

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6117200号  
(P6117200)

(45) 発行日 平成29年4月19日 (2017. 4. 19)

(24) 登録日 平成29年3月31日 (2017. 3. 31)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 14/06 (2006. 01)

C O 1 B 25/30 (2006. 01)

C O 1 B 25/42 (2006. 01)

C O 1 B 25/45 (2006. 01)

C O 1 B 21/097 (2006. 01)

C 2 3 C 14/06 G

C 2 3 C 14/06 L

C O 1 B 25/30 Z

C O 1 B 25/42

C O 1 B 25/45 Z

請求項の数 21 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-520732 (P2014-520732)  
 (86) (22) 出願日 平成24年7月20日 (2012. 7. 20)  
 (65) 公表番号 特表2014-525989 (P2014-525989A)  
 (43) 公表日 平成26年10月2日 (2014. 10. 2)  
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2012/051740  
 (87) 国際公開番号 W02013/011326  
 (87) 国際公開日 平成25年1月24日 (2013. 1. 24)  
 審査請求日 平成27年5月15日 (2015. 5. 15)  
 (31) 優先権主張番号 1112604.2  
 (32) 優先日 平成23年7月21日 (2011. 7. 21)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

前置審査

(73) 特許権者 508106091  
 イリカ テクノロジーズ リミテッド  
 イギリス国 エスオー 1 6 7 エヌエス  
 サウサンプトン チルワース ユニバーシ  
 ティ オブ サウサンプトン サイエンス  
 パーク エンタープライズ ロード ケ  
 ネス ディベン ハウス  
 (73) 特許権者 000003207  
 トヨタ自動車株式会社  
 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地  
 (74) 代理人 100086771  
 弁理士 西島 孝喜  
 (74) 代理人 100088694  
 弁理士 弟子丸 健

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸塩化合物の調製のための蒸着方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リン酸塩化合物の調製のための物理蒸着 ( P V D ) 方法であって、リン酸塩化合物の各成分元素を供給源から蒸気として供給すること、及び前記成分元素の蒸気を共通の基板上に共堆積させることを含み、

酸素がプラズマ源を用い、成分元素蒸気として供給され、ここで前記プラズマ源はプラズマ相酸素源であり；及び

各成分元素の蒸気が、供給源と基板の間の距離より長いような平均自由行程を有する粒子を含み、蒸気相での粒子間の衝突が最小限度に抑えられ、かつリン酸塩化合物を生成する前記成分元素の反応が前記基板の表面上で起こり、堆積の前に蒸気相で起こらない、方法

10

【請求項 2】

リン酸塩化合物が、リン酸金属塩又はリン酸混合金属塩である、請求項 1 に記載の物理蒸着方法。

【請求項 3】

1 種又は複数の金属が、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、72 以下の原子番号を有する遷移金属、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、及び鉛から選択される、請求項 2 に記載の物理蒸着方法。

【請求項 4】

1 種又は複数の金属が、リチウム、鉄、アルミニウム、チタン、ゲルマニウム、カルシ

20

ウム、スズ及びコバルトから選択される、請求項 3 に記載の物理蒸着方法。

【請求項 5】

1 種又は複数の金属が、リチウム及び鉄から選択される、請求項 3 に記載の物理蒸着方法。

【請求項 6】

リン酸塩化合物がリン酸リチウムである、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の物理蒸着方法。

【請求項 7】

リン酸塩化合物が、リチウム及び鉄を含むリン酸混合金属塩である、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の物理蒸着方法。

10

【請求項 8】

1 種又は複数の金属が、噴散セル源を用い、又は電子ビーム蒸発器源を用い、蒸気として供給される、請求項 2 から 7 までのいずれか 1 項に記載の物理蒸着方法。

【請求項 9】

リンが、リン熱クラッキング噴散源を用い、クラッキングされたリン蒸気として供給される、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の物理蒸着方法。

【請求項 10】

リン酸塩化合物が窒素を含む、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の物理蒸着方法。

【請求項 11】

20

リン酸塩化合物が、窒素ドーピングされた金属又は混合金属のリン酸塩である、請求項 10 に記載の物理蒸着方法。

【請求項 12】

窒素が、プラズマ源を用い、蒸気として供給される、請求項 10 又は 11 に記載の物理蒸着方法。

【請求項 13】

リン酸塩化合物が硫黄を含む、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の物理蒸着方法。

【請求項 14】

硫黄が、硫黄熱クラッキング噴散源を用い、クラッキングされた硫黄蒸気として供給される、請求項 13 に記載の物理蒸着方法。

30

【請求項 15】

リン酸塩化合物の化学量論的組成が、基板上への、各成分元素の堆積速度を制御することによって、制御される、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項に記載の物理蒸着方法。

【請求項 16】

成分元素の 1 種又は複数が、基板の少なくとも一部分に渡って変化する濃度で、基板上に堆積される、請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項に記載の物理蒸着方法。

【請求項 17】

異なる化学量論的組成を有する一連のリン酸塩化合物が、基板の前記一部分上に調製される、請求項 16 に記載の物理蒸着方法。

40

【請求項 18】

加熱された基板が用いられる、請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項に記載の物理蒸着方法。

【請求項 19】

アニーリングが堆積の後で実施される、請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項に記載の物理蒸着方法。

【請求項 20】

請求項 1 から 19 までのいずれか 1 項に記載の物理蒸着方法を含む、バッテリーの製造方法。

【請求項 21】

50

バッテリーがリチウムイオンバッテリーである、請求項 20 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リン酸塩化合物の調製のための蒸着方法を提供する。本発明はまた、本発明の蒸着方法を用いる、バッテリーの製造方法も提供する。

【背景技術】

【0002】

複合リン酸塩は、多数の用途において関心をもたれている。特に、リン酸リチウム、窒化リン酸リチウム ( $\text{LiPON}$ )、リン酸金属アルミニウムリチウム ( $\text{LAM P}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{M} = \text{Ti}$ 、 $\text{Ge}$ )、及びリン酸鉄リチウム ( $\text{LFP}$ 、 $\text{LiFePO}_4$ ) のような複合リン酸塩は、リチウムイオンバッテリーの電解質及び電極における用途で、関心をもたれている (Maccario, M.; Croguennec, L.; Desbat, B.; Couzi, M.; Le Cras, F.; Servant, L. J. *Electrochem. Soc* 2008, 155, A879; Fergus, J. W. *Journal of Power Sources* 2010, 195, 4554; Knauth, P. *Solid State Ionics* 2009, 180, 911)。さらに、リン酸カルシウム (例えば、ヒドロキシアパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )) は、バイオメディカルインプラントの生体適合性 (骨との一体化、及び組織固定) を向上させるために、関心をもたれている (Yoshinari, M.; Watanabe, Y.; Ohtshuka, Y.; Derand, T. J. *Dent Res.* 1997, 76, 1485; Hamdi, M.; Ektessabi, A. M. J. *Vac. Sci. Technol. A* 2001, 19, 1566; Hamdi, M.; Ektessabi, A.-I. *Surface & Coatings Technology* 2006, 201, 3123)。薄膜リン酸塩は、特に、リチウムイオンバッテリー、殊に、固体リチウムイオンバッテリーにおけるそれらの使用に関して、特別な関心もたれている。

【0003】

薄膜の状態のリン酸塩材料を調製するための知られている方法は、一般に、リン酸塩材料のターゲットの調製を必要とし、次いで、これが、基板上へと、スパッタリングを用い (Park, H.; Nam, S.; Lim, Y.; Choi, K.; Lee, K.; Park, G.; Lee, S.-R.; Kim, H.; Cho, S. *Journal of Electroceramics* 2006, 17, 1023; Xie, J.; Imanishi, N.; Zhang, T.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O. *Journal of Power Sources* 2009, 192, 689; Lee, J. M.; Kim, S. H.; Tak, Y.; Yoon, Y. S. *Journal of Power Sources* 2006, 163, 173)、プラズマレーザー堆積 ( $\text{PLD}$ ) を用い (Kuwata, N.; Iwagami, N.; Matsuda, Y.; Tanji, Y.; Kawamura, J. *ECS Transactions* 2009, 16, 53)、又は化学蒸着 ( $\text{CVD}$ ) 法を用い (Zhang, J. G.; Meda, L.; Maxie, E., 「System and Method of Producing Thin-Film Electrolyte」、B05D 5/12 ed., 2005; Vol. 米国特許出願公開第 2005/0008772 号)、蒸着される。

理論では、材料が、予め調製されたターゲットを用い、例えばスパッタリングによって、基板上に堆積される場合、堆積される薄膜の化学組成は、予め調製されたターゲットのものと同一であるべきである。しかし、実際には、固体ターゲットからのいくつかの成分の優先的な蒸発のせいで、堆積された材料がターゲットのものとは異なる組成を有する場合が、しばしばである。結果として、リン酸塩薄膜の正確な組成を制御することは、多くの場合、困難である。この制御の欠如は、リン酸塩薄膜の組成を最適化しようとする時に、さらに、特定の組成のリン酸塩薄膜を、高い信頼性で再現しようとする時に、大きな困難をもたらす。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

前記のことを考慮して、特にリン酸塩薄膜の状態の、リン酸塩化合物の、信頼でき再現性のある調製を可能にする方法が求められている。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 5 】

驚くべきことに、リン酸塩化合物は、それらの個々の成分元素から、蒸着方法により、直接調製できることが見出された。

第 1 の態様によれば、本発明は、リン酸塩化合物の調製のための蒸着方法であって、リン酸塩化合物の各成分元素を蒸気として供給すること、及び成分元素蒸気を共通の基板上に共堆積させること、を含み、成分元素は、基板上で反応して、リン酸塩化合物を生成する、方法を提供する。

本発明の好ましい一実施形態において、リン酸塩化合物は、リン酸金属塩、又はリン酸混合金属塩である。これに関連して、好ましい金属は、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、72以下の原子番号を有する遷移金属、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、及び鉛からなる群から選択される。特に好ましい金属には、リチウム、鉄、アルミニウム、チタン、ゲルマニウム、カルシウム、スズ及びコバルトが含まれ、好ましくはリチウム及び鉄が含まれる。

10

## 【 0 0 0 6 】

本発明の好ましい一実施形態によれば、リン酸塩化合物は、リン酸リチウムである、すなわち、金属、又は金属の少なくとも1種がリチウムであるリン酸金属塩又はリン酸混合金属塩である。一実施形態において、リン酸塩化合物は、リチウム及び鉄を含むリン酸混合金属塩である。

リン酸塩化合物が、リン酸金属塩又はリン酸混合金属塩である場合、1種又は複数の金属は、好ましくは、噴散セル源 ( e f f u s i o n   c e l l   s o u r c e ) を用い、又は電子ビーム蒸発器源を用い、蒸気として供給される。

