



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101931097 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 21

(21) 申请号 201010161517. 0

US 6558836 B1, 2003. 05. 06, 全文 .

(22) 申请日 2005. 12. 07

US 5110696 A, 1992. 05. 05, 说明书第 2 栏第 3 段到第 3 栏第 3 段、第 3 栏第 7 段到第 5 栏第 5 段, 附图 1.

(30) 优先权数据

60/634, 818 2004. 12. 08 US

60/651, 363 2005. 02. 08 US

审查员 罗文辉

(62) 分案原申请数据

200580042305. 8 2005. 12. 07

(73) 专利权人 希莫菲克斯公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 张红梅 理查德·E·德马雷 邵梅

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 王旭

(51) Int. Cl.

H01M 10/0585(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

H01M 10/052(2010. 01)

H01M 10/0562(2010. 01)

(56) 对比文件

US 2002001746 A1, 2002. 01. 03, 说明书第 0133-0153 段、第 196-204 段、第 0330-340 段, 权利要求 30-32, 附图 1B-1D、附图 9A-9B.

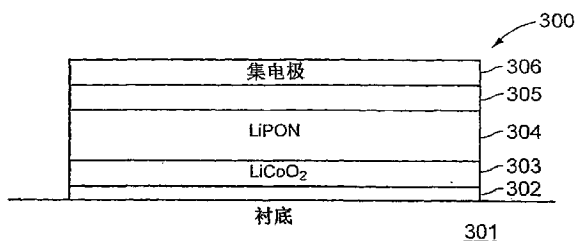
权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 21 页

(54) 发明名称

LiCoO<sub>2</sub> 的沉积

(57) 摘要

本发明提供一种电池结构体和层叠电池结构体, 其包含在低温衬底上面沉积的结晶 LiCoO<sub>2</sub> 层, 其中所述结晶 LiCoO<sub>2</sub> 层具有在 750Å 至 1700Å 之间的晶粒大小。



1. 一种电池结构体,所述电池结构体包含:多层的电池层叠体,所述多层电池层叠体中至少一层包括在低温衬底上面沉积的结晶  $\text{LiCoO}_2$  层,其中所述结晶  $\text{LiCoO}_2$  层具有在  $750\text{\AA}$  至  $1700\text{\AA}$  之间的晶粒大小;此外其中所述低温衬底是具有与所述多层电池层叠体的厚度相当的厚度的薄衬底。

2. 权利要求 1 所述的结构体,所述结构体还包含在所述结晶  $\text{LiCoO}_2$  层和所述低温衬底之间沉积的第一导电层。

3. 权利要求 2 所述的结构体,其中所述导电层是铱层。

4. 权利要求 1 所述的结构体,所述结构体还包含在所述  $\text{LiCoO}_2$  层上面沉积的  $\text{LiPON}$  层。

5. 权利要求 2 所述的结构体,所述结构体还包含在所述  $\text{LiCoO}_2$  层上面沉积的第二导电层。

6. 一种层叠电池结构体,其包含:

在薄衬底上沉积的一个或多个电池层叠体,其中每一个电池层叠体包含:

第一导电层,

在所述第一导电层上面作为结晶层沉积的  $\text{LiCoO}_2$  层,其中所述结晶  $\text{LiCoO}_2$  层具有在  $750\text{\AA}$  至  $1700\text{\AA}$  之间的晶粒大小,

在所述结晶  $\text{LiCoO}_2$  层上面沉积的  $\text{LiPON}$  层,

在所述  $\text{LiPON}$  层上面沉积的阳极层;和

在所述一个或多个电池层叠体上面沉积的顶部导电层,其中所述薄衬底具有与一个或多个电池层叠体的厚度相当的厚度。

7. 权利要求 6 所述的层叠电池结构体,其中所述电池层叠体形成平行层叠的电池结构体。

8. 权利要求 6 所述的层叠电池结构体,其中所述电池层叠体形成串联层叠的电池结构体。

9. 权利要求 6 所述的层叠电池结构体,其中所述第一导电层是沉积在所述薄衬底上的金属层。

10. 权利要求 9 所述的层叠电池结构体,其中所述金属层是铱层。

11. 权利要求 9 所述的层叠电池结构体,其中所述薄衬底是低温衬底。

12. 权利要求 6 所述的层叠电池结构体,其中所述第一导电层是金属箔。

13. 权利要求 12 所述的层叠电池结构体,其中所述金属箔由来自铜、金、铝、不锈钢和其它镍或钴基超耐热不锈钢所组成的组中的金属形成。

## LiCoO<sub>2</sub> 的沉积

[0001] 本申请是 PCT 国际申请日为 2005 年 12 月 7 日、国家申请号为 200580042305.8 (原国际申请号 PCT/US2005/044781)、发明名称为《LiCoO<sub>2</sub> 的沉积》的申请的分案申请。

[0002] 相关申请

[0003] 本发明要求下列临时申请的优先权：2005 年 2 月 8 日由 Hongmei Zhang 和 Richard E. Demaray 提交的临时申请 60/651,363；和 2004 年 12 月 8 日由相同的发明人提交的临时申请 60/634,818，每一份临时申请的全部内容都通过引用结合在此。

[0004] 发明背景

### 技术领域

[0005] 本发明涉及薄膜固态电池，具体而言，涉及用于电池制造的 LiCoO<sub>2</sub> 膜和层的沉积。

[0006] 相关技术的论述

[0007] 固态薄膜电池典型地通过将薄膜层叠在衬底上使得所述膜协同产生电压而形成。所述薄膜典型地包含集电极、阴极、阳极和电解质。可以使用包括溅射和电镀的多种沉积方法沉积所述薄膜。适于这种应用的衬底常规上是能够在空气中经受至少一次高达约 2 小时的至少 700°C 的高温退火处理，以使 LiCoO<sub>2</sub> 膜结晶的高温材料。这种衬底可以是具有合适结构和材料性能的任何适合的材料，例如在 LiCoO<sub>2</sub> 的存在下经受后续高温处理的半导体晶片、金属片（例如钛或锆）、陶瓷如氧化铝或其它材料，所述 LiCoO<sub>2</sub> 可以在这些温度循环过程中与用于电池的大多数材料经受显著的界面反应。

[0008] 人们已经将除 LiCoO<sub>2</sub> 以外的其它含锂的混合金属氧化物评价为结晶能储存阴极材料，其包含 Ni、Nb、Mn、V 并且有时还包含 Co，而且包含其它过渡金属氧化物。典型地，以非晶态形式沉积所述阴极材料，然后在退火处理中加热所述材料以形成结晶材料。在 LiCoO<sub>2</sub> 中，例如，在 700°C 以上的退火将沉积的非晶膜转变为结晶态。然而，这种高温退火严重限制了可以用作衬底的材料，诱导与含锂阴极材料的破坏性反应，并且通常需要使用昂贵的贵金属如金。这些高热预算的方法（即，长时间周期的高温）与半导体或 MEM 器件加工不相容，并且限制了衬底材料的选择，增加成本并且降低这些电池的产量。

[0009] 已知可以实现非晶 LiCoO<sub>2</sub> 在贵金属上的结晶。在 Kim 等中论述了这种结晶的一个实例，其中如 x 射线衍射数据显示，在贵金属上的 LiCoO<sub>2</sub> 非晶层在 700°C 的 20 分钟常规炉退火实现了 LiCoO<sub>2</sub> 材料的结晶。Kim, Han-Ki 和 Yoon, Young Soo, " Characteristics of rapid-thermal-annealed LiCoO<sub>2</sub> cathode film for an all-solid-state thin film microbattery, " J. Vac. Sci. Techn. A 22(4), 2004 年 7 月 /8 月。在 Kim 等中，在沉积于高温 MgO/Si 衬底上的铂膜上沉积 LiCoO<sub>2</sub> 膜。在 Kim 等中表明，这些结晶膜能够构成功能性全固态 Li<sup>+</sup> 离子电池的含 Li<sup>+</sup> 离子阴极层。

[0010] 有很多参考文献都公开了一种能够提供 LiCoO<sub>2</sub> 膜的离子束辅助方法，所述 LiCoO<sub>2</sub> 膜通过小角 x 射线衍射 (XRD) 显示出一些可观察到的结晶组成。在美国专利申请 09/815,983 (公布号 US2002/001747)、09/815,621 (公布号 US 2001/0032666) 和 09/815,919 (公布号 US 2002/0001746) 中找到了这些膜的一些实例。这些参考文献公开与

沉积源并行使用第二前侧离子束或其它离子源以在衬底表面获得离子通量与  $\text{LiCoO}_2$  蒸气通量的交迭区。这些参考文献没有一份公开了在沉积过程中的膜温度数据或膜的其它温度数据以支持低温处理的主张。

[0011] 很难通过溅射材料层或通过使用离子通量的轰击形成均匀的沉积。使用来自相对于衬底占据不相同的位置和范围的两种源的两种均匀的同步分布,极大地增加在实现均匀的材料沉积中所涉及的困难。这些参考文献没有公开薄膜电池的可靠制造所需的均匀的材料沉积。人们对有利于电池产品的材料均匀性的良好认识的规定是 5% 的  $1-\Sigma$  (one-sigma) 的材料均匀性是在薄膜制备中的标准。发现约 86% 具有这种均匀性的膜对于电池制造是可接受的。

[0012] 还更困难的是按衬底比例来制造如 200mm 或 300mm 的尺度。实际上,在使用溅射沉积以及离子束沉积的上述讨论的参考文献中,只公开了小面积的靶和小面积的衬底。这些参考文献公开了唯一的可行性结果。在这些参考文献中没有公开由两种独立的前侧源 (front side source) 实现均匀的分布的方法。

[0013] 此外,常规材料和制造方法可能限制所制造电池的能量密度的容量,从而导致电池越多需要占据越大的体积。特别需要制造具有大的每单位体积储能量的电池以提供低重量和低体积的电池。

[0014] 因此,需要用于将结晶材料例如  $\text{LiCoO}_2$  材料沉积到衬底上的低温方法。特别是,需要允许以足够低的热预算制造用于电池结构体的阳极锂膜,从而允许在低温材料如不锈钢、铝或铜箔上制造功能化结构体的方法。

[0015] 发明概述

[0016] 根据本发明,描述以脉冲调制的直流物理气相沉积法沉积  $\text{LiCoO}_2$  层。这种沉积可以提供具有适宜的  $\langle 101 \rangle$  取向的  $\text{LiCoO}_2$  结晶层的低温、高沉积速率的沉积。所述沉积的一些实施方案解决了对  $\text{LiCoO}_2$  膜的高速率沉积的需要,所述  $\text{LiCoO}_2$  膜可以用作固态可充电 Li 电池中的阴极层。根据本发明的方法的实施方案可以消除常规上使  $\text{LiCoO}_2$  层结晶所需要的高温 ( $> 700^\circ\text{C}$ ) 退火步骤。

[0017] 根据本发明一些实施方案的沉积  $\text{LiCoO}_2$  层的方法包括将衬底放置在反应器中;使包含氩气和氧气的气体混合物流过所述反应器;和将脉冲调制的 DC 功率施加到相对所述衬底放置的由  $\text{LiCoO}_2$  形成的靶上。在一些实施方案中,在所述衬底上形成  $\text{LiCoO}_2$  层。此外,在一些实施方案中,所述  $\text{LiCoO}_2$  层是取向  $\langle 101 \rangle$  的结晶层。

[0018] 在一些实施方案中,可以形成层叠的电池结构体。所述层叠的电池结构体包含沉积在薄衬底上的一个或多个电池层叠体,其中每一个电池层叠体包含:导电层、沉积在所述导电层上的结晶  $\text{LiCoO}_2$  层、沉积在所述  $\text{LiCoO}_2$  层上的 LiPON 层;和沉积在所述 LiPON 层上的阳极。可以将顶部的导电层沉积在所述一个或多个电池层叠体上。

[0019] 在一些实施方案中,可以在聚集型设备 (cluster tool) 中形成电池结构。在聚集型设备中制造电池的方法包括:将衬底装载到聚集型设备中;在所述聚集型设备的第一室中,将导电层沉积在所述衬底上;在所述聚集型设备的第二室中,将结晶  $\text{LiCoO}_2$  层沉积在所述导电层上;在所述聚集型设备的第三室中,将 LiPON 层沉积在所述  $\text{LiCoO}_2$  层上;在第四室中,将阳极层沉积在所述  $\text{LiCoO}_2$  层上;和在所述聚集型设备的第五室中,将第二导电层沉积在所述 LiPON 层上。

[0020] 用于固定薄衬底的固定装置可以包含顶部和底部,其中所述薄衬底是在当所述顶部附在所述底部上时被固定的。

[0021] 下面参考下列附图进一步论述本发明的这些和其它实施方案。应该理解上面的概述和下面的详述都只是示例性和说明性的,并不限制要求保护的本发明。此外,关于在沉积处理过程中或在结合这些层的装置工作时的某些层的沉积或性能的具体说明或理论仅仅是为了说明而表述的,而不应该被认为限制本发明公开内容或权利要求的范围。

[0022] 附图简述

[0023] 图 1A 和 1B 说明了可以在根据本发明的沉积方法中使用的脉冲调制的 DC 偏压式反应性沉积装置。

[0024] 图 2 显示了可以用于图 1A 和 1B 中说明的反应器的靶的一个实例。

[0025] 图 3 说明了根据本发明的一些实施方案的薄膜电池设计。

[0026] 图 4A 和 4B 显示了根据本发明的实施方案沉积的  $\text{LiCoO}_2$  膜的 x 射线衍射分析和 SEM 照片。

[0027] 图 5A 至 5E 显示了根据本发明的一些实施方案的  $\text{LiCoO}_2$  膜的 SEM 照片。

[0028] 图 6A 说明了根据本发明的一些实施方案沉积在薄衬底上的  $\text{LiCoO}_2$  层。

[0029] 图 6B 说明了根据本发明的一些实施方案沉积在薄衬底上的导电层之上的  $\text{LiCoO}_2$  层。

[0030] 图 7A、7B、7C 和 7D 说明了可以在根据本发明的一些实施方案沉积的  $\text{LiCoO}_2$  层在沉积时使用的薄衬底支架和掩模的配置。

