / (a + b)\} > 0.05$ である。更に、ターゲットは周期表における遷移金属をもとにした他の置換型元素を含んでもよい。堆積されたTFBカソード層の望ましい特性は、良好な結晶性と比較的高い導電性であり、それによって堆積後のアニール処理が不必要となり、容量の増加に対して層は相対的に厚くしてもよく、しかしながら出力(電流)密度を妥協することは無い。

20

【0017】

電解質に対しては、成長膜にエネルギーを追加することによって、追加エネルギーが膜種の表面拡散を促進させることにより膜厚均一性の向上を可能にするだろう。このように、ピンホールフリー層がより薄く実現可能となる。これによってスループットと、内部インピーダンスの減少による電池特性、例えば、電力密度あるいは容量が助長されるだろう。

30

【図面の簡単な説明】

【0018】

本発明のこれら及び他の態様と構成は、本発明に関する以下の特定の実施形態の説明を添付図面と共に見ることによって、当業者にとって明らかとなるであろう。

【0019】

【図1A】～

【図1F】TFBを形成するための従来プロセスの工程を示す図である。

【図2】本発明の態様に係る例示的複合プラズマチャンバーのブロックダイアグラムの概略である。

40

【好ましい実施形態の詳細な説明】

【0020】

本発明は、当業者が本発明を実施できるように本発明の例示的实施形態として提供される図を参照して、詳細をここに記載する。特に、以下の図面及び実施例は、本発明の範囲を1つの実施形態に限定しないことを意味しており、他の実施形態も記述あるいは図示された要素のいくつかあるいはすべてを置き換えることによって可能である。更に、本発明のある要素が部分的にあるいは完全に既知の構成要素を用いて実行可能であるとき、本発明を不明瞭にしないために、本発明を理解する上で必要なそのような既知の構成要素の一部だけを記述し、そのような既知の構成要素の他の部分の詳細な記述は省略する。明示的に別段の定めがある場合を除いて、本明細書内において、単一の構成要素を示している実

50

施形態は、範囲を制限していると考えるべきではなく、むしろ本発明は同じ構成要素を複数含んでいる他の実施形態を包含することを意図しており、逆もまた同じである。更に、本明細書あるいは特許請求の範囲内におけるいかなる用語も、明瞭に記載されていない限り、一般的でないあるいは特殊な意味であることを出願人は意図していない。更に、本発明は現在及び将来において知られる、実例としてここで言及されている既知の構成要素との均等物を包含している。

【0021】

本発明は、概して、TFB技術が対費用効果と大量生産を両立するのを妨げている現在の最先端薄膜電池（TFB）技術における鍵となる問題点のいくつかを克服する。一実施形態において、本発明は改良された電池特性のための新しいカソード材料及び新しい堆積法の対する概念を提供する。別の1実施形態において、本発明はTFB製造プロセスの様々な要求を削減する新しい堆積源を提供し、これによってスループットと歩留まりを向上させる。

【0022】

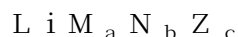
以下に記述する第1実施形態によると、本願発明者らは LiMn_2O_4 と LiCoO_2 のバルクの（薄膜状ではない）カソード材料において過去の研究に影響を与えており、MnとCoは改良された電氣的・電気化学的材料特性のために断片的に取って代わられた。例えば、 LiMn_2O_4 は、F. Zhang and S. Whittingham, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3 (2000) 309-311を参照。 LiCoO_2 は、H. J. Kim et al., *J. Power Sources*, 159 (2006) 233-236を参照。

【0023】

特に、第1実施形態において、新しいカソード材料に対する本願発明者らのコンセプトは、電気伝導性とイオン伝導性の両方が増加するようにもとの材料を修正することを含んでいる。これはスパッタターゲット材料の組成を調整することによって実現する。例えば、カソード材料 LiCoO_2 において、本願発明者らはCoのいくつかをMgで置き換えることによって電気伝導性を顕著に増加させることが可能であることを認めている。更に、格子間チャンネルのみならず格子パラメータも大きさが増加することが予想できる。本願発明者らは、更に、この格子定数とチャンネルの増加はイオン伝導性の増加にもつながり得ることを認めている。