20

本発明の好ましい一実施形態において、リン酸塩化合物のリン成分は、リンクラッキング源を用い、クラッキングされたリン蒸気として供給される。

本発明の好ましい一実施形態において、リン酸塩化合物の酸素成分は、プラズマ源を用い、蒸気として供給される。

## 【 0 0 0 7 】

本発明のある実施形態において、リン酸塩化合物は、窒素を含む。例えば、リン酸塩化合物は、窒素ドーピングされた金属又は混合金属のリン酸塩であり得る。リン酸塩化合物が窒素を含む場合、窒素は、好ましくは、プラズマ源を用い、蒸気として供給される。

本発明のある実施形態によれば、リン酸塩化合物は硫黄を含む。リン酸塩化合物が硫黄を含む場合、硫黄は、好ましくは、硫黄クラッキング源を用い、クラッキングされた硫黄蒸気として供給される。

30

本発明の好ましい一実施形態によれば、リン酸塩化合物の化学量論的組成は、基板上への各成分元素の堆積速度を制御することによって、制御される。

本発明のある実施形態において、成分元素の1種又は複数は、基板の少なくとも一部に渡って変化する濃度で、基板上に堆積される。この場合、異なる化学量論的組成を有する一連のリン酸塩化合物が、基板の前記部分に調製され得る。

本発明の好ましい一実施形態では、加熱された基板が用いられ、別の好ましい実施形態では、堆積の後でアニーリングが実施される。

第2の態様において、本発明は、第1の態様による蒸着方法を含む、バッテリーの製造方法を提供する。好ましい一実施形態において、バッテリーは、リチウムイオンバッテリーである。

40

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 0 8 】

【 図 1 】 ( a ) インピーダンススペクトル法を用いる、膜を通してのイオン伝導度の測定、及び ( b ) マルチチャネルポテンシオスタット及び100要素作業電極アレイ基板を用いる、電極材料の半電池サイクリックボルタンメトリー測定のための、電氣的測定構成の概略図である。

【 図 2 】 ( a ) 堆積後無処理 ( a s - d e p o s i t e d ) の  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、並びに、 $\text{O}_2$  ( g ) 雰囲気において、( b ) 550 、及び ( c ) 700 で、4時間アニーリングし

50

た後の同じ試料について、観察されたラマンスペクトルを示す図である。

【図3】(a) 350、(b) 450、(c) 550、及び(d) 700 でアニーリングした後の、1組の均一なSSTOP-LiPOx試料(これらの試料は、均一な単一試料を9個の小片に切断することによって得られた)について、観察されたXRDパターンを示す図である。試料は、標準的条件(すなわち、3 /分、4時間、O<sub>2</sub>雰囲気中)を用い、アニーリングされた。

【図4】350 で4時間、O<sub>2</sub>(g)中でアニーリングされたLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>試料について、試料温度の関数として、Z vs. Z"のプロットを示す図である。

【図5】一連のSSTOP-LiPOx試料について、アニーリング温度及び試料組成の関数として、結晶相の組成を示す図である。

10

【図6】350 までアニーリングした後のSSTOP-LiPOx傾斜(gradient)膜のラマンスペクトルを示す図である。スペクトルは、組成の傾斜に斜めの方向に沿って記録された。Li含有量は、矢印で示されているように変わる。PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、及びP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>に帰属されるバンドは、矢印で示されている。

【図7】(a) 10×10のアレイの分析から得られる、LiFePO<sub>4</sub>についての典型的なXRDパターン、及び(b)組成の関数としての、LiFePO<sub>4</sub>の主ピークの下に積分された面積を示す図である。

【図8】(a) Li/Li<sup>+</sup>に対して2.8~4.3Vの間で、0.05mVs<sup>-1</sup>で記録された、10×10のアレイからの典型的なボルタモグラムの示す図である。(b)には、調べられた範囲の組成で測定されたボルタモグラムから引き出された第1放電容量が示されている。具体的な容量は、光学形状測定によって求めた厚さを用い、試料が100%の密なLiFePO<sub>4</sub>(d=3.6gcm<sup>-3</sup>)であると仮定して計算された。

20

【図9】O<sub>2</sub>中25%N<sub>2</sub>を用い調製され、66原子%のLi(リンに対して)を含む試料について、N1s領域のXPSスペクトルを示す図である。フィッティングされたピークは、試料の表面に存在する様々なNの結合を示す。

【図10】空气中600 で3時間、アニーリングされたLiMnPO<sub>4</sub>試料のXRDパターンを示す図である。

【図11】変化するLi-Mn-P(O)組成を有する一連の試料について、LiMnPO<sub>4</sub>[111]XRDピークの下に面積を示す図である。

【図12】空气中600 で3時間、アニーリングされたLiMnPO<sub>4</sub>試料のラマンスペクトルを示す図である。

30

【図13】変化するLi-Mn-P(O)組成を有する一連の試料について、約950cm<sup>-1</sup>のLiMnPO<sub>4</sub>ラマンバンドの下に面積を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

第1の態様によれば、本発明は、リン酸塩化合物の調製のために蒸着方法であって、リン酸塩化合物の各成分元素を蒸気として供給すること、及び成分元素の蒸気を共通の基板上に共堆積させることを含み、成分元素が、基板上で反応して、リン酸塩化合物を生成する、方法を提供する。

【0010】

40

本発明による方法は、薄膜リン酸塩の調製のための知られている方法に比べて、多数の利点をもたらす。特に、リン酸塩化合物の各成分元素が、別々に、蒸気として供給されるので、各成分元素の蒸発速度を、したがってまた堆積速度を、別々に制御することが可能である。このようにして、スパッタリングのような従来の方法の間に起こる優先的な蒸発の影響が補償され得るし、それゆえに、堆積されるリン酸塩化合物の組成は、利点のある方法で、制御され、再現され得る。

【0011】

本発明によれば、リン酸塩化合物の各成分元素は、別々に、蒸気として供給される。これに関連して、用語「元素」は、「周期表の元素」を意味する。したがって、例えば、リン酸塩化合物がLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>である場合、リン酸塩化合物の成分元素は、リチウム(Li)

50

、リン(P)、及び酸素(O)である。本発明によれば、これらの3つの成分元素の各々は、蒸気として、別々に供給される、すなわち、別々のリチウム、リン及び酸素の蒸気が供給されるであろう。

#### 【0012】

好ましくは、リン酸塩化合物の各成分元素は、個々の供給源で、すなわち、1成分元素当たり1つの供給源で、蒸気として別々に供給される。

本発明によれば、成分元素の別々の蒸気は、共通の基板上に共堆積され、基板上で反応して、リン酸塩化合物を生成する。リン酸塩化合物を生成する、成分元素の反応は、基板の表面で起こり、堆積の前に蒸気相で起こらないということは、本発明の重要な特徴である。理論に拘束されようとは思わないが、各成分元素の蒸気は、基板の表面と衝突し、表面にくっつくと考えられる。各成分元素の原子は、表面で動くことができ、そのため、リン酸塩化合物を生成するように、他の成分元素の原子(これらもまた、表面にくっつくが、その上で動くことができる)と反応できると考えられる。

10

#### 【0013】

本発明の方法は、真空中で、好ましくは超高真空(UHV)で、実施される。これは、真空中で進む蒸気相粒子の平均自由行程(すなわち、別の粒子と衝突する前に進む平均距離)が長く、その結果、蒸気相での粒子間の衝突が最小限度に抑えられることを保証する。

蒸気相での粒子間の衝突を最小限度に抑える、又は排除するために、好ましくは、粒子の平均自由行程が、供給源と基板の間の距離より長いように、各供給源と基板の間の距離が選択される。このようにして、蒸気相の成分元素は、蒸気相での如何なる相互作用も実質的に受けることなく、基板表面に到達できる。

20

粒子間に、蒸気相での著しい相互作用はないので、本発明の方法は、本質的に、物理蒸着(PVD)法であると見なすことができる。基板の表面に、リン酸塩化合物を、それらの個々の成分元素から調製するために、PVDの方法及び装置を用いることは、これまでに知られていない。

本発明において用いられる基板は、当業者に知られている、清浄で、平坦で、適切な基板から選択され得る。基板に関する唯一の必要条件は、それが、堆積条件に、例えば、堆積過程の間の真空環境に適合しているべきであるということだけである。

#### 【0014】

適切な基板の例には、自然酸化物層を有する熱成長配向シリコン(例えば、Nova Electronic Materialsから入手可能)、多層のSi/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt(SSTOP)(例えば、Nova Electronic Materialsから入手可能)、又は、多電極電気化学的アレイ基板(例えば、CIP Technologiesから入手可能)が含まれる。

30

前記の特定の基板、及び本発明を例示するために本明細書に記載されている他の基板以外に、本発明において基板として用いられる、広範な複合材及び純粋な材料を想定することが可能である。例えば、本発明が、バッテリー材料の製造に適用されている場合には、アノード又はカソード材料が、バッテリーの既存の構成要素(本発明に従って堆積される膜のための、電極の1つ、電解質、集電体、又は担体/中間層)上に堆積されてもよい。本発明で基板として使用され得る複合材基板の例は、Ohara Corp.から入手可能な、リチウムイオン伝導性ガラスセラミック(LICG)である。この場合、通常、前記基板は固体電解質であると思われ、リン酸塩電極材料(例えば、リン酸鉄リチウム)が、その基板上に堆積されて、リチウムイオンバッテリーの電解質/カソードアセンブリを形成し得る。

40

#### 【0015】

本発明の好ましい実施形態によれば、リン酸塩化合物は、リン酸金属塩又はリン酸混合金属塩である。これに関連して、リン酸金属塩又はリン酸混合金属塩を生成できる如何なる1種又は複数の金属も想定され得るが、唯一の制限は、基板上での堆積のために、その1種又は複数の金属を、蒸気として供給することが可能でなければならないということである。

50

## 【 0 0 1 6 】

本発明において使用され得る金属の例には、I 族の金属、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウム；II 族の金属、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム；遷移金属、例えば、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ルテチウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、及び水銀；XIII 族金属、例えば、アルミニウム、ガリウム及びインジウム；XIV 族金属、例えば、ゲルマニウム、スズ及び鉛；XV 族金属、例えば、ビスマス；並びに、XVI 族金属、例えばテルルが含まれる。

10

本発明において使用され得る好ましい金属は、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、72 以下の原子番号を有する遷移金属（例えば、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ルテチウム及びハフニウム）、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、及び鉛である。特に好ましい金属には、リチウム、鉄、アルミニウム、チタン、ゲルマニウム、カルシウム、スズ及びコバルトが含まれる。

