



(21)申請案號：102126926

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C23C14/08 (2006.01)

C23C14/34 (2006.01)

C23C14/58 (2006.01)

H01M4/1391 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

(30)優先權：2012/07/26

美國

61/676,232

(71)申請人：應用材料股份有限公司 (美國) APPLIED MATERIALS, INC. (US)

美國

(72)發明人：宋道因 SONG, DAOYING (CN)；姜沖 JIANG, CHONG (US)；郭炳松 KWAK,

BYUNG-SUNG LEO (US)；沙文寧丹尼爾 SEVERIN, DANIEL (DE)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：15 共 39 頁

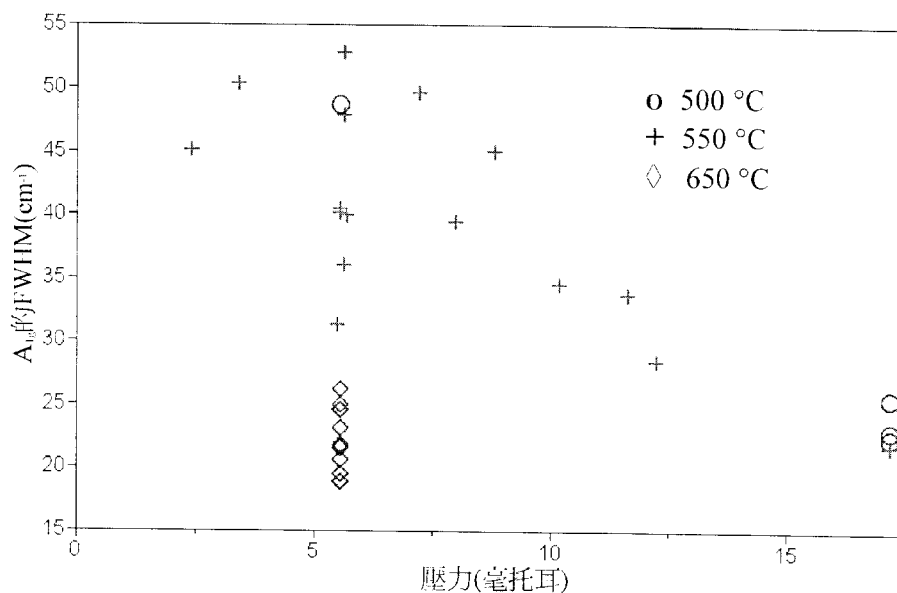
(54)名稱

以低溫退火進行之電化學裝置製造製程

ELECTROCHEMICAL DEVICE FABRICATION PROCESS WITH LOW TEMPERATURE ANNEAL

(57)摘要

製造電化學裝置的方法包含：在沉積腔室中利用物理氣相沉積(PVD)製程，沉積電極層至基板上，其中腔室壓力大於約 10 毫托耳，基板溫度為約室溫至約 450°C 或以上；及退火處理電極層，使電極層結晶，其中退火溫度低於或等於約 450°C。另外，腔室壓力可高達 100 毫托耳。再者，沉積後退火溫度可低於或等於 400°C。電化學裝置可為具 LiCoO₂ 電極的薄膜電池，PVD 製程可為濺射沉積製程。



第5圖



(21)申請案號：102126926

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C23C14/08 (2006.01)

C23C14/34 (2006.01)

C23C14/58 (2006.01)

H01M4/1391 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

(30)優先權：2012/07/26

美國

61/676,232

(71)申請人：應用材料股份有限公司 (美國) APPLIED MATERIALS, INC. (US)

美國

(72)發明人：宋道因 SONG, DAOYING (CN)；姜沖 JIANG, CHONG (US)；郭炳松 KWAK,

BYUNG-SUNG LEO (US)；沙文寧丹尼爾 SEVERIN, DANIEL (DE)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：15 共 39 頁

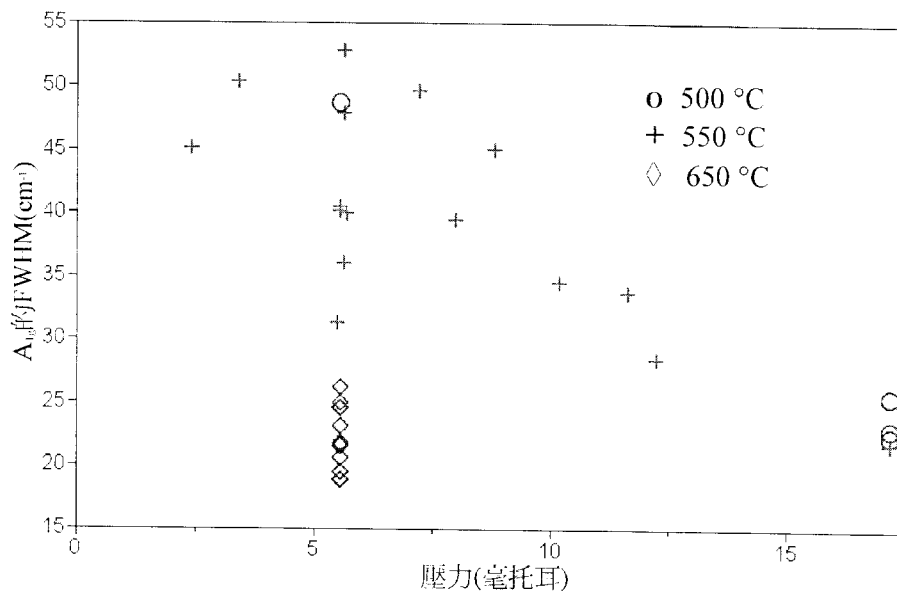
(54)名稱

以低溫退火進行之電化學裝置製造製程

ELECTROCHEMICAL DEVICE FABRICATION PROCESS WITH LOW TEMPERATURE ANNEAL

(57)摘要

製造電化學裝置的方法包含：在沉積腔室中利用物理氣相沉積(PVD)製程，沉積電極層至基板上，其中腔室壓力大於約 10 毫托耳，基板溫度為約室溫至約 450°C 或以上；及退火處理電極層，使電極層結晶，其中退火溫度低於或等於約 450°C。另外，腔室壓力可高達 100 毫托耳。再者，沉積後退火溫度可低於或等於 400°C。電化學裝置可為具 LiCoO₂ 電極的薄膜電池，PVD 製程可為濺射沉積製程。



第5圖

發明摘要

※ 申請案號：102126926

※ 申請日：2013 年 7 月 26 日

※IPC 分類：

C23C 14/08 (2006.01)
 14/34
 14/58
 H01M 4/139 (2010.01)
 4/525

【發明名稱】（中文/英文）

以低溫退火進行之電化學裝置製造製程 /

ELECTROCHEMICAL DEVICE FABRICATION

PROCESS WITH LOW TEMPERATURE ANNEAL

【中文】

製造電化學裝置的方法包含：在沉積腔室中利用物理氣相沉積（PVD）製程，沉積電極層至基板上，其中腔室壓力大於約 10 毫托耳，基板溫度為約室溫至約 450°C 或以上；及退火處理電極層，使電極層結晶，其中退火溫度低於或等於約 450°C。另外，腔室壓力可高達 100 毫托耳。再者，沉積後退火溫度可低於或等於 400°C。電化學裝置可為具 LiCoO₂ 電極的薄膜電池，PVD 製程可為濺射沉積製程。

【英文】

A method of manufacturing an electrochemical device may comprise: depositing an electrode layer over a substrate using a physical vapor deposition (PVD) process in a deposition chamber, wherein the chamber pressure is greater than about 10 mTorr, and the substrate temperature is between about room temperature and about 450°C or

higher; and annealing the electrode layer for crystallizing the electrode layer, wherein the annealing temperature is less than or equal to about 450°C. Furthermore, the chamber pressure may be as high as 100 mTorr. Yet furthermore, the post-deposition annealing temperature may be less than or equal to 400°C. The electrochemical device may be a thin film battery with a LiCoO₂ electrode and the PVD process may be a sputter deposition process.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 5 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

higher; and annealing the electrode layer for crystallizing the electrode layer, wherein the annealing temperature is less than or equal to about 450°C. Furthermore, the chamber pressure may be as high as 100 mTorr. Yet furthermore, the post-deposition annealing temperature may be less than or equal to 400°C. The electrochemical device may be a thin film battery with a LiCoO₂ electrode and the PVD process may be a sputter deposition process.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 5 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

以低溫退火進行之電化學裝置製造製程 /
ELECTROCHEMICAL DEVICE FABRICATION
PROCESS WITH LOW TEMPERATURE ANNEAL

【交互參照之相關申請案】

【0001】本申請案主張西元 2012 年 7 月 26 日申請的美國臨時專利申請案第 61/676,232 號的權益，該臨時專利申請案的全文內容以引用方式併入本文中。

【技術領域】

【0002】本發明係關於電化學裝置製造，且特別係關於以低溫退火進行的電化學裝置電極沉積製程。

【先前技術】

【0003】所有固態薄膜電池 (TFB) 已知較傳統電池技術多數個優勢，例如較佳的形成因子 (form factor)、循環壽命、功率能力和安全性。然仍需兼具成本效益和大量製造 (HVM) 的生產技術，以拓展 TFB 的市場應用。

【0004】涉及 TFB 和 TFB 生產技術的過去和現行技術方式大多十分保守，該等技術方式侷限致力於縮放原始美國橡樹嶺國家實驗室 (Oak Ridge National Laboratory; ORNL) 裝置發展的基本技術，該基本技術始於 1990 年初期。ORNL TFB 發展概要可參見「N. J. Dudney, Materials Science and

Engineering B 116, (2005) 245-249」。

【0005】第 1A 圖至第 1F 圖圖示用於在基板上製造 TFB 的傳統製程流程。該等圖的上視圖顯示於左側，對應 A-A 的截面圖顯示於右側。亦可有其他變化，例如「倒置」結構，其中陽極側先生成，在此則未圖示。第 2 圖圖示完整的 TFB 截面，TFB 已根據第 1A 圖至第 1F 圖的製程流程處理。