【0024】

従って、本発明のこの実施形態に係るカソード層（例えば、図1Cにおけるカソード層106）用のターゲット材料は、次のように表すことができる。



但し、

Mは、Co、Mn、Al、Ni及びVから選択される1以上の元素である。

Nは、アルカリ土類金属元素（例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra）から選択される1以上の置換型元素である。

Zは、 (PO_4) 、O、F、Nなどから選択される1以上の元素／分子であり、a、b、cはターゲット材料の相対原子割合を特定する。

なお、積層される膜の組成は、ターゲット材料の組成と同一でないかもしれないが、非常に近いだろう。積層される膜の所望の化学量論は、主にaとcの値に反映されるだろう。いくつかの例を以下に示す。もしも、所望のカソード層の組成と形態が LiCoO_2 や類似の材料のグループに属しているならば、aとcの比は大雑把に言って1対2となるだろう。もしも、所望のカソード層の組成と形態が LiMn_2O_4 のようなスピネル材料のグループに属しているならば、aとcの比は大雑把に言って2対4となるだろう。もし、所望のカソード層の組成と形態が LiFePO_4 や類似の材料のグループに属しているならば、aとcの比は大雑把に言って1対1となるだろう。更に、積層される膜は化学量論的材料に限定されず、半化学量論的／非化学量論的な化合物を利用してもよい。置換型元

素Nの相対量に関して、bのaに対する比は1対4を下回るべきであり、言い換えれば $0.2 > \{b / (a + b)\} > 0$ である。しかしながら、好ましい実施形態では、 $0.12 > \{b / (a + b)\} > 0.05$ である。

【0025】

置換型元素Nは、好ましくは拡散チャンネルの大きさが増大している間、伝導帯に（電子を）与える。過去の研究においてMgとNiがバルク材料用に使用されてきたが、本願発明者らは周期表のアルカリ土類金属の列とd軌道の行の他の金属によって類似の（あるいはことによるとより良い）結果が得られることを認めている。究極的な選択肢は、最終的なTFBの適切な特性とコストを含む多くの要素によって決定されるだろう。

【0026】

本発明に係る新しいカソード材料を使用することの潜在的な恩恵がいくつかある。第1に、電気伝導性の増加によって、より高い堆積速度が可能であるRFスパッタリング技術の適用を可能にし、そして更に非ドーパのターゲットと比較してターゲットにより高いパワーを供給することが可能にする。1つの例として、RF技術で可能な速度よりも高い堆積速度を示すパルスDC（pDC）スパッタリング技術が利用可能である。新たな蒸着源（さらなる詳細は以下で説明する）により、単にpDCを利用したときに可能な堆積速度を超える顕著に高い堆積速度が予想される。更に、バルクスパッタリングターゲット材料の電気伝導性とイオン伝導性の増加によって、堆積材料により高い導電性をもたらすことができる。そのような改良された特性により、全体のインピーダンス増加からの影響が（非置換TFBと比較して）最小化されるので、より高い電荷、エネルギー、電力密度に適した（非置換カソードに対して）より厚いカソード層が可能となる。厚みによるエネルギー／電力密度の伝統的な損失を従来の研究に見ることができ、より厚いカソード層はより高電力のアプリケーションにおいてより低いエネルギー密度をもたらす。

【0027】

pDCスパッタリングを利用するために、ターゲットは1E5オームセンチメートルを下回る電気抵抗を有する必要がある。 $LiCo_{1-x}Mg_xO_2$ のようなスパッタターゲットを利用する場合は、積層されるカソード層は1E1オームセンチメートルを下回る電気抵抗を有している。ここで、これはTFBの全体のインピーダンスを下げ、これによってより大きな電流容量あるいは非ドーパのカソードと同程度の電流容量を持つより大きなカソード厚さが可能となる。イオン伝導性の増加も予想されるので、その効果は更に強調されるだろう。例えば、カソード層は少なくとも3～5ミクロンの厚さであってもよい。