[0031] 图 8 说明了可以用于形成具有根据本发明的一些实施方案沉积的  $\text{LiCoO}_2$  层的电池的聚集型设备。

[0032] 图 9A 和 9B 说明了具有根据本发明的一些实施方案沉积的  $\text{LiCoO}_2$  层的层叠电池结构的实例。

[0033] 图 10A 至 10D 说明了沉积在硅晶片上的铱层上面的  $\text{LiCoO}_2$  的沉积和退火的步骤。

[0034] 图 11A 至 11D 说明了根据本发明一些实施方案形成在铱层上面的单层电池。

[0035] 图 12A 至 12L 说明了结晶  $\text{LiCoO}_2$  层在硅或氧化铝衬底上的沉积。

[0036] 在所述图中,具有相同标记的元件具有相同或类似的功能。

[0037] 发明详述

[0038] 根据本发明的实施方案,通过脉冲调制的 dc 物理气相沉积 (PVD) 法将  $\text{LiCoO}_2$  膜沉积在衬底上。与例如 Kim 等相反,根据本发明一些实施方案的  $\text{LiCoO}_2$  膜提供结晶  $\text{LiCoO}_2$  膜,它是在不使用金属成核或阻挡下层膜的情况下,在沉积过程中沉积在衬底温度低到约  $220^\circ\text{C}$  的衬底上的。通过退火,可以使沉积原样 (as-deposited) 的  $\text{LiCoO}_2$  膜容易熟化至很高的结晶状态。另外,当在贵金属膜上安置时,可以将沉积原样的结晶膜在进一步大大降低的温度例如低至  $400$  至  $500^\circ\text{C}$  而不是在  $700^\circ\text{C}$  的温度退火,因而提供了固态电池在更低温度的衬底上的沉积、退火和制造。

[0039] 在本申请中,描述一种不需要第二前侧离子源或离子辅助设备 (assistance) 的单一扩展源,所述单一扩展源按比例确定为  $400\text{mm} \times 500\text{mm}$  用于制造,以在  $2000\text{cm}^2$  的面积上以每小时  $1.2$  微米厚度的沉积速率实现在  $25$  个点测量的  $\text{LiCoO}_2$  均匀性为  $3\%$  的  $1-\Sigma$ 。

[0040] 关于使用这种方法的其它沉积,在沉积过程中的衬底的温度测量表明衬底保持小

于 224°C。使用从 Omega Engineering, Stamford, Ct 购买的温度粘结剂 (sticker) (Model no. TL-F-390, 在 199-224°C 是活性的) 进行温度测量。

[0041] 此外, 在一些实施方案中, 根据本发明沉积的膜可以具有高于常规膜的方法约 10 至约 30 倍的沉积速率。在表 I 中说明了根据本发明沉积的膜的沉积厚度和沉积时间。此外, 可以将根据本发明的膜沉积在宽面积的衬底上, 所述衬底具有的表面面积为现有的溅射方法的表面面积的 10 至 50 倍, 从而导致高得多的生产率和低得多的制造成本, 由此提供高容量、低成本的电池。

[0042] 此外, 不使用离子源的常规沉积方法能够沉积非晶  $\text{LiCoO}_2$  层, 但是沉积不了结晶  $\text{LiCoO}_2$  层。令人惊奇的是, 根据本发明的一些实施方案的沉积, 沉积出具有通过 x 射线衍射技术容易测量的相当大的结晶性的  $\text{LiCoO}_2$  层。在一些实施方案中, 沉积原样的  $\text{LiCoO}_2$  层的结晶性足以用于电池结构, 而不用进一步的热处理。在一些实施方案中, 通过与沉积在低温衬底上的膜相适合的具有低的热预算的热处理, 使沉积原样的  $\text{LiCoO}_2$  层的结晶性得到提高。

[0043] 此外, 根据本发明的一些实施方案沉积的一些  $\text{LiCoO}_2$  层的沉积原样的化学计量表明这种层足以用于电池。在沉积具有结晶性并且具有足够化学计量的  $\text{LiCoO}_2$  膜的证明能力的情况下, 可以制造使用沉积原样的  $\text{LiCoO}_2$  膜的电池。将  $\text{LiCoO}_2$  层热处理可以提高结晶性并且降低阻抗。

[0044] 在一些实施方案中, 在衬底上直接沉积具有  $\langle 101 \rangle$  或  $\langle 003 \rangle$  结晶取向的  $\text{LiCoO}_2$  结晶层。结晶材料的沉积可以消除或减少使膜结晶并且取向的后续高温退火或贵金属层的需要。消除高温退火允许在轻重量和低温衬底如不锈钢箔、铜箔、铝箔和塑料片上形成电池结构, 从而降低电池的重量和成本, 同时保持 Li 电池的能量密度储存能力。在一些实施方案中, 可以在贵金属层如铱上沉积结晶  $\text{LiCoO}_2$  层, 从而导致提高结晶性所需的熟化热预算进一步显著降低。

[0045] 在下列专利申请中描述了通过脉冲调制的 DC 偏压式反应性离子沉积的材料沉积: Hongmei Zhang 等的美国专利申请序列号 10/101863, 题目为 "Biased Pulse DC Reactive Sputtering of Oxide Films", 2002 年 3 月 16 日提交。在下列专利申请中描述了靶的制备: Vassiliki Milonopoulou 等的美国专利申请序列号 10/101, 341, 题目为 "Rare-Earth Pre-Alloyed PVD Targets for Dielectric Planar Applications", 2002 年 3 月 16 日提交。美国专利申请序列号 10/101863 和美国专利申请序列号 10/101, 341 各自均被转让给与本公开相同的受让人, 它们各自的全部内容都被结合在此。在美国专利号 6, 506, 289 中也描述了氧化物材料的沉积, 其全部内容也通过引用结合在此。可以使用与在美国专利号 6, 506, 289 和美国申请序列号 10/101863 中具体描述的那些类似的方法沉积透明的氧化物膜。

[0046] 图 1A 显示了根据本发明的由靶 12 溅射材料的反应器装置 10 的示意图。在一些实施方案中, 装置 10 可以是例如根据来自 Applied Komatsu 的 AKT-1600 PVD (400×500mm 的衬底尺寸) 系统或来自 Applied Komatsu, Santa Clara, CA 的 AKT-4300 (600×720mm 的衬底尺寸) 系统改造的。例如, AKT-1600 反应器具有通过真空传输室连接的三个沉积室。可以改进这些 AKT 反应器使得在材料膜的沉积过程中, 将脉冲调制的 DC 功率供应到靶上并且将 RF 功率供应到衬底上。

[0047] 装置 10 包含靶 12, 该靶 12 通过滤波器 15 与脉冲调制的 DC 电源 14 电连接。在一些实施方案中, 靶 12 是提供沉积在衬底 16 上的材料的宽面积溅射源的靶。将衬底 16 与靶 12 平行并且相对放置。靶 12 在由脉冲调制的 DC 电源 14 将功率施加到其上时起着阴极的作用, 并且被等效称为阴极。将电功率施加到靶 12 上产生等离子体 53。将衬底 16 通过绝缘体 54 与电极 17 电容连接。可以将电极 17 连接到 RF 电源 18 上。将磁铁 20 扫描穿过靶 12 的顶部。

[0048] 对于如通过装置 10 进行的脉冲调制式反应性 dc 磁控管溅射, 通过电源 14 供应到靶 12 上的电源的极性在负电压和正电压之间振荡。在正电压期间, 在靶 12 的表面上的绝缘层放电并且防止产生电弧。为了获得无电弧沉积, 脉冲频率超过可以取决于靶材料、阴极电流和反向时间的临界频率。使用如装置 10 中所示的反应性脉冲 DC 磁控管溅射, 可以制备高质量的氧化物膜。

[0049] 脉冲调制的 DC 电源 14 可以是任何脉冲调制的 DC 电源, 例如 AdvancedEnergy, Inc 的 AE Pinnacle plus 10K。在这种 DC 电源的情况下, 可以供应频率在 0 和 350kHz 之间的高达 10kW 的脉冲调制的 DC 功率。反向电压可以是负的靶电压的 10%。使用其它电源可能导致不同的功率特性、频率特性和反向电压百分比。可以将关于这种实施方案的电源 14 的反向时间调整在 0 和 5  $\mu$ s 之间。

[0050] 滤波器 15 防止来自电源 18 的偏压功率耦合到脉冲调制的 DC 电源 14 中。在一些实施方案中, 电源 18 可以是 2MHz RF 电源, 例如由 ENI, Colorado Springs, Co. 制造的 Nova-25 电源。

[0051] 在一些实施方案中, 滤波器 15 可以是 2MHz 正弦波带阻滤波器。在一些实施方案中, 滤波器的带宽可以是约 100kHz。因此, 滤波器 15 防止来自衬底 16 的偏压的 2MHz 功率损害电源 14, 并且允许脉冲调制的 dc 功率和频率通过。

[0052] 脉冲调制的 DC 沉积的膜不是完全密集的, 并且可能具有柱状结构。由于在柱状物之间的边界, 柱状结构可能对高密度是重要的薄膜应用如阻挡膜和电介质膜有害。所述柱状物起着降低材料的介电强度的作用, 但是可能提供使电流、离子电流、气体或其它化学试剂如水传输或扩散的扩散通道。在固态电池的情况下, 因为柱状结构允许 Li 通过材料边界更好地传输, 由根据本发明的方法获得的具有结晶性的柱状结构对电池性能有利。

[0053] 在 Phoenix 系统中, 例如, 为了将沉积在具有约 600 $\times$ 720mm 的尺寸的, 靶 12 可以具有约 800.00 $\times$ 920.00mm $\times$ 4 至 8mm 的有效尺寸。可以将衬底 16 的温度调节到 -50 $^{\circ}$ C 和 500 $^{\circ}$ C 之间。在靶 12 和衬底 16 之间的距离可以在约 3 和约 9cm 之间 (在一些实施方案中, 在 4.8 和 6cm 之间)。可以将工艺气体以高达 200sccm 的速率引入到装置 10 的室中, 同时可以将装置 10 的室中的压力保持在约 7 和 6 毫托之间。磁铁 20 提供被定向在靶 12 的平面内并且强度为约 400 和约 600 高斯之间的磁场, 并且以小于约 20-30 秒 / 扫描的速率横跨靶 12 移动。在使用 Phoenix 反应器的一些实施方案中, 磁铁 20 可以是尺寸约为 150mm $\times$ 800mm 的跑道形磁铁。

[0054] 图 2 说明了靶 12 的一个实例。沉积在位于载体板 17 上的衬底上的膜具有良好的厚度均匀性, 其中所述载体板 17 与靶 12 的区域 52 正对。区域 52 是图 1B 所示的暴露于均匀的等离子体环境下的区域。在一些实施中, 载体 17 可以是与区域 52 共同扩张的。图 2 所示的区域 24 指其内可以同时实现物理和化学的均匀沉积的区域, 例如, 物理和化学均匀

性提供折射率均匀性、氧化物膜均匀性或金属膜均匀性的地方。图 2 显示了提供厚度均匀性的靶 12 的区域 52, 所述区域 52 通常大于对沉积膜提供厚度和化学均匀性的靶 12 的区域 24。然而, 在最佳方法中, 区域 52 和 24 可以是共同扩张的。

[0055] 在一些实施方案中, 磁铁 20 在一个方向例如在图 2 中的 Y 方向上延伸超出区域 52, 使得扫描只在一个方向例如 X 方向上是必需的, 以提供时间平均的均匀磁场。如图 1A 和 1B 中所示, 磁铁 20 可以扫描穿过比均匀的溅射侵蚀的区域 52 更大的靶 12 的整个范围。磁铁 20 在与靶 12 的平面平行的平面内移动。

[0056] 均匀靶 12 与大于衬底区域 16 的靶区域 52 的组合可以提供厚度高度均匀的膜。此外, 沉积膜的材料性能可以是高度均匀的。在大于或等于以均匀膜厚度涂覆的区域的区域上面, 靶表面的溅射条件如侵蚀的均匀性、在靶表面的等离子体平均温度和靶表面与处理的气相环境的平衡是均匀的。另外, 膜厚度均匀的区域大于或等于具有高度均匀的电、机械或光学性能如折射率、化学计量、密度、透射或吸收率的膜的区域。

[0057] 靶 12 可以由提供用于  $\text{LiCoO}_2$  沉积的恰当化学计量的任何材料形成。典型的陶瓷靶材料包含 Li 和 Co 的氧化物以及金属 Li 和 Co 添加剂和掺杂剂如 Ni、Si、Nb 或其它适合的金属氧化物添加剂。在本公开中, 靶 12 可以由用于沉积  $\text{LiCoO}_2$  膜的  $\text{LiCoO}_2$  形成。

[0058] 在本发明的一些实施方案中, 形成材料砖。可以将这些砖装配在垫板上以形成用于装置 10 的靶。宽面积的溅射阴极靶可以由更小的砖的密集阵列形成。因此, 靶 12 可以包含多块砖, 例如包含在 2 至 60 块之间的独立砖。可以将砖精加工成一定尺寸, 使得提供小于约 0.010" 至约 0.020" 或小于半毫米的边缘式非接触的砖与砖的边宽, 以消除可能发生在砖 30 的相邻砖之间的等离子体处理。在图 1B 中, 在靶 12 的砖和暗区阳极或接地屏蔽 19 之间的距离有时可以更大, 以提供非接触组件或者在处理室调节或操作过程中提供热膨胀公差。

[0059] 如图 1B 中所示, 在上覆衬底 16 的区域中, 可以在靶 12 和衬底 16 之间的区域内产生均匀的等离子体环境。可以在整个靶 12 下面延伸的区域 51 中产生等离子体 53。靶 12 的中心区域 52 可以经受均匀的溅射侵蚀的条件。如在此进一步论述那样, 则沉积在置于中心区域 52 下面的任何地方的衬底上的层在厚度和其它性能方面 (即, 介电性、光学指数或材料浓度) 可以是均匀的。在一些实施方案中, 靶 12 基本上是平坦的, 以提供沉积在衬底 16 上的膜的均匀性。实际上, 靶 12 的平面性可以指在区域 52 的靶表面的所有部分都是不超过几毫米的平坦表面, 并且可以典型地为不超过 0.5mm 的平坦表面。