【0006】如第 1A 圖及第 1B 圖所示，處理始於形成陰極集電器 (CCC) 102 和陽極集電器 (ACC) 104 至基板 100 上。達成方式為 (脈衝式) 直流 (DC) 濺射金屬靶材 (約 300 奈米 (nm)) 而形成膜層 (例如諸如銅 (Cu)、銀 (Ag)、鈀 (Pd)、鉑 (Pt) 與金 (Au) 等主族金屬、金屬合金、準金屬或碳黑)，然後遮蔽及圖案化各個 CCC 和 ACC 結構。應注意若採用金屬基板，則毯覆沉積 CCC 102 後的第一層為「圖案化介電質」(CCC 需阻擋陰極中的鋰 (Li) 與基板反應)。另外，可分別沉積 CCC 層和 ACC 層。例如，如第 3 圖所示，可在陰極前沉積 CCC，及在電解質後沉積 ACC。就由諸如 Au 和 Pt 等金屬組成的集電器層而言，集電器層未良好附著在如氧化物表面，故可使用諸如 Ti 與 Cu 等金屬附著層。

【0007】接著，在第 1C 圖及第 1D 圖中，分別形成陰極層 106 和電解質層 108。(RF) 射頻濺射為傳統用來沉積陰極層 106 (例如氧化鋰鈷 (LiCoO_2)) 和電解質層 108 (例如處於氮氣 (N_2) 中的磷酸鋰 (Li_3PO_4)) 的方法。陰極層 106 的厚度可為幾微米至數微米或以上，電解質層 108 的厚度可為約 1 微米 (μm) 至 3 μm 或以上，以足以確保電性隔離陰極與陽

極。

【0008】最後，在第 1E 圖及第 1F 圖中，分別形成鋰（Li）層 110 和保護塗層（PC 層）112。Li 層 110 可以蒸鍍或濺射製程形成。Li 層 110 的厚度可為幾微米至數微米或以上（或視陰極層厚度而定為其他厚度），PC 層 112 的厚度更可視層組成材料和浸透性規格需求而定為 3 μm 至 30 μm 。PC 層 112 可為多層，包含聚對二甲苯（或其他聚合物系材料）、金屬或介電質。注意在形成 Li 層與 PC 層之間必須保持惰性或適度惰性環境，例如氬氣或乾燥室條件。

【0009】若 CCC 不當作阻障層且基板和圖案化/構造需要阻障層，則在 CCC 102 之前，可有附加「阻障」層沉積步驟。又，保護塗層不必為真空沉積步驟。

【0010】在典型製程中，例如，若 TFB 性能規格需有「操作電壓水平頂」、高功率能力和延長循環壽命，則需退火處理陰極層 106，以改善層結晶度。

【0011】儘管已對原始 ORNL 方式進行若干改善，然用於 TFB 的先前技術製造製程仍有許多問題，以致無法兼具成本效益和大量製造（HVM），因而阻礙 TFB 的市場應用拓展。例如，現行薄膜陰極和陰極沉積製程的課題包括需高溫退火，以達成預定結晶相，此將造成製程複雜度增加、低產量及限制基板材料的選擇。

【0012】因此，此技術領域仍需兼具成本效益和大量製造（HVM）的製造製程和技術用於 TFB，以拓展 TFB 的市場應用。

【發明內容】

【0013】 本發明係關於方法和設備，用以克服目前用於薄膜電池（TFB）的現行製造技術在阻礙市場應用拓展方面的關鍵問題。本發明係關於應用低成本、高產量的 PVD 沉積製程，然後退火處理薄膜電池的陰極層。沉積製程係高腔室壓力與高基板溫度的 PVD 沉積製程，就 LiCoO_2 沉積而言，可能高達 100 毫托耳（mT）或以上且高達 450°C 或以上，該製程容許以明顯比低與中等範圍壓力與溫度的沉積製程低的溫度進行退火。因加熱及冷卻時間較短，又因熔爐功率消耗較少而可節省成本，故低於 450°C 的低溫退火（較 650°C 至 700°C 的公開標準範圍低）可提供較高產量。（注意提高熔爐產量更勝對高壓製程的長沉積時間補償，且另可藉由調整氬氣與氧氣比和功率來減少高壓製程的沉積時間）。另外，低溫退火引起的溫度誘發熱損害（例如應力誘發退火層斷裂，甚至造成層剝落）較少，因此可避免熱損害導致產率損失，以致每生產電池的成本更高。再者，低溫退火可免除異地（*ex-situ*）退火，即單一整合工具可用於沉積及退火。另外，根據本發明一些實施例可期完全免除退火。在此，PVD 沉積製程可包括濺射沉積或熱沉積，後者包括一或更多電子束蒸鍍、雷射剝離、感應加熱等。

【0014】 根據本發明一些實施例，製造電化學裝置的方法包含：在沉積腔室中利用濺射沉積製程，沉積 LiCoO_2 層至基板上，其中腔室沉積壓力大於約 10 毫托耳，基板溫度為約室溫（ 22°C ）至約 450°C 或以上，靶材包含 LiCoO_2 ；及退火處理

LiCoO₂ 層，使陰極層結晶，其中退火溫度為約 450°C 或以下，經退火處理的 LiCoO₂ 層特徵在於拉曼光譜中出現約 593 cm⁻¹ 的 A_{1g} 模式峰且峰半高寬 (FWHM) 小於或等於約 12 cm⁻¹。另外，腔室沉積壓力可大於或等於約 15 毫托耳、約 30 毫托耳、或甚至高達約 100 毫托耳，基板溫度可高達約 450°C 或以上、或約 22°C 至約 300°C 之間，退火溫度可為約 450°C 或以下、約 400°C 或以下，或在一些情況下可完全免除。亦可改變沉積腔室中的氬氣與氧氣比和施加至靶材及/或基板的偏壓，以改善本發明的低溫退火製程產量。可進一步改變製程參數，以提供本文所述低溫退火的預定高溫相陰極層結果。根據本發明一些實施例，高腔室壓力與高基板溫度的 PVD 製程已證實可形成經退火處理後無裂縫的 LiCoO₂ 陰極層，甚至以高溫 (650°C) 退火處理亦然。

【0015】另外，本發明的原理和教示可應用到 PVD 沉積其他材料和其他裝置 (例如電致變色裝置) 的電極層。例如，本發明可提供低退火溫度供電化學裝置的電極材料使用，其中電極材料實例包括氧化鋰鈷、氧化鋁鈷鎳、氧化錳鈷鎳、尖晶石系氧化物、橄欖石系磷酸鹽和鈦酸鋰，其中電化學裝置實例包括薄膜電池和電致變色裝置。製程條件實例可包括腔室沉積壓力大於約 10 毫托耳、約 15 毫托耳、約 30 毫托耳、或甚至高達約 100 毫托耳，基板溫度為約室溫 (22°C) 至約 450°C 或以上、或約 22°C 至約 300°C 之間，退火溫度為約 450°C 或以下、約 400°C 或以下，或在一些情況下可完全免除。

【0016】另外，本發明的一些實施例為用於以高沉積壓力與

沉積溫度及低溫退火進行結晶來製造陰極層的工具。

【圖式簡單說明】

【0017】 一般技術人士在配合參閱以下本發明特定實施例說明和附圖後，將更清楚明白本發明的上述和其他態樣與特徵，其中：

【0018】 第 1A 圖至第 1F 圖圖示用於形成 TFB 的習知製程步驟；

【0019】 第 2 圖為第一種先前技術薄膜電池的截面圖；

【0020】 第 3 圖為第二種先前技術薄膜電池的截面圖；

【0021】 第 4 圖為經退火處理的 LiCoO_2 膜的拉曼光譜實例，該膜係在需 650°C 退火的工業標準 PVD 條件下沉積；

【0022】 第 5 圖為根據本發明一些實施例，以不同溫度退火處理的 LiCoO_2 的拉曼 A_{1g} 熱子峰 FWHM 對沉積壓力作圖，圖顯示沉積製程效能；

【0023】 第 6 圖為根據本發明一些實施例，以不同溫度沉積、但皆以 400°C 退火處理的 LiCoO_2 膜的拉曼光譜圖；

【0024】 第 7 圖為根據本發明一些實施例，第 6 圖的拉曼 A_{1g} 熱子峰 FWHM 對以 400°C 退火處理的 LiCoO_2 的沉積溫度作圖，圖顯示沉積製程效能；

【0025】 第 8 圖為根據本發明一些實施例的沉積系統示意圖；

【0026】 第 9 圖為根據本發明一些實施例的薄膜沉積叢集工具示意圖；

【0027】 第 10 圖為根據本發明一些實施例，具多個線內工具

的薄膜沉積系統示意圖；

【0028】第 11 圖為根據本發明一些實施例的線內沉積工具示意圖；

【0029】第 12 圖及第 13 圖為根據本發明一些實施例，在不同條件下沉積及退火處理的 LiCoO_2 膜表面的光學顯微圖；及

【0030】第 14 圖及第 15 圖為在標準條件下沉積及退火處理的 LiCoO_2 膜表面的光學顯微圖。

【實施方式】

【0031】本發明現將參照圖式詳細說明於後，此僅為舉例供熟諳此技術者實踐本發明。需注意圖式和以下實例無意將本發明的保護範圍限定成單一實施例，而是可交換所述部分或所有元件變成其他實施例。再者，本發明的一些元件可部分或全部使用已知部件，然在此只討論理解本發明所需的已知部件，其餘已知部件則不再贅述，以免讓本發明變得晦澀難懂。在本說明書中，除非明確定義，否則描繪單一部件的實施例不應視為限制條件；反之，本發明擬涵蓋其他包括複數個相同部件的實施例，反之亦然。再者，除非特別提出，否則本發明說明書或申請專利範圍的任何用語不解釋成罕見或特殊意義。另外，本發明包含在此舉例說明的已知部件的現存和未來已知均等物。

【0032】通常在電化學裝置中，活性材料（以材料最終形式）需有良好的結晶度，而非具有無定形或甚至微晶結構。電池（薄膜或塊體）的典型陰極材料為 LiCoO_2 ， LiCoO_2 在典型的物理氣相沉積（PVD）條件下會沉積成無定形或微晶層。因

此，需退火處理沉積層，使膜結晶，此通常係使用熔爐。熔爐溫度需升溫至數百度，使膜完全結晶。熔爐退火製程經歷升溫、浸泡及冷卻階段，因而需要數小時才能完成。儘管可利用多個熔爐來克服產量影響，但此方式將造成高資本投資成本。此外，熔爐退火似乎會惡化陰極與陰極集電器間介面和陰極集電器的性質（例如導電度），以致電池有較高阻抗且功率（放電/充電速率）能力較差。另外，由於陰極與基板的熱膨脹係數不匹配，熔爐退火製程將促使 LiCoO_2 陰極膜碎裂，其中典型基板材料為 Si/SiN 、玻璃、雲母、金屬箔等。可採行其他輻射應用快速熱退火。然典型廣譜燈具（雷射太貴）的波長幅度指示燈具退火結果非常類似標準熔爐退火結果，包括不當副作用和產量課題。

