I684665

(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 I684665 B**

(45)公告日： 中華民國 109 (2020) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：107147655 (22)申請日： 中華民國 107 (2018) 年 12 月 28 日

(51)Int. Cl.： ***C23C16/442 (2006.01)***

(71)申請人：安強股份有限公司 (中華民國) AZTRONG INC. (TW)
新竹市科技路 5 號 5 樓

(72)發明人：謝建德 HSIEH, CHIEN-TE (TW) ；黃光彩 HUANG, KUAN-TSAE (TW) ；李朋洋 LEE, PENG-YANG (TW) ；馬致中 MA, CHIH-CHUNG (TW) ；吳懷真 WU, HWAI-JAN (TW)

(74)代理人：許世正

(56)參考文獻：

TW	201038762A1	TW	201819674A
CN	105392918A	WO	2017/108636A1

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：9 共 27 頁

(54)名稱

成膜設備及成膜方法

(57)摘要

一種成膜設備，包含材料裝置、分配裝置及流體化原子層沉積反應器。材料裝置用以提供前驅物及反應物。分配裝置與材料裝置連接。流體化原子層沉積反應器與分配裝置連接。分配裝置用以將前驅物與反應物分配至流體化原子層沉積反應器中。

A coating apparatus includes an ALD supply device, a distribution device and an ALD-FBR reactor. The ALD reagent supply device is configured to supply precursor and reactant. The distribution device is connected with the ALD supply device. The ALD-FBR reactor is connected with the distribution device. The distribution device is configured to distribute precursor and reactant into the ALD-FBR reactor.

指定代表圖：

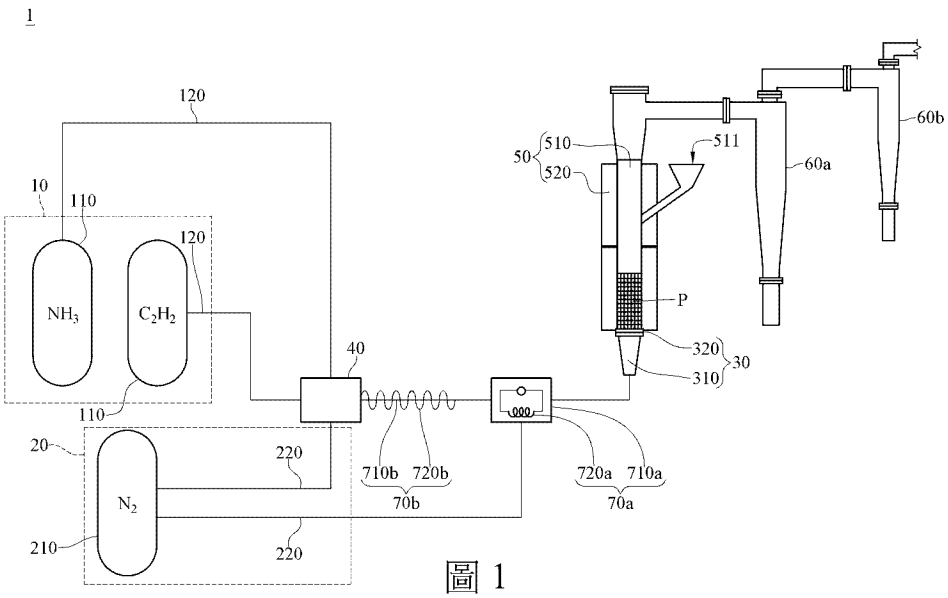

圖 1

符號簡單說明：

1・・・成膜設備

10・・・材料裝置

110・・・儲存槽

120・・・通氣管路

20・・・氣體裝置

210・・・儲存槽

220・・・通氣管路

30・・・分配裝置

310・・・容置腔體

320・・・分配單元

40・・・混合腔體

50・・・流體化原子層沉積反應器

510・・・反應腔體

511・・・入料口

520・・・加熱器

60a、60b・・・收集器

70a、70b、70c・・・加熱裝置

710a・・・加熱腔體

710b・・・通氣管路

720a、720b・・・加熱器

P・・・基質微粒

【發明說明書】

【中文發明名稱】　成膜設備及成膜方法

【英文發明名稱】　COATING APPARATUS AND COATING METHOD

【技術領域】

【0001】　本發明係關於一種成膜設備及成膜方法，特別是一種涉及流體化的成膜設備及成膜方法。

【先前技術】

【0002】　輕薄短小的產品發展趨勢中，介於微米與奈米之膜厚更是製程中的一個重要挑戰且可廣泛應用於電池、光電、抗靜電或隔熱領域。

【0003】　電池是綠色能源發展的重要技術之一，鋰電池、鎂電池、鈉電池之應用多且廣，例如電子產品、手機、儲能設備、電動汽車。

【0004】　目前鋰電池的應用面臨最大的問題之一是電池的電容量和穩定性。現有的鋰電池，鋰離子吸附和解吸附期間會導致電極的膨脹和收縮，且隨著充放電循環的進行發生粉碎。隨著電極的膨脹和收縮變得嚴重，損壞的電極容易使導電度下降，這些不利作用顯著縮短鋰電池的使用壽命。