[0060] 图 3 显示了具有根据本发明的一些实施方案沉积的  $\text{LiCoO}_2$  层的电池结构。如图 3 中所示, 将金属集电层 302 沉积在衬底 301 上。在一些实施方案中, 可以在沉积  $\text{LiCoO}_2$  层 303 之前, 以各种方法将集电层 302 形成图案。而且, 根据一些实施方案,  $\text{LiCoO}_2$  层 303 可以是沉积的结晶层。在本发明的一些实施方案中, 层 303 在无需结晶热处理的情况下就已是结晶的。因此, 衬底 301 可以是硅晶片、钛金属、氧化铝或其它常规的高温衬底, 但是还可以是低温材料如塑料、玻璃或其它能够对来自高温结晶热处理的损害敏感的材料。这种特性可以具有降低通过本发明形成的电池结构的费用和重量的很大优点。 $\text{LiCoO}_2$  的低温沉积允许电池层一个接一个的连续沉积。这种方法具有在不包含衬底层的情况下, 以层叠状态获得连续的电池结构层的优点。叠层式电池提供更高的比能量密度以及低阻抗的充电和放电操作。



[0061] 在一些实施方案中,可以在衬底 301 上沉积氧化物层。例如,可以在硅晶片上沉积硅氧化物层。可以在导电层 302 和衬底 301 之间形成其它层。

[0062] 如在图 3 中进一步显示,在  $\text{LiCoO}_2$  层 303 上面沉积 LiPON 层 304 ( $\text{Li}_x\text{P}_y\text{O}_z\text{N}_7$ )。LiPON 层 304 是电池 300 的电解质,而  $\text{LiCoO}_2$  层 303 作为阴极。可以在 LiPON 层 304 上面沉积金属导电层 305 以完成电池。金属导电层 305 可以包含与 LiPON 层 304 相邻的锂。

[0063] 在 LiPON 层 304 上面沉积阳极 305。阳极 305 可以是例如蒸发的锂金属。还可以使用其它材料,例如镍。然后将作为导电材料的集电极 306 沉积在阳极 305 的至少一部分上面。

[0064] 通过 Li 离子在从集电极 306 至集电极 302 的方向上迁移,以将集电极 306 和集电极 302 之间的电压保持为恒定电压,使得 Li 基薄膜电池进行工作。于是,电池结构 300 供应稳定电流的能力依赖于 Li 离子扩散通过 LiPON 层 304 和  $\text{LiCoO}_2$  层 303 的能力。通过薄膜电池中的块状阴极  $\text{LiCoO}_2$  层 303 的 Li 迁移借助晶粒或晶粒边界发生。在本公开中不受任何特定的迁移理论限制的情况下,认为是其平面与衬底 302 平行的晶粒堵塞了 Li 离子的流动,同时以与衬底 301 垂直的平面取向(即,与 Li 离子流的方向平行取向)的晶粒促进 Li 扩散。因此,为了提供高电流的电池结构, $\text{LiCoO}_2$  层 303 应该包含以  $\langle 101 \rangle$  方向或  $\langle 003 \rangle$  方向取向的晶体。

[0065] 根据本发明,可以使用如上所述的脉冲调制的 DC 偏压的 PVD 系统在衬底 302 上沉积  $\text{LiCoO}_2$  膜。另外,可以改进 AKT 1600 PVD 系统以提供 RF 偏压,并且可以使用 Advanced Energy Pinnacle plus 10K 脉冲调制的 DC 电源对靶提供功率。电源的脉冲频率可以从约 0KHz 变化至约 350KHz。电源的功率输出在 0 和约 10kW 之间。在 dc 溅射的情况下,可以使用电阻率在约 3 至约 10k $\Omega$  的范围内的致密  $\text{LiCoO}_2$  膜的靶。

[0066] 在一些实施方案中,在 Si 晶片上沉积  $\text{LiCoO}_2$  膜。可以使用包含氧气和氩气的气流,在一些实施方案中,氧气与氩气的比率在 0 至约 50% 的范围内,同时总气流约为 80sccm。在沉积过程中,脉冲频率在约 200kHz 至约 300kHz 的范围。还可以将 RF 偏压施加到衬底上。在多次试验中,根据  $\text{O}_2/\text{Ar}$  比率以及衬底偏压,沉积速率从约 2 $\text{\AA}/(\text{kW 秒})$  变化至约 1 $\text{\AA}/(\text{kW 秒})$ 。

[0067] 表 I 说明了根据本发明的  $\text{LiCoO}_2$  的一些示例性沉积。对得到的薄膜取得的 XRD(x 射线衍射)结果说明根据本发明沉积的膜是结晶膜,该结晶膜通常具有高度纹理化的大小达到约 150nm 的晶粒尺寸。占优势的晶体取向对  $\text{O}_2/\text{Ar}$  比率显得敏感。对于某些  $\text{O}_2/\text{Ar}$  比率( $\sim 10\%$ ),沉积原样的膜具有在  $\langle 101 \rangle$  方向或  $\langle 003 \rangle$  方向上的优选取向和生长差的  $\langle 003 \rangle$  平面。

[0068] 图 4A 和 4B 分别说明了作为表 I 中的实施例 15 沉积的  $\text{LiCoO}_2$  膜的 XRD 分析和 SEM 横截面。对于初始温度约为 30 $^\circ\text{C}$  的衬底,使用 2kW 的靶功率、300kHz 的频率以及 60sccm 的 Ar 和 20sccm 的  $\text{O}_2$ ,在 Si 晶片上沉积这种  $\text{LiCoO}_2$  膜。如图 4A 的 XRD 分析所示,强的  $\langle 101 \rangle$  峰表示  $\text{LiCoO}_2$  晶体的强取向显示在适宜的  $\langle 101 \rangle$  结晶方向上。图 4B 中所示的 SEM 横截面进一步显示了具有  $\langle 101 \rangle$  方向的膜的柱状结构和得到的  $\text{LiCoO}_2$  晶体的晶粒边界。

[0069] 图 5A 至 5E 显示了根据本发明的进一步示例性沉积的  $\text{LiCoO}_2$  晶体的 SEM 横截面。在每一个实施例中,使用约 2kW 的靶功率和约 250kHz 的频率,在 Si 晶片上进行  $\text{LiCoO}_2$  膜的沉积。在图 5A 中所示的  $\text{LiCoO}_2$  膜对应于表 I 中的示例性沉积实施例 1。在图 5A 中所示的

LiCoO<sub>2</sub> 膜的沉积中,不使用偏压功率,以及氩气流量约为 80sccm 并且氧气流量约为 0sccm。在 400×500mm 的全部衬底区域上面都实现了约 1.45 μm/ 小时的沉积速率。此外,如在图 5A 所示的横截面中说明,实现了 LiCoO<sub>2</sub> 的 <101> 取向。

[0070] 图 5A 中所示的 LiCoO<sub>2</sub> 层的沉积速率很高,可能归因于陶瓷 LiCoO<sub>2</sub> 氧化物溅射靶的较高电导率或较低电阻率。使用欧姆计,在靶 12 表面上的约 4cm 的距离上测量出 10 千欧姆的靶电阻。这种高速率可以在宽的区域上,在短时间内以高速率制备电池所需的等于或厚于 3 微米的 LiCoO<sub>2</sub> 层,从而导致很高的生产率和很低的成本。在这种低的靶功率下,通过相同测量技术在相同距离上测量的数量级约为 500k Ω 或更高的靶电阻不允许这种高溅射效率或高沉积速率。常规的靶材料的电阻可能是高得不可测量。在约 4cm 的表面上的 100k Ω 的电阻导致高溅射效率和高沉积效率。此外,因为沉积速率典型地与靶功率几乎成直线比例,所以在 6kW 的沉积产生约 3 μm/ 小时的沉积速率,这样的沉积速率对于 Li 基薄膜固态电池在 400×500mm<sup>2</sup> 的表面面积上的可制造性是很适宜的沉积速率。

[0071] 图 5B 中所示的 LiCoO<sub>2</sub> 层是在作为表 I 中的实施例 7 列举的条件下沉积的。此外,在沉积中没有使用偏压。使用约 72sccm 的氩气流量和约 8sccm 的氧气流量。沉积速率显著降低至约 0.85 μm/ 小时。此外,尽管可以辨别 <101> 结晶,但是 <101> 结晶在图 5A 中所示的膜的沉积中不是明显显示的。

[0072] 图 5C 中所示的 LiCoO<sub>2</sub> 膜是根据表 I 中的实施例 3 沉积的。在这种沉积中,将 100W 的偏压功率施加到衬底上。此外,使用 72sccm 的氩气流量和 8sccm 的氧气流量。沉积速率约为 0.67 μm/ 小时。因此,与图 5B 中所示的 LiCoO<sub>2</sub> 膜相比,偏压的施加进一步降低沉积速率(从图 5B 中所示的实施例的 0.85 μm/ 小时降低至图 5C 中所示的实施例的 0.67 μm/ 小时)。此外,形成的晶体的需要的 <101> 方向性显得进一步降低。

[0073] 图 5D 中所示的 LiCoO<sub>2</sub> 膜对应表 I 中的实施例 4。在这种沉积中,增加 Ar/O<sub>2</sub> 的比率。如图 5D 中所示,增加 Ar/O<sub>2</sub> 的比率提高结晶性。相对于在图 5C 中说明的实施例,使用约 76sccm 的氩气流和约 4sccm 的氧气流以及保持对衬底的 100W 偏压,进行在图 5D 中说明的沉积。LiCoO<sub>2</sub> 的沉积速率从在图 5C 中说明的 0.67 μm/ 小时的速率提高至 0.79 μm/ 小时。

[0074] 在图 5E 中说明的示例性沉积对应表 I 中的实施例 5。将衬底温度设定在约 200℃,同时将偏压功率保持在约 100W。将氩气流量设定在约 76sccm,并且将氧气流量设定在约 4sccm。得到的 LiCoO<sub>2</sub> 层的沉积速率约为 0.74 μm/ 小时。

[0075] 在表 I 的实施例 6 中,将氩气流量设定在约 74sccm 并且将氧气流量设定在约 6sccm,从而导致约 0.67 μm/ 小时的 LiCoO<sub>2</sub> 沉积速率。因此,相对于在图 5E 中说明的沉积,增加氩气和氧气流量这两者导致更低的沉积速率。

[0076] 数据清楚地表明沉积原样的 LiCoO<sub>2</sub> 结晶膜可以是在如表 II 所示的几个工艺操作条件下获得的。具体是,对于根据本发明的实施方案的工艺操作条件,获得了在低功率下的非常高的沉积速率,并且同时获得了取向晶体结构。

[0077] 图 6A 说明了根据本发明的一些实施方案在薄衬底 601 上沉积的 LiCoO<sub>2</sub> 层 602。使用沉积在薄衬底 601 上的结晶 LiCoO<sub>2</sub> 阴极膜 602,可以实现更高的锂离子迁移率,所述薄衬底 601 具有与电池层叠体本身的厚度相当的厚度,而不是具有电池层叠体的厚度的多倍或几十倍的厚度。这种膜可以导致更快的充电和放电速率。衬底 601 可以由薄金属片(例

如铝、钛、不锈钢或其它适合的薄金属片)形成,可以由聚合物或塑料材料形成,或者可以由陶瓷或玻璃材料形成。如图 6B 中所示,如果衬底 601 是绝缘材料,则可以在衬底 601 和  $\text{LiCoO}_2$  层 602 之间沉积导电层 603。

[0078] 在薄衬底上沉积材料包括在沉积过程中固定并且放置衬底。图 7A、7B、7C 和 7D 说明了用于固定薄膜衬底的可重复使用的固定装置 700。如图 7A 中所示,可重复使用的固定装置 700 包含咬在一起的顶部 701 和底部 702。将薄衬底 601 放置在顶部 701 和底部 702 之间。如图 7B 中所示,顶部 701 和底部 702 使衬底 601 被施加张力,随后在顶部 701 靠近底部 702 时被夹住。通过固定装置 700 可以容易地固定衬底 601,因而可以将衬底 601 处理并且定位。在一些实施方案中,将衬底 601 的拐角即区域 703 除去,使得在顶部 701 靠近底部 702 时,因避免了“卷绕”拐角夹紧作用而使衬底 601 更容易拉伸。

[0079] 如图 7C 中所示,可以将掩模 712 附着在固定装置 700 上。在一些实施方案中,固定装置 700 包含导向装置以使固定装置 700 对准掩模 712。在一些实施方案中,可以将掩模 712 附着在固定装置 700 上,并且与固定装置 700 一起移动。可以将掩模 712 放置在固定装置 700 中的衬底 601 上的任何适宜的高度。因此,掩模 712 可以起着接触或接近式的掩模的作用。在一些实施方案中,掩模 712 由装配在类似于固定装置 700 的固定装置中的另一个薄衬底形成。

[0080] 如图 7C 和 7D 中所示,可以将固定装置 700 和掩模 712 相对于支架 710 放置。例如,支架 710 可以是如图 1A 和 1B 所示的处理室的基座、支架或静电吸盘。固定装置 700 和掩模 712 可以具有允许相互容易对准以及与支架 710 容易对准的结构元件。在一些实施方案中,掩模 712 在处理室中是固有的,并且如图 7D 中所示,并且在将固定装置 700 定位在支架 710 上的过程中与固定装置 700 对准。

[0081] 使用如图 7A、7B、7C 和 7D 中所示的固定装置 700 允许在处理室中处理薄膜衬底。在一些实施方案中,薄膜衬底可以约为  $10\ \mu\text{m}$  或更大。此外,一旦装配在固定装置 700 中,就可以将薄膜衬底 601 处理并且从处理室移动到处理室。因此,可以使用多处理室系统形成包含一层或多层根据本发明实施方案沉积的  $\text{LiCoO}_2$  层的层叠体。

[0082] 图 8 说明了用于处理薄膜衬底的聚集型设备 800。例如,聚集型设备 800 可以包含加载锁 (load lock) 802 和加载锁 803,通过所述加载锁装载被装配的薄膜衬底 601 并且从聚集型设备 800 中取出得到的装置。室 804、805、806、807 和 808 是用于材料的沉积、热处理、蚀刻或其它处理的处理室。室 804、805、806、807 和 808 中的一个或多个可以是上述相对于图 1A 和 1B 所述的脉冲调制的 DC PVD 室,并且在这些室中可以沉积根据本发明实施方案沉积的  $\text{LiCoO}_2$  膜。