【0033】用於諸如 LiCoO_2 等陰極材料的典型 PVD 製程係在接近 5 毫托耳的中等或低沉積壓力區進行，由該等條件製造的膜需要高溫（至少 650°C ）熔爐（或燈具應用）退火製程，使膜完全結晶。為採行低溫熔爐（或燈具和其他電磁波應用）退火製程，以避免高溫退火的不當副作用，本發明提供以高腔室沉積壓力進行的 LiCoO_2 陰極沉積製程，並視情況採取一或更多條件：高基板沉積溫度、高 O_2 與 Ar 氣比、施加偏壓至晶座和電漿處理。在該等製程條件下，對本發明一些實施例而言，較高的沉積壓力和沉積溫度係需符合的關鍵條件。另外，根據本發明一些實施例可期完全免除退火。通常，本發明克服了目前現行薄膜電池（TFB）技術無法兼具成本效益和大量製造的關鍵問題。在此，沉積壓力係指沉積時的腔室

壓力，沉積溫度係指沉積時的基板溫度。另外，若基板與晶座間有良好的熱傳作用，則可測量基板晶座處的基板溫度，或利用如高溫計來測量基板的溫度。

【0034】以下提供現今所用典型的工業標準 PVD 沉積製程實例，此實例需高溫退火（650°C），以提供具良好結晶度的 LiCoO₂ 陰極層。該製程以約 1 至 2 微米/小時-千瓦（ $\mu\text{m/hr-kW}$ ）的沉積速率，沉積數微米厚的 LiCoO₂ 陰極材料層至直徑 200 毫米（mm）的矽基板上，矽基板具有 Ti/Au 陰極集電器。應用材料公司的 Endura™ 200 PVD 腔室可用於依以下製程條件進行濺射沉積製程。

脈衝式 DC 設定	f=100 千赫；t _關 =1 微秒
靶材功率	1 千瓦脈衝式 DC
靶材	LiCoO ₂
腔室壓力	5.5 毫托耳
Ar/O ₂ 流量應用比	4
基板溫度	室溫

【0035】第 4 圖為沉積膜的拉曼光譜，此係具高溫（HT）結晶相膜的實例。其他在高產量條件（通常為低或中等範圍壓力、周遭基板沉積溫度、脈衝式 DC）下操作的 PVD 腔室亦可用於沉積陰極層。注意沉積腔室用於濺射沉積製程（例如 LiCoO₂ 濺射沉積）的氣體通常包含氬氣及選擇性加上反應氣體。就非濺射沉積 PVD 製程而言，可使用反應氣體及/或載氣。

【0036】根據本發明一些實施例能進行低溫退火（450°C，或也許更低）的陰極沉積製程實例可提供具良好結晶度的陰極層，參見以下的良好結晶度定義。該製程以約 0.8 $\mu\text{m/hr-kW}$ 的沉積速率，沉積約數微米厚的 LiCoO₂ 陰極材料層至直徑

200 mm 的矽基板上，矽基板具有 Ti/Au 陰極集電器。應用材料公司的 Endura™ 200 PVD 腔室可用於依以下製程條件進行沉積製程。

脈衝式 DC 設定	f=100 千赫；t _關 =1 微秒
靶材功率	1 千瓦脈衝式 DC
靶材	LiCoO ₂
腔室壓力	17 毫托耳
Ar/O ₂ 流量應用比	1.5
基板溫度	300°C

【0037】注意根據本發明一些實施例的脈衝式 DC 設定選擇僅為示範說明製程，在此當可採用不同設定。另外，上列製程條件僅為舉例，而無限定之意，在此當可採用寬範圍的製程條件及達到預定結果。又，期可藉由擴展上述製程轄域而利用更低的溫度退火，以達成良好結晶度。其他在本發明條件下操作的 PVD 腔室亦可用於沉積陰極層。

【0038】通常，結晶 LiCoO₂ 具有兩相：低溫相（非電池應用所期）和高溫相（為所期）。剛沉積的 LiCoO₂ 通常係低溫相材料。在拉曼光譜中，高溫相 LiCoO₂ 具有在約 590 cm⁻¹ 至約 596 cm⁻¹ 範圍的 A_{1g} 模式（在該等實例係在約 593 cm⁻¹ 或略高處），低溫相 LiCoO₂ 具有在約 575 cm⁻¹ 至約 584 cm⁻¹ 範圍的 A_{1g} 模式。注意拉曼峰位置會因如膜應力和測量工具校正而平移；另外，在此係提出純相材料的峰位置，若同時存有高溫相與低溫相，則需使峰分散，以適當測定高溫相與低溫相的峰位置。第 5 圖為 LiCoO₂ 膜的拉曼 A_{1g} 熱子（高溫相）峰半高寬（FWHM）對沉積壓力作圖。以 500°C、550°C 或 650°C 退火處理膜。利用三峰高斯擬合（Gaussian fit），測定各樣

品的 A_{1g} 熱子峰的 FWHM。通常，拉曼峰的 FWHM 可充分代表膜結晶度，峰越窄，結晶度越佳；在此，良好結晶度係指 FWHM 小於 25 cm^{-1} 。(利用具 532 nm 雷射的 JASCO NRS-3100 拉曼光譜儀及使用以下設定來收集資料：濾波器打開； $0.5\times 6\text{ mm}$ 光柵； 2×20 秒積分時間；20 倍接物鏡；及 1200 格柵。圖中資料為原始資料，故 A_{1g} 峰的 FWHM 包括測量系統本身的貢獻。因此，良好結晶度的工作定義採用 A_{1g} 峰的 FWHM 小於 12 cm^{-1} ，此係因單獨材料計及系統貢獻造成峰加寬。)

【0039】重要的是，第 6 圖及第 7 圖圖示以較高壓力與沉積溫度（約 17 毫托耳與 300°C ）沉積的 LiCoO_2 層只需以 450°C 退火處理即可提供良好結晶度。（注意第 6 圖及第 7 圖提供 LiCoO_2 層的測量值， LiCoO_2 層經 400°C 退火處理，以致 FWHM 略大於結晶度定義的 25 cm^{-1} （原始測量值），據估以約 450°C 退火將足以提供如本文所定義具「良好結晶度」的 LiCoO_2 。）低溫退火（ 450°C 或比典型標準製程的 650°C 低）因加熱及冷卻時間縮短而可有效提高產量，又因熔爐功率消耗較少，故可節省成本。藉由進一步提高沉積壓力與沉積溫度（可能高達 30 毫托耳與 450°C ），退火溫度可期降至 400°C 以下，且增加 Ar 與 O_2 流量應用比可提供較高沉積步驟產量（因濺射速率隨 Ar 量增加而增快），實行上述一或二者可降低陰極沉積及退火製程的整體成本。另外，當沉積壓力提高至 100 毫托耳或以上時，期可進一步降低退火溫度，然高壓會導致沉積速率變慢。考量沉積速率和熱預算，100 毫托耳為合理上限。

【0040】如上所述，Ar 與 O_2 流量應用比在減少熱預算方面

扮演重要的角色，然此也許不若沉積壓力和溫度般重要。特定言之，氧氣含量越多，退火溫度可降得越低。另外，發現沉積溫度、腔室壓力與 Ar/O₂ 流量應用比間會相互作用，其中訊號在高腔室壓力及/或高沉積溫度時較為顯著。在高腔室壓力及/或高沉積溫度下，高氧氣含量無疑將增加低溫沉積後退火期間的熱預算要求。然高氧氣含量亦更易形成 Co₃O₄，Co₃O₄ 係不利電容與循環壽命的雜質相。又，純 Ar 至 90% Ar 的 Ar/O₂ 範圍將顯著加快沉積速率，此為 Ar/O₂ 比小於 4 的速率的 2 倍以上。基於以上觀察，就低沉積後退火要求和具純高溫 LiCoO₂ 相含量的高產量 LiCoO₂ 沉積製程而言，在大多數情況下，建議製程的 Ar/O₂ 比為大於 80%。

【0041】另外，在一些實施例中，可改變其他製程條件和腔室壓力，以加強 LiCoO₂ 陰極沉積製程。例如，施加 DC 偏壓至基板晶座、或在靶材電極上方形成 DC 電漿可有效地進一步降低所需退火溫度。在此，增加能量（熱、動力、電漿等）至沉積材料/膜將誘使在成核步驟時和後續膜成長期間有更佳的結晶。

【0042】適合上述低成本沉積製程的其他 TFB 陰極與陽極可包括：用於陰極的層狀陰極材料（例如氧化鋁鈷鎳（NCA）與氧化錳鈷鎳（NCM））、尖晶石系氧化物（例如氧化錳鋰（LMO））和橄欖石系磷酸鹽（例如磷酸鐵鋰（LFP））；及用於陽極的鈦酸鋰。

【0043】第 8 圖為沉積工具 500 的實例示意圖，沉積工具 500 配置以進行根據本發明的沉積方法。沉積工具 500 包括真空

腔室 501、濺射靶材 502、基板 504 和基板晶座 505。就 LiCoO_2 沉積而言，靶材 502 為 LiCoO_2 ，適合基板 504 可為 Si/SiN、玻璃、雲母、金屬箔等，並已沉積及圖案化集電器層。例如參見第 1A 圖至第 1C 圖。腔室 501 具有真空泵系統和製程氣體輸送系統。多個功率源可連接至靶材。若有需要，各靶材功率源可具匹配網路，用以操縱射頻 (RF) 電源。濾波器用於得使用兩個以不同頻率操作的功率源，其中濾波器用作保護低頻操作的靶材電源免遭高頻損害。同樣地，多個功率源可連接至基板。若有需要，連接至基板的各功率源可具匹配網路，用以操縱射頻 (RF) 電源。濾波器用於得使用兩個以不同頻率操作的功率源，其中濾波器用作保護連接至基板的低頻操作電源免遭高頻損害。