【0028】

堆積速度と積層された膜の特性の両方を扱った本発明の別の実施形態をここで記述する。本実施形態の1態様によると、より高い堆積速度と改良された膜特性が、複合プラズマ源の使用により実現している。別の態様によると、本願発明者らは既存のSi-ICアプリケーションによる堆積法と堆積源（例えば、G. Hausmannによる米国特許第5,886,866号）のみならず、新たな堆積法と堆積源を提案している。

【0029】

本発明の一実施形態に係る複合プラズマシステムの1つの例が図2に概略的に示されている。システムは、基板とスパッタターゲット204を保持するための基板ホルダー202を収容するチャンバー200を含む。ポンピングシステム206はチャンバー200に接続されており、そこで圧力を制御する。また、プロセスガス208は堆積プロセスで使用するチャンバー200に供給されるガス源を表している。本発明の態様によると、複合プラズマは、適当なプラズマパワー源210と212を、基板202とターゲット204の両者と結合することによって実現される。プラズマ堆積技術の種類によって、追加的なパワー源214をターゲットや基板へ、あるいはプラズマへ直接エネルギーを伝達するために適用してもよい。更に、マイクロ波発生装置216がアンテナ218を介してチャンバー内でプラズマにマイクロ波エネルギーを供給してもよい。当業者が既知の多くの他の方法でマイクロ波エネルギーがプラズマに供給されてもよい。

【0030】

使用されるプラズマ堆積技術の種類によって、基板電源210は、DC電源、パルスDC (pDC) 電源、RF電源等が可能である。ターゲット電源212は、DC、pDC、RF等が可能であり、そのいかなる組み合わせも可能である。追加的な電源214は、pDC、RF、マイクロ波、リモートプラズマ源等が可能である。

【0031】

上記は可能な電源の範囲を示しているが、プラズマ源は以下のようなターゲットへの電源+基板への電源の組み合わせで提供されるのが好ましい。カソード層の堆積に対しては、(1) ターゲットにpDC+RF基板バイアス、(2) ターゲットにpDC+マイクロ波プラズマ、いかなる基板バイアスも無しで、マイクロ波プラズマはターゲットと成長膜の両方に作用する、(3) ターゲットにpDC+マイクロ波プラズマ+RF基板バイアス。ターゲットが十分に導電性を持つとき、ターゲットのpDCスパッタリングが好まれるが、RFスパッタリングを使用してもよい。電解質層の堆積に対しては、(1) ターゲットにRF+マイクロ波プラズマ強化、(2) ターゲットにRF+HF/RF基板バイアス、(3) ターゲットにRF+マイクロ波プラズマ+HF/RF基板バイアス。HFという名称は、2つの異なる周波数の電源に対する潜在的な必要性を示すために使用され、周波数はいかなる干渉をも避けるために十分に異なっている。しかしながら、ターゲットと基板におけるRFの周波数は、位相を同期させるために同じにしてもよい。更に、プラズマと基板の相互作用を調節するために基板自身にバイアスを掛けることもできる。DCバイアスあるいはpDCバイアスも選択可能だが、RFバイアスが好まれる。

【0032】

本発明に係るカソード堆積のプロセス条件とTFBの電解質層を以下の表1に示す。

【表1】

			ターゲット	ターゲット	プラズマ	基板
ターゲット材料	プロセスガス	チャンパー圧	pDC パワーレベル	RF パワーレベル	マイクロ波 パワーレベル	RF/HF バイアス パワーレベル
カソード: LiCoO ₂ LiCo _x Mg _y O ₂	Ar/O ₂	1-100 mTorr	25W/cm ² まで	該当なし	10W/cm ² まで	5W/cm ² RFまで
電解質: Li ₃ PO ₄	N ₂	1-100 mTorr	該当なし	5W/cm ² まで	10W/cm ² まで	5W/cm ² HFあるいは RFまで

表1. 本発明に係る堆積プロセス条件の潜在的範囲がTFBのカソード及び電解質層の両方に対して提供される。pDCとRFのパワーレベルはターゲット表面領域に基づき、マイクロ波のパワーレベルは「アンテナ領域」に基づき、RF/HFバイアスのパワーレベルは基板表面領域に基づいている。

