



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201710544 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：104130297

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C23C16/30 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

C23C16/50 (2006.01)

H01M10/0562(2010.01)

G02F1/15 (2006.01)

G02F1/17 (2006.01)

G09F9/30 (2006.01)

(71)申請人：迅得能源系統公司 (德國) SCHMID ENERGY SYSTEMS GMBH (DE)

德國

(72)發明人：布希曼 亨利克 BUSCHMANN, HENRIK (DE)；索伯里奇 法蘭克

SAUBERLICH, FRANK (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：6 共 28 頁

(54)名稱

L i P O N 或 L i P S O N 固態電解質層及彼等層之製法

SOLID ELECTROLYTE LAYERS OF LIPON OR LIPSON AND METHOD FOR MAKING SUCH LAYERS

(57)摘要

本發明關於製備固態電解質層之方法。特別是，揭示基於磷酸鹽或磷及硫的組合之氮氧化鋰固態電解質層的製備。提供基材、至少一種反應性氣體、至少一種惰性氣體及靶材。在包含該至少一種反應性氣體及該至少一種惰性氣體之氣氛內進行濺鍍。將該固態電解質層沉積在該至少一種基材上。用於濺鍍之靶材包含具有導電性的材料，該材料在濺鍍期間轉變成惰性化合物。

The present invention relates to a method of preparing solid electrolyte layers. In particular, a preparation of lithium oxynitride solid electrolyte layers on the basis of phosphate or a combination of phosphorus and sulfur is disclosed. A substrate, at least one reactive gas, at least one inert gas and a target are provided. Sputtering is performed within an atmosphere comprising at least one reactive gas and the at least one inert gas. The solid electrolyte layer is deposited on the at least one substrate. The target utilized for sputtering comprises a material having an electric conductivity which, during sputtering, is transformed into an inert compound (Fig. 3).

指定代表圖：

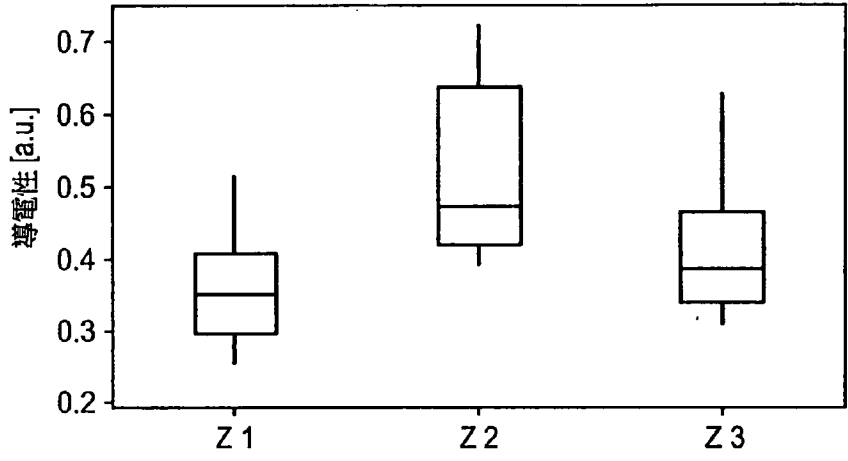


圖 3

發明摘要

※申請案號：104130297

※申請日：104年09月14日

※IPC分類：

C23C16/30(2006.01)
C23C16/455(2006.01)
C23C16/50(2006.01)
H01M10/0562(2010.01)
G02F1/15(2006.01)
G02F1/17(2006.01)
G09F9/30(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

LiPON 或 LiPSON 固態電解質層及彼等層之製法

Solid electrolyte layers of LiPON or LiPSON and method for making
such layers

【中文】

本發明關於製備固態電解質層之方法。特別是，揭示基於磷酸鹽或磷及硫的組合之氮氧化鋰固態電解質層的製備。提供基材、至少一種反應性氣體、至少一種惰性氣體及靶材。在包含該至少一種反應性氣體及該至少一種惰性氣體之氣氛內進行濺鍍。將該固態電解質層沉積在該至少一種基材上。用於濺鍍之靶材包含具有導電性的材料，該材料在濺鍍期間轉變成惰性化合物。

【 英文 】

The present invention relates to a method of preparing solid electrolyte layers. In particular, a preparation of lithium oxynitride solid electrolyte layers on the basis of phosphate or a combination of phosphorus and sulfur is disclosed. A substrate, at least one reactive gas, at least one inert gas and a target are provided. Sputtering is performed within an atmosphere comprising at least one reactive gas and the at least one inert gas. The solid electrolyte layer is deposited on the at least one substrate. The target utilized for sputtering comprises a material having an electric conductivity which, during sputtering, is transformed into an inert compound (Fig. 3).