【0005】　另外，鎳鈷鋁酸鋰常作為鋰電池正極的材料，但鎳鈷鋁酸鋰容易被鋰電池中的電解液侵蝕。在充放電過程中，鋰離子在正極的擴散速率明顯低於在電解液中的擴散速率，導致正極與電解液接觸的表面有很大的鋰離子濃度落差，離子導電率也就較低，因此電池充放電循環過程中容易使電容量下降。

【0006】　為提升鋰電池的電容量和使用壽命，一種方法是以氧化物或高導電性材料包覆電極表面。然現有技術包覆層有厚度不均勻或未能完全分佈於電極表面的缺點，無法提升電容量和使用壽命。

【發明內容】

【0007】　鑒於以上的問題，本發明揭露一種成膜設備及成膜方法，以改善物體表面改質技術的包覆層厚度不均勻的問題，此外還解決因包覆層未完全分佈於電極表面而無法有效提升鋰電池電容量和使用壽命的問題。

【0008】 本發明所揭露的成膜設備包含一材料裝置、一分配裝置及一流體化原子層沉積反應器。材料裝置用以提供前驅物及反應物。分配裝置分別與材料裝置與流體化原子層沉積反應器連接。分配裝置用以將前驅物及反應物分配至流體化原子層沉積反應器中。

【0009】 本發明所揭露的成膜方法包含：提供一基質微粒及執行一流體化原子層沉積，使基質微粒懸浮，讓一前驅物及一反應物於基質微粒之表面發生原子層沉積形成覆膜基質微粒。

【0010】 根據本發明揭露的成膜設備及成膜方法，採用流體化原子層沉積於基質微粒表面形成覆膜。相較於採用現有流體化反應製造的覆膜基質微粒，採用本發明所揭露之流體化原子層沉積製造的覆膜基質微粒具有較均勻厚度且不容易破裂或自基質微粒表面脫落的高品質覆膜。

【0011】 此外，當基質微粒是電極材料時，使用覆膜基質微粒製作電極的電池能擁有較高的電容量及較長的使用壽命。

【0012】 以上關於本揭露內容之說明及以下之實施方式之說明係用以示範與解釋本發明之精神與原理，並提供本發明之專利申請範圍更進一步之解釋。

【圖式簡單說明】

【0013】

圖 1 為根據本發明一實施例之成膜設備的示意圖。

圖 2 為圖 1 之成膜設備之分配單元的立體示意圖。

圖 3 為根據本發明另一實施例之成膜設備的示意圖。

圖 4 為根據本發明一實施例之成膜方法的步驟流程圖。

圖 5 為圖 4 之流體化原子層沉積的步驟流程圖。

圖 6 為覆膜電極材料的覆膜質量相對原子層沉積反應循環次數的示意圖。

圖 7 為包含覆膜電極材料之電池的電容量保持率相對充放電電流的示意圖。

圖 8 為含覆膜電極材料電池的比容量相對充放電次數的示意圖。

圖 9A 為根據圖 4 的成膜方法所製造之覆膜電極材料的電子顯微鏡影像圖。

圖 9B 為根據現有流體化反應器所製造之覆膜電極材料的電子顯微鏡影像圖。

【實施方式】

【0014】 以下在實施方式中詳細敘述本發明之特徵及優點，其內容足以使熟習相關技藝者瞭解本發明之技術內容並據以實施，且根據本說明書所揭露之內容、申請專利範圍及圖式，熟習相關技藝者可輕易地理解本發明相關之目的及優點。以下之實施例進一步詳細說明本發明之觀點，但非以任何觀點限制本發明之範疇。

【0015】 請同時參照圖 1 和圖 2。圖 1 為根據本發明一實施例之成膜設備的示意圖。圖 2 為圖 1 成膜設備之分配單元的立體示意圖。在本實施例中，成膜設備 1 包含一材料裝置 10、一氣體裝置 20、一分配裝置 30、一混合腔體 40、一流體化原子層沉積反應器 50、二收集器 60a 與 60b 及多個加熱裝置 70a、70b。

【0016】 材料裝置 10 提供前驅物與反應物。詳細來說，材料裝置 10 包含多個儲存槽 110 及與儲存槽 110 連接的多個通氣管路 120。這些通氣管路 120 構成前驅物與反應物於材料裝置 10 的流體傳遞路徑。儲存槽 110 存放原子層沉積(Atomic layer deposition，ALD)反應所需要的前驅物與反應物，且前驅物與反應物可以是氣體、液體或固體。

【0017】 氣體裝置 20 包含一儲存槽 210 及與儲存槽 210 連接的一通氣管路 220。通氣管路 220 構成惰性氣體於氣體裝置 20 中的流體傳遞路徑。儲存槽 210 儲存原子層沉積所需要的惰性氣體，例如氮氣(N_2)或氬氣(Ar)。然惰性氣體的種類並非用以限制本發明。