[0083] 处理室 804、805、806、807 和 808 以及加载锁 802 和 803 通过传输室 801 连接。传输室 801 包含在处理室 804、805、806、807 及 808 与加载锁 802 及 803 之间来回移动各个晶片的衬底传输机械手臂。

[0084] 在常规的薄膜电池的制造中,将陶瓷衬底装载到加载锁 803 中。可以在室 804 中沉积薄金属层,随后在室 805 中进行  $\text{LiCoO}_2$  沉积。然后通过加载锁 803 取出衬底,以在聚集型设备 800 外面的空气中进行热处理。然后通过加载锁 802 将处理后的晶片再次装载到聚集型设备 800 中。可以在室 806 中沉积 LiPON 层。然后再次将所述晶片从聚集型设备 800 中取出以沉积锂阳极层,或者有时可以改装室 807 以沉积锂阳极层。在室 808 中沉积第二

金属层以形成充电集电极和阳极集电极。然后将完成的电池结构体从聚集型设备 800 中通过加载锁 802 卸载。通过在传输室 801 中的机械手臂在室间来回移动晶片。

[0085] 根据本发明制造的电池结构体可以使用装载到固定装置如固定装置 700 中的薄膜衬底。然后将固定装置 700 装载到加载锁 803 中。室 804 还可以包括导电层的沉积。然后室 805 包括根据本发明实施方案的  $\text{LiCoO}_2$  层的沉积。然后可以在室 806 中沉积 LiPON 层。还可以改装室 807 以沉积富锂材料如锂金属,并且可以将室 808 用于沉积集电极的导电层。在这种方法中,没有使用热处理来使  $\text{LiCoO}_2$  层结晶。

[0086] 薄膜电池工艺的另一个优点是层叠电池结构体的能力。换句话说,装载到聚集型设备 800 中的衬底可以多次通过处理室 804、805、806、807 和 808,以制造多重层叠的电池结构体。图 9A 和 9B 示出了这些电池结构体。

[0087] 图 9A 示出了平行结合的层叠体。如图 9A 中所示,将例如可以是塑料衬底的衬底 601 装载到加载锁 803 中。导电层 603,例如约  $2\ \mu\text{m}$  的铝、铜、铱或其它材料作为底部的集电极。例如,导电层 603 可以在室 804 中进行沉积。然后在导电层 603 上沉积  $\text{LiCoO}_2$  层 602。根据本发明的实施方案, $\text{LiCoO}_2$  层 602 可以是约  $3\text{--}10\ \mu\text{m}$ ,并且可以在室 805 中进行沉积。然后将晶片移动到室 806 中,在此可以沉积厚度为约  $.5$  至约  $2\ \mu\text{m}$  的 LiPON 层 901。在室 807 中,然后可以在其内沉积阳极层 902,例如,高达约  $10\ \mu\text{m}$  的锂金属层。然后在阳极层 902 上面沉积第二导电层 903。然后可以在第一电池层叠体上面沉积第二电池层叠体,所述第一电池层叠体由金属层 603、 $\text{LiCoO}_2$  层 602、LiPON 层 901、锂层 902 和集电导电层 903 形成。在集电导电层 903 上面,形成另一个锂层 902。在锂层 902 上面形成另一个 LiPON 层 901。在 LiPON 层 901 上面形成另一个  $\text{LiCoO}_2$  层 602,最后在  $\text{LiCoO}_2$  层 602 上面形成另一个金属层 603。在一些实施方案中,可以形成另外的层叠体。在一些实施方案中,金属层 603 和 903 在用于沉积的掩模方面不同,以形成用于将层电连接的小突起。

[0088] 如上所述,可以形成任意多个独立的电池层叠体,以形成平行的电池结构。这种电池层叠结构的平行配置可以表示为:集电极/ $\text{LiCoO}_2$ /LiPON/阳极/集电极/阳极/LiPON/ $\text{LiCoO}_2$ /集电极/ $\text{LiCoO}_2$ .../集电极。图 9B 示出了相应电池结构的备选层叠体:集电极/ $\text{LiCoO}_2$ /LiPON/阳极/集电极/ $\text{LiCoO}_2$ /LiPON/阳极/集电极.../集电极。在这种情况下,因为各个电池层叠体共用阳极,所以形成串联配置的电池层叠结构。

[0089] 为了形成在图 9A 和 9B 中所示的结构,再次将衬底循环 (rotate) 通过聚集型设备 800 的室中以沉积多组电池。通常,以这种方式可以形成任意多个电池的层叠体。

[0090] 在一些实施方案中,可以在铱上沉积化学计量的  $\text{LiCoO}_2$ 。图 10A 至 10D 说明了用于在已经沉积于 Si 晶片上的铱层上面沉积 Li-Co 的退火过程。如上所述,在靶功率为  $2\text{kW}$ 、没有偏压功率、反向时间为  $1.6\ \mu\text{s}$ 、脉冲频率为  $300\text{kHz}$ 、Ar 流为  $60\text{sccm}$  并且  $\text{O}_2$  流为  $20\text{sccm}$ 、没有预处理、历时  $7200$  秒的情况下完成  $\text{LiCoO}_2$  沉积。结果,沉积出约  $1.51\ \mu\text{m}$  的  $\text{LiCoO}_2$  层。

[0091] 图 10A 至 10D 显示了如上所述沉积的  $\text{LiCoO}_2$  的沉积原样层和退火层的 XRD 分析。沉积原样层的 XRD 分析证实了表示结晶  $\text{LiCoO}_2$  的  $\langle 003 \rangle$  取向的在  $2\theta = 18.85^\circ$  的弱峰、与需要的  $\langle 101 \rangle$  晶体方向一致的约在  $2\theta = 38.07^\circ$  的较尖锐峰和与铱的  $\langle 111 \rangle$  方向对应的在  $2\theta = 40.57^\circ$  的峰。然而, $\langle 101 \rangle \text{LiCoO}_2$  峰的位置表明  $\langle 101 \rangle \text{LiCoO}_2$  峰是非化学计量的  $\text{LiCoO}_2$ 。为了有利于用作电池层,化学计量的  $\text{LiCoO}_2$  提供最好的 Li 迁移。本领域普通技术人员应该注意到仔细调节沉积参数可以提供适宜取向的化学计量的  $\text{LiCoO}_2$ 。

[0092] 图 10B 显示了图 10A 中所示的样品在空气中于 300°C 退火 2 小时之后的 XRD 分析。如图 10B 中所示, 对应  $\langle 003 \rangle \text{LiCoO}_2$  的 XRD 峰增强, 表明进入  $\langle 003 \rangle$  方向内的  $\text{LiCoO}_2$  结晶。此外,  $\text{LiCoO}_2$  的  $\langle 101 \rangle$  峰稍稍位移至  $2\theta = 38.53^\circ$ , 表明  $\langle 101 \rangle \text{LiCoO}_2$  的更接近化学计量的结晶。然而, 在这种退火之后, 结晶  $\text{LiCoO}_2$  仍然不是化学计量的。本领域普通技术人员应该注意到退火温度等于或小于 300°C 的情况下, 退火越久和 / 或进一步调节沉积的化学计量可以导致有用取向的化学计量的  $\text{LiCoO}_2$  层。因此, 低温材料如聚合物、玻璃或金属可以用作衬底。

[0093] 图 10C 说明了来自在空气中进行 2 小时后续的 500°C 退火之后的样品的 XRD 分析。如图 10C 中所示, 更多的  $\text{LiCoO}_2$  结晶成  $\langle 003 \rangle$  层。此外,  $\langle 101 \rangle \text{LiCoO}_2$  峰再次位移至  $2\theta = 39.08^\circ$ , 表明  $\text{LiCoO}_2$  的  $\langle 012 \rangle$  层的结晶。在这种情况下,  $\langle 012 \rangle \text{LiCoO}_2$  晶体是化学计量的, 因此允许有效的 Li 迁移。本领域普通技术人员应该注意到在退火温度等于或小于 500°C 的情况下, 退火越久和 / 或进一步调节沉积的化学计量可以导致有用取向的化学计量的  $\text{LiCoO}_2$  层。因此, 低温材料如聚合物、玻璃或金属可以用作衬底。

[0094] 图 10D 说明了在空气中进行 2 小时后续的 700°C 退火之后的样品的 XRD 分析。如图 10D 中所示,  $\langle 003 \rangle \text{LiCoO}_2$  峰消失, 但是  $\langle 012 \rangle \text{LiCoO}_2$  峰相对仍然与图 10C 中说明的在 500°C 退火所显示的峰相同。

[0095] 图 10A 至 10D 证实了  $\langle 101 \rangle \text{LiCoO}_2$  在铱层上面的低温沉积。后续的 500°C 退火可以是适宜的, 以改变  $\langle 101 \rangle \text{LiCoO}_2$  层的化学计量, 但是 700°C 退火看来是不必要的。在退火温度小于 500°C 的情况下, 可以在玻璃、铝箔、塑料或其它低温衬底材料上实现  $\text{LiCoO}_2$  层在导电铱层上的沉积。退火温度小于 500°C 但大于 300°C 或延长低温退火时间还可以导致化学计量的结晶  $\text{LiCoO}_2$  的需要的取向。

[0096] 图 11A 至 11D 说明根据本发明一些实施方案的单层电池的形成。如图 11A 中所示, 可以在衬底 1101 上沉积剥离层 1102。此外, 可以在剥离层 1102 上面沉积铱层 1103。在一些实施方案中, 衬底 1101 可以是塑料、玻璃、Al 箔、Si 晶片或任何其它材料。剥离层 1102 可以是任何剥离层, 并且可以是聚合物层如聚酰亚胺、无机层如  $\text{CaF}_2$  或碳, 或由于例如氧化、热或光而丧失其粘附性的粘合剂层。剥离层是熟知的。铱层 1103 可以是约 500Å 或更厚。

[0097] 如图 11B 中所示, 如上所述, 在铱层 1103 上面沉积  $\text{LiCoO}_2$  层。在一些实施方案中, 可以在该步骤进行退火。在一些实施方案中, 可以在进行退火步骤之前沉积另外的电池层。在一些实施方案中, 有用的结晶取向的化学计量的  $\text{LiCoO}_2$  层可以在无需进一步退火的情况下导致沉积原样的  $\text{LiCoO}_2$ 。

[0098] 图 11C 说明了 LiPON 层 1105 在  $\text{LiCoO}_2$  层上面的沉积、Li 层 1106 在 LiPON 层 1105 上面的沉积和电极层 1107 在 Li 层 1106 上面的沉积。在一些实施方案中, 在此可以进行如上所述高达 500°C 的退火步骤。

[0099] 如图 11D 中所示, 可以从衬底 1101 上“剥离”所得的单个的层电池, 所述单个的层电池由铱层 1103、 $\text{LiCoO}_2$  层 1104、LiPON 层 1105、Li 层 1106 和电极层 1107 形成。这种单个的层电池可以是厚度约为 5 μm 或更大的自支撑电池。在无需衬底 1101 的情况下, 熟知的是这种电池具有大于约 1kW- 小时 / 升的储能能力。

[0100] 作为如图 11A 至 11D 中所述的剥离方法的备选方案, 可以在退火过程中除去衬底, 从而留下单个的层电池。此外, 在一些实施方案中, 可以使用溶剂、蚀刻或光处理除去衬底

1101。此外,可以将单个的层电池以任何方式组合或层叠以提供在特定电压下具有更大储能的装置。

[0101] 图 12A 说明了在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底上沉积原样的  $\text{LiCoO}_2$  膜(表 I 中的实施例 32) 的 XRD 分析。观察到宽的  $\langle 003 \rangle$  结晶  $\text{LiCoO}_2$  峰。在分析中的其余峰(没有在图 12A 中标记)由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底产生。 $\langle 003 \rangle$  峰是在根据本发明的实施方案的沉积原样的结晶  $\text{LiCoO}_2$  膜中的层状结构的特征。

[0102] 图 12B 说明了在图 12A 中所示的  $\text{LiCoO}_2$  膜在 2 小时的  $700^\circ\text{C}$  退火之后的结晶性。如图 12B 中所示, $\langle 003 \rangle$  峰变得更尖锐且更高,表明更好的结晶性。如图 12G 至 12J 中所示,与 12C 至 12F 相比,柱状结构随着退火熟化,并且晶粒尺寸随着退火变得更大。图 12B 也显示了  $\langle 012 \rangle$  和  $\langle 006 \rangle$  结晶峰。

[0103] 图 12C 至 12F 显示了与图 I 中的实施例 32 对应的沉积原样膜的粒度的 SEM 照片。图 12G 至 12J 显示了如图 12B 中说明的退火膜的粒度的 SEM 照片。图 12C 至 12F 与图 12G 至 12J 的比较说明退火处理产生增加的粒度。

[0104] 图 12K 说明了与表 I 中的实施例 31 对应的沉积原样结晶膜的形貌的断裂横截面 SEM。图 12L 说明了根据表 I 中的实施例 32 生长的膜的类似的横截面 SEM。

[0105] 本领域技术人员应该认识到在本公开中具体论述的实施例的变化和修改。这些变化和修改意在本公开的范围和精神之内。同样,所述范围只受到后附权利要求的限制。

[0106]

表I

实施例 #	靶功率 (kW)	偏压功率 (W)	反向时间 ( $\mu$ s)	频率 (kHz)	Ar (sccm)	O <sub>2</sub> (sccm)	初始衬底温度(在沉积 过程中的温度)(°C)	沉积时间 (秒)	膜厚度 ( $\mu$ m)
1	2	0	1.6	250	80	0	30	10000	3.9
2	2	0		250	72	8	30	7200	1.7
3	2	100		250	72	8	30	7200	1.34
4	2	100		250	76	4	30	7200	1.57
5	2	100		250	76	4	200	7200	1.3
6	2	100		250	74	6	200	7200	1.3
7	2	0		300	72	8	30	7200	1.58
8	2	0		300	74	6	30	7200	
9	2	100		300	74	6	30	7200	
10	2	100		300	72	8	30	7200	
11	2	100		300	70	10	30	7200	
12	2	0		300	70	10	30	7200	
13	2	0		300	72	8	30	7200	1.58
14	2	0		300	74	6	30	7200	
15	2	0		300	60	20	30	7200	