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(3)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)

LiPON 或 LiPSON 固態電解質層及彼等層之製法

Solid electrolyte layers of LiPON or LiPSON and method for making such layers

【技術領域】

[0001] 本發明關於一種製備固態電解質層之方法，及特別是，關於基於磷酸鹽或磷及硫的組合之氮氧化鋰固態電解質層的製備。

【先前技術】

[0002] 當今愈來愈常使用可充電鋰離子電池。先前技術之鋰離子單元電池 (cell) 包含薄金屬箔，其上施加呈多孔層形式之電解質材料，諸如石墨作為陽極，以及鋰鈷氧化物作為陰極。本文中，陽極及陰極係由分隔件層分開以避免短路。本文中該經液態電解質浸泡之分隔件層亦作為鋰離子之導體。

[0003] 固態電解質作為分隔件層受到注目的原因係藉由堆疊個別層之較佳處理特性。此等固態電解質尤其包含所謂超離子導體，或上述離子導體，彼等分別具有高導電率以及聚合基質（諸如例如聚（環氧乙烷））、及主要的鹽（例如 LiPF_6 、 LiBF_4 或 LiClO_4 之聚合物電解質。

[0004] 現今使用之固態電解質層經常基於使用磷酸鋰作為起始材料。可使用其他元素或化學化合物。與鋰離子單元電池併用之固態電解質層必須具有均勻的化學組成且必須具有薄而固定的層厚度。為了獲得高能量密度之鋰離子單元電池，使用層厚度為 10 μm 或更小的固態電解質層。層厚度之差異不應超過 10%。特別是，該固態電解質層中應避免有孔洞以避免短路。

[0005] 主要使用濺鍍方法來產生滿足上述要求的層。分別在濺鍍或陰極噴霧期間，藉由以富含能量之離子撞擊而從靶材提取原子。藉由撞擊提取之原子最終沉積在基材上。

[0006] 在濺鍍期間，鈍氣（例如氬）係在低壓下離子化。電壓加速離子朝向靶材。該等離子從靶材提取原子，該等原子再次沉積在基材上。

[0007] 先前技術中已知之濺鍍技術除了直流或 DC 濺鍍以外亦包括射頻或 RF 濺鍍、中頻或 MF 濺鍍以及離子束濺鍍。DC 濺鍍、RF 濺鍍、及 MF 濺鍍亦可用作磁控管濺鍍。除此之外，亦已知反應性濺鍍技術，其中反應性氣體（諸如氮）離子化且沉積在基材上。使用磷酸鋰作為靶材及氮作為反應性氣體之反應性濺鍍技術係描述於 US 2009/0117289 A1。在基材上形成經改質的含磷之氮氧化鋰（LiPON）層。其中所使用之射頻濺鍍使用高頻交流電場以不只從氮陽離子及電子產生電漿，也解離同時被饋入的氮。以此方式，可將不同材料併入該沉積層。因而可使

用不同氫化物，其中氫係在該室容積內，而其他部分係併入該生長層。

[0008] 該方法的缺點是用於產生高頻電場必要的高能量需求、在 1 m^2 或更大之大尺寸基材中的層厚度分布之不規律性、以及相對低塗覆速率。

【發明內容】

[0009] 有鑑於此，本發明目的係提供一種能在基材上沉積含磷之氮氧化鋰（LiPON）或含磷或硫之氮氧化鋰（LiPSN）固態電解質層作為具有均勻層厚度的薄層之方法。此外亦揭示適用於具有大表面之基材的塗覆方法。最後，若可能的話，亦應減少個別濺鍍方法期間之能源消耗。

[0010] 該目的係藉由包括下列步驟之製備 LiPON 或 LiPSN 固態電解質層的方法獲致：

提供至少一種基材、至少一種反應性氣體、至少一種惰性氣體及一個靶材；

在包含該至少一種反應性氣體及該至少一種惰性氣體之氣氛下濺鍍；及

在該至少一種基材上產生 LiPON 或 LiPSN 固態電解質層；其中

該靶材包含導電性材料，且其中該導電性材料係在濺鍍期間轉變成惰性化合物。

[0011] 根據本發明另一態樣，提供 LiPON 或

$\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層，其可藉由根據本發明之方法獲得，其中 $x < 1$ 。

[0012] 根據本發明另一態樣，揭示薄層電池、電致顯色玻璃或電致顯色箔。薄層電池、電致顯色玻璃、或電致顯色箔包含本發明之 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層，其中 $x < 1$ 。

[0013] 最後，本發明揭示用於濺鍍方法之靶材，其包括化合物鋰、磷及氧，以及彼等之化合物。此外，該靶材包含氮或硫、或分別包含氮或硫。又，包括具有導電性之材料。該導電性材料在濺鍍期間轉變成惰性化合物，因此該沉積功能層通常不含任何電子傳導組分，因而滿足電解質的功能。