【0018】 分配裝置 30 與材料裝置 10 及氣體裝置 20 連接。詳細來說，分配裝置 30 包含相連的一容置腔體 310 及一分配單元 320。材料裝置 10 的通氣管

路 120 及氣體裝置 20 的通氣管路 220 與容置腔體 310 相連接，使前驅物、反應物與惰性氣體可流入容置腔體 310。分配單元 320 包含間隔配置的多個噴嘴 321。每個噴嘴 321 皆為圓柱形，且噴嘴 321 遠離容置腔體 310 的一端(即設有噴出孔 3211 的一端)為半圓球形。容置腔體 310 內部設有一過濾網 330。

【0019】 混合腔體 40 設置於材料裝置 10 與分配裝置 30 間的流體傳遞路徑上。詳細來說，材料裝置 10 的通氣管路 120 及氣體裝置 20 的通氣管路 220 經混合腔體 40 與容置腔體 310 相連接，意即混合腔體 40 介於材料裝置 10 與分配裝置 30 間的流體傳遞路徑上，且也介於氣體裝置 20 與分配裝置 30 間的流體傳遞路徑上。前驅物與惰性氣體或反應物與惰性氣體在混合腔體 40 混合均勻後再流入分配裝置 30 的容置腔體 310 內。在其他實施例中，若前驅物或反應物能各自與惰性氣體在通氣管路中均勻混合，則成膜設備不需要配置混合腔體。

【0020】 流體化原子層沉積反應器 50 與分配裝置 30 連接。詳細來說，流體化原子層沉積反應器 50 包含一反應腔體 510 及設置於反應腔體 510 的一加熱器 520。分配裝置 30 的容置腔體 310 經分配單元 320 與流體化原子層沉積反應器 50 的反應腔體 510 連接。分配裝置 30 將前驅物與反應物透過分配單元 320 分配至反應腔體 510，加熱器 520 用以提升反應腔體 510 的腔內溫度，使前驅物與反應物進行原子層沉積。

【0021】 流體化反應(Fluidized bed reaction，FBR)，係指將固體顆粒處於懸浮狀態下進行化學反應的技術。在反應器中填充固體顆粒，當流體(例如反應氣體)以特定流速由反應器底部流入反應器時，使固體顆粒懸浮，甚至隨著流體流動，此固體顆粒完全懸浮或隨流體流動的現象即稱為固體顆粒的流體化。根據流體的流速大小，固體顆粒懸浮但不隨著流體流動時稱為密閉式流體化，而固體顆粒懸浮且隨著流體流動時稱為連續流體化。

【0022】 在本實施例中，流體化原子層沉積反應器 50 為一種固體顆粒處於流體化狀態下進行原子層沉積的反應器。具體來說，固體顆粒自入料口 511 放入反應腔體 510。接著，經分配裝置 30 通入前驅物或前驅物與惰性氣體的混

合流體，使反應腔體 510 內的固體顆粒發生流體化，即固體顆粒處於流體化的狀態下讓前驅物與固體顆粒的表面反應。接著，分配裝置 30 再通入反應物或與惰性氣體混合的反應物，使固體顆粒處於流體化的狀態下讓前驅物與反應物反應，實現流體化原子層沉積(ALD-FBR)。

【0023】 收集器 60a 例如但不限於是旋風分離器(Cyclone separator)，與流體化原子層沉積反應器 50 的反應腔體 510 連接。當流體化原子層沉積完成後，流體化固體顆粒隨著流體自反應腔體 510 進入收集器 60a 而在收集器 60a 內旋轉，碰撞收集器 60a 的內壁並旋轉下降而被收集於儲存桶(未繪示)。流體則繼續流動排出收集器 60a。

【0024】 收集器 60b 與收集器 60a 連接，且收集器 60b 也例如但不限於是旋風分離器。排出收集器 60a 的流體中可能仍殘留固體顆粒。當氣體自收集器 60a 流入收集器 60b 時，殘留的流體化固體顆粒在收集器 60b 內旋轉，碰撞收集器 60b 的內壁，而被收集於另一個儲存桶(未繪示)。配置兩個收集器 60a 與 60b，有助於防止流體化的固體顆粒未被完全收集，提升流體化原子層沉積反應器 50 的生產效率。然收集器的數量並非用以限制本發明。

【0025】 加熱裝置 70a 設置於材料裝置 10 及分配裝置 30 間的流體傳遞路徑上。詳細來說，加熱裝置 70a 包含一加熱腔體 710a 及加熱腔體 710a 內的一加熱器 720a。加熱腔體 710a 與分配裝置 30 的容置腔體 310、混合腔體 40 及氣體裝置 20 的通氣管路 220 連接。

【0026】 加熱裝置 70b 設置於加熱裝置 70a 及混合腔體 40 間。詳細來說，加熱裝置 70b 包含一通氣管路 710b 及設置於通氣管路 710b 周圍的加熱器 720b。通氣管路 710b 與混合腔體 40 和加熱裝置 70a 的加熱腔體 710a 連接。亦即加熱腔體 710a 經通氣管路 710b 與混合腔體 40 連接。