【0044】視採行沉積類型而定，連接至基板的一或更多電源可為 DC 源、脈衝式 DC (pDC) 源、AC 源 (頻率低於 RF，通常低於 1 MHz)、RF 源等。同樣地，一或更多靶材電源可為 DC 源、pDC 源、AC 源 (頻率低於 RF，通常低於 1 MHz)、RF 源等。另外，超過一個上述基板電源的組合可連接至基板，及/或超過一個上述靶材電源的組合可連接至靶材。根據本發明一些實施例，組合電源可用於沉積薄膜，組合電源的概念和構造描述於授予 Kwak 等人的美國專利申請公開案第 2009/0288943 號，該公開案的全文內容以引用方式併入本文中。

【0045】電源組合的第一實例如下：連接至靶材的 pDC 電源、連接至基板的 DC 電源，用以提供基板偏壓。第二實例如

下：連接至靶材的 pDC 電源、亦連接至靶材的 DC 電源，用以產生 DC 電漿。也可使用多個其他組合，例如參見授予 Kwak 等人的美國專利申請公開案第 2009/0288943 號，該公開案的全文內容以引用方式併入本文中。

【0046】第 9 圖為根據本發明一些實施例，用於製造諸如 TFB 或 EC 裝置等電化學裝置的處理系統 600 的示意圖。處理系統 600 包括通往叢集工具的標準機械介面（SMIF），叢集工具裝配反應電漿清潔（RPC）腔室（或電漿清潔（PC）腔室）和處理腔室 C1-C4，該等腔室可用於上述製程步驟。若有需要，手套箱亦可附接至叢集工具。手套箱可將基板儲放在惰性環境中（例如處於諸如 He、Ne 或 Ar 等稀有氣體中），此在鹼金屬/鹼土金屬沉積後很有用。若有需要，亦可使用預燃室通往手套箱，預燃室為氣體交換腔室（鈍氣換成空氣，反之亦然），依此可在不污染手套箱的惰性環境的情況下，將基板傳送進出手套箱。（注意可以如同鋰箔製造業者所用露點夠低的乾燥室大氣來代替手套箱。）腔室 C1-C4 可配置用於製造薄膜電池裝置的製程步驟，包括本文所述根據本發明一些實施例的低成本陰極層沉積及低溫退火處理陰極層。可能適合的叢集工具平台實例包括應用材料公司用於較小基板的 Endura™和 Centura™。應理解雖然處理系統 600 係圖示呈叢集配置，但也可採用線性系統，其中處理腔室排成一線而無移送室，如此基板將從一腔室連續移動到下一腔室。

【0047】第 10 圖為根據本發明一些實施例，具多個線內工具 701 至 799（包括工具 730、740、750）的線內製造系統 700

的示意圖。線內工具可包括用於沉積電化學裝置（包括 TFB 與電致變色裝置）中所有層的工具。另外，線內工具可包括預調理腔室與後調理腔室。例如，工具 701 可為泵回室，用以在基板移動通過真空氣室 702 而至沉積工具前建立真空。部分或所有線內工具可為由真空氣室隔開的真空工具。注意處理工具的順序和生產線的特定處理工具取決於所用特定裝置製造方法。例如，如本文所述根據本發明一些實施例，線內工具之一可專用於低成本陰極層沉積，另一工具可專用於低溫退火處理陰極層。另外，本發明一些實施例可包括沉積及低溫退火兼用的整合工具。另外，基板可移動通過水平或垂直定向的線內製造系統。

【0048】為說明基板如何移動通過如第 10 圖所示線內製造系統，第 11 圖圖示基板運送機 801 只有一個線內工具 730 在位。含有基板 803 的基板支架 802（基板支架遭部分裁切，以顯示基板）裝設在運送機 801 或均等裝置上，使支架和基板依指示移動通過線內工具 730。適合用於具垂直基板構造的處理工具 730 的線內平台可為應用材料公司的 New Aristo™。適合用於具水平基板構造的處理工具 730 的線內平台可為應用材料公司的 Aton™。

【0049】在進一步的實施例中，可採行原位退火處理陰極層，其中退火係在和陰極層沉積一樣的腔室中完成。

【0050】如上所述，由於陰極與基板的熱膨脹係數不匹配，熔爐退火製程將促使 LiCoO_2 陰極膜碎裂。然根據本發明一些實施例，高壓與高沉積溫度的 PVD 製程已證實可形成經退火

處理後無裂縫的 LiCoO_2 (LCO) 陰極層，甚至以高溫 (650 °C) 退火處理亦然。使用光學顯微鏡，以約 1 微米的解析度篩選樣品的裂縫，結果如第 12 圖及第 13 圖所示。如第 14 圖及第 15 圖所示，與中等壓力轄域和室溫沉積條件相比，中等壓力轄域和室溫沉積條件出現明顯裂縫。更特定言之，第 12 圖為 2 μm 厚的 LCO 樣品在 17 毫托耳、250°C 下沉積及以 650 °C 退火處理的光學顯微圖。第 13 圖為 2 μm 厚的 LCO 樣品在 17 毫托耳、250°C 下沉積及以 400°C 退火處理的光學顯微圖。第 14 圖為 2 μm 厚的 LCO 樣品在 5.5 毫托耳、25°C 下沉積及以 650°C 退火處理的光學顯微圖。第 15 圖為 2 μm 厚的 LCO 樣品在 5.5 毫托耳、25°C 下沉積及以 400°C 退火處理的光學顯微圖。第 12 圖至第 15 圖圖示根據本發明一些實施例，利用高壓 (17 毫托耳) 和高溫 (250°C) 沉積的 LCO 不會產生裂縫，甚至經高溫 (650°C) 退火處理後亦然，利用中等壓力 (5.5 毫托耳) 和室溫製程沉積的 LCO 則會產生高密度裂縫，甚至經低溫 (400°C) 退火處理後亦然。無或減少裂縫的益處在於下一層 (電解質) 有更佳的共形覆蓋性，故比起標準製程有更高產率，並可能製得較薄裝置層，且整體生產產量較高，大量製造更具成本效益。

【0051】雖然本發明已就濺射沉積 PVD 製程詳細說明，但本發明的原理和教示期有益於熱 PVD 製程，其中靶材材料 (例如 LiCoO_2) 經一或更多電子束蒸鍍、雷射剝離、感應加熱、電阻式加熱、熱體輻射加熱等處理。決定用於濺射沉積 LiCoO_2 的沉積壓力和溫度範圍期可應用到熱沉積製程，並有降低退

火溫度使 LiCoO_2 層結晶的相同結果，從而形成如上所述具高溫結晶相的良好品質 LiCoO_2 層。另外，用於上述 PVD 製程的相同沉積壓力和溫度範圍期有益於本文所述其他 TFB 陽極和陰極材料，相較於現今典型的低腔室壓力與低基板溫度沉積製程所需的退火溫度，同樣有在沉積後降低退火溫度使電極材料結晶的相同結果。

【0052】雖然本發明已就 TFB 陰極沉積說明，此容許低溫退火，但本發明的原理和教示期有益於沉積及退火處理電致變色 (EC) 裝置的電極。例如，本發明的原理期可改善「形成」EC 裝置的氧化鎳基反電極，減少後裝置製造熱循環的需求。

【0053】另外，本發明容許低溫熔爐或燈具退火的高壓 TFB 陰極沉積可結合微波退火來取代熔爐或燈具退火。

【0054】雖然本發明已以較佳實施例揭示如上，然一般技術人士在不脫離本發明的精神和範圍內，當可對形式與細節作各種更動與潤飾。後附申請專利範圍擬涵蓋此類更動與潤飾。

【符號說明】

【0055】

- 100 基板
- 102 陰極集電器 (CCC)
- 104 陽極集電器 (ACC)
- 106 陰極層
- 108 電解質層
- 110 Li 層
- 112 保護塗層 (PC 層)

500 沉積工具

501 真空腔室

502 靶材

504 基板

505 晶座

600 處理系統

700 線內製造系統

701-799 線內工具

702 真空氣室

801 運送機

802 支架

803 基板

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

申請專利範圍

1. 一種製造一電化學裝置的方法，該方法包含：

在一沉積腔室中利用一濺射沉積製程，沉積一 LiCoO_2 層至一基板上，其中腔室壓力大於約 10 毫托耳，基板溫度高於約 22°C ，濺射靶材包含 LiCoO_2 ；及

退火處理該 LiCoO_2 層，其中退火溫度低於或等於約 450°C ，經退火處理的該 LiCoO_2 層特徵在於拉曼光譜中出現約 593 cm^{-1} 的一 A_{1g} 峰且一峰半高寬 (FWHM) 小於或等於約 12 cm^{-1} 。