[0014] 已意外發現可揭示用於濺鍍方法之靶材，其中該靶材包含導電性（以及亦具有電子傳導性）。藉由提供具有導電性之靶材，使得可能使用直流濺鍍方法。在直流濺鍍期間所使用的 DC 電壓分別藉由撞擊離子化而使惰性氣體之原子離子化，或藉由撞擊離子化使反應性氣體之分子解離。在直流電場內之恆定離子運動導致更高且均勻的沉澱速率。以此方式使大基材表面亦能迅速塗覆固定層厚度之層。

[0015] 此外，本發明人已發現可以不同途徑獲得在同時使用惰性與反應性氣體時適於產生 LiPON 或 LiPSO 固態電解質層之導電性靶材。

[0016] 因此在該靶材內可使用會導致該靶材之導電

性的不同材料。該等材料在濺鍍期間轉變成「惰性化合物」。在該沉積之固態電解質層內的惰性化合物不再存在或僅少量或分別以不同形式併入其中，因而該固態電解質層之該層的行為或該層特性均不會受到不利地影響。因此，電子傳導性碳（諸如石墨、碳黑、奈米碳管等）可用於製造導電性靶材。在濺鍍方法期間，藉由例如氧作為反應性氣體，碳可幾乎完全轉變成一氧化碳或二氧化碳，分別以氣相存在，彼等可因而藉由泵送而移除，及因此不會併入該固態電解質層中。此外，可能使用傳導性聚合物，諸如具有共軛雙鍵之烯類，或可能使用亦分裂成一氧化碳、二氧化碳及含氫化合物及/或併入該固態電解質層作為非電子傳導性化合物的其他傳導性聚合物系統。該靶材亦可含有一或多種鹽，其中形成該鹽之離子的組分亦可進行固態電解質層之沉積或仍保持呈氣相。範例的陽離子包含鋰及銨離子。適用之陰離子尤其是磷酸鹽、硫酸及硝酸鹽。

[0017] 應瞭解根據本發明之該方法不只局限於 DC 濺鍍，而是可應用任何種類之濺鍍方法。例如，亦可使用 RF 濺鍍、MF 濺鍍、離子束濺鍍及不同變體及混合形式，例如磁控管濺鍍。又，可能使用傳導性靶材之熱汽化。又，靶材之導電性使得特別能藉由使用感應加熱器之感應耦合直接加熱蒸發的材料。因此，熱未經由蒸發壺轉移至蒸發的材料上，而是直接耦合至該蒸發的材料。又，可能使用傳導性靶材之電子束蒸鍍及電弧蒸鍍。此外，相較於

只有 LiPON 或 LiPSN 靶材時，二者方法均具有較佳加熱能力及熱傳導性。因而可提高蒸發速率。又，碳可能併入該固態電解質層導致機械特性之改善，例如沉積層之破裂韌性。亦可能的是，該靶材具有較佳機械特性，諸如提高之破裂韌性。又，可使用所有其他用於物理氣相沉積之方法（PVD 法）。較佳地，在濺鍍期間，亦使用捲至捲（roll-to-roll）法，特別是用於產生數層。更佳係捲至捲 DC 濺鍍法。

[0018] 含磷氮氧化鋰或含磷及含硫之氮氧化鋰固態電解質層經常顯示個別元素鋰、氧、氮、磷及可能的硫之不同化學計量。根據本發明之 LiPON 固態電解質層亦可以不同含量之磷為特徵。該 LiPON 固態電解質層因此可以 LiP_yON 固態電解質層形式存在。通常， $0 < y < 1.2$ 。較佳地， y 係在 0.1 至 1.1 之範圍；或 0.2 至 1.0；或 0.3 至 0.9；或 0.4 至 0.8 或分別為 0.5 至 0.6，或分別為 0.7。在 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層中，通常 $x < 1$ 。較佳地， x 係在 $0 < x < 0.7$ 之範圍。更佳地， x 係分別在 0.1 至 0.6；或 0.15 至 0.55；或 0.2 至 0.5；或 0.25 至 0.45；或 0.3 至 0.4；或 0.32 至 0.38；或 0.34 至 0.36 之範圍。應瞭解，根據本發明之方法亦使得能獲得上述具有個別化學計量之 LiP_yON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層。

[0019] 根據本發明之固態電解質層為具有通常介於 50 nm 與 250 μm 之間的層厚度之薄層。該層厚度較佳係介於 100 nm 與 200 μm 之間，或介於 200 nm 與 150 μm 之

間，或介於 300 nm 與 100 μm 之間，或介於 400 nm 與 90 μm 之間，或介於 500 nm 與 80 μm 之間，或介於 600 nm 與 70 μm 之間，或介於 700 nm 與 60 μm 之間，或介於 800 nm 與 50 μm 之間，或介於 900 nm 與 40 μm 之間，或介於 950 nm 與 30 μm 之間，或介於 980 nm 與 25 μm 之間，或介於 1 μm 與 20 μm 之間，或介於 1 μm 與 15 μm 之間，或介於 1 μm 與 10 μm 之間，或介於 1 μm 與 8 μm 之間，或介於 1 μm 與 6 μm 之間。最佳係介於 1 μm 與 4 μm 之間的層厚度。