[0107]

16	2	0		300	50	30	30	7200	
17	2	200		300	60	20	30	7200	
18	2	50		300	60	20	30	7200	
19	2	0		300	70	10	30	7200	
20	2	0		300	65	15	30	7200	
21	3	0		300	65	15	30	7200	
22	2	0	1.6	250	60	20	30	7200	
23	3	0	1.6	250	60	20	30	7200	
24	2	0	1.6	250	60	20	30(NPH)	7200	
25	2	0	1.6	250	60	20	10分钟加热 30分钟冷却	7200	
26	2	0	1.6	250	60	20	没有预热	9000	
27	2	0		300	60	20	没有预热	7200	
28	2	0		300	60	20	15分钟加热 10分钟	7200	
29	2	0		250	60	20	没有预热		
30	2	0		250	60	20	10分钟, 10分钟		

[0108] 表 II

[0109]



实施例#	相	晶格	晶体结构	$d_{101}[\text{\AA}]$	$2\theta[^\circ]$	晶粒大小
15	$\text{LiCoO}_2$	菱形	强[101]	2.376(1)	37.83	~1300
16	$\text{LiCoO}_2$	菱形	强[101]	2.375(1)	37.85	~750
17	Co	立方形	随机	--	--	<50
18	Co	立方形	随机	--	--	<50
19	$\text{LiCoO}_2$	菱形	强[101]	2.370(1)	37.93	~1400
20	$\text{LiCoO}_2$	菱形	强[101]	2.372(1)	37.90	~1500
21	$\text{LiCoO}_2$	菱形	强[101]	2.370(1)	37.92	~1700
PDF	$\text{LiCoO}_2$	菱形	随机	2.408(1)	37.31	--