2. 如請求項 1 所述之方法，其中該腔室壓力大於或等於約 15 毫托耳。

3. 如請求項 1 所述之方法，其中該腔室壓力大於或等於約 30 毫托耳。

4. 如請求項 1 所述之方法，其中該腔室壓力小於或等於約 100 毫托耳。

5. 如請求項 1 所述之方法，其中該基板溫度高於約 450°C 。

6. 如請求項 1 所述之方法，其中該基板溫度為約 22°C 至約 450°C 之間。

7. 如請求項 1 所述之方法，其中該基板溫度為約 22°C 至約 300°C 之間。

8. 如請求項 1 所述之方法，其中該退火溫度低於或等於約 400°C。

9. 如請求項 1 所述之方法，其中該沉積係在一氬氣與氧氣環境中進行，且一 Ar : O₂ 流量應用比大於約 80%。

10. 如請求項 1 所述之方法，其中該電化學裝置係一薄膜電池。

11. 如請求項 1 所述之方法，其中該 LiCoO₂ 層沉積在一集電器層上。

12. 如請求項 1 所述之方法，其中該退火係在該沉積腔室中進行。

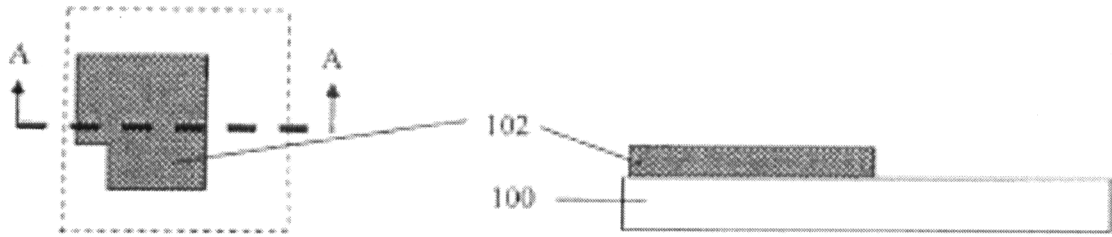
13. 一種製造一電化學裝置的方法，該方法包含：

在一沉積腔室中利用一物理氣相沉積 (PVD) 製程，沉積一電極層至一基板上；其中腔室壓力大於約 10 毫托耳，基板溫度高於約 22°C；及

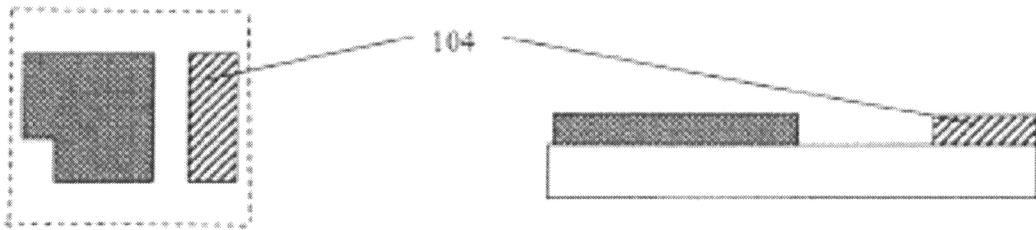
退火處理該電極層，使該電極層結晶，其中退火溫度低於或等於約 450°C。

14. 如請求項 13 所述之方法，其中該基板溫度高於約 450°C。
15. 如請求項 13 所述之方法，其中該基板溫度為約 22°C 至約 450°C 之間。
16. 如請求項 13 所述之方法，其中該退火溫度低於或等於約 400°C。
17. 如請求項 13 所述之方法，其中該電化學裝置係一薄膜電池。
18. 如請求項 13 所述之方法，其中該電極層包含選自由氧化鋰鈷、氧化鋁鈷鎳、氧化錳鈷鎳、尖晶石系氧化物、橄欖石系磷酸鹽和鈦酸鋰所組成群組的一材料。
19. 如請求項 13 所述之方法，其中該 PVD 製程係一濺射沉積製程。
20. 如請求項 13 所述之方法，其中該 PVD 製程係一熱沉積製程。

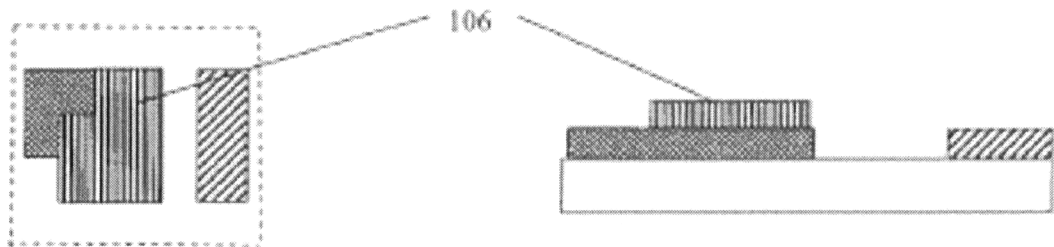
圖式



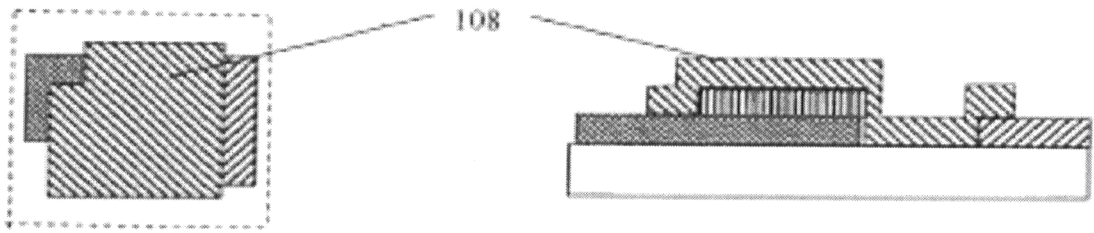
第1A圖(先前技術)



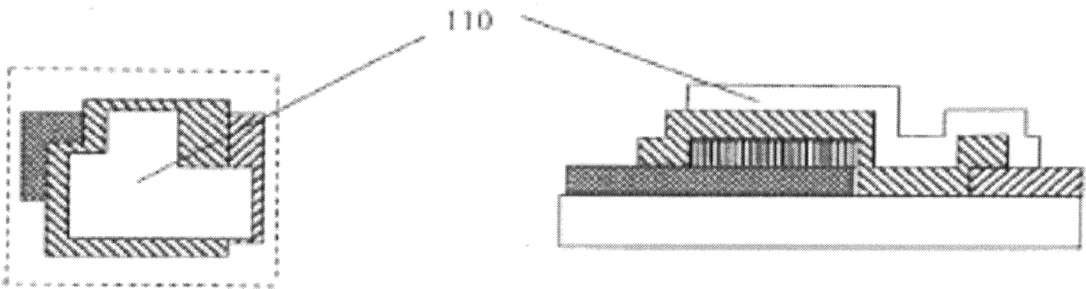
第1B圖(先前技術)



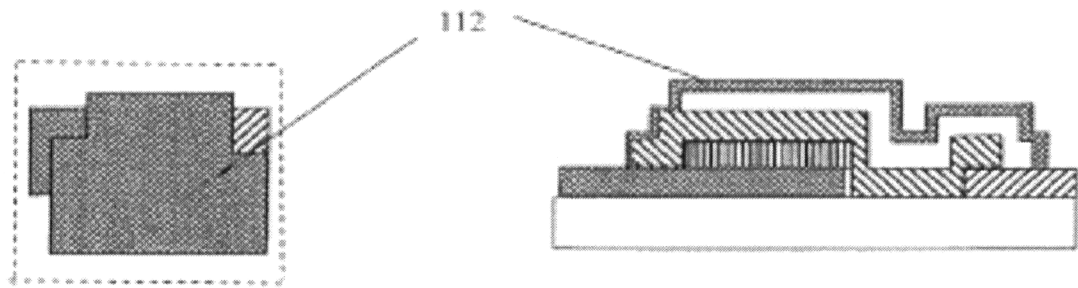
第1C圖(先前技術)



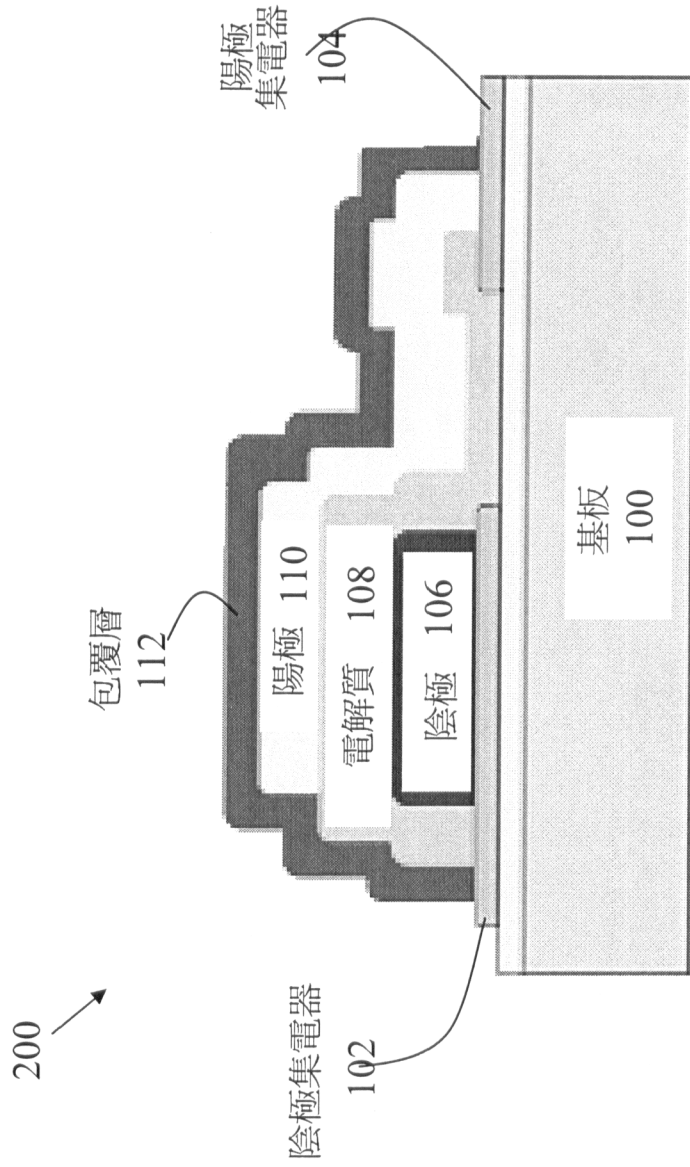
第1D圖(先前技術)



第1E圖(先前技術)

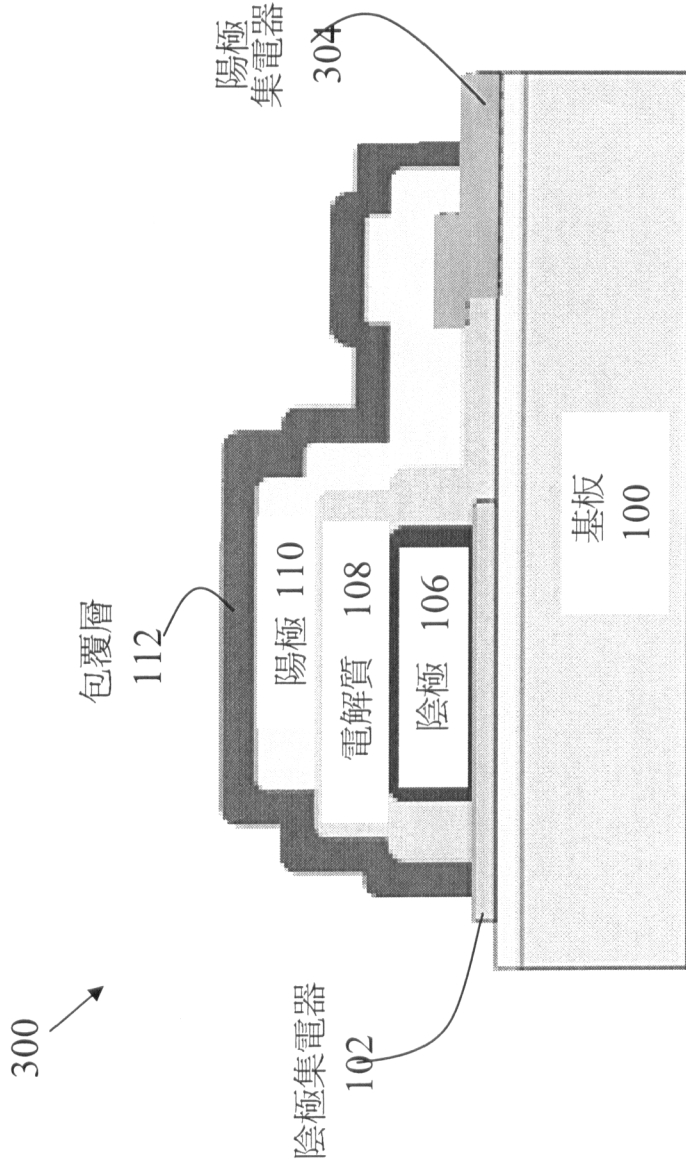


第1F圖(先前技術)