[0020] 沉積固態電解質層內的層厚度變化小於該層厚度的 20%，較佳係小於該層厚度的 10%，或小於 9%，或小於 8%，或小於 5%，或小於 3%，或小於 2%，或小於 1%。

[0021] 用詞「基材」係指其上沉積根據本發明之固態電解質層的材料。可使用數個基材。基材表面可在數個 cm^2 至高達 1 m^2 或更大之區域中。因此，基材可具有介於 1 cm^2 與 3 m^2 之間的面積。較佳之基材表面包括 10 cm^2 、或 100 cm^2 、或 500 cm^2 、或 1000 cm^2 、或 5000 cm^2 、或 1 m^2 、或 1.1 m^2 、或 1.2 m^2 、或 1.3 m^2 、或 1.4 m^2 、或 1.5 m^2 。較大的基材面積亦可。捲至捲 DC 濺鍍法可用於以低成本基礎製備具有上述面積之基材。

[0022] 用詞「反應性氣體」係指在濺鍍方法期間分裂且部分或全部分別併入 LiPON 或 LIPSON 固態電解質層的氣體。範例的反應性氣體包含氮、氧、氣態氫化物、氮

氧化物、 H_2S 、 PH_3 、及 SO_2 。

[0023] 用詞「惰性氣體」係指在濺鍍方法期間用以產生電漿之氣體。為此，經常使用鈍氣，尤其是氬，但亦使用氮及氦。

[0024] 清楚看出，所使用之至少一種反應性氣體與該至少一種惰性氣體的氣體混合物可改變。因而，再次會影響該沉積之固態電解質層的組成。該至少一種反應性氣體可包含氧及氮。例如，在濺鍍期間，可使用包含氣氛 1 至 60 體積%之惰性氣體、1 至 60 體積%之氧及 20 至 90 體積%之氮的氣氛。較佳係 10 至 40 體積%之惰性氣體、10 至 40 體積%之氧、及 40 至 80 體積%之氮。更佳係 15 至 30 體積%之惰性氣體、15 至 40 體積%之氧、及 40 至 70 體積%之氮。惰性氣體、氧及氮之總和始終為 100 體積%。

[0025] 用詞「靶材」係指作為起始材料之導電性蒸發材料。在濺鍍方法中，靶材經常為陰極。然而，亦可經由氣體流將個別成分添加至該電漿及亦可被沉積。導電性可例如藉由在蒸發材料中添加傳導性聚合物及/或碳（例如呈石墨形式）來維持。又可想像的是應用鋰鹽，其中陰離子係構成導電性陰離子。應瞭解，導電性陰離子包含存在於待沉積之層中，或在濺鍍後以氣體形式存在之元素。例如，可使用包含氮及碳之導電性陰離子。此外，靶材可包含硝酸鋰、磷酸鋰及/或硫酸鋰。靶材可例如分別藉由熱壓或冷壓、或燒結來製備。

[0026] 用詞「包含（comprises/comprising）」在本

發明範圍內分別指開放式清單，且除了分別明確提及的組分或處理之外，亦分別容許其他組分或步驟。

[0027] 用詞「由...組成 (consists of/consisting of)」在本發明範圍內分別指封閉式清單，且除了分別明確提及的組分或處理之外，不分別包括其他組分或步驟。

[0028] 用詞「實質上由...組成 (substantially consists of/substantially consisting of)」在本發明範圍內分別指部分封閉式清單，且指示除了所提及的組分之外僅可包括不實質上改變該組成特性之組分或僅以不實質改變該組成物之特性的量存在之其他組分的組成物。

[0029] 當在本發明架構中時，分別使用用詞「包含 (comprises/comprising)」描述組成物，明確指示包括由所提及之組分組成，或通常由所提及之組分組成的組成物。

[0030] 將理解上述本發明特徵及下文待解釋之特徵不只可以給定組合使用，亦可在不違背本發明範圍的情況下獨立地以不同組合使用。

【圖式簡單說明】

[0031] 本發明之其他特徵及優點可從隨後較佳實施態樣之描述並參考圖式獲得。圖式中顯示：

[0032] 圖 1 為使用 LiPO-C 作為靶材以及使用氬和氮作為處理氣體之 DC 濺鍍法的 SIMS (二次離子質譜法) 檢查；

[0033] 圖 2 為使用 LiPO-C 靶材及呈不同組成之處理氣體氫、氧和氮的 DC 濺鍍之其他 SIMS 檢查；

[0034] 圖 3 為不同程序參數之標準化離子傳導性之方塊圖形表示；

[0035] 圖 4 為根據本發明之單元電池的放電曲線；

[0036] 圖 5 分別為根據圖 4 之單元電池的充電及放電曲線；及

[0037] 圖 6 分別為根據圖 3 及圖 4 之單元電池的其他充電及放電循環。

【實施方式】

[0038] 在一實施態樣中，根據本發明之方法包含選自氮、氧、氣態氫化物、氮氧化物、 H_2S 、 PH_3 、及 SO_2 中之至少一者之至少一種所用的反應性氣體。在一實施態樣中，使用氮及/或氧作為該至少一種反應性氣體。