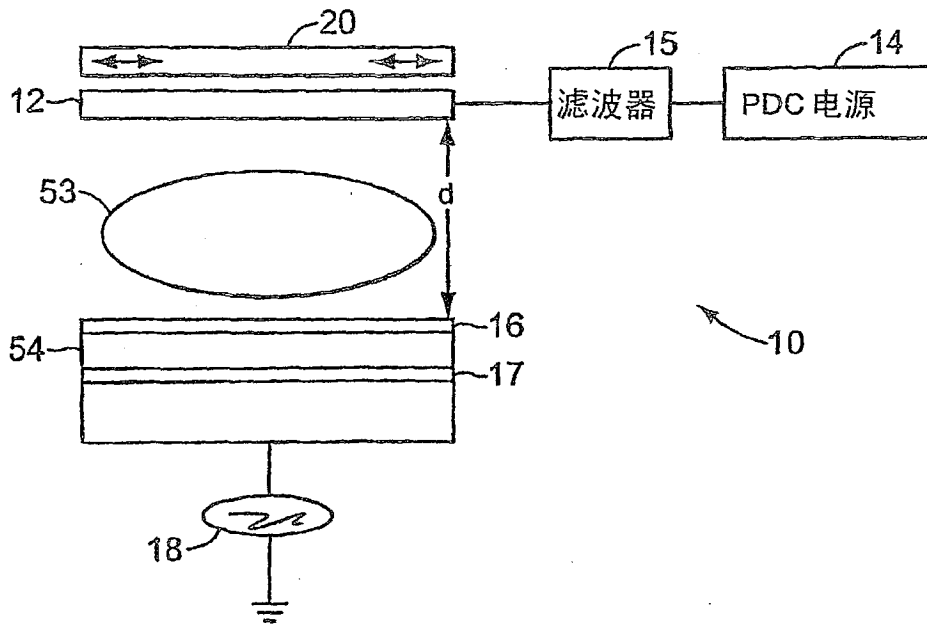


图 1A

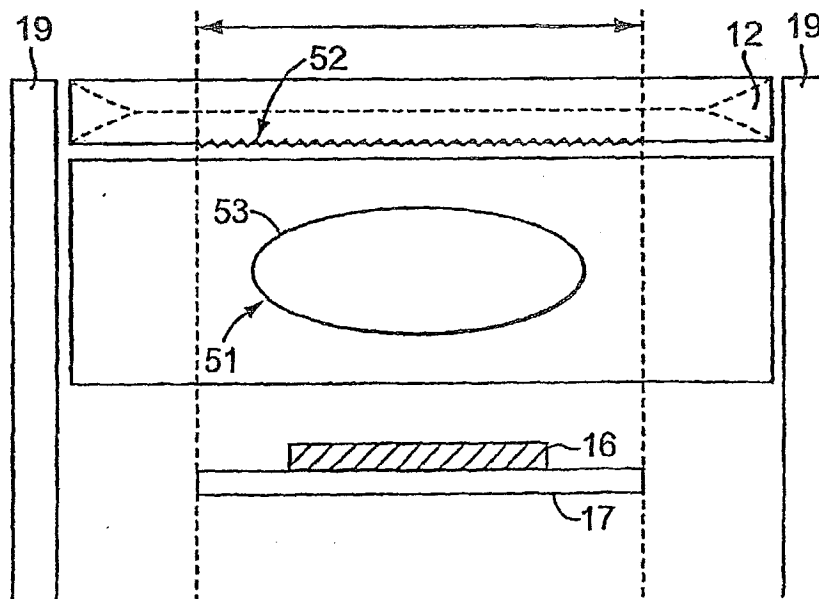


图 1B

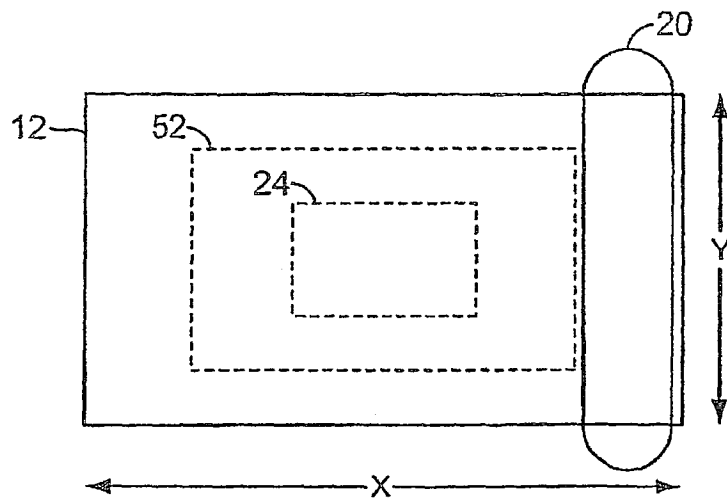


图 2

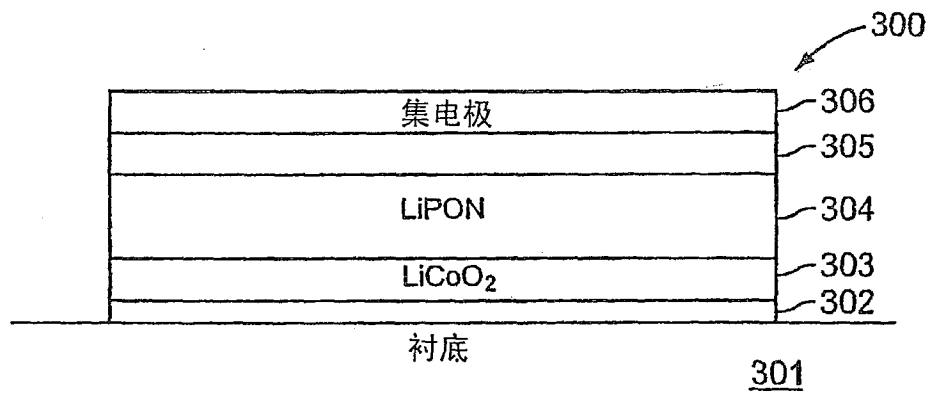


图 3

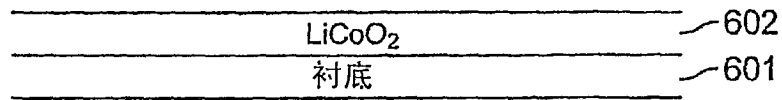


图 6A

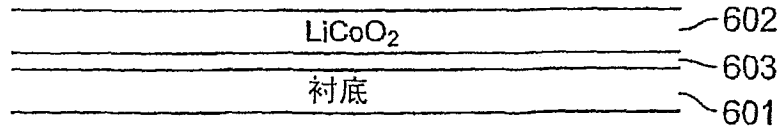


图 6B

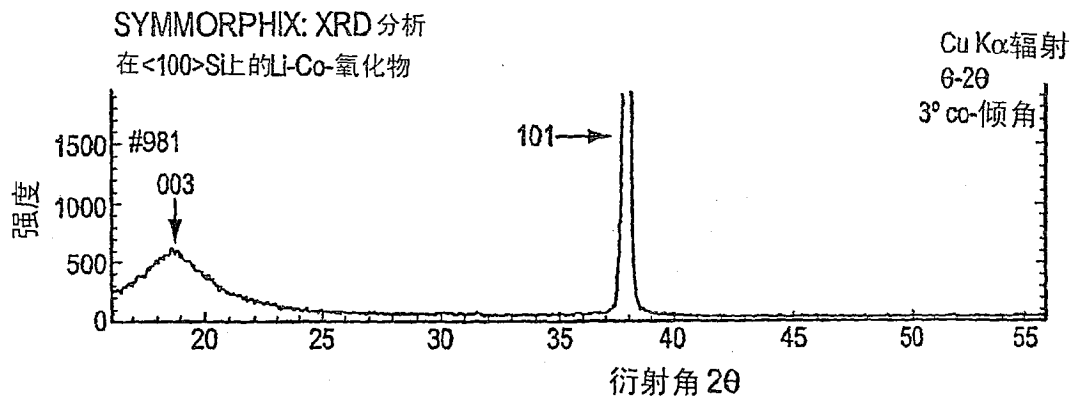


图 4A

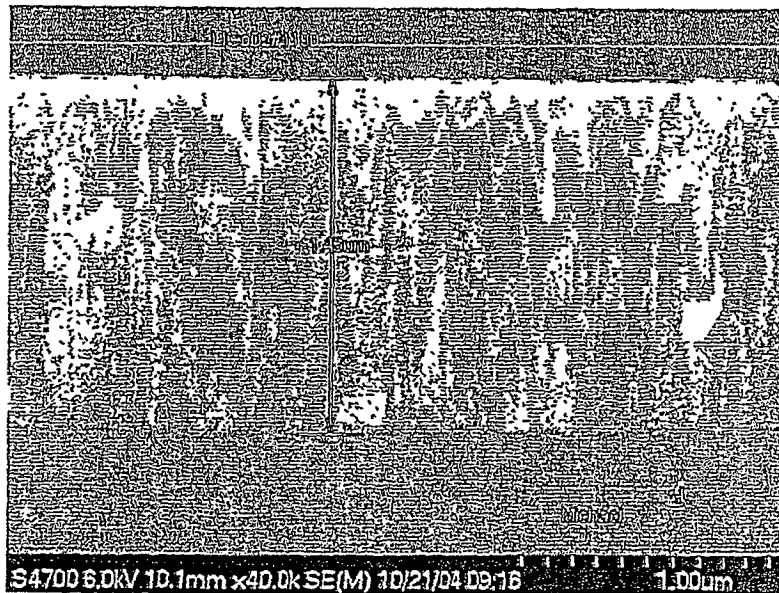


图 4B

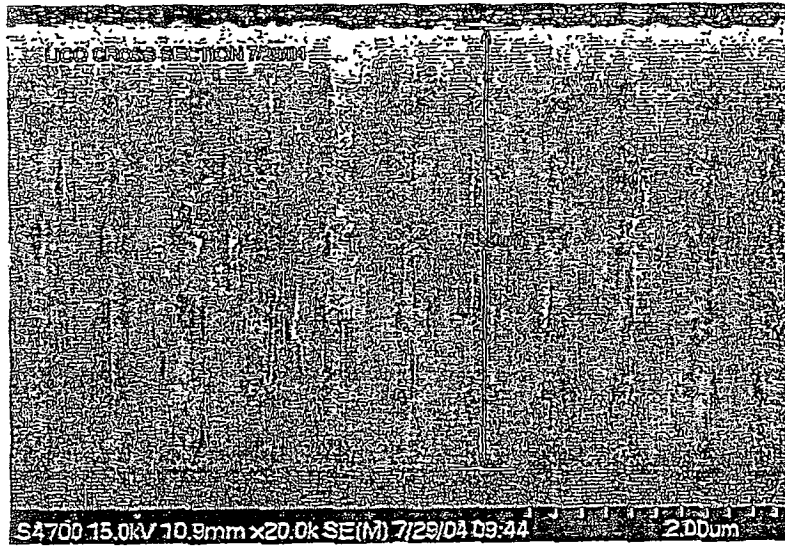


图 5A

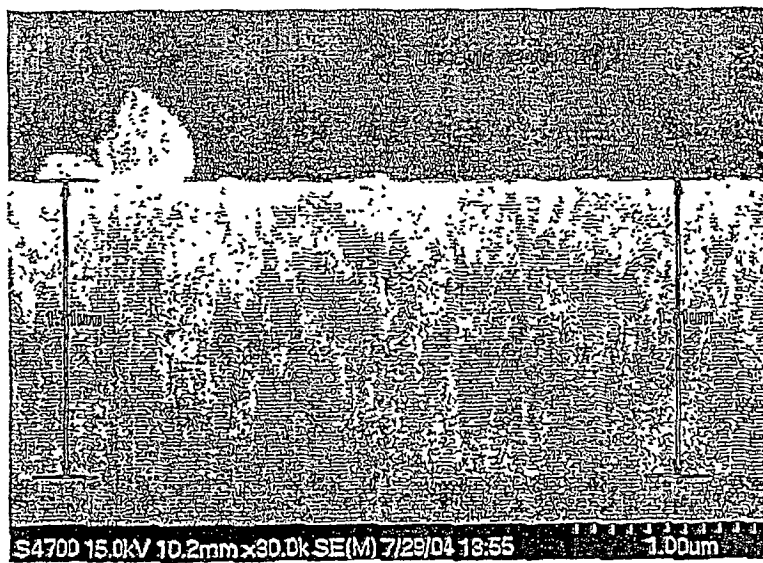


图 5B

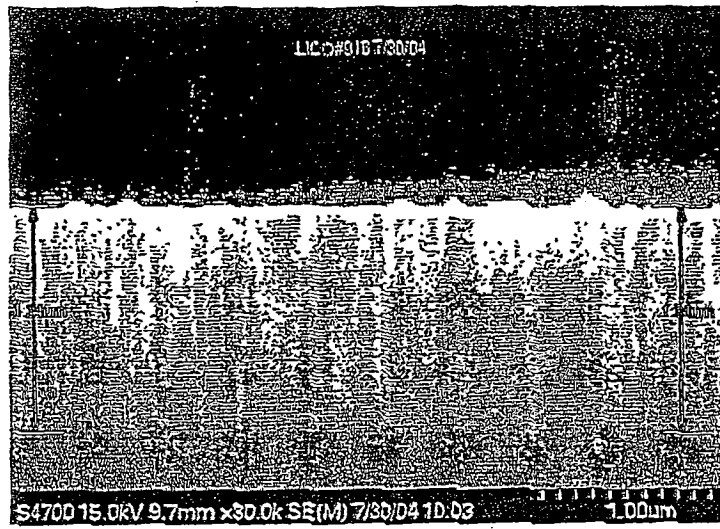


图 5C

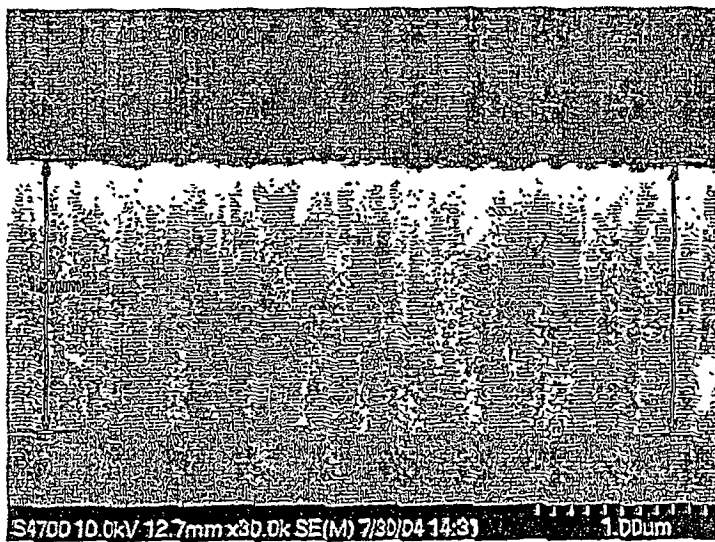