【0027】 在本實施例中，加熱器 520 裝設於反應腔體 510 外的環形加熱板，且加熱器 720a、720b 均為蛇形加熱線圈，但加熱器的類型和數量並非用以限制本發明。加熱器 520、720a、720b 用來將前驅物、反應物與惰性氣體加熱至

適合進行原子層沉積的溫度。

【0028】 成膜設備 1 可選擇包含一個或多個抽氣幫浦，將氣體從腔體移除(未繪示)。抽氣幫浦與分配裝置 30 的容置腔體 310、混合腔體 40 連接。

【0029】 圖 3 為根據本發明另一實施例之成膜設備的示意圖。本實施例的成膜設備 1 更包含設置於材料裝置 10 的一加熱裝置 70c。也就是加熱裝置 70c 設置於儲存槽 110 上。前驅物為液體或固體，加熱裝置 70c 將前驅物加熱汽化後再通入混合腔體 40。在其他實施例中，當反應物為液體或固體時，存放反應物的儲存槽可設有加熱裝置以幫助反應物汽化。

【0030】 在另一些實施例中，存放前驅物及反應物的儲存槽會經由額外的通氣管路與存放惰性氣體的儲存槽互相連通，使惰性氣體先與前驅物或反應物混合後，再通入混合腔體。

【0031】 以下示例性地說明使用圖 1 之設備執行本發明一實施例之成膜方法。請併參照圖 1、圖 2 與圖 4。圖 4 為根據本發明一實施例之成膜方法的步驟流程圖。在本實施例中，成膜方法包含步驟 S1 至 S3。

【0032】 步驟 S1 提供一基質微粒 P。如圖 1 所示，將基質微粒 P 自流體化原子層沉積反應器 50 的入料口 511 放入反應腔體 510。基質微粒 P 例如但不限於是電極材料，例如鎳鈷鋁酸鋰($LiNi_xCo_yAl_zO_2$)顆粒。在其他實施例，基質微粒可以是鎳鈷錳酸鋰($LiNi_xCo_yMn_zO_2$)顆粒、磷酸鐵鋰($LiMn_xFe_yPO_4$、$LiCo_xFe_yPO_4$)顆粒、過量鋰(Li-excess)顆粒、石墨顆粒或鈦酸鋰($Li_4Ti_5O_{12}$)顆粒。

【0033】 步驟 S2 對流體化原子層沉積反應器 50 的反應腔體 510 抽真空。此時反應腔體 510 的內部壓力大約為 10^{-1} 至 10^{-3} 帕斯卡(Pa)。

【0034】 步驟 S3 執行流體化原子層沉積，使基質微粒 P 懸浮，且使前驅物與反應物於基質微粒 P 之表面發生原子層沉積而形成覆膜基質微粒。請併參照圖 5，為圖 4 之流體化原子層沉積的步驟流程圖。在本實施例中，流體化原子層沉積包含步驟 S31 至 S34。

【0035】 步驟 S31 執行前驅物加熱程序，將前驅物加熱至原子層沉積溫

度。在本實施例中，前驅物被多次加熱至原子層沉積溫度。參照圖 1，將儲存槽 110 內的前驅物(例如氨氣)經通氣管路 120 進入混合腔體 40。惰性氣體(例如氮氣)經通氣管路 220 進入混合腔體 40。前驅物與惰性氣體於混合腔體 40 混合均勻後，再經加熱裝置 70b 的通氣管路 710b 進入加熱裝置 70a。當前驅物與惰性氣體通過通氣管路 710b 時，加熱器 720b 將前驅物與惰性氣體加熱而使氣體溫度升高。另外，當前驅物與惰性氣體通入加熱裝置 70a 的加熱腔體 710a 後，加熱器 720a 又再次加熱使氣體溫度進一步升高至原子層沉積溫度。在圖 3 中，若前驅物為液體時，前驅物和惰性氣體會先被加熱裝置 70c 加熱汽化後，再經由通氣管路 120 通入混合腔體 40。

【0036】 步驟 S32 執行第一流體化反應，以流體化流速分配氣體使基質微粒 P 懸浮，且使前驅物與基質微粒 P 之表面反應形成一吸附層。參照圖 1，於步驟 S31 升溫至原子層沉積溫度的前驅物與惰性氣體自加熱裝置 70a 通入分配裝置 30 的容置腔體 310。分配裝置 30 的分配單元 320 將均勻混合的前驅物與惰性氣體以流體化流速分配至流體化原子層沉積反應器 50 的反應腔體 510，在腔體內的前驅物與惰性氣體使基質微粒 P 懸浮甚至流動而被流體化，同時，前驅物被流體化之基質微粒 P 的表面吸附，形成吸附層。惰性氣體作為幫助基質微粒 P 流體化的承載流體，不與基質微粒 P 發生任何化學反應。在執行第一流體化反應時，反應腔體 510 的加熱器 520 持續加熱使反應腔體 510 內的溫度保持原子層沉積溫度。