[0039] 在一實施態樣中，根據本發明之方法中該靶材包含具有導電性的材料。該具有導電性之材料包含選自導電性聚合物及碳中的至少一或多者。

[0040] 在一實施態樣中，碳係以石墨形式存在。

[0041] 呈石墨形式之碳因其高導電性之故，特別適於在該靶材內產生導電性。此外，石墨的特徵係高熱傳導性。因而，含石墨之靶材可更容易蒸發。或者，亦可能利用其他導電性碳改質。例如，可使用導電性單壁奈米碳管或多壁奈米碳管。後者本身具有導電性。當在靶材中使用

奈米碳管時，形成良好加工特性。然而，應小心以使導電性奈米碳管通常不存在於沉積之固態電解質層中。此可藉由使用適當程序參數來確保。因本發明之層內存在少量碳，其通常不會導致該層內的導電性，故可改善其機械特性，例如關於延性屈服方面。此對於包括奈米碳管之本發明層而言特別真切。

[0042] 該導電性聚合物可為選自聚乙炔、聚萘、聚異噻吩、聚伸苯基、聚伸苯基乙烯、聚吡咯、聚苯硫醚、聚噻吩、聚（3-烷基噻吩）、聚呋喃、磺化聚苯胺及聚苯胺中之一或多者。藉由使用具有特定鏈長之導電性聚合物，可調整靶材的導電性。此點於使用上述濺鍍方法之混合形式時可特別有利。

[0043] 該導電性聚合物可構成經摻雜的形式。在此可使用不同化合物。適用的摻雜劑之實例包含質子酸（protone acid）。

[0044] 靶材之導電性可為例如至少 0.05 S/cm 。或者，靶材之導電性係介於 10^{-3} 與 0.1 S/cm 之間，或介於 10^{-2} 與 0.05 S/cm 之間。最佳係靶材的導電性通常為至少 10^{-2} S/cm 。

[0045] 本發明之 LiPON 或 LiPSON 固態電解質層通常不具導電性，而是只有離子傳導性。該固態電解質層具有例如 10^{-3} S/cm 之最大導電性。更佳係最大導電性為低於 $5 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ ，或低於 10^{-4} S/cm ，或低於 $5 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ ，或低於 10^{-5} S/cm ，或低於 10^{-6} S/cm ，或低於 10^{-7} S/cm ，或低

於 10^{-8} S/cm，或低於 10^{-9} S/cm，或低於 10^{-10} S/cm。

[0046] 在一實施態樣中，靶材包含磷酸鋰及硫酸鋰。因而，特別是可實現 LIPSON 固態電解質層，通常且特別是 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層，其中 $x < 1$ 。

[0047] 在一實施態樣中，靶材係由 20 至 60 重量%之 LiPO_4 、20 至 60 重量%之 LiSO_4 及 1 至 20 重量%之導電性材料組成。其中所有百分比之總和為 100 重量%。較佳係由等份數之磷酸鋰及硫酸鋰及具有不同份數之傳導性聚合物及/或碳組成的靶材。例如，較佳係具有 40 重量%之磷酸鋰及 40 重量%之硫酸鋰的靶材、粒子 45 重量%之磷酸鋰及 45 重量%之硫酸鋰的靶材、具有 48 重量%之磷酸鋰及 48 重量%之硫酸鋰的靶材、具有 49 重量%之磷酸鋰及 49 重量%之硫酸鋰的靶材。本文中，其餘部分由選自傳導性聚合物及碳之一或多份組成。較佳係使用碳。

[0048] 在一實施態樣中，該至少一種基材係選自由鋁、矽、碳、鋼、聚合物、玻璃、正極材料、及負極材料所組成之群組。該基材可為例如金屬、分散液、半導體、玻璃、聚合物、箔材料、或由上述材料之混合物或積層物所形成的複合材料。較佳地，該基材係由鋁或鋼構成。該基材具有實質上小於 1 mm 之層厚度。較佳層厚度為 1 μm 至 500 μm 、或 5 μm 至 250 μm 、或 10 μm 至 200 μm 、或 15 μm 至 150 μm 、或 20 μm 至 100 μm 、或 30 μm 至 90 μm 、或 40 μm 至 80 μm 。