图 5D

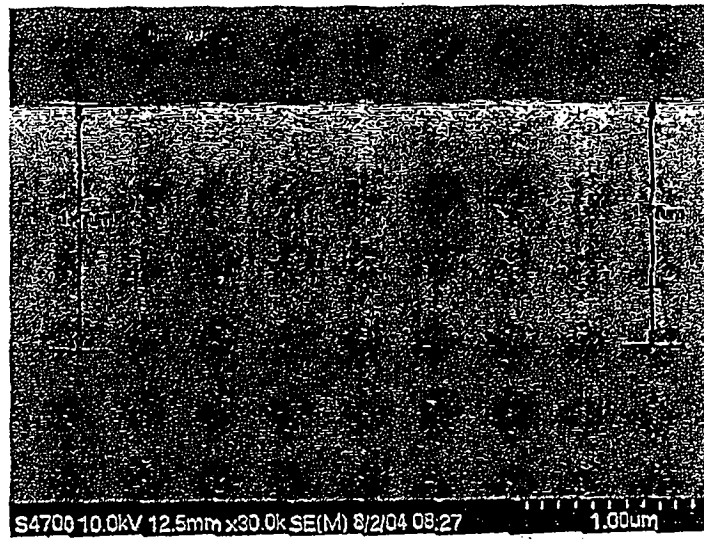


图 5E

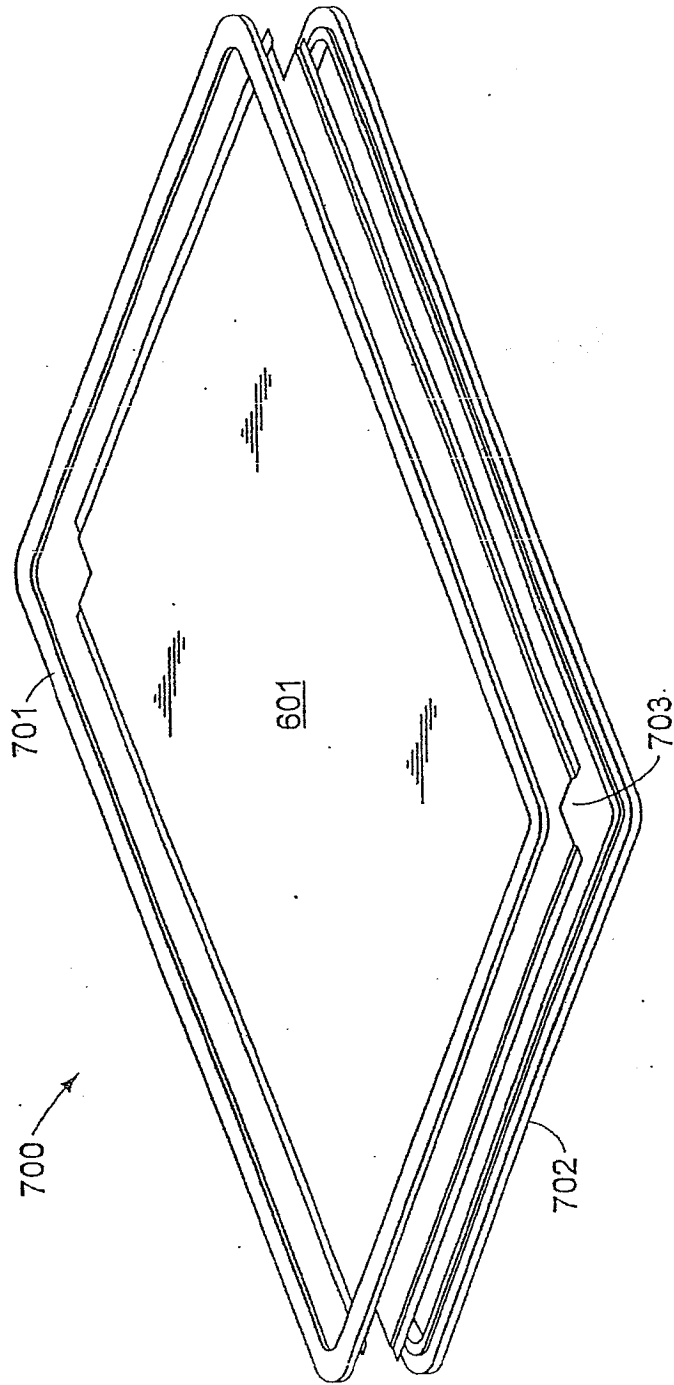


图 7A



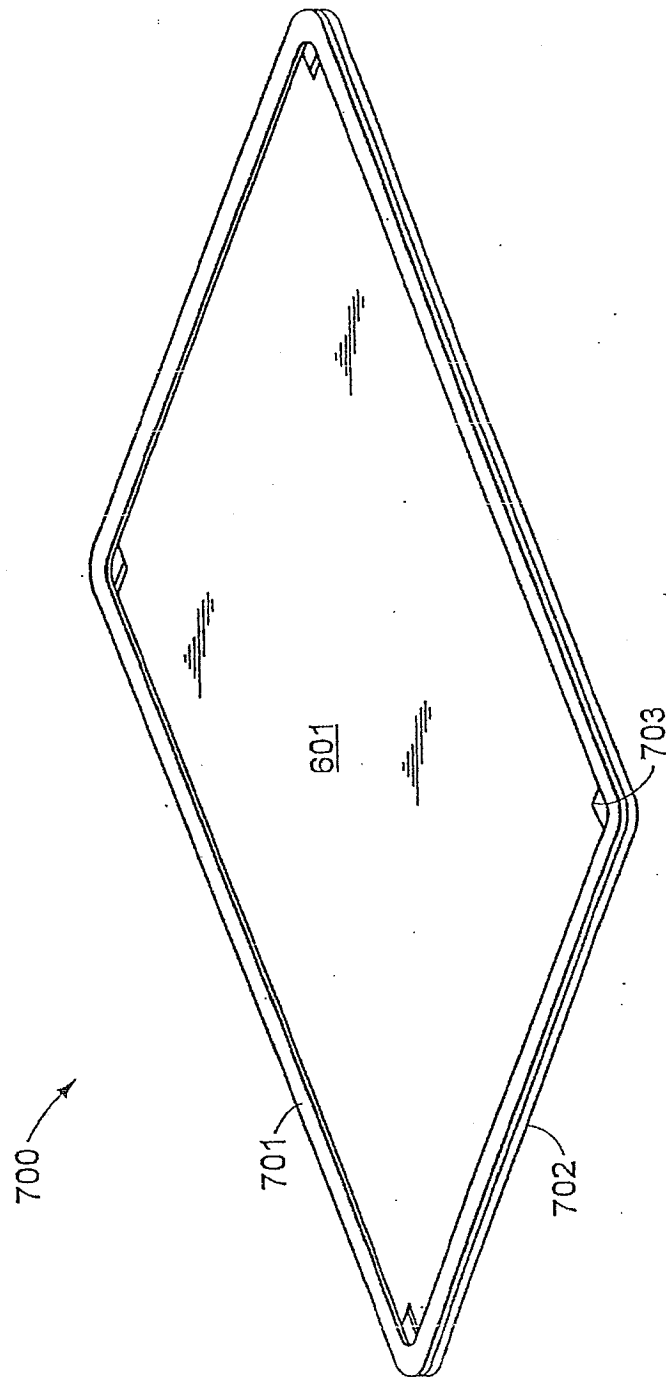


图 7B

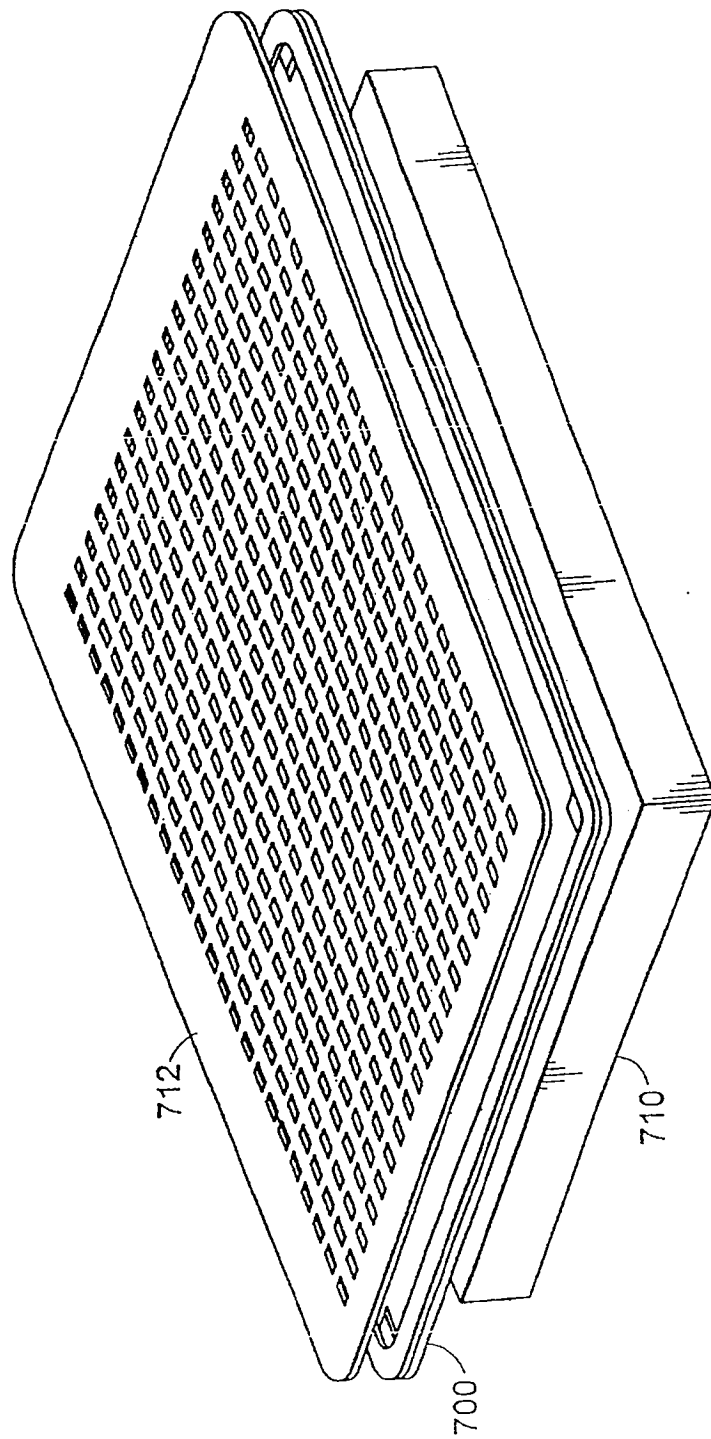


图 7C

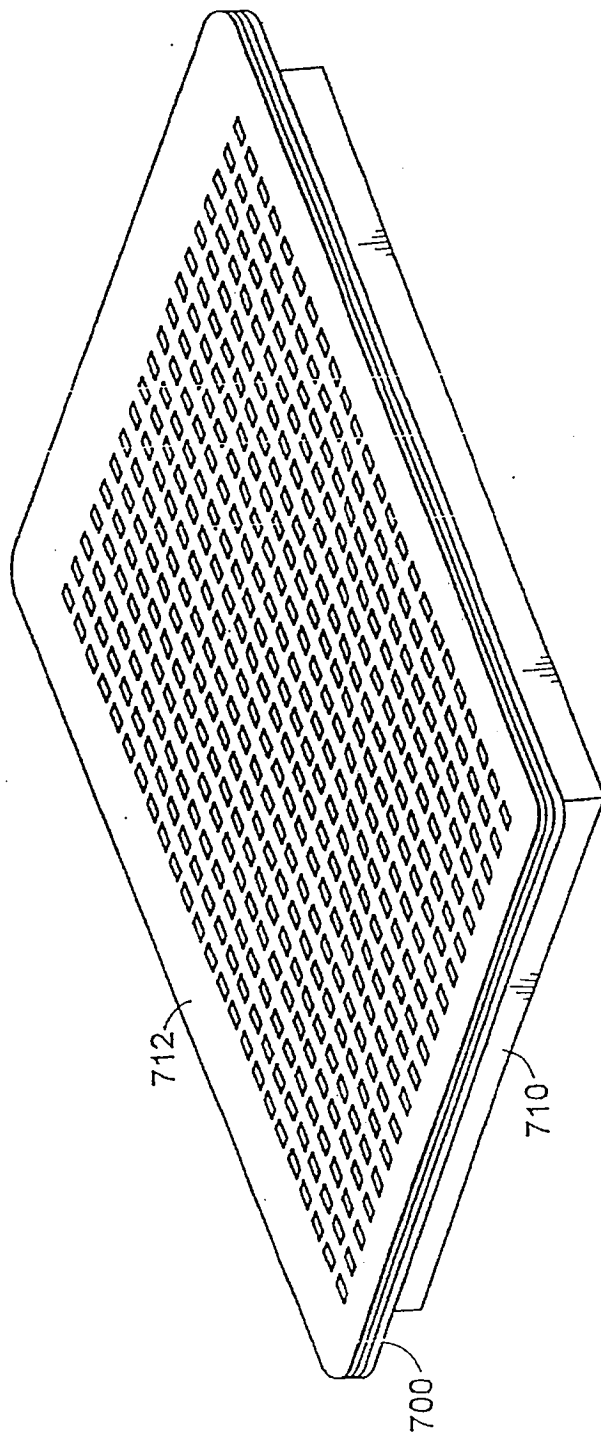


图 7D

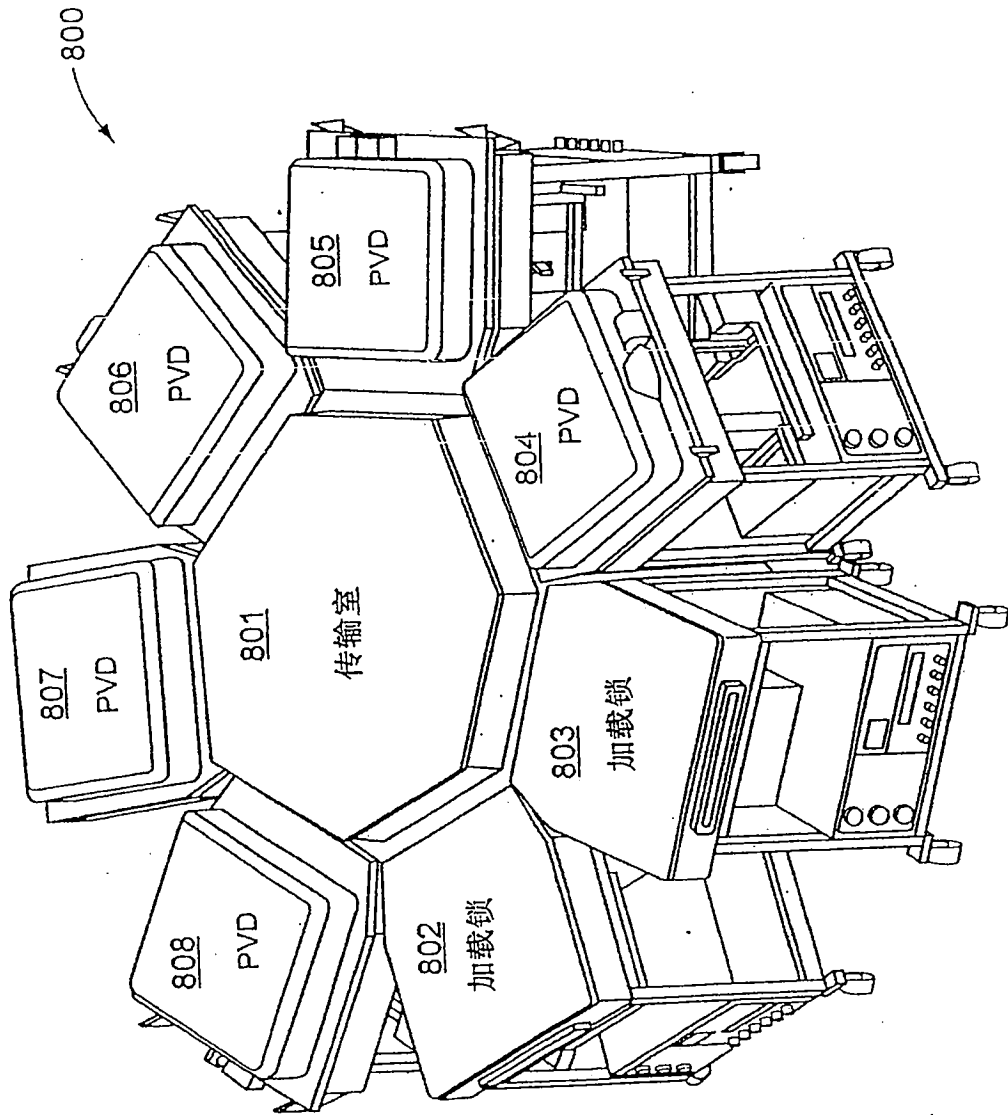


图 8

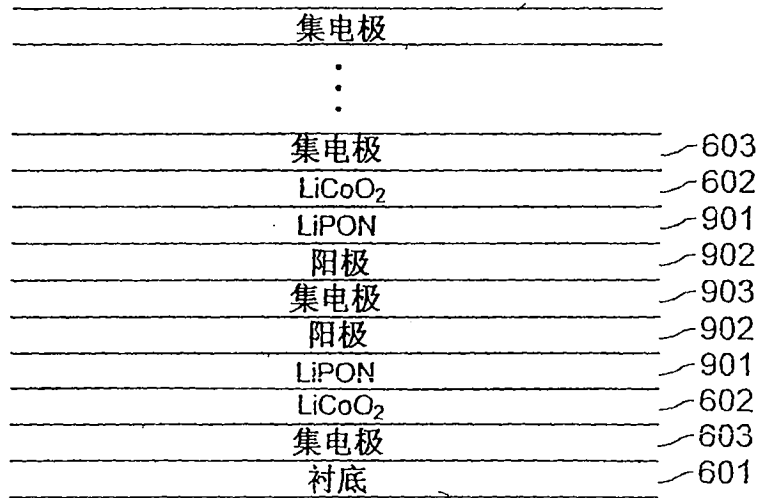


图 9A

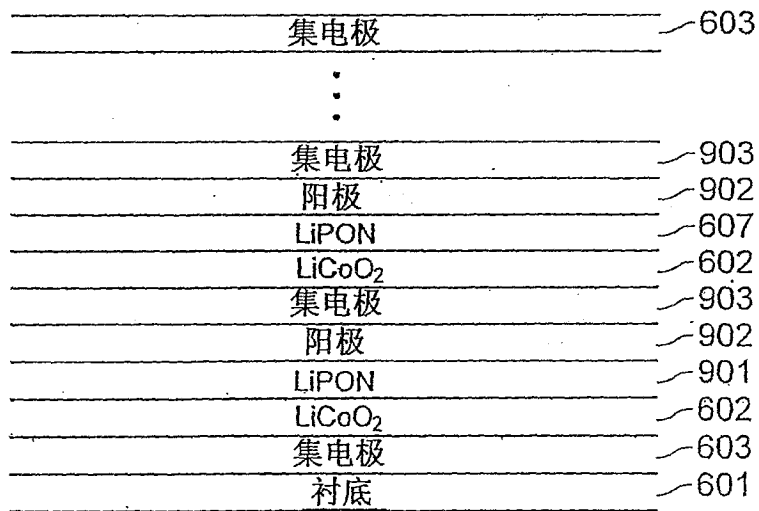


图 9B

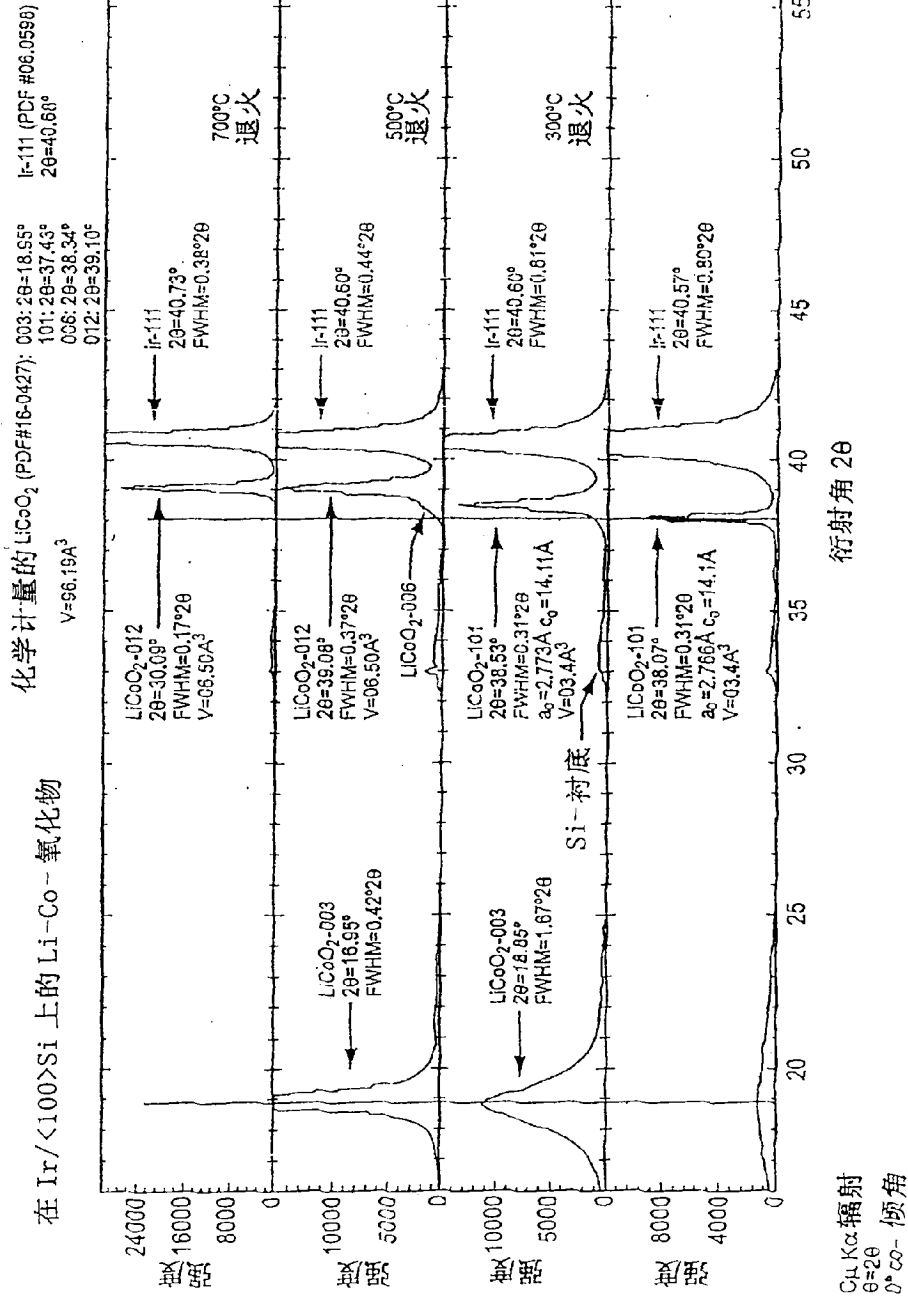


图 10D

图 10C

图 10B

图 10A

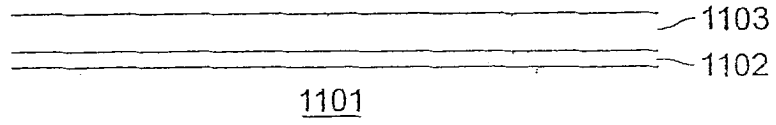


图 11A

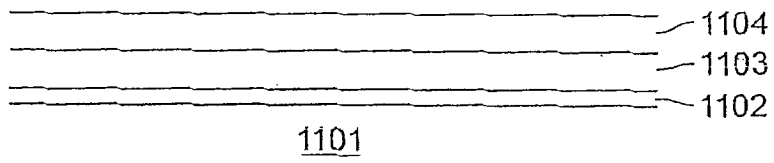


图 11B