【0037】 第一流體化反應完成後，移除殘留於反應腔體 510 的前驅物。具體來說，先停止供應前驅物至反應腔體 510，持續將惰性氣體自儲存槽 210 經通氣管路 220 依序通入加熱腔體 710a、容置腔體 310 與反應腔體 510，將殘留的前驅物排出容置腔體 310 與反應腔體 510，且維持基質微粒 P 的流體化。在其他實施例，可用抽氣幫浦將殘留在容置腔體 310 的前驅物及反應腔體 510 的前驅物移出。

【0038】 步驟 S33 執行反應物加熱程序，反應物(例如乙炔)經通氣管路

120 流入混合腔體 40，惰性氣體(例如氮氣)經通氣管路 220 進入混合腔體 40。反應物與惰性氣體於混合腔體 40 均勻混合後經加熱裝置 70b 的通氣管路 710b 通入加熱裝置 70a。當反應物與惰性氣體通過通氣管路 710b 時，加熱器 720b 將反應物與惰性氣體再次加熱使氣體溫度升高。當反應物與惰性氣體通入加熱裝置 70a 的加熱腔體 710a 後，加熱器 720a 又再次加熱使氣體溫度進一步升高到原子層沉積溫度。

【0039】 在本實施例中，前驅物與反應物被不同的加熱裝置多次加熱後升溫至原子層沉積溫度，此加熱方式有助於防止因加熱腔體周邊區域與中心區域間有溫度階梯差而導致氣體溫度分布不均的問題。然多次加熱並非用以限制本發明。在其他實施例，成膜設備具有較小體積，氣體溫度分布不均的問題較不明顯，則只要配置單一加熱裝置即可。另外，在其他實施例，原子層沉積可在室溫下進行，此時前驅物與反應物均不需要加熱，可不配置任何加熱裝置。

【0040】 步驟 S34 執行第二流體化反應，以流體化流速分配氣體使基質微粒 P 懸浮，反應物與基質微粒 P 之表面的吸附層反應。升溫至原子層沉積溫度的反應物與惰性氣體自加熱裝置 70a 通入分配裝置 30 的容置腔體 310。分配裝置 30 的分配單元 320 將均勻混合的反應物與惰性氣體以流體化流速分配至反應腔體 510，使基質微粒 P 懸浮甚至流動。在基質微粒 P 的表面形成覆膜。在一實施例中，前驅物為氨氣，反應物為乙炔，則形成於單層石墨烯(Single layer Graphene)的覆膜。執行第二流體化反應時，加熱器 520 持續加熱反應腔體 510，使腔體內的溫度保持原子層沉積溫度。

【0041】 在本實施例的第一流體化反應與第二流體化反應中，為了降低生產成本與提高操作安全度，依序通入前驅物與惰性氣體的混合流體及反應物與惰性氣體的混合流體至反應腔體 510，進行原子層沉積，藉由惰性氣體承載基質微粒懸浮，但本發明並不以此為限。在其他實施例中，可以只依靠通入前驅物及反應物進行原子層沉積並使基質微粒懸浮，用惰性氣體移除殘留的前驅物或反應物。

【0042】 於流體化原子層沉積完成後，以較大的流速與流量通入惰性氣體，使覆膜的基質微粒 P 隨著惰性氣體流動離開反應腔體 510，進入收集器 60a 與 60b。流體化的覆膜基質微粒 P 碰撞收集器 60a 與 60b 的內壁並旋轉下降而被收集於儲存桶中。

【0043】 上述的原子層沉積溫度需大於等於 650°C。溫度為 650°C 至 1000°C，結果較佳；溫度為 650°C 至 800°C，結果更佳；當溫度小於 650°C 時，基質微粒 P 表面的覆膜厚度不均勻且是低導電性的非晶質(Amorphous)。溫度大於 800°C 時，成膜設備 1 的溫控系統容易超越量(Overshoot)而不利於自動化。當溫度大於 1000°C 時，反應腔體 510 的機械性能容易下降而快速減少使用壽命，且前驅物與反應物容易因高溫氧化而變質。

【0044】 以下提供數個有具體參數之本發明實施例，以說明本發明所揭露之成膜方法，並且驗證本發明所揭露之流體化原子層沉積的功效。

【0045】 〔實施例一〕

【0046】 取 10.0 公斤的基質微粒放入圖 1 之流體化原子層沉積反應器 50 的反應腔體 510 內，並抽真空至 10^{-3} 帕斯卡。本實施例的基質微粒為鎳鈷鋁酸鋰微粒，粒徑 0.5 微米(μm)至 10 微米，約 150 毫安時/公克(mAh/g)的比容量(Specific capacity)，大於 2.3 公克/立方公分(g/cm^3)的敲緊密度(Tapping density)及約 0.5 平方公尺/公克(m^2/g)的 BET 比表面積(BET surface area)。