[0049] 在一實施態樣中，該至少一種惰性氣體係選

自由 He、Ne、及 Ar 所組成之群組。

[0050] 根據較佳實施態樣，根據本發明之方法獲得 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層。此處， $x < 1$ 。所形成之固態電解質層的化學計量視所使用之靶材或氣體的組成而定。此外，加工參數影響所形成之固態電解質層的化學計量。根據本發明之 LiPON 固態電解質層可以 LiP_yON 固態電解質層形式存在，其中 $0 < y < 1.2$ 。較佳地， y 係在 0.1 至 1.1 之範圍；或 0.2 至 1.0；或 0.3 至 0.9；或 0.4 至 0.8、或分別為 0.5 至 0.6，或分別為 0.7。就根據本發明之固態電解質層 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 而定，通常 $x < 1$ 。較佳地， x 係在 $0 < x < 0.7$ 之範圍。更佳地， x 係分別在 0.1 至 0.6；或 0.15 至 0.55；或 0.2 至 0.5；或 0.25 至 0.45；或 0.3 至 0.4；或 0.32 至 0.38；或 0.34 至 0.36 之範圍。

[0051] 在一實施態樣中，在 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層內含有選自實質上非導電性之聚合物及 C 中的一或多者。明顯地，本文之 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層通常不具導電性，而是通常只具有離子傳導性。因此，例如 C 可以實質上不引起導電性之適當少量存在於該固態電解質層內。此可例如藉由適當選擇程序參數而確保。C 之存在可例如使固態電解質層的特性被改良，諸如破裂韌性。該非導電性聚合物亦可藉由適當選擇上述之導電性聚合物的程序參數而獲得。非導電性聚合物及/或 C 係均勻地分布在該 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層（其中 $x < 1$ ）內。

[0052] 在該 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層（其中 $x < 1$ ）內之實質上非導電性聚合物及 C 及/或 C 的量小於相對於該固態電解質層總重之 2 重量%。較佳地，該固態電解質層包含介於 10^{-3} 重量%與 2 重量%之間，較佳係 $5 \cdot 10^{-2}$ 重量%與 1 重量%之間，介於 10^{-2} 重量%與 1 重量%之間，介於 10^{-2} 重量%與 0.5 重量%之間的該實質上非導電性聚合物及/或 C。

[0053] 在一實施態樣中，該 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層之層厚度大約介於 $1 \mu\text{m}$ 與 $4 \mu\text{m}$ 之間。

[0054] 在本發明較佳實施態樣中，提供包含該 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層（其中 $x < 1$ ）之薄層電池或電致顯色玻璃。或者，亦提供包含該 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層（其中 $x < 1$ ）之薄層電池的單一或多個單元電池。

[0055] 薄層電池較佳係由數個單元電池組成，其中每一個別單元電池包含二維負極、二維正極，根據本發明之固態電解質層係構成介於該負極與該正極之間的分隔件。薄層電池係例如與積體電子電路併用或與微電機系統（MEMS）、感測器及智慧卡（smartcard）一起使用。可使用例如呈元素及/或部分氧化形式之金屬作為負極。元素材料包含鋰、鋅、鎂、鐵及其混合物；亦適用者為鉑、銀、鈦、或鈹。又，可使用鋰矽合金作為陽極。使用化學計量 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Co}_x\text{O}_2$ 之組成物作為陰極材料。此等單元電池可堆疊配置以形成薄層電池。熟習本領域之人士已知薄層

電池的製備方法。較佳地，藉由 LiCoO_2 層及 Li 層且其間具有中間 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層（其中 $x < 1$ ）形成單一單元電池。

[0056] 電致顯色玻璃或箔之製備在本技術中係分別已知。對玻璃或箔分別地配備功能層化合物。若該層化合物內的電荷偏移（經常係藉由施加適當電壓造成），該化合物的光學特性改變。電致變色薄層單元電池通常係由兩個玻璃基材組成，在該等玻璃基材間提供 FTO（摻雜氟之氧化錫）或 ITO（銦錫氧化物）層。在該等層之間配置電致變色層及離子貯存層。彼等再次連接至應具有非常小導電性之離子傳導層。為此，發現 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層（其中 $x < 1$ ）係適用的。

[0057] 該 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層亦可用於製造薄層電池或電致顯色玻璃。

[0058] 在本發明較佳實施態樣中，提供靶材以供濺鍍方法。該靶材包含 Li 、 P 、 O 及導電性材料，其中該導電性材料在濺鍍期間轉變成惰性化合物。此外，該靶材包含 N 或 S 。該靶材可包含一或多種鹽，其中形成該鹽之離子的化合物亦分別沉積在該固態電解質層上或保留在該氣相內。範例的陽離子包含鋰及銨離子。適用之陰離子尤其是磷酸鹽、硫酸及硝酸鹽。