## 【 0 0 1 7 】

リチウム及び鉄が、本発明において、特に、リン酸塩化合物が、リン酸リチウム、又は鉄及びリチウムを含むリン酸混合金属塩である実施形態において、用いられるのに、特に好ましい金属である。これに関して、知られているリン酸塩化合物の例には、リン酸リチウム、窒化リン酸リチウム ( $\text{LiPON}$ )、リン酸金属アルミニウムリチウム ( $\text{LAMP}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{M} = \text{Ti}$ 、 $\text{Ge}$ )、及びリン酸鉄リチウム ( $\text{LFP}$ 、 $\text{LiFePO}_4$ ) が含まれる。

20

リン酸塩化合物が、リン酸金属塩又はリン酸混合金属塩である場合、1 種又は複数の金属は、好ましくは、噴散セル源を用い、又は電子ビーム蒸発器源を用い、蒸気として供給される。供給源の選択は、金属の種類と特性に従って、また、当業者に知られている規準に従ってなされるであろう。

噴散セル（一般に、クヌーセンセル、又は、簡単に、K - セルと呼ばれる）は、物理蒸着 (PVD) 及び分子ビームエピタキシー (MBE) の分野において、よく知られている。噴散セルは、非常に広い範囲の金属及び他の元素を蒸発させるために用いることができ、通常、金属の好ましい供給源であろう。電子ビーム源（しばしば、簡単に、e - 銃源として知られている）は、ニオブ、モリブデン、タンタル及びタングステンのような、耐熱金属を含めて、いくつかの金属の場合に、より適切であり得る。

30

## 【 0 0 1 8 】

本発明によれば、リンは、好ましくは、リンクラッキング源（「リンクラッカー」）を用い、クラッキングされたリン蒸気として供給される。「クラッキング源」によって、熱クラッキング噴散源を意味する。このような供給源は、標準状態（すなわち、STP、100 kPa 及び 273.15 K）下に固体である元素が、第 1 温度で蒸発して蒸気を生成し、次に、かなり、より高い温度で、より小さく、より反応性のある化学種にクラッキングされる供給源である。このような熱クラッキング源の使用は、毒性材料（例えば、 $\text{P}_4$  及び  $\text{P}_2$ ）の取扱いに対する安全性を向上させる。

40

## 【 0 0 1 9 】

リンクラッカーは知られており、市販の赤リン ( $\text{P}_n$ ) を、非常に反応性の高い蒸気相のリンの、制御され再現性のある流束へと変換するための、市販の反応装置である。リンクラッカーの基本的な運転段階は、白リン ( $\text{P}_4$ ) を生成するための、赤リンの蒸発と、その後の、反応性  $\text{P}_2$  を生成するための、 $\text{P}_4$  のクラッキングである。白リン蒸気は、凝結し、再蒸発するか、又は、800 を超える温度の熱クラッキング管を通して直接移送されることもある。

クラッキング源に関するさらなる情報は、F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murill

50

o, M Bochman, "Advanced Inorganic Chemistry", 6th Ed., 1999, John Wiley and Sonsに見出すことができる。

#### 【 0 0 2 0 】

リンクラッカーは、リンにとっての好ましい供給源であるが、リン蒸気を基板上に堆積させるための他の手段が、本発明において用いられると想定され得る。代わりとなるリン供給源の例には、 $P_2O_5$ の蒸発 (Hamdi, M.; Ektessabi, A.-I. Surface & Coatings Technology 2006, 201, 3123)、及びGaPの分解 (Xiu, F. X.; Yang, Z.; Mandalapu, L. J.; Liu, J. L.; Beyerman, W. P. Applied Physics Letters 2006, 88, 052106)が含まれる。しかし、リンクラッカーは、通常、このような代わりとなる供給源より、ずっと大きな堆積速度、さらには、堆積速度のずっと良好な制御を可能にし得る。リンクラッカーはまた、安全性の点で、さらには、それらが、代わりとなる供給源の方式より、ずっと大きなスケールで利用可能であるという事実の点でも利点がある。

10

#### 【 0 0 2 1 】

本発明の好ましい一実施形態によれば、リン酸塩化合物の酸素成分は、プラズマ源 (プラズマ原子源)、より正確に言うと、プラズマ相酸素源 (すなわち、酸素の原子、ラジカル、及びイオンの流束源)を用い、蒸気として供給される。

プラズマ源は、標準状態 (すなわち、STP、100 kPa及び273.15 K)下に気体である元素が、管状RFプラズマ反応器 (これは、誘導結合RF励起を用い、蒸気を励起させ、中性の原子種/ラジカル、及びイオンへの解離を引き起こす)を通して、堆積チャンバに移送される供給源である。次いで、この混合物は、基板に向けられる。プラズマ源に関するさらなる情報は、M. Ohring, "Materials Science of Thin Films", 2nd ed., 2002, Ch 4に見出すことができる。

20

酸素のためのプラズマ源、例えば、RFプラズマ源は、知られており、市販されている。

#### 【 0 0 2 2 】

プラズマ源は、活性酸素の好ましい供給源であるが、基板上に酸素蒸気を堆積させるための他の手段は、本発明において用いられると想定され得る。代わりとなる酸素源の例には、オゾン発生器源又は酸素原子ビーム源が含まれる。

オゾン発生器は、オゾン (プラズマ原子源からの原子状酸素の代わりとして用いられることがある非常に反応性の高い酸化剤)の流束を供給する供給源である。オゾン発生器の例は、S. Ischimura et al., Thin Solid Films 377-378, 2000, 518-524に、またSVT Associates Inc. (USA)によって記載されている。酸素ガスが、電氣的な又はUVによる励起を経て、 $O_3$ が低温で捕捉され得る容器に供給され、次いで、補足された $O_3$ は、容器から、温めること又は圧力の解放で、マニホールドを用い、表面に向けることができる。表面での反応の間に、 $O_3$ は反応して、 $O_2$ ガス及び非常に反応性の高いO原子を生成し得る。

30

#### 【 0 0 2 3 】

酸素原子ビーム源は、酸素が、管状熱クラッキング源を経て堆積チャンバに移送される供給源である。このような装置の例は、Dr. Eberle MBE-Komponenten GmbH (Weiler Stadt, ドイツ)から入手可能な「OBS 400」である。

40

本発明に従って調製されるリン酸塩化合物は、窒素を含み得る。窒素を含むリン酸塩化合物の好ましい例は、窒素ドーピングされた金属又は混合金属のリン酸塩である。知られているこのようなリン酸塩化合物の例は、窒化リン酸リチウム (LIPON)である。

本発明に従って調製されるリン酸塩化合物に、窒素が含まれる場合、窒素は、プラズマ源、より正確に言うと、プラズマ相窒素源を用い、蒸気として供給されることが好ましい。窒素のためのプラズマ源、例えば、RFプラズマ源は、知られており、市販されている。

#### 【 0 0 2 4 】

リン酸塩化合物の各成分元素が、別々に、個々の供給源で蒸気として供給されること、

50



すなわち、1成分元素当たり1つの供給源であることが好ましいが、単一のプラズマ源が、2つ以上の成分元素の蒸気を供給することが可能である。この実施形態によれば、混合ガスが、プラズマ源に供給され、こうして、混合プラズマビームが生成される。例えば、本発明に従って生成されるリン酸塩化合物が、窒素を含む場合、単一のプラズマ源が、酸素と窒素の両方を供給するために使用され得る。この場合、酸素と窒素の混合物が、プラズマ源に供給され、酸素の原子、ラジカル及びイオン、並びに窒素の原子、ラジカル及びイオンの混合流束が生成される。本発明のこの実施形態の有利な特徴は、共通のプラズマ源によって基板に供給される成分元素の比が、プラズマ源に供給される気体の比を制御することによって、制御され得ることである。こうして、例えば、窒素及び酸素の蒸気は、酸素ガス( $O_2$ )中25%の窒素ガス( $N_2$ )をプラズマ源に供給することによって、1:4の比で基板上に堆積され得る。当業者には明らかであろうように、このようにして、本質的に如何なる望みの比でも、基板上に堆積され得る。

10

単一のプラズマ源を用い、リン酸塩化合物の2つ以上の成分元素の蒸気を供給することは可能であるが、それにもかかわらず、こうして供給される成分元素は、別々の成分元素として基板上に堆積され、基板上で初めて他の成分元素と反応することに留意することは重要である。リン酸塩化合物を生成する成分元素の反応は、基板上だけで起こり、堆積の前に蒸気相においては起こらないということは、本発明の重要な特徴である。

#### 【0025】

本発明に従って調製されるリン酸塩化合物に含められ得る別の成分元素は、硫黄である。本発明に従って調製されるリン酸塩化合物に硫黄が含まれる場合、硫黄は、硫黄クラッキング源(「硫黄クラッカー」)を用い、クラッキングされた硫黄として供給されることが好ましい。すでに上で記載されたリンクラッカーのように、硫黄クラッカーは、知られており、市販されている。硫黄クラッカーは、リンクラッカーに類似の原理に従って運転され、硫黄クラッカーでは、硫黄ビーム流束が、硫黄源から生成される。それゆえに、元素硫黄(主に、 $S_8$ であるが、 $S_6 \sim S_{20}$ もまたSTPで存在する)は、第1の温度で蒸発し、次いで、第2加熱段階(例えば、500~1000)を通過して、例えば、 $S_7$ (500)又は $S_2$ (1000)を生成する。ずっと高い第2段階温度(例えば、2200)で、元素Sの原子が、蒸気中に、主に生成される。このように、硫黄クラッカーによって生成されるビームは、 $S_8$ 、並びに、より小さい(クラッキングされた)硫黄化学種(例えば、 $S_7$ 、 $S_6$ 、 $S_5$ 、 $S_3$ 、 $S_2$ 、及びS)もまた含み得る。上で説明されたように、ビームの組成は、クラッキングゾーンにおける温度の調節によって、制御できる。

20

30

#### 【0026】

上で論じられた成分元素に加えて、基板上への堆積のために蒸気として供給されることが可能であり、またリン酸塩化合物を生成することが可能である、任意の他の元素が、本発明において用いられてもよい。例えば、ホウ素、炭素、ケイ素、ヒ素、アンチモン及びセレンは、全て、本発明において用いられると想定され得る。これらの元素に対する適切な供給源のタイプは、知られている規準に従って選択され得るが、それらには、噴散セル(例えば、ホウ素の場合)、電子ビーム蒸発器(例えば、炭素及びケイ素の場合)、又はクラッキング源(例えば、ヒ素、アンチモン及びセレンの場合)が含まれ得る。当業者に知られている他の適切な供給源のタイプもまた、想定され得る。