【0047】 接著，自材料裝置 10 以流量 30 公升/分鐘(L/min)通入氨氣至混合腔體 40。另外，自氣體裝置 20 以流量 10 公升/分鐘通入氮氣至混合腔體 40，氨氣與氮氣於混合腔體 40 均勻混合。混合氣體自混合腔體 40 經加熱裝置 70b 的通氣管路 710b 流入加熱裝置 70a。當混合氣體通過通氣管路 710b 時，加熱裝置 70b 的加熱器 720b 將混合氣體加熱至 200°C。當混合氣體流入加熱裝置 70a 的加熱腔體 710a 後，加熱器 720a 將混合氣體加熱至 650°C。

【0048】 接著，執行第一流體化反應。詳細來說，混合的氨氣與氮氣自加熱裝置 70a 通入分配裝置 30 的容置腔體 310。分配裝置 30 的分配單元 320 將

混合的氨氣與氮氣以 0.04 公尺/秒(m/s)至 0.08 公尺/秒的流速自容置腔體 310 分配至流體化原子層沉積反應器 50 的反應腔體 510 內，使鎳鈷鋁酸鋰微粒懸浮或流動以流體化。氨氣在鎳鈷鋁酸鋰微粒之表面反應形成含氮吸附層，反應時間為 1 分鐘。在執行第一流體化反應時，加熱器 520 使反應腔體 510 的溫度保持 750°C。完成第一流體化反應後，通入氮氣移除殘留於容置腔體 310 及反應腔體 510 的氨氣與氮氣。

【0049】 接著，自材料裝置 10 以流量 30 公升/分鐘通入乙炔至混合腔體 40。氣體裝置 20 以流量 10 公升/分鐘通入氮氣至混合腔體 40，乙炔及氮氣於混合腔體 40 均勻混合。混合氣體自混合腔體 40 經加熱裝置 70b 的通氣管路 710b 流入加熱裝置 70a。當混合氣體通過通氣管路 710b 時，加熱裝置 70b 的加熱器 720b 將混合氣體加熱至 200°C。當混合氣體流入加熱裝置 70a 的加熱腔體 710a 後，加熱器 720a 將混合氣體加熱至 650°C。

【0050】 接著，執行第二流體化反應。詳細來說，混合的乙炔與氮氣自加熱裝置 70a 通入分配裝置 30 的容置腔體 310。分配裝置 30 的分配單元 320 將混合的乙炔與氮氣以 0.04 公尺/秒(m/s)至 0.08 公尺/秒的流速自容置腔體 310 分配至流體化原子層沉積反應器 50 的反應腔體 510，使鎳鈷鋁酸鋰微粒懸浮或流動以流體化。乙炔與鎳鈷鋁酸鋰微粒之表面的含氮吸附層發生反應，使碳原子取代氮原子，進而於鎳鈷鋁酸鋰微粒之表面形成單層石墨烯，反應時間為 1 分鐘。在執行第二流體化反應時，加熱器 520 使反應腔體 510 的溫度保持在 750°C。

【0051】 依序執行一次第一流體化反應及一次第二流體化反應後，即完成第一次反應循環(Cycle)。完成第一次反應循環後，通入氮氣移除殘留於容置腔體 310 及反應腔體 510 中的氨氣或乙炔。接著，重複執行第一流體化反應及第二流體化反應以進行多次反應循環。在本實施例，總共進行 15 次反應循環，即本實施例經過 15 次流體化原子層沉積後，鎳鈷鋁酸鋰微粒之表面形成厚度約 2 至 3 奈米(nm)的石墨烯層，此即為實施例一的覆膜電極材料。

【0052】 最後，停止供應氨氣與乙炔，通入大量氮氣至反應腔體 510 使

覆膜電極材料隨著氮氣流動離開反應腔體 510，進入收集器 60a 與 60b。流體化的覆膜電極材料碰撞收集器 60a 與 60b 的內壁而被收集於儲存桶中。

【0053】 〔實施例二〕

【0054】 實施例二相似於實施例一，其差異在於實施例二，進行 25 次反應循環，即實施例二進行 25 次的流體化原子層沉積。

【0055】 〔實施例三〕

【0056】 實施例三相似於實施例一，其差異在於實施例三，進行 50 次反應循環，即實施例三進行 50 次的流體化原子層沉積。

【0057】 〔實施例四〕

【0058】 實施例四相似於實施例一，其差異在於實施例四，進行 75 次反應循環，即實施例四進行 75 次的流體化原子層沉積。

【0059】 〔實施例五〕

【0060】 實施例五相似於實施例一，其差異在於實施例五，進行 100 次反應循環，即實施例五進行 100 次的流體化原子層沉積。

【0061】 圖 6 為覆膜電極材料的覆膜質量相對原子層沉積反應循環次數的示意圖。隨著原子層沉積反應循環次數增加，於鎳鈷鋁酸鋰微粒之表面的石墨烯層厚度增厚。在實施例一，平均每公克的鎳鈷鋁酸鋰微粒含有約 3 毫克(mg)的石墨烯層。實施例二，平均每公克的鎳鈷鋁酸鋰微粒含有約 7 毫克(mg)的石墨烯層。實施例三，平均每公克的鎳鈷鋁酸鋰微粒含有約 11 毫克(mg)的石墨烯層。實施例四，平均每公克的鎳鈷鋁酸鋰微粒含有約 17.5 毫克(mg)的石墨烯層。實施例五，平均每公克的鎳鈷鋁酸鋰微粒含有約 25 毫克(mg)的石墨烯層。