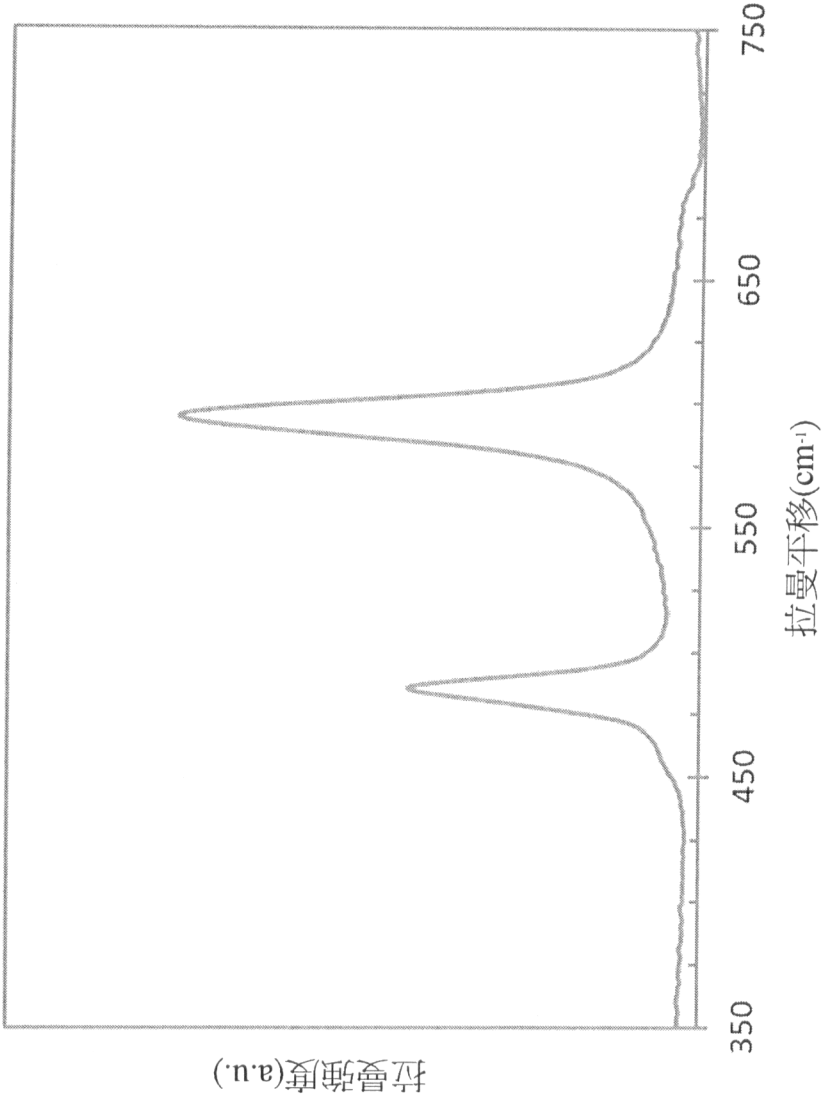
先前技術

第2圖

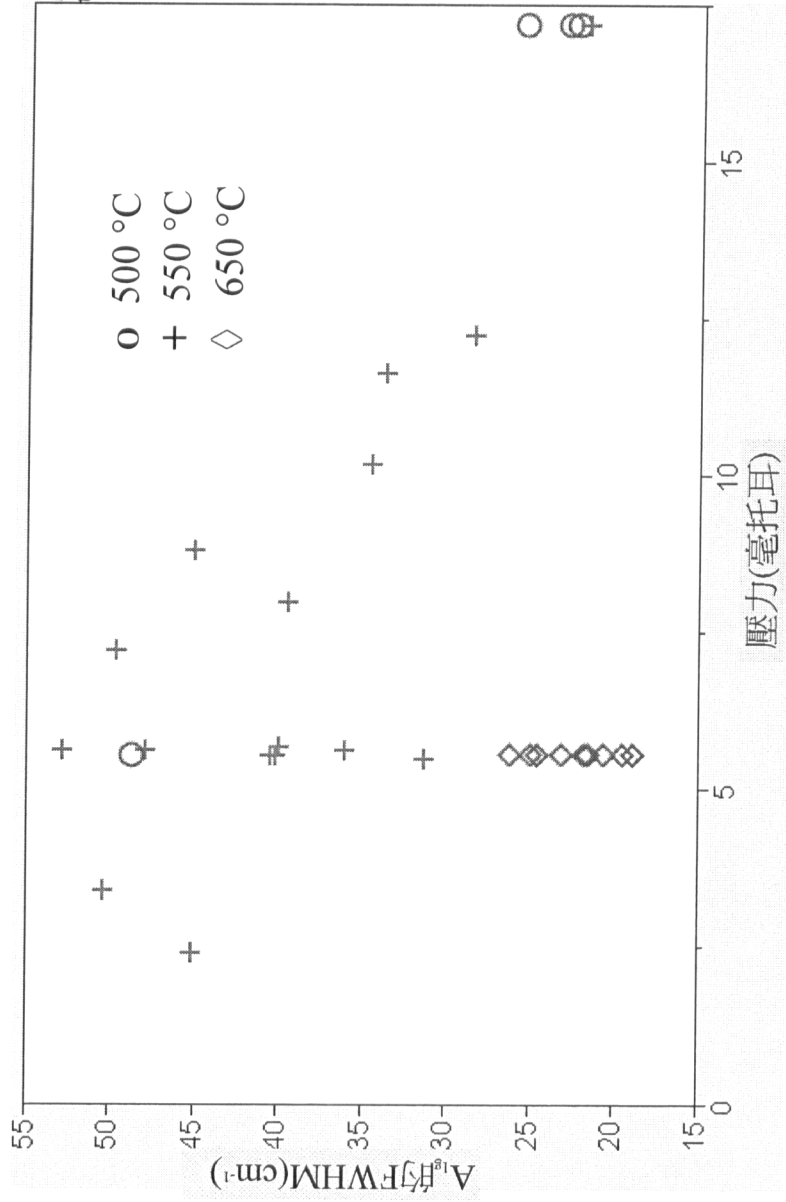


先前技術

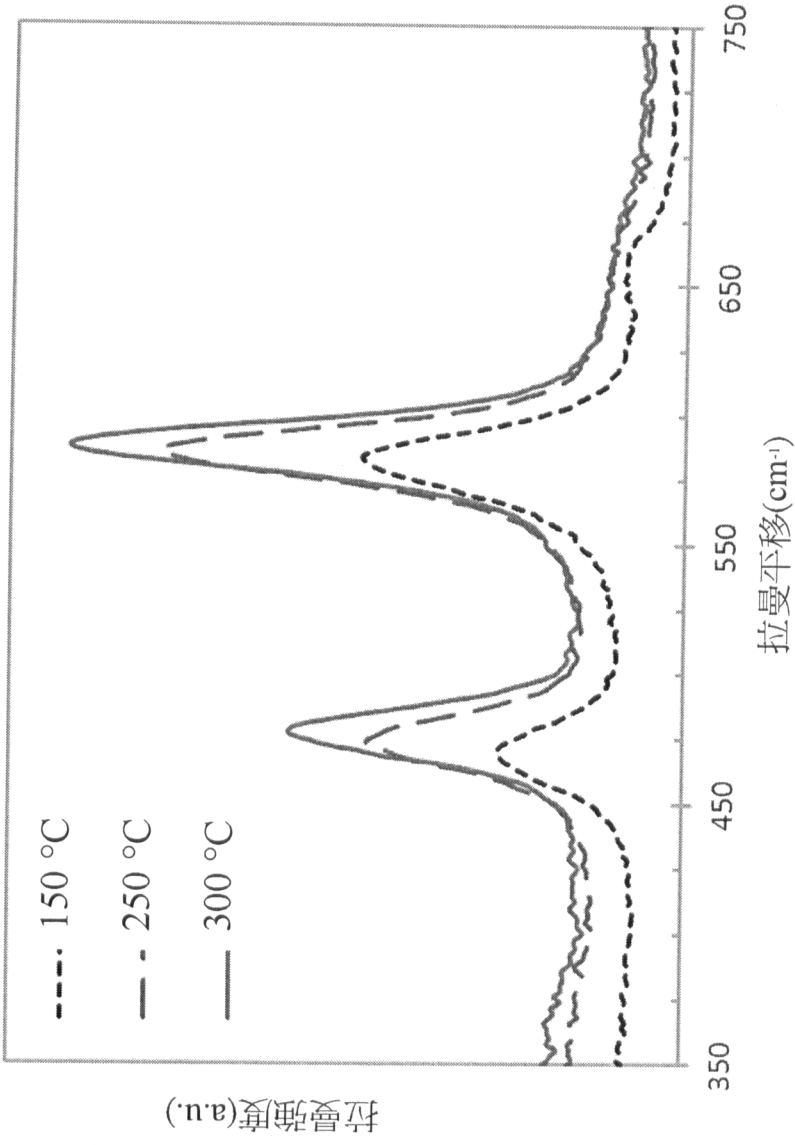
第3圖



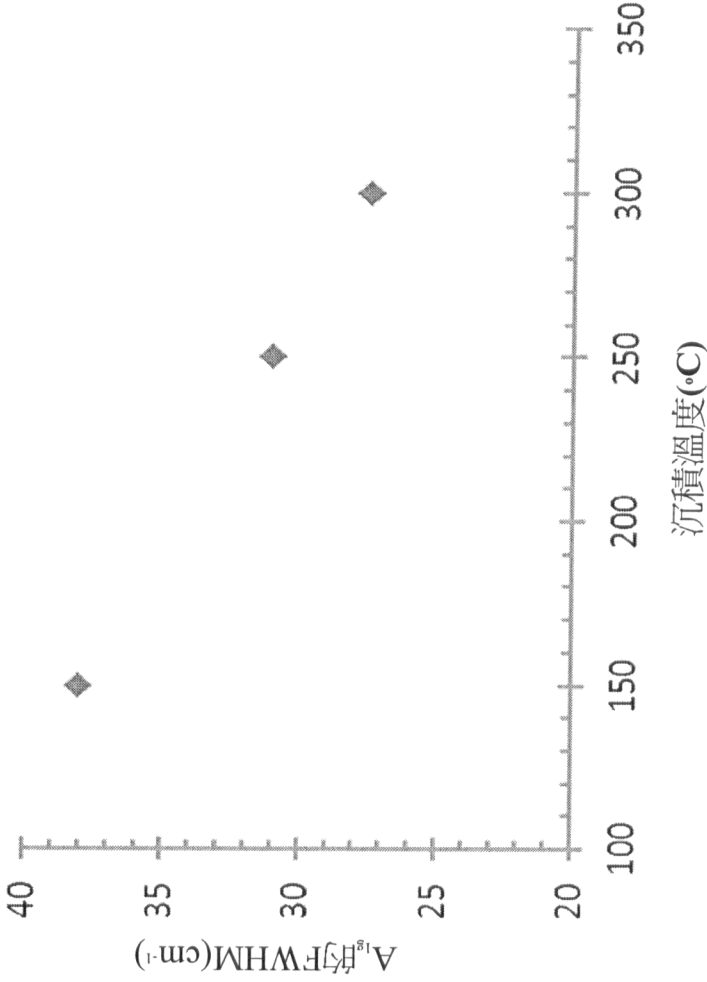
第4圖