40

#### 【0027】

本発明の鍵となる利点は、リン酸塩化合物の各成分元素が、別々に、蒸気として供給されるので、各成分元素の蒸発速度を、したがってまた堆積速度を、別々に、制御することが可能であるということである。それゆえに、成分元素の蒸気の各々の堆積速度を制御することによって、本発明は、リン酸塩化合物の化学量論的組成が、制御されることを可能にする。こうして、本発明の好ましい一実施形態によれば、リン酸塩化合物の化学量論的組成は、基板上への各成分元素の堆積速度を制御することによって、制御される。

堆積速度を制御する手段は、用いられる供給源のタイプに依存する。噴散セルの場合には、堆積速度は、セルの温度によって制御され、これは、安定しているし、再現性もある

50

。電子ビーム蒸発器源の場合には、試料に加えられるパワーが、堆積速度を制御する。プラズマ源の場合には、流量及びプラズマパワーが、堆積速度を制御する。クラッキング源（例えば、リンクラッカー）の場合には、堆積速度は、流量を制御することによって、また温度（例えば、クラッキングゾーンの）を制御することによって、制御される。クラッキング源におけるクラッキングゾーンの温度を制御することはまた、ビームの組成が制御されることも可能にする（例えば、リンビームにおける  $P_4$  に対する  $P_2$  の量）。

#### 【0028】

本発明の別の利点のある実施形態によれば、成分元素の1つ又は複数、基板の少なくとも一部に渡って変化する濃度で、基板上に堆積される。この実施形態は、異なる化学量論的組成を有する一連のリン酸塩化合物が、基板の前記部分に調製されることを可能にする。これは、リン酸塩化合物の情報源となるもの（library）を、調製し、分析する機会を与えるので、特定の用途にとって最適化されたリン酸塩化合物の発見を可能にする。一旦、最適化合物が見出されたら、それは、それに合わせて、成分元素の堆積速度を設定することによって、本発明に従って生成され得る。この技法は、新しく有用な様々な薄膜リン酸塩材料、例えばバッテリー材料の発見を容易にし得ると想定される。

#### 【0029】

基板の少なくとも一部に渡って変化する濃度（濃さ）を有する、成分元素の1つ又は複数を基板上に堆積するために、いわゆる「ウェッジ用シャッター（wedge shutter）」が、所定の供給源と基板の間の経路を部分的に遮るために、用いられ得る。ウェッジ用シャッターのこのような使用は、当技術分野において知られている。特に利点のある配置構成によれば、基板上に堆積される蒸気の濃度が基板の全表面に渡って直線的に変わる（すなわち、堆積のない又は一定の堆積（プラトー）の部分の生成を避ける）ように、ウェッジ用シャッターが供給源と基板の間に配置されることが知られている。この配置構成は、Guerin, S; Hayden, B. E., J. Comb. Chem 2006, 8, 66、及び国際公開第2005/035820号に記載されており、これらの両方の全内容は、参照を通じて本明細書に組み込まれる。

#### 【0030】

本発明に従って調製される「堆積後無処理の」材料は、通常、X線に対してはアモルファスであり、調製後の（ex-situ）アニーリング処理を用い、部分的又は完全に結晶化され得る。このように、本発明の一実施形態によれば、アニーリングは、堆積後に実施される。加熱された基板上に堆積することもまた可能であり、これは、膜における調製中の（in-situ）結晶化を促進する。それゆえに、本発明の一実施形態は、加熱された基板を用いる。

本発明の方法は広範な用途に用いられるであろうと考えられるが、それは、バッテリーの調製に、特に薄膜リン酸塩電解質及び/又は電極の製造において、特に有用であり得ると考えられる。こうして、第2の態様によれば、本発明は、本発明による蒸着方法を含む、バッテリーの製造方法を提供する。好ましい一実施形態において、バッテリーは、リチウムイオンバッテリーである。

#### 【0031】

多くのリチウム含有リン酸塩は、イオン伝導性を示し、それゆえに、リチウムイオンバッテリーに使用されると考えられ得る。これらの材料は、単純なオルトリン酸リチウム（Kuwata, N.; Iwagami, N.; Matsuda, Y.; Tanji, Y.; Kawamura, J. ECS Transactions 2009, 16, 53）、及び窒素ドーピングされた材料、例えば、窒化リン酸リチウム（LiPON）（Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Gruzalski, G. R.; Zuhr, R. A.; Choudhury, A.; Luck, C. F.; Robertson, J. D. Journal of Power Sources 1993, 43-44, 103）から、NASICON構造体のような複雑な多金属相（例えば、リン酸ゲルマニウムアルミニウムリチウム（ $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ 、LAGP）（Thokchom, J. S.; Gupta, N.; Kumar, B. Journal of The Electrochemical Society 2008, 155, A915）までの範囲に渡る。

#### 【0032】

10

20

30

40

50

現在、固体リチウムイオンバッテリーの開発に多くの関心がもたれている。従来のリチウムイオンバッテリーは、通常、リチオ化されたカーボンアノード、非水又はポリマーゲル電解質、及びコバルト酸リチウム (l i t h i u m c o b a l t o x i d e) ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ) カソードから構成される。これらの従来のバッテリーと異なり、固体リチウムイオンバッテリーは、固体電界質を用いる。固体バッテリーは、従来のバッテリーに比べた場合に、体積及び重量エネルギー密度の向上、並びにバッテリーの固有の安全性の増大を含めて、いくつかの利点をもたらす得る。固体リチウムイオンバッテリーの製造は、伝統的に、電極及び電解質材料の個別のインク及びペレットから出発する複雑な一連のステップによって実施される (Kobayashi, E.; Plashnitsa, L. S.; Doi, T.; Okada, S.; Yamaki, J. *Electrochem. Comm.* 2010, 12, 2010; Nagata, K.; Nanno, T. *J. Power Sources* 2007, 174, 832)。また、固体リチウムイオンバッテリーの製造における真空堆積法の使用を記載する、多数の報告がある (Kuwata, N.; Iwagami, N.; Matsuda, Y.; Tanji, Y.; Kawamura, J. *ECS Transactions* 2009, 16, 53; Xie, J.; Imanishi, N.; Zhang, T.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O.; Zhao, X. B.; Cao, G. S. *Journal of Power Sources* 2010, 195, 8341; Yada, C.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Kikuchi, K.; Ogumi, Z. *Electrochemistry Communications* 2009, 77, 13)。

#### 【0033】

本発明は、薄膜電極及び/又は電解質材料を堆積するための改善された方法を提供し、それゆえに、固体バッテリー及び従来のバッテリーの両方の製造において有用であり得る。特に、元素から直接、薄膜電極及び/又は電解質材料を堆積することは、電極及び/又は電解質材料の予め調製されたペレット又はインクを用いる、知られている方法に比べて、かなりの利点をもたらすであろう。

#### 【0034】

本発明はまた、新しいバッテリー材料の発見及び最適化のための手段も提供する。これに関して、成分元素の1つ又は複数、基板の少なくとも一部に渡って変化する濃度をもって、基板上に堆積されることにより、一連の(情報源となる)リン酸塩化合物が、基板の表面に渡って調製されることを可能にする、本発明の実施形態が特に挙げられる。バッテリー材料の発見及び最適化に関連して、情報源となるものは、この方法論に従って生成され、次に、バッテリー材料として用いられる、有望な候補化合物を特定するために、分析され得る。

#### 【0035】

例えば薄膜 $\text{Li}$ イオンバッテリーの製造のための、他の真空堆積法の使用は、文献に記載されている(例えば、Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Gruzalski, G. R.; Zuh, R. A.; Choudhury, A.; Luck, C. F.; Robertson, J. D. *Journal of Power Sources* 1993, 43-44, 103、又は、Kuwata, N.; Iwagami, N.; Matsuda, Y.; Tanji, Y.; Kawamura, J. *ECS Transactions* 2009, 16, 53、及び固体マイクロバッテリーのための電解質に関する最近の総説、Xie, H.; Wang, H.L.; Xiao, W.; Lai, M.O.; Lu, L. *Int. J. Surface Science and Engineering* 2009, 3, 23)。本発明の場合には、バッテリーは、適切な電気伝導性基板上への、適切な化合物の逐次堆積によって構築され得るであろう。例えば、アノード層(例えば、 $\text{Li}$ 金属( $\text{Li}$ 蒸発源による))、電解質層(例えば、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ (本明細書に開示されている方法を用い、調製される))、カソード層(例えば、 $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ )、本明細書に開示されている方法を用い、調製される)、及び電気伝導性トップ相(例えば、 $\text{Pt}$ ( $\text{Pt}$ 蒸発源による))の逐次堆積が、薄膜バッテリーの層状化構造を提供するために、実施され得るであろう。

本発明が、これから、以下の実施例によって例示されるが、これらは本発明を説明しようとするものであり、決してその範囲を限定しようとするものではないと理解されている。

#### 【実施例】

#### 【0036】

実験方法及び材料：

本明細書に記載されているリン酸金属塩薄膜の調製方法は、UHV環境において元素源の適切な幾何学的配置構成を用いる、成分元素「物理的蒸気」共堆積である。金属元素は、クヌーセンセル（K - セル）又は電子ビーム源（e - 銃）のいずれかを用い、堆積される。酸素（及び他の気体元素）は、プラズマ源を用い、堆積され、リンは、多ゾーンバルブ付きリンクラッカーを用い、堆積される。元素源の経路におけるウェッジ用シャッターの存在は、基板上の成分元素の濃さの傾斜を生じるように、用いられ得る。堆積速度は、安定であり、また再現性のある、K - セルの温度によって制御される。e - 銃源では、試料に加えられるパワーが、堆積速度を制御する。プラズマ源の場合には、流量及びプラズマパワーが、堆積速度を制御する。リンクラッカーの場合には、堆積速度を制御するために用いられるのは、流量及び温度である。

10

#### 【0037】

基板上の位置の関数としての堆積速度は、ウェッジ用シャッターによって制御される。膜中への酸素の組入れは、 $O_2(g)$ を、基板に向けられた、酸素の原子、ラジカル、及びイオンの流束に変換するプラズマ原子源を用い、達成される。

「堆積後無処理の」材料は、X線に対してはアモルファスであり、調製後のアニーリング処理を用い、部分的又は完全に結晶化され得る。加熱された基板上に堆積することもまた可能である。加熱された基板の使用は、膜における調製中の結晶化を促進する。

通常、K - セルにおける金属元素に用いられる蒸発温度は、約 $10^{-2} Torr$ の蒸気圧を達成する温度である。約1250 を超える堆積温度を有する元素は、かなりの程度の堆積速度を実現するために、通常、電子ビーム源を用い、蒸発させる。リチウム（顆粒、99.9%、Sigma Aldrich）は、K - セルにおける $40 cm^3$ の熱分解窒化ホウ素（PBN）るつぽから、400 ~ 570 の範囲の温度で、蒸発した。鉄は、16.4 ~ 19.9%のe - 銃パワーを用い、蒸発したが、これは、水晶振動子マイクロバランス（quartz crystal microbalance）を用い、供給源で測定して、 $1.62 \sim 2.24 s^{-1}$ の堆積速度に対応する。用いられている装置では、基板での堆積速度は、ほぼ $0.35 \times$ （供給源近くで測定された堆積速度）であることが知られている。