[0059] 在一實施態樣中，該靶材包含 Li_3PO_4 及 Li_2SO_4 。

[0060] 在一實施態樣中，該靶材包含 20 至 60 重量%

之 Li_3PO_4 、20 至 60 重量%之 Li_2SO_4 、及 1 至 20 重量%之該導電性材料。所有百分比之總和為 100 重量%。

[0061] 應瞭解上述特性及待於下文解釋之特性不只在個別給定之組合內，在不違肩本發明範圍的情況下，不同組合或獨立地亦適用。

[0062] 下文中，茲參考實施例解釋本發明且在隨後說明中更詳細解釋之。

實施例 1

[0063] 為了測試目的，使用具有 50 mm 直徑且層厚度為 7 mm 之圓盤形靶材。該靶材係由具有 1 至 10 重量%之呈石墨形式的碳之磷酸鋰組成。靶材可分別經由熱壓或冷壓、及燒結來製備。選擇下列濺鍍程序參數：

該靶材處之功率密度 $> 8.5 \text{ W/cm}^2$ ；

占空比 $> 95\%$ 之脈衝直流（脈衝 DC）；及

程序壓力 $3 \cdot 10^{-2}$ 毫巴。

[0064] 處理氣體之組成變化容許調整下列層參數：

碳之分率

離子傳導性

層之形態。

[0065] 處理氣體的可能組成如下：

組成 1：1 至 30% 之氬、0% 之氧、70% 之氮

組成 2：2 至 25% 之氬、15% 之氧、60% 之氮

組成 3：17% 之氬、40% 之氧、43% 之氮。

[0066] 使用二次離子質譜法檢查，可顯示氧分率提高使該沉積之層內的碳濃度降低，因此碳分別以一氧化碳或二氧化碳形式存在該處理氣體內，且係藉由泵抽一起從該處理室移除（恆定處理氣體饋入）。所得之組成 1 及 3 的 SIMS 檢查結果分別顯示於圖 1 及 2。該等圖式中，a 至 h 描述不同離子，其中 $a = \text{Ni}^+$ ， $b = \text{CH}^+$ ， $c = \text{CN}_2^+$ ， $d = \text{O}_2^+$ ， $e = \text{Li}^+$ ， $f = \text{C}^+$ ， $g = \text{P}^+$ ，而 $h = \text{CN}^+$ 。在顯示於 x 軸上的區域中，區域 10 代表 Ni，12 代表 LiPON，14 係從 LiPON 過渡至 Ni，而 16 代表 Ni。此外，在圖 2 中，參考數字 18 代表所使用之聚合物基材。

[0067] 離子傳導性係使用阻抗譜（impedance spectrometry）測量來研究。本文中，該處理氣體混合比對於層之傳導性具有相當大的影響（見圖 2）。藉由改變處理氣體混合物及該室壓，可調整介於層特性與沉積速率以及層形態之間的最佳化（見圖 3）。因此，就組成 1（Z 1）而言，可看到實質上 0.3 至實質上 0.4 之標準化傳導性；組成 2（Z 2）顯示實質上 0.41 至實質上 0.62 之標準化傳導性；及組成 3（Z 3）具有實質上 0.35 至實質上 0.45 之標準化傳導性。

[0068] 發現除了特定方法實例之外，氣體組成、處理氣體或室壓以及濺鍍功率可在廣泛範圍中變化，從而影響層形成及特性。

[0069] 總而言之，可說藉由適當程序參數，當使用含碳磷酸鋰濺鍍靶材時，分別可沉積低碳的 LiPON 或

$\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 電解質層（其中 $x < 1$ ），其適於應用作為薄層電池中之電解質功能層。薄層電池的特殊之處係電解質層同時作為陽極與陰極之間的電分隔件。

[0070] 另外發現，該電解質邊界層之明顯表面至少一者為氈狀。本發明之 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 薄電解質層（其中 $x < 1$ ）除了不會玻璃狀外，在可見光範圍為透明，且具有抗 UV 照射之安定性。該等特性顯示除了使用本發明之固態電解質層外，薄層電池中亦可能應用於電致顯色玻璃輔助。

實施例 2

[0071] 使用在 600°C 回火 4 小時之 $4\text{ }\mu\text{m}$ 厚濺鍍 LiCoO_2 層作為陰極。基材為 $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚度之鋁箔。在陰極上，根據本發明 $3.2\text{ }\mu\text{m}$ 厚 LiPON 層係使用下列程序參數沉積：

該靶材處之功率密度 $> 8.5\text{ W/cm}^2$ ；

占空比 $> 95\%$ 之脈衝直流（脈衝 DC）；及

程序壓力為 $3 \cdot 10^{-2}$ 毫巴。使用 20% 之氬、65% 之氮、15% 之氧的混合物作為處理氣體。

[0072] 本文中，該 LiPON 層具有恆定層厚度，任何變化均小於 3%。於該層堆疊的末端施加金屬鋰陽極。於此末端，利用熱蒸發施加 $3.2\text{ }\mu\text{m}$ 厚之 Li 層。