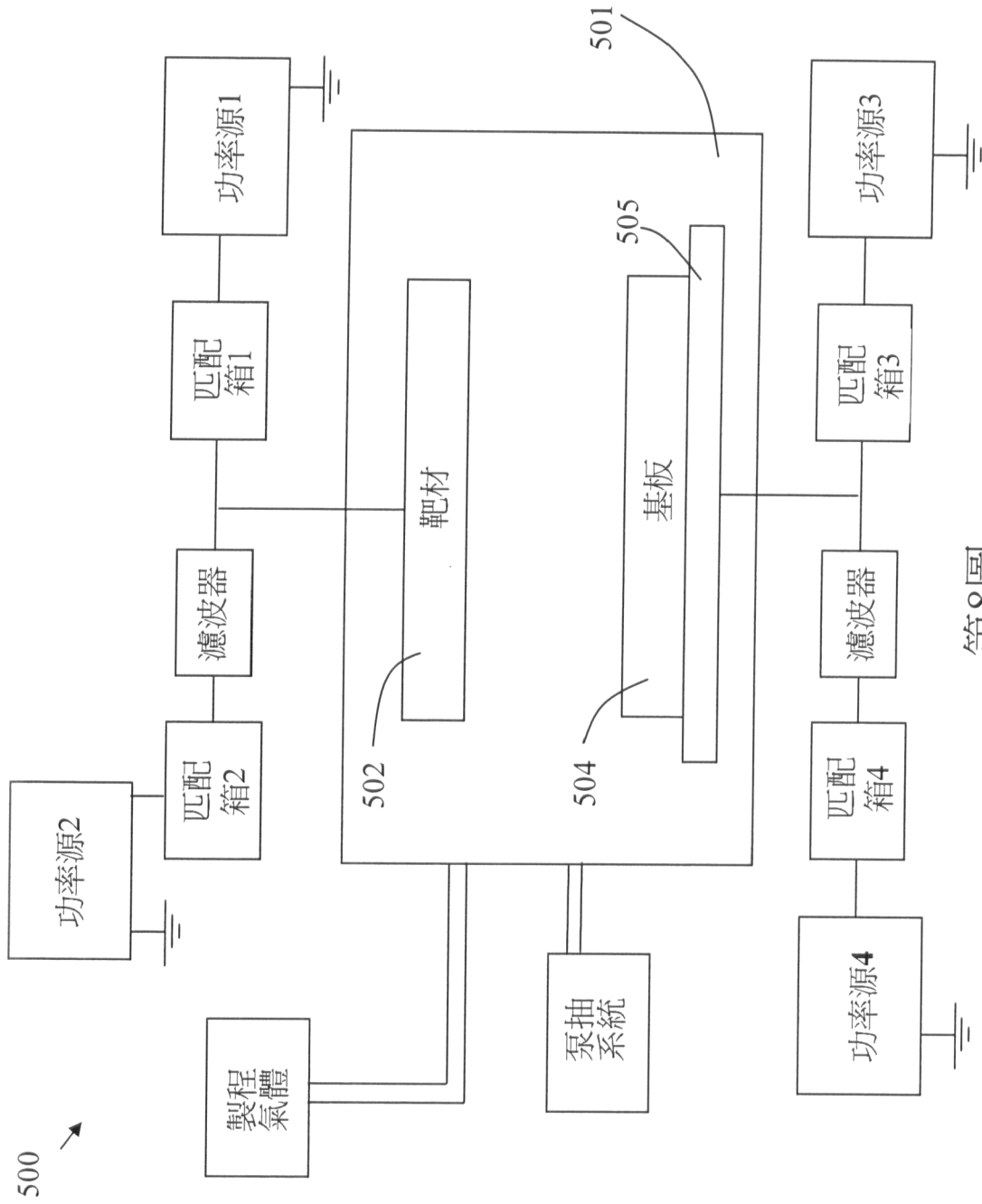
第5圖



第6圖

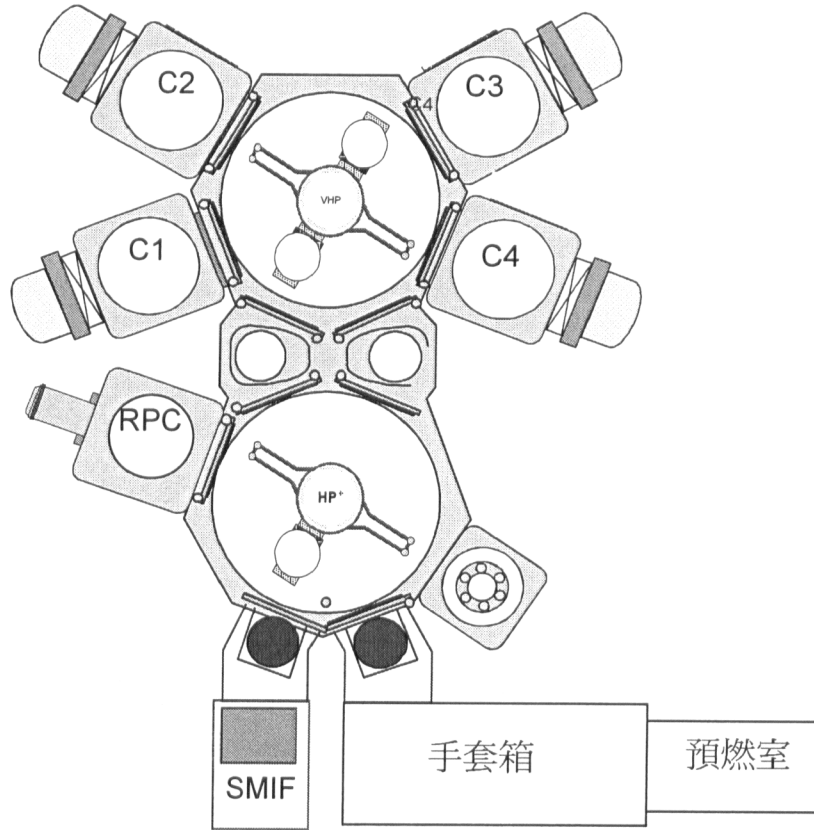


第7圖

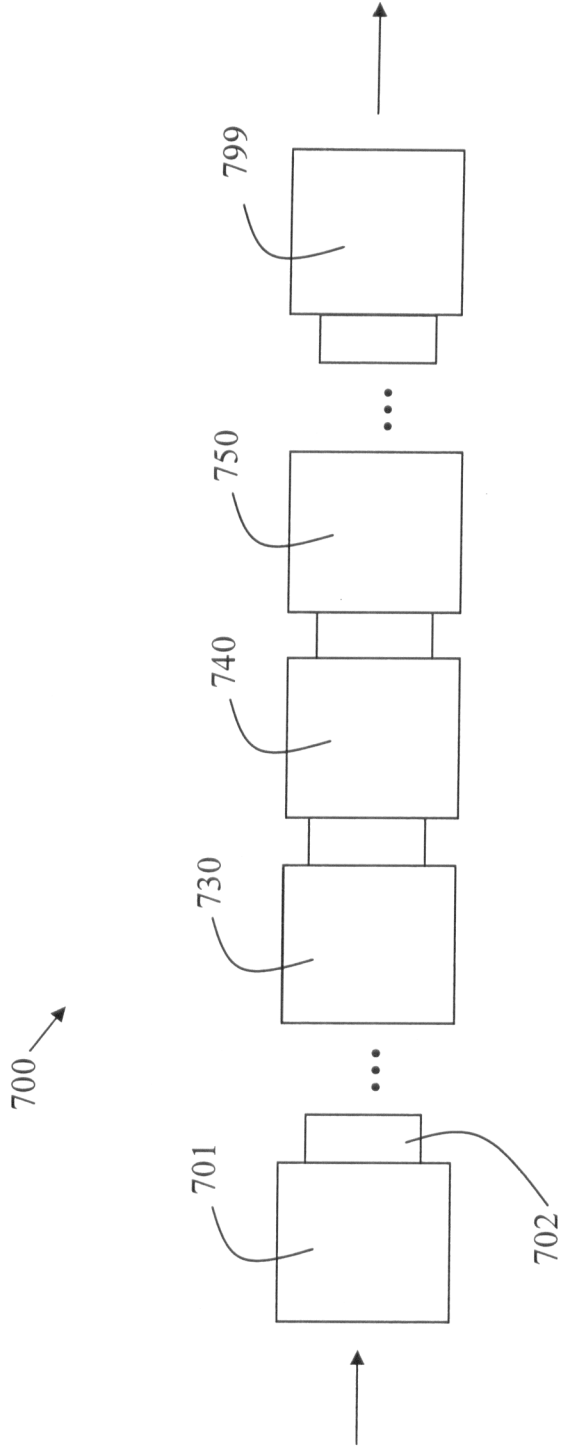


第8圖

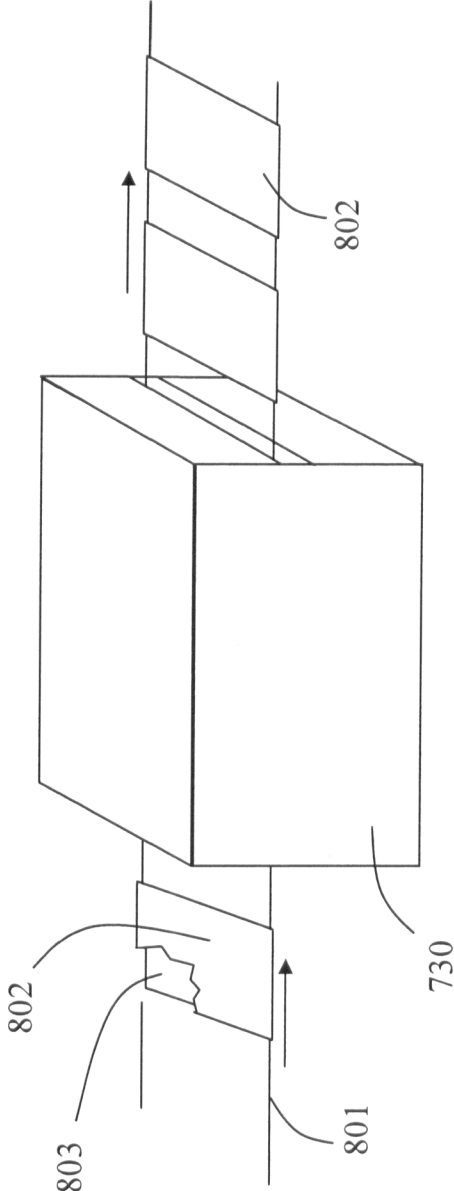
600