20

#### 【0038】

酸素は、1 ~ 5 sccmの範囲の $O_2(g)$ 流量で、300 W ~ 600 Wの範囲のパワーで稼働する、原子（すなわち、プラズマ）源を用い、膜に組み入れられた。リンは、リンクラッカー（Veeco EP1 - 500 V - P - IV、 $500 cm^3$ のバルブ付きクランキング噴散源）を用い、41.2 ~ 84.4 の範囲の白リンゾーン温度で、堆積された。

30

#### 【0039】

全体を通して用いられた基板は、約1 mmの厚さの $35 mm \times 35 mm$ の4角のウェハであった。試料膜は、自然酸化物層を有する熱成長配向シリコン（100）（Nova Electronic Materials）、多層の $Si/SiO_2/TiO_2/Pt$ （SSTOP）（Nova Electronic Materials）上に、又は、多電極電気化学的アレイ基板（CIP Technologies）上に調製された。ラマンによる特性評価、及び膜を通しての電気的測定を容易にするために、試料は、SSTOPに堆積させられた。電気化学的アレイ基板は、サイクリックボルタンメトリーを用いて調べられた試料に用いられた。使用前に、全ての基板は、エタノールとUHP水の50%（v/v）混合物、次いで、2 - プロパノールを用いて洗浄され、最後に、 $N_2(g)$ 流により乾燥された。基板は、使用されるまで、塵の粒子の堆積を防ぐために、覆われたペトリ皿に保管された。合成後の試料の不都合な汚染を防ぐために、試料は、 $Ar(g)$ によりパージされ、次いで、乾燥剤の袋と共に、真空パックされた。

40

#### 【0040】

試料の分析は、分析箇所間に2.0 mmの間隔を有する、 $14 \times 14$ 又は $10 \times 10$ のいずれかの格子で行われた。膜を通してのインピーダンス測定のための試料は、SSTOP基板上に作製された。試料層の堆積後、0.25 mmの直径及び2.0 mmの間隔を

50

有する、Ptコンタクトパッドの $14 \times 14$ のアレイが、スパッタリング (Edward S 150 B Sputter Coater) を用い、堆積された。コンタクトパッドの典型的な厚さは約 $100\text{ nm}$ であった。

試料の元素組成は、New Wave 213 nmレーザーを装備した、Perkin Elmer Elan 9000 ICP-MSを用い、レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) によって測定された。ICP-MS分析は、標準材料 (例えば、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、Sigma Aldrich、99%) のペレットを基準として、又は、NIST 610 標準基準物質を用い、行われた。NIST 610を用いて行われた測定は、試料のリン含有量を実際より小さく評価し、予想値より約5%大きいリチウム含有量に導くことが見出された。

10

#### 【0041】

試料の厚さは、偏光解析法 (Woollam M-200FI Spectroscopic Ellipsometer) によって測定された。30~60分の堆積時間を用い、膜は、50~150 nmの範囲の厚さで堆積された。結晶相の組成は、X線回折 (Bruker D8 回折装置、GADDS 検出器及び高強度点線源を装備) によって求められた。本明細書において挙げられる2 の値は、Cu K 線を用い、測定された。典型的な収集は、 $20 \sim 52^\circ$ の範囲の2 、及び $14 \times 14$ アレイ試料の各領域に対して4分の収集時間を用い、行われた。試料の相組成はまた、ラマン分光法 (HORIBA Xplora) を用い、求められた。XRD及びラマン分光法の使用は、堆積された材料における結晶及びアモルファス相について、相補的な情報をもたらす。

20

伝導性及び電気化学的特性を求めるための実験の構成を示す概略図が、図1に示されている。電気的測定は、DC I (t) 測定では、2点プローブを装備したプローブステーション (Signatone S460) を、またインピーダンス測定には、Solartron 1260 Impedance Analyserを用い、行われた (図1 (a))。

#### 【0042】

リン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ 、LFP) カソード材料の電気化学的スクリーニングは、半電池構成においてマルチチャネルポテンシオスタットを用い、実施された (図1 (b))。試料は、100個の個々に指定できる $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ のAu電極から構成される、 $10 \times 10$ の電気化学的アレイ基板上に堆積された (Guerin, S.; Hayden, B. E.; Lee, C. E.; Mormiche, C.; Russell, A. E. Journal of Physical Chemistry B 2006, 110, 14355)。次いで、試料は、電解液 (炭酸エチレン (EC) と炭酸ジメチル (DMC) の1:1 (体積) 混合物中、1 Mの $\text{LiPF}_6$ ) を含浸したCelgard (登録商標) セパレータを用い、半電池に組み上げられた。Li箔が、電解液を含浸したセパレータの上に付けられ、Al集電体で、きちんと挟み込んだ。セルの組立て及び電気化学的機器の使用に関する一般的な詳細は、文献に記載されている (Spong, A. D.; Vitins, G.; Guerin, S.; Hayden, B. E.; Russell, A. E.; Owen, J. R. Journal of Power Sources 2003, 119-121, 778)。試験のための電気化学セルは、Ar (g) 充填グローブボックス内で組み上げられ、電気的試験の全ては、グローブボックス内のセルにより、行われた。

30

#### 【0043】

##### 結果及び考察

以下の実施例では、本発明の方法が、オルトリン酸リチウム (例1)、オルト-及びピロ-リン酸リチウムの混合物 (例2)、組成の傾斜を含むオルト-及びピロ-リン酸塩の混合物 (例3)、リン酸鉄リチウム (例5)、窒化リン酸リチウム (例6)、及びリン酸マンガリチウム (例7) を堆積させるために、用いられた。本発明の方法を用い、元素から調製されたオルトリン酸リチウムと、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ターゲットのRFスパッタリングによって調製された材料との比較 (例4) もまた、本明細書に開示されている方法の優位性を例示するために、含まれる。

40

#### 【0044】

(例1)

50

オルトリン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) の堆積及び特性評価

一連の均一な組成の試料が、特性評価及び電氣的測定のために調製された。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  膜の堆積は、 $\text{Si}$ 、及び  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$  ( $\text{SSTOP}$ ) 基板上に、適切な原子比で、 $\text{Li}$ 、 $\text{P}$ 、及び  $\text{O}$  を共堆積させることによって達成された。リン酸塩の生成の証拠は、約  $950\text{ cm}^{-1}$  の、堆積後無処理の試料に予想されるラマンバンドの観察、及び、酸素ガス雰囲気中でのアニーリング後の試料における、対応する X 線粉末パターンの観察である (図 2 及び 3)。アニーリング温度の関数として、一連の  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  試料のイオン伝導度が測定された。インピーダンス及び DC 測定の結果は、表 1 に示されている。

【0045】

【表 1】

表 1. インピーダンススペクトル法、及び定電圧での DC 電流減衰曲線を用い、測定された、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  薄膜試料の電氣的特性 (注意、 $R_{AC}$  の値は、ブロッキング応答が観察され始める低周波数での  $Z'$  に相当する)。

$T_{\text{an}} / ^\circ\text{C}$	$T / ^\circ\text{C}$	$\sigma_{AC} / \text{S cm}^{-1}$	$R_{AC} / \Omega$	$R_{DC} / \Omega$
25	25	1.11E-07	2.54E+05	6.46E+07
350	25	2.58E-09	3.16E+08	2.45E+08
350	100	2.18E-08	n/a	n/a
450	100	5.43E-08	8.89E+05	8.08E+10
550	25	2.69E-09	3.62E+08	8.62E+09
550	100	1.14E-09	4.23E+07	5.38E+09

【0046】

図 2 には、堆積後無処理の  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、並びに 550 及び 700 でアニーリングした後の同じ材料で観察されたラマンスペクトルが示されている。約  $950$  及び  $1025\text{ cm}^{-1}$  のバンドは、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の  $\text{PO}_4^{3-}$  成分の存在を示し、文献と一致している (Popovi, L.; Manoun, B.; de Waal, D.; Nieuwoudt, M. K.; Comins, J. D. Journal of Raman Spectroscopy 2003, 34, 77)。目標とする材料が、アニーリング過程の間に起こる化学反応の結果としてではなく、堆積の間にアモルファス状態で生成されることが、アニーリングされていない試料 (a) から明らかである。したがって、合成条件 (すなわち、成分元素の相対量) は相を決め、アニーリング条件が、その相の結晶化度を定める。ICP-MS によって求められた膜の組成は、83.7 原子% の  $\text{Li}$  であるが、これは、測定方法における系統誤差のせいで (実験方法を参照)、予想される 75 原子% より大きい。

【0047】

図 3 には、350 ~ 750 の温度でのアニーリング後の一連の試料について観察された XRD パターンが示されており、示されているデータから、試料の結晶相の量 (すなわち、結晶化度) は、アニーリング温度と共に増加すること、及び、他の結晶相は存在しないことが明らかである。膜は全て、前記の系統誤差を軽減した ICP-MS で、標準基準物質として  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ペレットを用いて求めると、 $\text{LiPO}_x$  における  $\text{P}$  に対して  $75 \pm 1$  原子% の  $\text{Li}$  という元素組成を有する。

【0048】

試料の電氣時特性は、インピーダンススペクトル法を用い、また定電圧での DC  $I(t)$  減衰曲線から求められたが、AC インピーダンスは、試料のイオン伝導度の尺度を与え ( $Z' \text{ vs. } Z''$  プロットにおいてブロッキングスパイクが観察されるという条件で)、また、十分長い時間で、DC 抵抗は、材料の電子伝導度の尺度を与える、と考えられる。一連の堆積後無処理 (アモルファス)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  及び同類のアニーリングされた試料の全イオン伝導度及び DC 抵抗が、表 1 に示されている。大抵の場合、 $R_{DC}$  の値は、低周波数  $R_{AC}$  の値より、少なくとも 1 ~ 2 桁大きく、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  がイオン伝導体であり、低い電子伝導度を有する (これは、適切な固体電解質にとって望ましい) ことを示している。これらの値は、予想と一致している。特に、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  のイオン伝導度は、アモルファス

材料において、結晶又はガラスセラミック状態におけるよりも大きい。

図4には、350 で4時間、 $O_2$  (g) 中でアニーリングされた  $Li_3PO_4$  試料についての  $Z' \text{ vs. } Z''$  のプロットが、試料温度の関数として示されている。25及び50で行われた測定(図4(a))から、結晶材料のイオン伝導度が非常に低いことが明らかである。100より上に加熱すると、伝導度は増加したが、イオン伝導体に予想されるブロッキングスパイクが観察される。この範囲の温度で観察された実際の伝導度が、表2に示されている。