【0062】 以下進一步提供比較例一及比較例二，以說明本發明改善鋰電池電容量和使用壽命的效果。

【0063】 〔比較例一〕

【0064】 比較例一提供與實施例一相同的鎳鈷鋁酸鋰微粒，其差異在於比較例一中，鎳鈷鋁酸鋰微粒的表面沒有石墨烯層。

【0065】 〔比較例二〕

【0066】 比較例二相似於實施例一，其差異在於比較例二，是採用現有的流體化床反應器形成鎳鈷鋁酸鋰微粒之表面的石墨烯層。

【0067】 圖 7 為包含覆膜電極材料之電池的電容量保持率相對充放電電流的示意圖。將實施例一的包含石墨烯層之鎳鈷鋁酸鋰微粒製作正極的鈕扣型鋰電池，施加 5C 電流進行一定次數的充電與放電後，鋰電池的電容量保持率約為 68%。然用比較例一的鎳鈷鋁酸鋰微粒製作正極的鈕扣型鋰電池，在施加 5C 電流進行相同次數的充電與放電後，鋰電池的電容量保持率僅有 40%。

【0068】 圖 8 為包含覆膜電極材料之電池的比容量相對充放電次數的示意圖。實施例一的包含石墨烯層之鎳鈷鋁酸鋰微粒製作的鋰電池正極，初始比容量約為 178 毫安時/公克，施加 0.5C 電流進行 100 次的充放電後，鋰電池的比容量約為 172 毫安時/公克。用比較例一的鎳鈷鋁酸鋰微粒製作的鋰電池正極，初始比容量約為 150 毫安時/公克，施加 0.5C 電流進行 100 次的充放電後，鋰電池的比容量約為 116 毫安時/公克。用比較例二包含石墨烯層之鎳鈷鋁酸鋰微粒製作的鋰電池正極，初始比容量約為 165 毫安時/公克，施加 0.5C 電流進行 100 次的充電與放電後，鋰電池的比容量約為 147 毫安時/公克。

【0069】 根據圖 7，相較於沒有覆膜的鎳鈷鋁酸鋰微粒，包含石墨烯層之鎳鈷鋁酸鋰微粒(即覆膜電極材料)有助於維持鋰電池的電容量保持率，提高鋰電池的使用壽命。根據圖 8，相較於沒有覆膜的鎳鈷鋁酸鋰微粒及用一般流體化反應製造的石墨烯層，用流體化原子層沉積製造的石墨烯層有助於提高鋰電池正極的初始電容量，並且在多次的充放電後，電容量下降的幅度也較為緩慢。

【0070】 圖 9A 為根據圖 4 的成膜方法製造之覆膜電極材料的電子顯微鏡影像圖。圖 9B 為根據現有流體化反應所製造之覆膜電極材料的電子顯微鏡影像圖。圖 9A 的電子顯微鏡影像顯示用流體化原子層沉積製造的石墨烯層 2b 形成於鎳鈷鋁酸鋰微粒 2a。圖 9B 的電子顯微鏡影像顯示用現有流體化反應製造的石墨烯層 2b”形成於鎳鈷鋁酸鋰微粒 2a。虛線部分圍繞出的區域表示石墨烯層 2b、

2b”。根據圖 9A、9B，用流體化原子層沉積製造的石墨烯層 2b 具有較均勻的厚度。

【0071】 本發明揭露的成膜設備及成膜方法還能多方應用在不同的基質微粒上鍍不同的膜層。基質微粒可以是光電材料(例如陶瓷粉末)、抗靜電塗料(例如鐵粉、鈷粉、鎳粉)或隔熱塗料(例如氮化硼或氧化鈦)，且基質微粒不限於是粉體、片狀或棒狀。膜層可以是銅或氧化鋁。

【0072】 綜上所述，本發明所揭露的成膜設備及成膜方法中，採用流體化原子層沉積於電極材料表面形成覆膜。相較於沒有覆膜的電極材料，使用覆膜電極材料製作的電池能擁有較高的電容量及較長的使用壽命。

【0073】 此外，相較於採用現有流體化反應製造的覆膜基質微粒，採用本發明所揭露之流體化原子層沉積製造的覆膜基質微粒具有較均勻厚度的高品質覆膜，且不容易破裂或自基質微粒表面脫落。

【0074】 雖本發明以前述之實施例揭露如上，然而這些實施例並非用以限定本發明。在不脫離本發明之精神和範圍內，所為之更動與潤飾，均屬本發明之專利保護範圍。關於本發明所界定之保護範圍請參考所附之申請專利範圍。