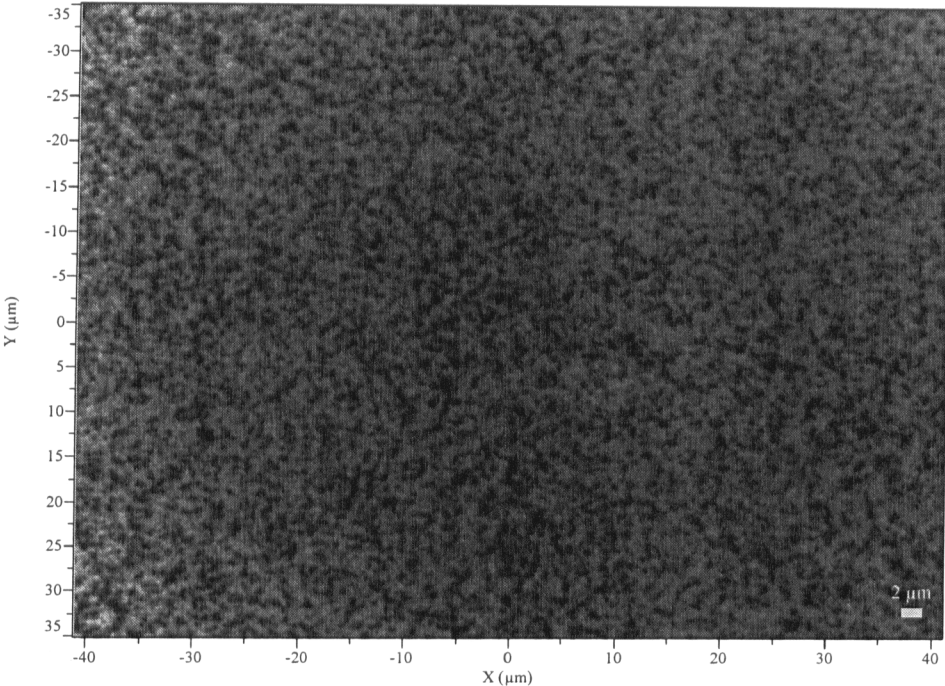
第9圖



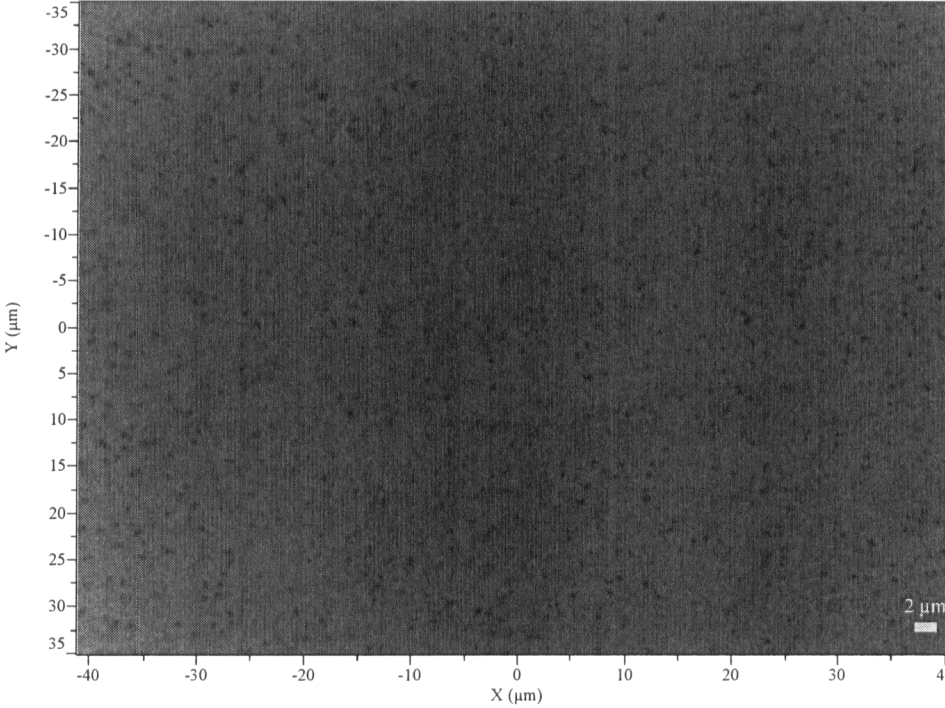
第10圖



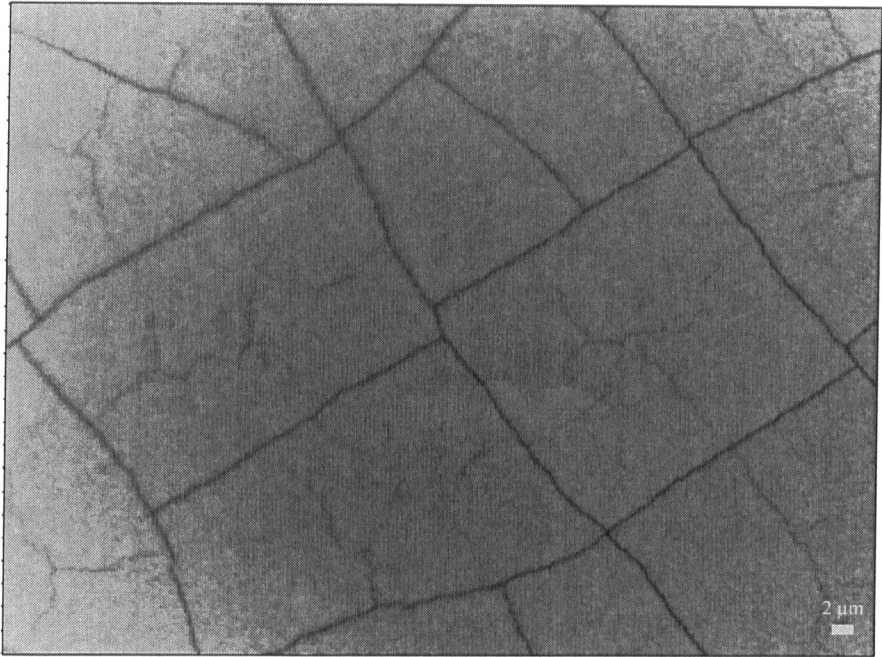
第11圖



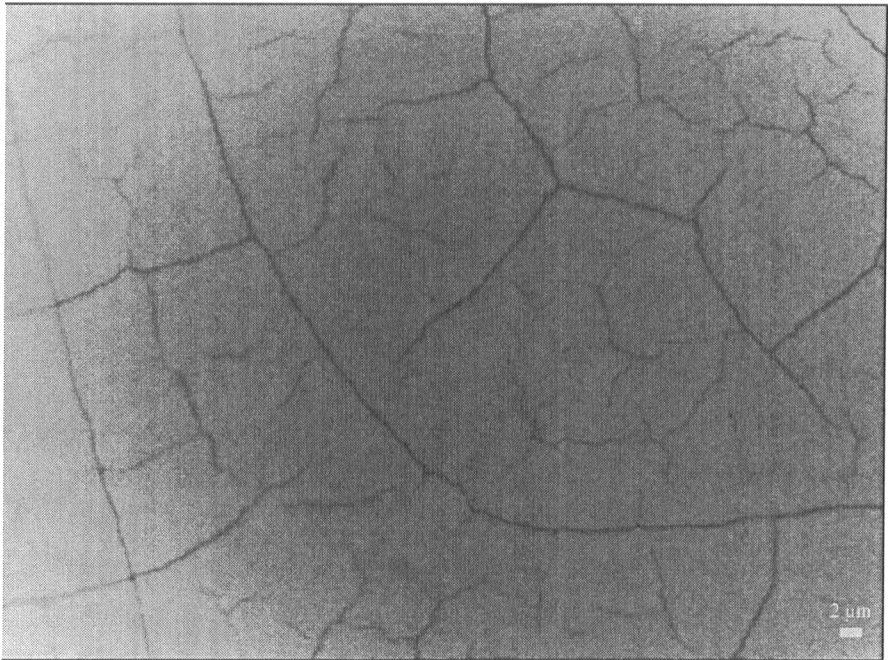
第12圖



第13圖



第14圖



第15圖