【0033】

本発明の態様によると、複合プラズマ源はターゲットバイアスとプラズマ密度の変調能を増加させ、ターゲットからの歩留まり(とそれによる堆積速度)を増加させることが予想され、同時に積層膜に影響を与えるようにプラズマエネルギーを転換させることが予想される。プラズマエネルギーの成長膜への転換の目的は、結晶性と表面形態に影響を与えることである。更に、転換されたエネルギーは、TFB性能とスタック安定性の改善に貢献するために、内部の微細構造と応力を高めることができる。

【0034】

上述の複合プラズマ堆積源を用いて堆積したカソード層における改良された結晶性によって、堆積後にカソードをアニール処理する必要性を省略あるいは削減することができ、これによってスループットの向上、コストの削減、複雑性の低下をもたらすだろう。追加

的な励起が必要ならば、堆積チャンバーは熱的あるいは電磁（E M）放射のいずれかのような加熱可能手段を取り付けることもできる。更にあるいはその代わりに、マイクロ波による堆積後のその場でのアニール処理も含めて、堆積後の熱的あるいはE M放射処理を行うこともできる。E M放射処理に対して、その場での層特化の高速熱アニール処理のために特定の波長が選択される。時間の掛かるその場から離れた「炉内アニール処理」を省き、スループットと複雑性に対する影響を最小化することがポイントとなる。

【0035】

本発明における堆積法の恩恵の1つである表面形態の改善は、それに続く鍵となる電解質堆積工程の間、改良された膜厚均一性とピンホールフリーの適用を可能にするだろう。実際、電解質堆積に対する最終的な表面形態の適合性は、全プロセスに対する歩留まり向上の要求であり、高い堆積速度のプロセスを含んでいる。本願発明者らによって行われた実際の試験において、600nmのAl層が従来の蒸着処理によって形成され、また600nmのAl層がプラズマ活性化蒸着によって形成された。顕微鏡による層の比較が行われた。従来処理によって形成されたAl層は円柱状の構造と粗い面を示した。一方、本発明に係るAl膜の堆積の間にプラズマを追加した影響はいとも明白であり、Al層はより緻密で、滑らかな表面形態をもつピンホールフリー膜であった。

10

【0036】

上述のような複合プラズマ源は、TFBにおける堆積速度、膜密度、電解質層の表面形態を向上させるために使用することもできる。より速い堆積速度はプロセススループットを上げ、一方、密度と表面形態の向上はTFBの歩留まりを改善する。

20

【0037】

更に図2に示される平面スパッタターゲット202に対して、スパッタ堆積は回転可能な円筒形のシングルターゲットや回転可能な円筒形のデュアルターゲットを使用してもよい。回転可能な円筒形のターゲットの構成は、当業者にとってはよく知られている。マイクロ波エネルギーのプラズマへの供給は、ECRを含んでもよい。RFパワーはCWあるいはバーストモードで供給されてもよい。更に、HPPMがスパッタリング電源として使用されてもよい。

【0038】

本発明はその特に好ましい実施形態に関して説明したが、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく、その形式や詳細において変更や修正がなされてもよいことは、当業者にとっては直ちに理解できる。添付の特許請求の範囲はそのような変更や修正を包含していることが意図される。

30

【図 1 A】

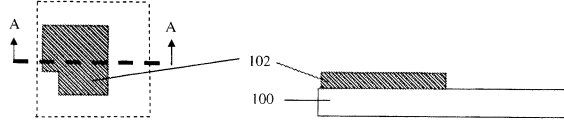


FIG. 1A (従来技術)

【図 1 D】

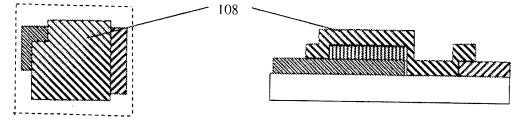


FIG. 1D (従来技術)