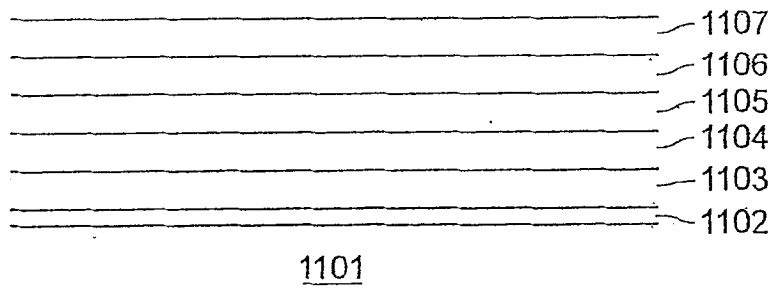


图 11C

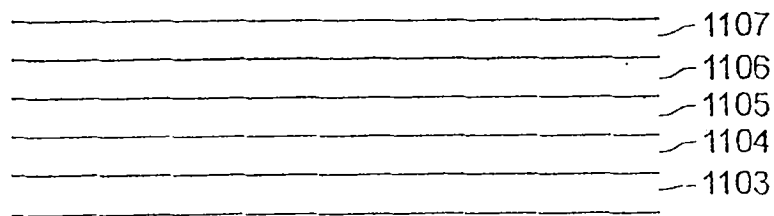


图 11D

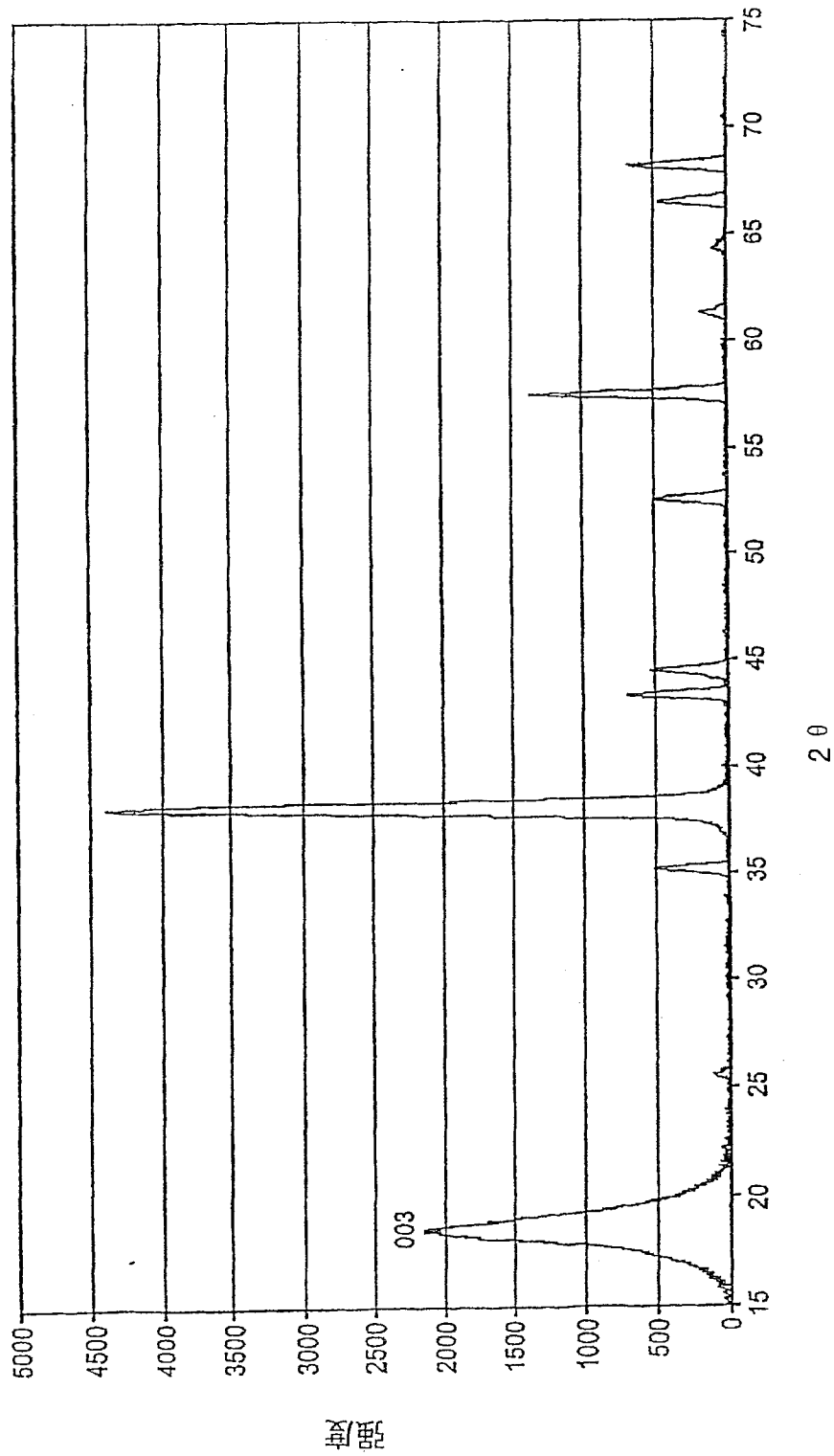


图 12A



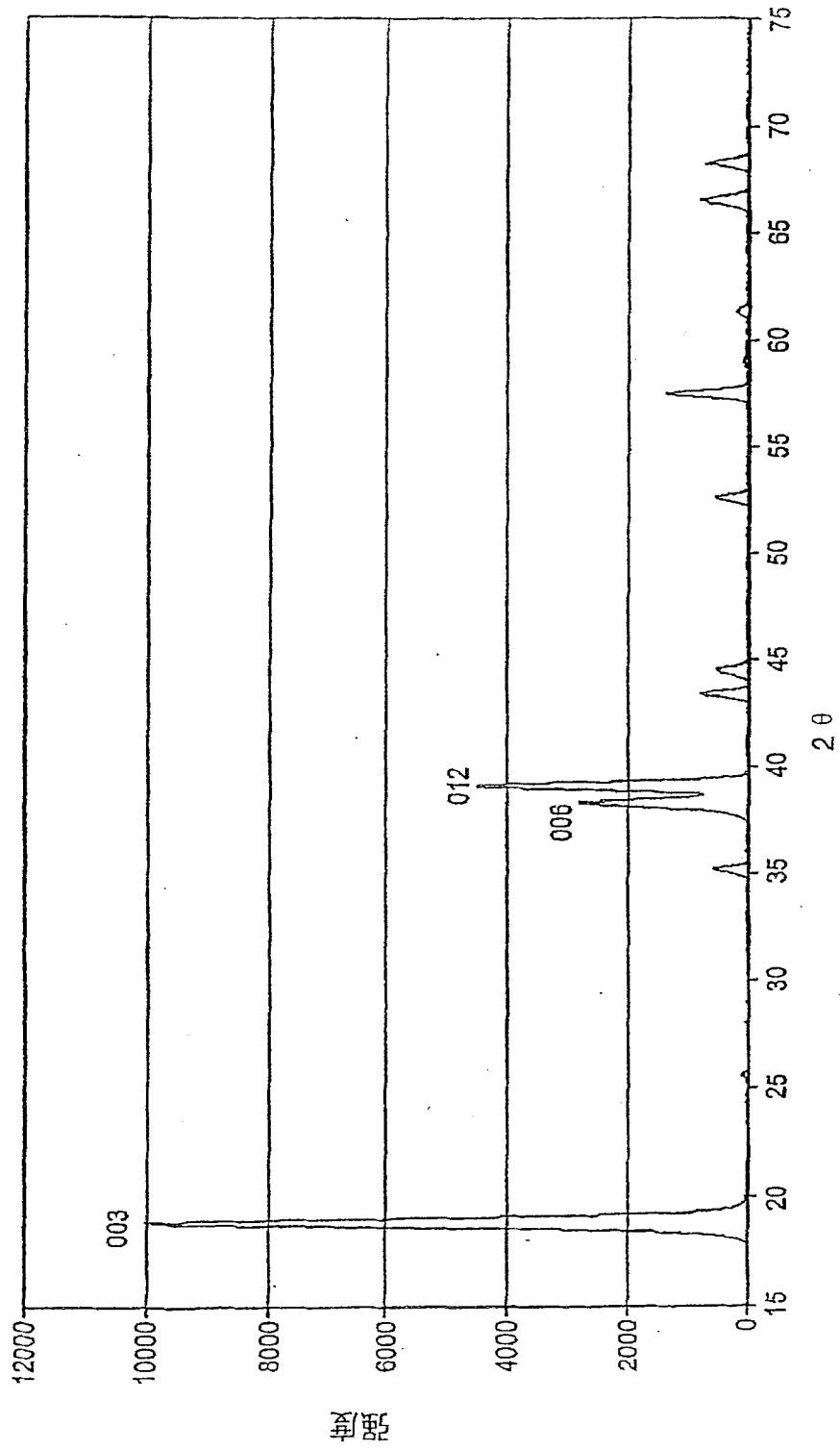


图 12B

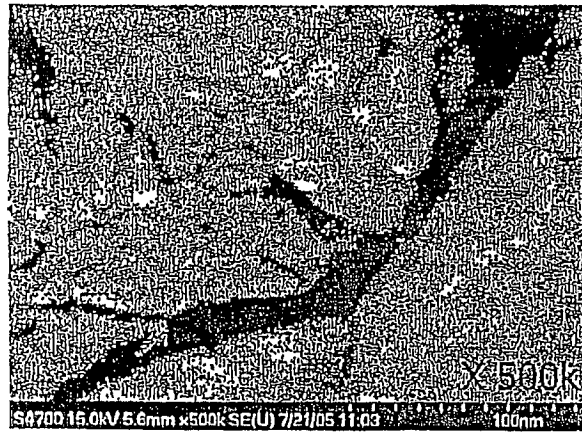


图 12C



图 12D

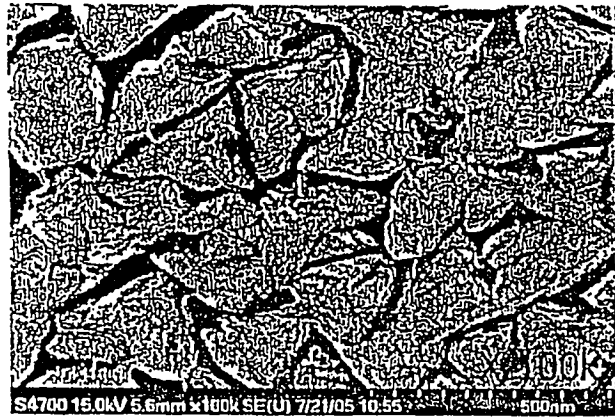


图 12E

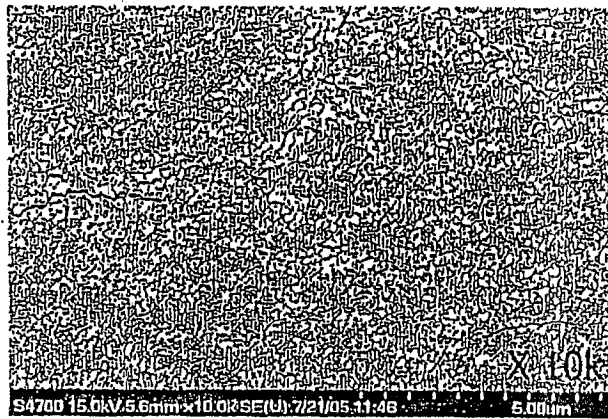


图 12F

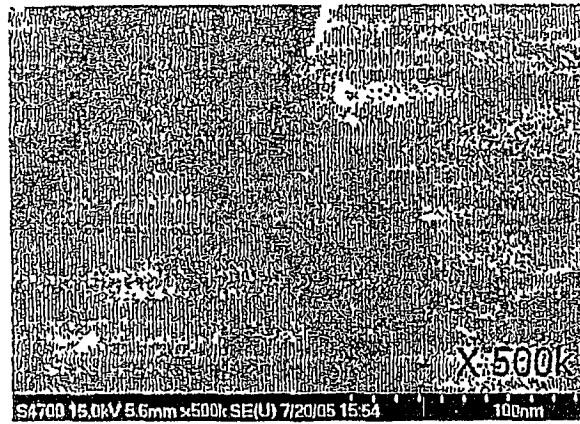


图 12G



图 12H

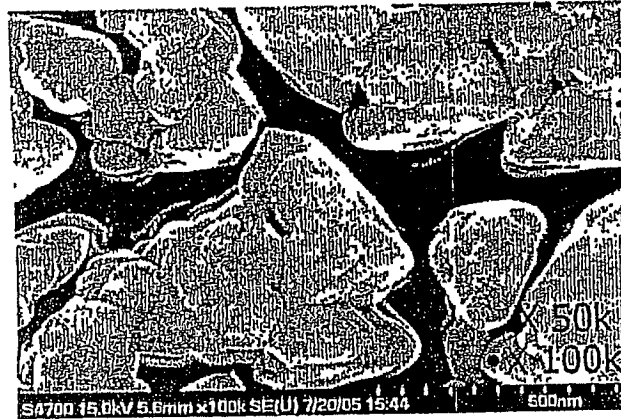


图 12I

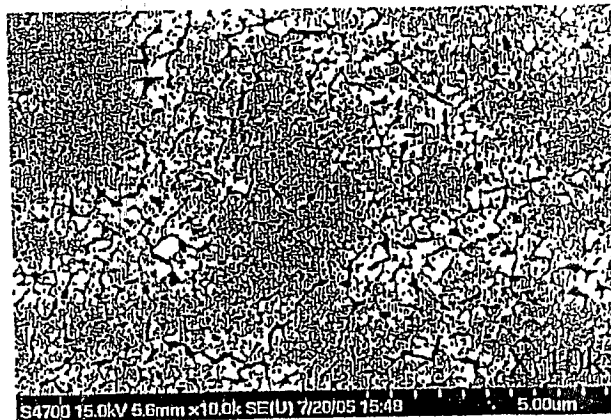
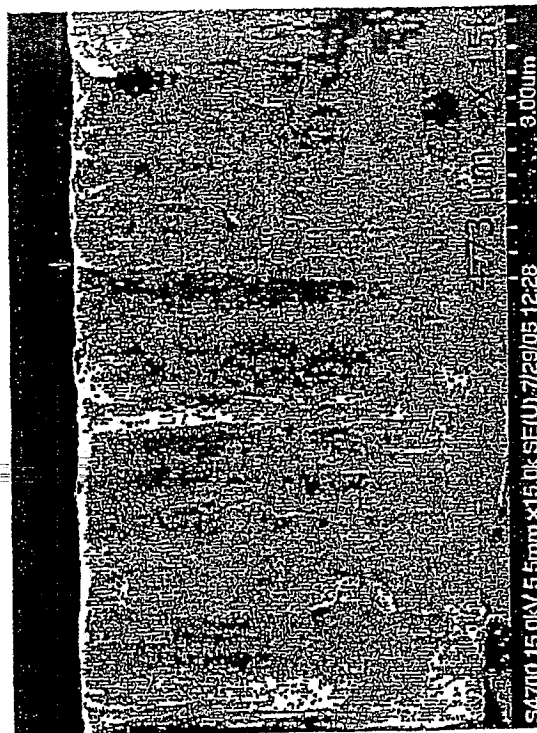


图 12J



在 Si 上

图 12K



在氧化铝上

图 12L