【0049】

【表2】

表2. 350℃でアニーリングされた  $Li_3PO_4$  試料についての、温度の関数としての全イオン伝導度

$T_{an} / ^\circ C$	$\sigma_{AC} / S \text{ cm}^{-1}$
25	3.86E-09
50	5.40E-09
100	2.18E-08
125	3.75E-08
150	1.25E-07
175	6.53E-07

要約すると、適切なUHV適合性供給源を用い、また正しい原子比における、Li、P、及びO元素の物理的共堆積は、アモルファス状態における、目標とする材料(すなわち、 $Li_3PO_4$ )を生成する。この方法は、他の堆積法より優れている。

【0050】

(例2)

オルト-及びピロ-リン酸リチウム( $Li_3PO_4$ 及び $Li_4P_2O_7$ )の混合物の堆積及び特性評価

例1に類似の方法で、混合相(すなわち、オルトリン酸リチウム( $Li_3PO_4$ )及びピロリン酸リチウム( $Li_4P_2O_7$ )膜)、又は純粋なピロリン酸リチウムの堆積が、Si、及びSi/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt(SSTOP)基板上に、適切な原子比で、Li、P、及びOの均一な層を共堆積させることによって、実施された。図5に、72.9~83.7原子%Liの範囲のLi含有量を有する一連の $LiPO_x$ 試料のXRD分析の結果が、アニーリング温度の関数として、示されている(注意:組成は、NIST610を基準として測定されたので、Pに対するLiの含有量を、約5原子%だけ大きく評価する系統誤差を有する)。このデータから、合成された材料の特質は、とりわけ、膜の原子組成に主に依存することが明らかである。試料上の特定の箇所の各々の組成は、その箇所での成分元素の相対堆積速度によって決められ、それらの速度は、その試料領域に渡って同一である。

【0051】

(例3)

単一基板上の傾斜膜としてのオルト-及びピロ-リン酸リチウム( $Li_3PO_4$ 及び $Li_4P_2O_7$ )の混合物の堆積及び特性評価

原子状のP及びOの存在下におけるLi金属の傾斜共堆積は、試料基板に渡る組成の変化を生じる。この物理蒸着法は、ウェッジ形成成長PVD(又は、HT-PVD)と呼ばれる。上で示されたように(例1)、目標とするリン酸リチウムの生成に対する決定的な証拠は、これらの材料に予想されるラマンスペクトルの観察である。ウェッジ形成成長効果により、試料上の特定の箇所の組成は、その箇所での、成分元素の相対的堆積速度によって決められ、これは、この例では、Li源に課されるウェッジ形の傾斜によって決められる。傾斜組成試料は、酸素及びリンの一定の流束が、Li含有量における傾斜のある堆積の間に、存在した状態で、調製された。基板上の位置(したがってまた組成)の関数として

得られたラマンスペクトルが図 6 に示されている。スペクトルは、350 ° でアニーリングした後の傾斜試料により得られた。

【0052】

要約として、本発明の方法を用いると、純粋な Li 含有リン酸塩、並びにオルト - 及びピロ - リン酸塩相の混合物を、アモルファス状態で調製することが可能である。これに関連して、「アモルファス」は、X 線回折パターンを生じるのに十分な長距離秩序を欠く、材料の状態を表す。

【0053】

(例 4)

スパッタリングにより堆積されたオルトリン酸塩と、本発明の方法を用いて調製された同類の材料との比較

一組のリン酸リチウム薄膜が、本発明に従って調製された材料と比較するために、RF スパッタリングを用い、調製された。試料は、白金がコーティングされたシリコン基板 (Si/SiO<sub>2</sub>/Cr/Pt) 上に堆積された。試料の厚さは、堆積時間に応じて、 $220 \pm 21 \text{ nm} \sim 358 \pm 16 \text{ nm}$  の範囲であった。スパッタリングによる Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 試料は、膜の大部分に渡って、目視で均一な試料であり、膜の端の辺りの色の縞は、この部分の厚さ勾配の結果である。膜のアニーリングは、まだらな表面を生成した。試料の光学的外観のこのような大きな変化は、本明細書に開示されている物理蒸着 (PVD) 法を用いて調製された SSTOP LiPOx 試料をアニーリングした後には観察されなかった。スパッタリングによる試料の相組成は、XRD 及びラマン分光法を用いて分析された。堆積後無処理の、スパッタリングによる Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 試料は、XRD 測定において、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の存在を示した。この相は、PVD を用いて調製された Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 試料では、観察されなかった。350 ° でアニーリングした後、スパッタリングによる試料は、相対的に明るい及び暗い部分を示した。この 2 つの部分で観察された XRD パターンは、似ており、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 及び LiPt<sub>7</sub> の混合物と帰属できる。450 ° でアニーリングした後、試料は、粗く、まだらに見える。XRD パターンは、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>PtO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び AlPO<sub>4</sub> の混合物の存在を示す。試料におけるアルミニウム相の存在は、予想外であり、アニーリング処理に用いられたるつぽにより発生するかもしれない。スパッタリングによる試料のラマン分光法による分析は、約  $950 \text{ cm}^{-1}$  の  $\nu_1$  バンドにより、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> の存在を確認したが、そのスペクトルは、蒸着による材料で観察されたものより、かなり複雑である。

【0054】

インピーダンス及び DC 測定が、HT-PVD によって調製された SSTOP LiPOx 試料の場合と同じ条件を用い、スパッタリングによる試料で行われた。結果は、表 3 に要約されている。蒸着による試料の場合と同じように、イオン伝導度は、アニーリングで、かなり低下することが見出された。450 ° でアニーリングされた、スパッタリングによる試料の電気抵抗は、求めるには余りに大きかった。スパッタリング後無処理の Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 材料の電気的特性は、調製後無処理の、蒸着によるリン酸リチウムのものに似ている。R<sub>DC</sub> の値は、R<sub>AC</sub> の値より、ほぼ 2 桁大きく、どちらの材料の全イオン伝導度も、約  $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  である。アニーリングで、スパッタリングによる試料の全イオン伝導度は、より顕著に低下し、これは、XRD によって示される、かなりの量の派生相の存在に起因するようである。

【0055】



## 【表 3】

表 3. インピーダンススペクトル法、及び一定電圧での DC 電流減衰曲線を用いて測定された、スパッタリングによる  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  薄膜試料の電気的特性。

$T_{\text{an}} / ^\circ\text{C}$	$T / ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{AC}} / \text{S cm}^{-1}$	$R_{\text{AC}} / \Omega$	$R_{\text{DC}} / \Omega$
25	25	1.31E-07	5.65E+05	5.83E+08
350	100	3.12E-09	5.49E+07	2.76E+09
450	100	n/a	n/a	n/a

## 【0056】

要約として、スパッタリングによる  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の試料は、本発明の方法を用いて調製される蒸着による  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  と、全く同じではない。スパッタリング及び蒸着による  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  試料の XRD 分析は、かなりの相違を示す。アニーリングされた、スパッタリングによる試料で観察された複雑な相の混合物は、HT-PVD を用いて調製された  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  試料では、観察されない。また、 $\text{Li}$  及び  $\text{Pt}$  の相（例えば、 $\text{Li}_2\text{PtO}_3$ ）の存在は、蒸着による  $\text{LiPO}_x$  試料では観察されない。スパッタリングによる試料は、より複雑な相組成を含み、物理蒸着を用いて調製された、相の純粋な  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  に比べて、アニーリング後、より低い全イオン伝導度を有することが示される。さらに、試料の取扱い手順の違い及び基板の影響もまた、観察される相違に寄与することも、起こり得る。物理的堆積法では、元素源が、ターゲット基板に各成分元素の流束を供給するために用いられる。基板との衝突で（また、1 の有効付着確率を仮定して）、吸収された元素は、移動でき、互いに反応して、目標とする材料を生成する（適切な堆積条件及び基板が選択されていると仮定して）。スパッタリングの場合には、その化学反応は、堆積過程に先立ってなされる。すなわち、ターゲット材料が、入射プラズマによって蒸発させられ、材料のクラスターが、気化され、次いで、基板上に堆積される。これらの方法の間の重要な違いは、本発明の物理蒸着法を用いると、関係する反応が、基板の表面で起こることである。いくつかの反応は、僅かな程度に、気相において進行し得るが、これらは、目標とする材料への経路ではない。

## 【0057】

## （例 5）

## リン酸鉄リチウムの堆積及び特性評価

本明細書に開示されている方法は、単純な 2 成分リン酸塩（例えば、 $\text{LiPO}_4$ ）の調製に限定されない。リン酸鉄リチウムは、 $\text{Li}$  イオンバッテリーにとって有用なカソード材料であることが知られている。前記のリン酸リチウムに類似の方法で、リン酸鉄リチウム（ $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ 、LFP）の堆積が、 $\text{Si}$ 、及び  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ （SSTOP）基板上に、適切な原子比で、 $\text{Li}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{P}$ 、及び  $\text{O}$  を共堆積させることによって達成された。目標とするリン酸塩の生成の証拠は、堆積後無処理試料における、約  $950 \text{ cm}^{-1}$  の予想されるラマンバンドの観察、及び、アルゴン-水素雰囲気中のアニーリング後の試料における、対応する X 線粉末パターンの観察である。さらに、これらの研究において興味を引かれる特性は、処理量の大きい電気化学半電池法を用い、試料組成の関数として測定された比容量であった。

## 【0058】

図 7 に示される XRD データは、堆積後無処理（アモルファス）試料を、95 : 5 の  $\text{Ar} : \text{H}_2$  中、500 °C で 6 時間、アニーリングした後、単一相のかんらん石構造の  $\text{LiFePO}_4$  が得られることを実証するが、相対強度は、基板上での材料の優先的な配向のせいで、報告されている値と異なる。観察された容量は、 $100 \text{ mAh g}^{-1}$  であったが、これは、 $169 \text{ mAh g}^{-1}$  の理論的容量より低い。本発明の方法を用いて調製された LFP 薄膜についての XRD による特性評価及び電気化学的測定は、目標とする相が生成されること、及び、組成の関数としての比容量（図 8）は、文献と概ね一致していることを示す（Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. Journal of The Electroch

10

20

30

40

50

emical Society 1997, 144, 1 188)。

【0059】

(例6)

窒化リン酸リチウムの堆積及び特性評価

窒化リン酸リチウム (LiPON) の薄膜は、通常、窒素雰囲気下でのオルト - リン酸リチウムのスパッタリングによって調製される (Yu, X., Bates, J. B., G. E. Jellison, J., Hart, F. X., Journal of the Electrochemical Society 1997, 144, 524)。