【図 1 B】

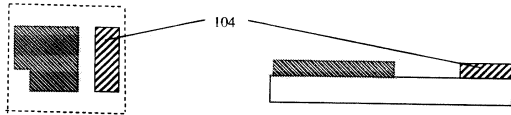


FIG. 1B (従来技術)

【図 1 E】

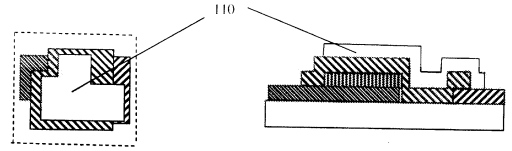


FIG. 1E (従来技術)

【図 1 C】

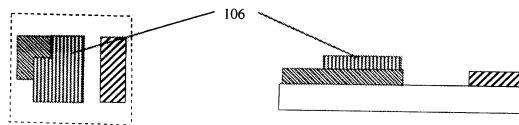


FIG. 1C (従来技術)

【図 1 F】

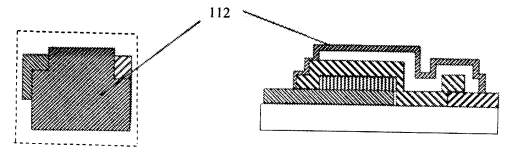


FIG. 1F (従来技術)

【図 2】

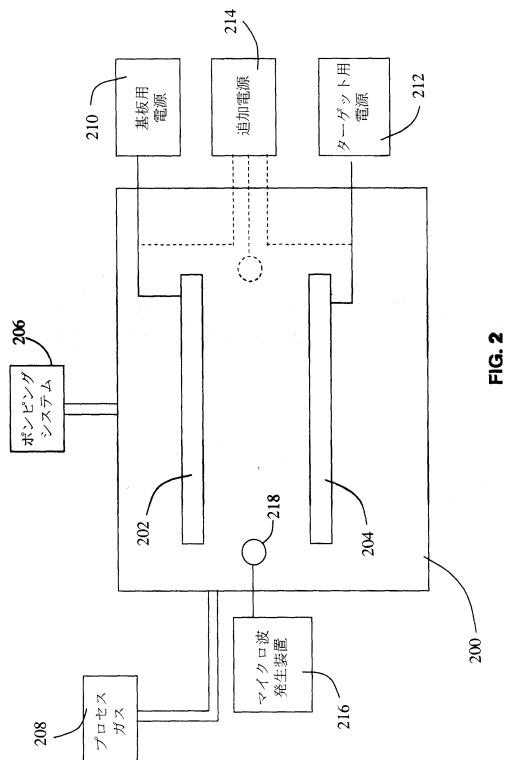


FIG. 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H01M	4/505	(2010.01)
H01M	4/525	(2010.01)
H01M	4/58	(2010.01)

H01M	4/505
H01M	4/525
H01M	4/58

(72)発明者 ストウェル マイケル
 アメリカ合衆国 コロラド州 80538 ラブランド ホワイト エルム ドライブ 809
 (72)発明者 クリシュナ ネティ
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94087 サニーベール フロイド アベニュー 134
 5

審査官 小森 重樹

(56)参考文献 国際公開第2006/063308 (WO, A2)
 特開2006-228733 (JP, A)
 特開2005-071680 (JP, A)
 特開2007-048744 (JP, A)
 特開2007-138268 (JP, A)
 特開2007-005219 (JP, A)
 国際公開第2009/120515 (WO, A1)
 特表2011-515824 (JP, A)
 特表2008-523567 (JP, A)
 特表2007-508671 (JP, A)
 特表2009-543285 (JP, A)
 特開2008-053054 (JP, A)
 特開平11-040154 (JP, A)
 特開2005-150039 (JP, A)
 特表2003-508887 (JP, A)
 特表2007-514278 (JP, A)
 特開平03-180467 (JP, A)
 特開平04-365861 (JP, A)
 特開昭55-058371 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 H01M 4/1391
 H01M 4/131
 H01M 4/136
 H01M 4/1397
 H01M 4/485
 H01M 4/505
 H01M 4/525
 H01M 4/58