【符號說明】

【0075】

1	成膜設備
10	材料裝置
110	儲存槽
120	通氣管路
20	氣體裝置
210	儲存槽
220	通氣管路
30	分配裝置
310	容置腔體

320 分配單元

321 噴嘴

3211 噴出孔

330 過濾網

40 混合腔體

50 流體化原子層沉積反應器

510 反應腔體

511 入料口

520 加熱器

60a、60b 收集器

70a、70b、70c 加熱裝置

710a 加熱腔體

710b 通氣管路

720a、720b 加熱器

S1、S2、S3、S31、S32、S33、S34 步驟

P 基質微粒

2a 鎳鈷鋁酸鋰微粒

2b、2b” 石墨烯層

專利案號：107147655

公告本

申請日：107年12月28日

IPC 分類：C23C 16/442 (2006.01)

I684665

【發明摘要】

【中文發明名稱】 成膜設備及成膜方法

【英文發明名稱】 COATING APPARATUS AND COATING METHOD

【中文】

一種成膜設備，包含材料裝置、分配裝置及流體化原子層沉積反應器。材料裝置用以提供前驅物及反應物。分配裝置與材料裝置連接。流體化原子層沉積反應器與分配裝置連接。分配裝置用以將前驅物與反應物分配至流體化原子層沉積反應器中。

【英文】

A coating apparatus includes an ALD supply device, a distribution device and an ALD-FBR reactor. The ALD reagent supply device is configured to supply precursor and reactant. The distribution device is connected with the ALD supply device. The ALD-FBR reactor is connected with the distribution device. The distribution device is configured to distribute precursor and reactant into the ALD-FBR reactor.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1	成膜設備
10	材料裝置
110	儲存槽
120	通氣管路
20	氣體裝置

210	儲存槽
220	通氣管路
30	分配裝置
310	容置腔體
320	分配單元
40	混合腔體
50	流體化原子層沉積反應器
510	反應腔體
511	入料口
520	加熱器
60a、60b	收集器
70a、70b、70c	加熱裝置
710a	加熱腔體
710b	通氣管路
720a、720b	加熱器
P	基質微粒

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種成膜設備，包含：

一材料裝置，用以提供一前驅物及一反應物；

一分配裝置，與該材料裝置連接；以及

一流體化原子層沉積反應器，與分配裝置連接，該分配裝置用以將前驅物與反應物分配至流體化原子層沉積反應器。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述之成膜設備，其中該分配裝置包含相連的一容置腔體及一分配單元，且該容置腔體經由該分配單元與該流體化原子層沉積反應器連接。

【第3項】如申請專利範圍第 2 項所述之成膜設備，其中該分配單元包含間隔配置的多個噴嘴。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項所述之成膜設備，其中該流體化原子層沉積反應器包含一反應腔體及設置於該反應腔體的一加熱器。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項所述之成膜設備，更包含一第一加熱裝置，設置於該材料裝置及該分配裝置間的流體傳遞路徑上。

【第6項】如申請專利範圍第 5 項所述之成膜設備，更包含一第二加熱裝置，設置於該第一加熱裝置及該材料裝置間的流體傳遞路徑上。

【第7項】如申請專利範圍第 6 項所述之成膜設備，更包含一第三加熱裝置，設置於該材料裝置。

【第8項】如申請專利範圍第 1 項所述之成膜設備，更包含至少一收集器，與該流體化原子層沉積反應器連接。

【第9項】如申請專利範圍第 8 項所述之成膜設備，其中該至少一收集器包含一第一收集器及一第二收集器，該第一收集器與該流體化原子層沉積反應器連接，該第二收集器與該第一收集器連接。

【第10項】如申請專利範圍第 1 項所述之成膜設備，更包含一混合腔體，設置於該材料裝置與該分配裝置間的流體傳遞路徑上。

【第11項】如申請專利範圍第 1 項所述之成膜設備，更包含一氣體裝置，與該分配裝置連接。

【第12項】一種成膜方法，包含：

提供一基質微粒；以及

執行一流體化原子層沉積，以一流體化流速分配混合的一前驅物與一惰性氣體以及混合的一反應物與該惰性氣體而使該基質微粒懸浮，且該前驅物及該反應物於該基質微粒之表面發生原子層沉積而形成一覆膜基質微粒。

【第13項】如申請專利範圍第 12 項所述之成膜方法，其中該流體化原子層沉積包含：

執行一第一流體化反應，以該流體化流速分配該前驅物與該惰性氣體，而使該基質微粒懸浮，且該前驅物與該基質微粒之表面反應而形成一吸附層；及

執行一第二流體化反應，以該流體化流速分配該反應物與該惰性氣體，而使該基質微粒懸浮，且該反應物與該吸附層反應。

【第14項】如申請專利範圍第 12 項所述之成膜方法，其中該流體化流速為 0.04 公尺/秒(m/s)至 0.08 公尺/秒。

【第15項】如申請專利範圍第 12 項所述之成膜方法，更包含：

執行一加熱程序，將該前驅物與該反應物加熱至一原子層沉積溫度。

【第16項】如申請專利範圍第 15 項所述之成膜方法，其中該原子層沉積溫度大於等於 650°C。