一連の段階的 (graded) 組成試料が、特性評価のために、SSTOP 基板上に、Li、P、O 及び N の共堆積によって調製された。窒素及び酸素の量は、プラズマ源への供給における分子酸素と分子窒素の比を変えることによって、変えられた。リン酸塩の生成の証拠は、堆積後無処理試料における、約  $950\text{ cm}^{-1}$  の予想されるラマンバンドの観察である (Popovi, L, Manoun, S., de Waal, D., Nieuwoudt, M. K., Comins, J. D. Journal of Raman Spectroscopy 2003, 34, 77)。窒化リン酸リチウムを生成する窒素の組入れの証拠は、図9に示される、X線光電子分光法を用いる、予想される  $N 1s$  ピークの観察である。397 eV のピークは、2重結合したNに帰属でき、一方、399 eV のピークは、Pに3重結合したNに帰属できるが、これらは、アモルファス窒化リン酸リチウム材料における結合ネットワークの一部をなすことが知られている。

【0060】

イオン伝導度は、75 で、純粋な分子酸素を用いて調製された試料、及び5%の窒素を用いて調製された試料について測定され、それぞれ、 $1 \times 10^{-6}\text{ Scm}^{-1}$  及び  $1 \times 10^{-5}\text{ Scm}^{-1}$  であることが見出された。このように、この例に示される窒素の組入れは、伝導度を1桁高めることにつながる。

要約すると、適切なUHV適合性供給源を用い、正しい原子比でのLi、P、O及びNの物理的共堆積は、アモルファス状態における、目標とする材料 (LiPON) を生成する。この方法は、元素組成の制御の度合い、及び、薄膜堆積法の当業者には明瞭な他の理由のせいで、他の堆積法より優れている。

【0061】

(例7)

リン酸マンガンリチウムの堆積及び特性評価

前記のリン酸鉄リチウムに類似の方法で、リン酸マンガンリチウム (LiMnPO<sub>4</sub>、LFP) の堆積が、(SSTOP) 基板上に、適切な原子比で、Li、Mn、P、及びOを共堆積させることによって、達成された。目標とするリン酸塩の生成に対する証拠は、堆積後無処理試料における、約  $950\text{ cm}^{-1}$  の予想されるラマンバンドの観察、及び、アルゴン - 水素ガス雰囲気中でのアニーリング後の試料における、対応するX線粉末パターンの観察である。

図10に示されるXRDデータは、Ar中、600 で3時間、堆積後無処理 (アモルファス) 試料をアニーリングした後で、単一相のかんらん石構造のLiMnPO<sub>4</sub>が得られることを実証するが、相対強度は、Pt基板 (図に示されている) 上での材料の優先的な配向のせいで、報告されている値と異なる。

LiMnPO<sub>4</sub> [111] XRDピークの下の面積が、段階的組成を有する一連のLi - Mn - P - O材料について、図11に示されている。このパラメータは、Li - Mn - P (O) 3成分図の公称組成部分 (nominal area) (すなわち、Li : Mn : P = 1 : 1 : 1) における、かんらん石結晶構造を有するLiMnPO<sub>4</sub>材料の優勢を示し、これは、文献データとよく一致している。

【0062】

LiMnPO<sub>4</sub>材料の典型的なラマンスペクトルが、図12に示され、報告された文献データとよく一致している。約  $950\text{ cm}^{-1}$  のLiMnPO<sub>4</sub>ラマンバンドの下の面積が、段階的組成を有する一連のLi - Mn - P - O材料について、図13に示されている。このパラメータは、Li - Mn - P (O) 3成分図の公称組成部分 (すなわち、Li : Mn : P = 1 : 1 : 1) における、かんらん石結晶構造を有するLiMnPO<sub>4</sub>材料の優勢

を示し、文献データとよく一致している。

本発明は、さらに、以下の態様であり得る。

〔１〕リン酸塩化合物の調製のための蒸着方法であって、リン酸塩化合物の各成分元素を蒸気として供給すること、及び前記成分元素の蒸気を共通の基板上に共堆積させることを含み、前記成分元素が前記基板上で反応してリン酸塩化合物を生成する、方法。

〔２〕リン酸塩化合物が、リン酸金属塩又はリン酸混合金属塩である、前記〔１〕に記載の蒸着方法。

〔３〕１種又は複数の金属が、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、７２以下の原子番号を有する遷移金属、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、及び鉛から選択される、前記〔２〕に記載の蒸着方法。

〔４〕１種又は複数の金属が、リチウム、鉄、アルミニウム、チタン、ゲルマニウム、カルシウム、スズ及びコバルトから、好ましくは、リチウム及び鉄から選択される、前記〔３〕に記載の蒸着方法。

〔５〕リン酸塩化合物がリン酸リチウムである、前記〔１〕から〔４〕までのいずれか１項に記載の蒸着方法。

〔６〕リン酸塩化合物が、リチウム及び鉄を含むリン酸混合金属塩である、前記〔１〕から〔５〕までのいずれか１項に記載の蒸着方法。

〔７〕１種又は複数の金属が、噴散セル源を用い、又は電子ビーム蒸発器源を用い、蒸気として供給される、前記〔２〕から〔６〕までのいずれか１項に記載の蒸着方法。

〔８〕リンが、リンクラッキング源を用い、クラッキングされたリン蒸気として供給される、前記〔１〕から〔７〕までのいずれか１項に記載の蒸着方法。

〔９〕酸素が、プラズマ源を用い、蒸気として供給される、前記〔１〕から〔８〕までのいずれか１項に記載の蒸着方法。

〔１０〕リン酸塩化合物が窒素を含む、前記〔１〕から〔９〕までのいずれか１項に記載の蒸着方法。

〔１１〕リン酸塩化合物が、窒素ドーピングされた金属又は混合金属のリン酸塩である、前記〔１０〕に記載の蒸着方法。

〔１２〕窒素が、プラズマ源を用い、蒸気として供給される、前記〔１０〕又は〔１１〕に記載の蒸着方法。

〔１３〕リン酸塩化合物が硫黄を含む、前記〔１〕から〔１２〕までのいずれか１項に記載の蒸着方法。

〔１４〕硫黄が、硫黄クラッキング源を用い、クラッキングされた硫黄蒸気として供給される、前記〔１３〕に記載の蒸着方法。

〔１５〕リン酸塩化合物の化学量論的組成が、基板上への、各成分元素の堆積速度を制御することによって、制御される、前記〔１〕から〔１４〕までのいずれか１項に記載の蒸着方法。

〔１６〕成分元素の１種又は複数の、基板の少なくとも一部に渡って変化する濃度で、基板上に堆積される、前記〔１〕から〔１５〕までのいずれか１項に記載の蒸着方法。

〔１７〕異なる化学量論的組成を有する一連のリン酸塩化合物が、基板の前記部分上に調製される、前記〔１６〕に記載の蒸着方法。

〔１８〕加熱された基板が用いられる、前記〔１〕から〔１７〕までのいずれか１項に記載の蒸着方法。

〔１９〕アニーリングが堆積の後で実施される、前記〔１〕から〔１８〕までのいずれか１項に記載の蒸着方法。

〔２０〕前記〔１〕から〔１９〕までのいずれか１項に記載の蒸着方法を含む、バッテリーの製造方法。

〔２１〕バッテリーがリチウムイオンバッテリーである、前記〔２０〕に記載の方法。

10

20

30

40

【図 1 ( a )】

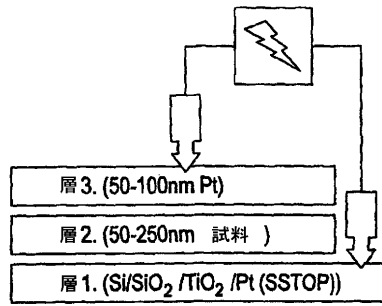


Fig. 1(a)

【図 1 ( b )】

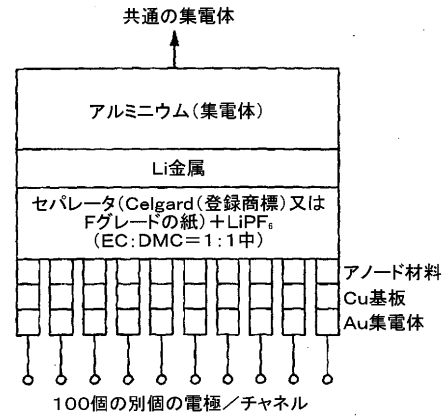


Fig. 1(b)

【図 2】

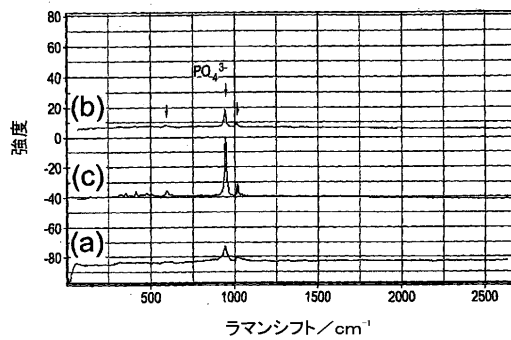


Fig. 2

【図 3】

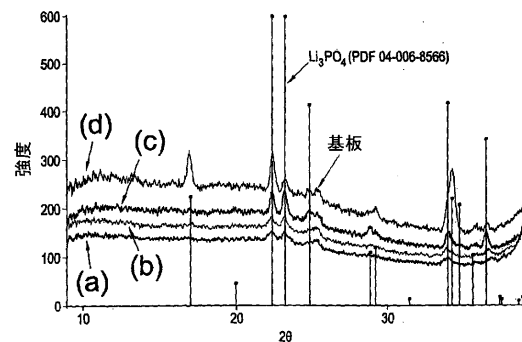


Fig. 3

【図 4 ( a )】

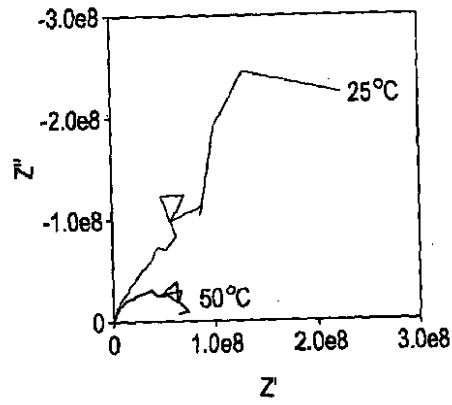


Fig. 4(a)

【図 4 ( b )】

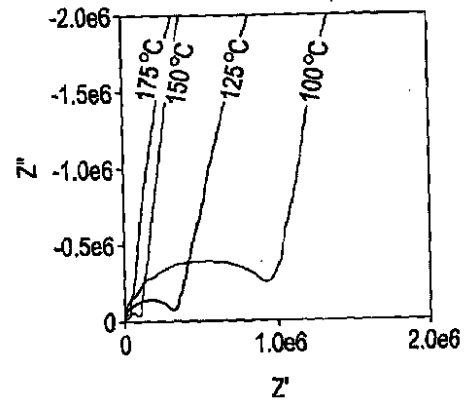


Fig. 4(b)

【図 5】

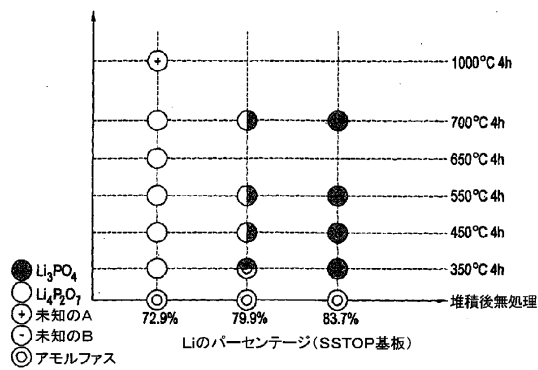


Fig. 5

【図 6】

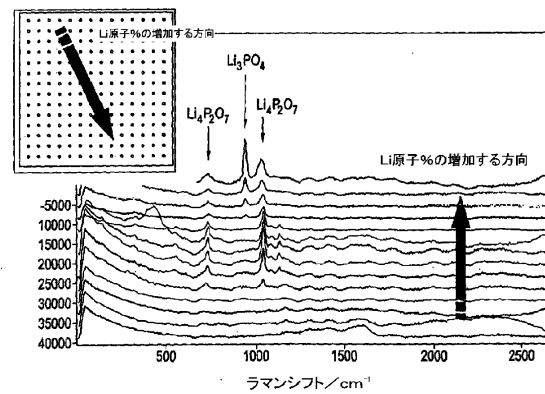


Fig. 6

【図 7 ( a )】

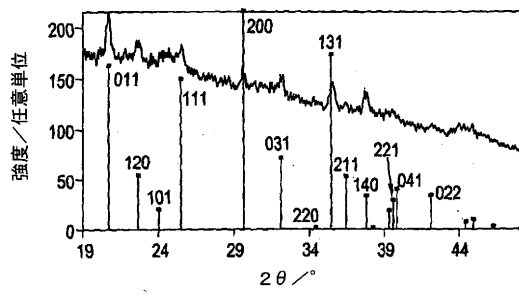


Fig. 7(a)

【図 7 ( b )】

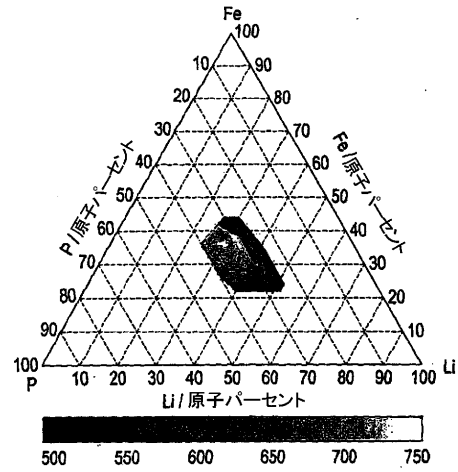


Fig. 7(b)

【図 8 ( a )】

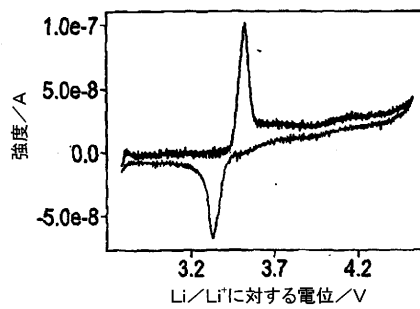


Fig. 8(a)

【図 8 ( b )】

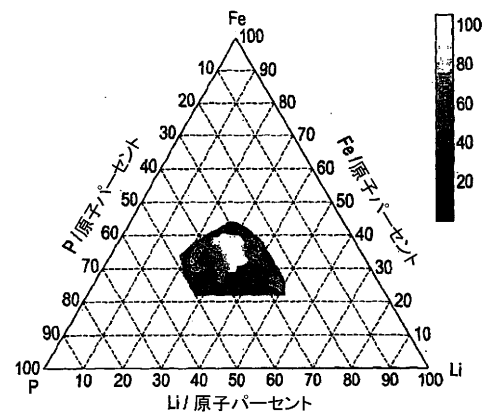


Fig. 8(b)

【図 9】

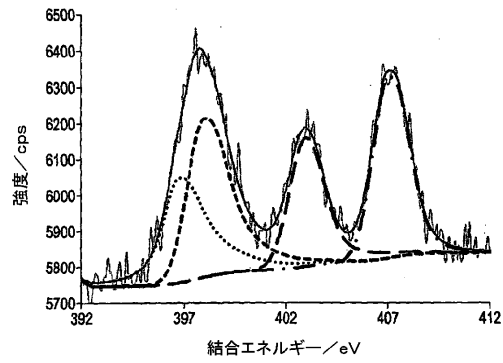


Fig. 9

【図 11】

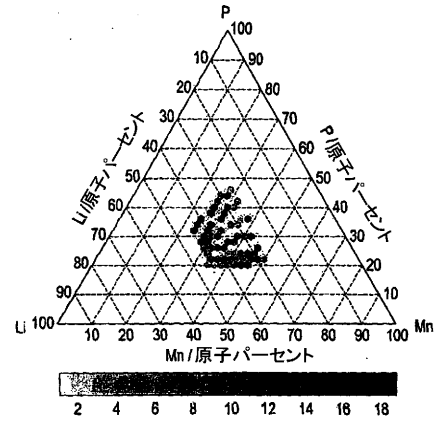


Fig. 11

【図 10】

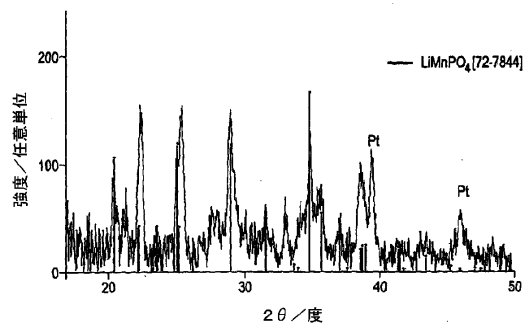


Fig. 10

【図 12】

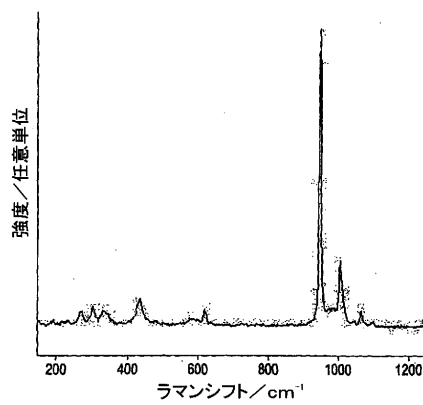


Fig. 12

【図 13】

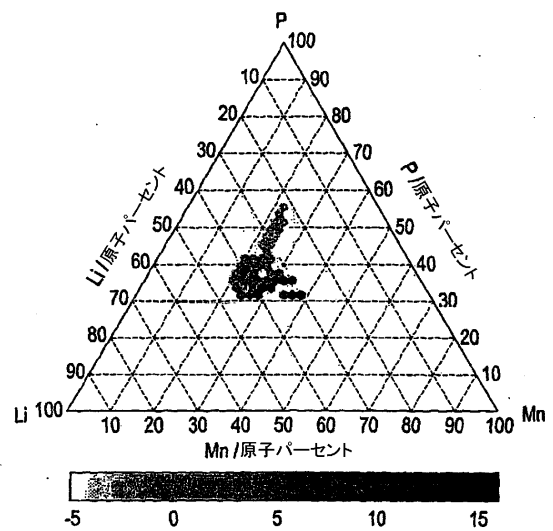


Fig. 13

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 M 10/0562 (2010.01)		C 0 1 B 21/097
H 0 1 M 4/58 (2010.01)		H 0 1 M 10/0562
		H 0 1 M 4/58

(74)代理人 100094569  
弁理士 田中 伸一郎

(74)代理人 100084663  
弁理士 箱田 篤

(74)代理人 100093300  
弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013  
弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777  
弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796  
弁理士 服部 博信

(72)発明者 矢田 千宏  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 ルー シャオファン  
イギリス国 エスオー16 7エヌエス サウサンプトン チルワース ユニバーシティ オブ  
サウサンプトン サイエンス パーク エンタープライズ ロード ケネス ディベン ハウス  
イリカ テクノロジーズ リミテッド内

(72)発明者 ビール マーク スティーヴン  
イギリス国 エスオー16 7エヌエス サウサンプトン チルワース ユニバーシティ オブ  
サウサンプトン サイエンス パーク エンタープライズ ロード ケネス ディベン ハウス  
イリカ テクノロジーズ リミテッド内

(72)発明者 スミス ダンカン クリフォード アラン  
イギリス国 エスオー16 7エヌエス サウサンプトン チルワース ユニバーシティ オブ  
サウサンプトン サイエンス パーク エンタープライズ ロード ケネス ディベン ハウス  
イリカ テクノロジーズ リミテッド内

(72)発明者 リー クリストファー エドワード  
イギリス国 エスオー16 7エヌエス サウサンプトン チルワース ユニバーシティ オブ  
サウサンプトン サイエンス パーク エンタープライズ ロード ケネス ディベン ハウス  
イリカ テクノロジーズ リミテッド内

(72)発明者 ヘイデン ブライアン エリオット  
イギリス国 エスオー16 7エヌエス サウサンプトン チルワース ユニバーシティ オブ  
サウサンプトン サイエンス パーク エンタープライズ ロード ケネス ディベン ハウス  
イリカ テクノロジーズ リミテッド内

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特開2003-277915(JP,A)  
国際公開第2010/041161(WO,A1)  
米国特許出願公開第2009/0169725(US,A1)  
特開2008-120632(JP,A)  
特開2005-068554(JP,A)  
特開2004-127613(JP,A)



特開 2 0 0 3 - 2 7 7 9 2 0 ( J P , A )

特開 2 0 0 2 - 1 7 3 3 0 7 ( J P , A )

特表 2 0 0 3 - 5 3 2 7 9 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 3 C     1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8

C 0 1 B     2 1 / 0 9 7

C 0 1 B     2 5 / 3 0

C 0 1 B     2 5 / 4 2

C 0 1 B     2 5 / 4 5

H 0 1 M     4 / 5 8

H 0 1 M     1 0 / 0 5 6 2