[0073] 從圖 4，可看出單元電池 SSLB0121 顯示 LCO 陰極之非常有特性的放電曲線。電壓平坦區係在 3.9 V ，

且只在放電程序結束時惡化。

[0074] 在圖 5 中，顯示根據本發明之單元電池係以 C/10 之電池充電，直到達到 4.2 V 之電壓為止。之後，以 CV 模式（即，於 4.2 V）充電，直到電池降至 1/3。該單元電池係以 C/10 電池放電。以 i 描繪之過程表示安培數 I（以安培計）。以 j 描繪之過程表示電壓 U（以伏特計）。

[0075] 以不同測量裝置測量第一循環，且未顯示於此處。該單元電池係部分充電，因此第一充電步驟只有約 128 mAh/g。進一步充電及放電循環之反應分別可從圖 6 看出。

[0076] 總之，根據本發明的實例顯示當使用節能 DC 濺鍍法時，當使用具有碳之 LiPON 靶材、在含氧及氮之氬氣氛中在部分或全部去除碳的情況下，以高而均勻之沉積速率沉積 LiPON 固態電解質層。所濺鍍之 LiPON 固態電解質層因而可分別用於薄層單元電池或薄層電池中。LiP_xS_(1-x)ON 固態電解質層（其中 $x < 1$ ）之製備及其在薄層電池中的使用對應於所揭示之 LiPON 固態電解質層及其在薄層電池中的使用。

申請專利範圍

1. 一種製備 LiPON 或 LiPSN 固態電解質層之方法，其包括：

提供至少一種基材、至少一種反應性氣體、至少一種惰性氣體及靶材；

在包含該至少一種反應性氣體及該至少一種惰性氣體之氣氛內濺鍍；及

在該至少一種基材上形成該 LiPON 或 LiPSN 固態電解質層，其中該靶材包含導電性材料，且該導電性材料在濺鍍期間轉變成惰性化合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一種反應性氣體包含選自氮、氧、氣態氫化物、氮氧化物、 H_2S 、 PH_3 、及 SO_2 中之至少一或多者。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該至少一種反應性氣體係組態為氮及/或氧。

4. 如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中該具有導電性之材料包含選自傳導性聚合物及 C 中之至少一或多者。

5. 如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中 C 係以石墨形式存在。

6. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該傳導性聚合物係選自聚乙炔、聚萘（polyazulene）、聚異噻吩（polyisothionaphthene）、聚伸苯基（polyphenylene）、聚伸苯基乙烯（polyphenyl vinylene）、聚吡咯、聚苯硫

醚、聚噻吩、聚（3-烷基噻吩）、聚呋喃、磺化聚苯胺及聚苯胺中之一或多者，其中該傳導性聚合物係隨意地經摻雜。

7. 如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中該靶材包含 LiPO_4 及 LiSO_4 。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該靶材係由 20 至 60 重量%之 LiPO_4 、20 至 60 重量%之 LiSO_4 及 1 至 20 重量%之導電性材料組成。

9. 如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中該至少一種基材係選自由下列所組成之群組：鋁、矽、碳、鋼、聚合物、玻璃、正極材料、及負極材料。

10. 如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中該至少一種惰性氣體係選自由下列所組成之群組：He、Ne、及 Ar。

11. 一種 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層，其係藉由如前述申請專利範圍中任一項之方法製備，其中 $x < 1$ 。

12. 如申請專利範圍第 11 項之 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層，其中選自非傳導性聚合物及 C 中之至少一或多者係包含在 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層內。

13. 如申請專利範圍第 10 或 11 項中任一項之 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層，其中該 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層的層厚度是實質上介於 $1\ \mu\text{m}$

與 $4\ \mu\text{m}$ 之間。

14. 一種薄層電池、電致顯色玻璃、或電致顯色箔，其包含如申請專利範圍第 10 至 13 項中任一項之 LiPON 或 $\text{LiP}_x\text{S}_{(1-x)}\text{ON}$ 固態電解質層。

15. 一種用於濺鍍方法之靶材，其包含 Li 、 P 、 O 及導電性材料，其中該導電性材料於濺鍍期間係轉變成惰性化合物，且其中該靶材另外包含 N 或 S 。

16. 如申請專利範圍第 15 項之靶材，其中該靶材包含 LiPO_4 、 LiSO_4 。

17. 如申請專利範圍第 16 項之靶材，其中該靶材包含 20 至 60 重量%之 LiPO_4 、20 至 60 重量%之 LiSO_4 及 1-20 重量%之導電性材料，且其中所有百分比的總和為 100 重量%。

圖式

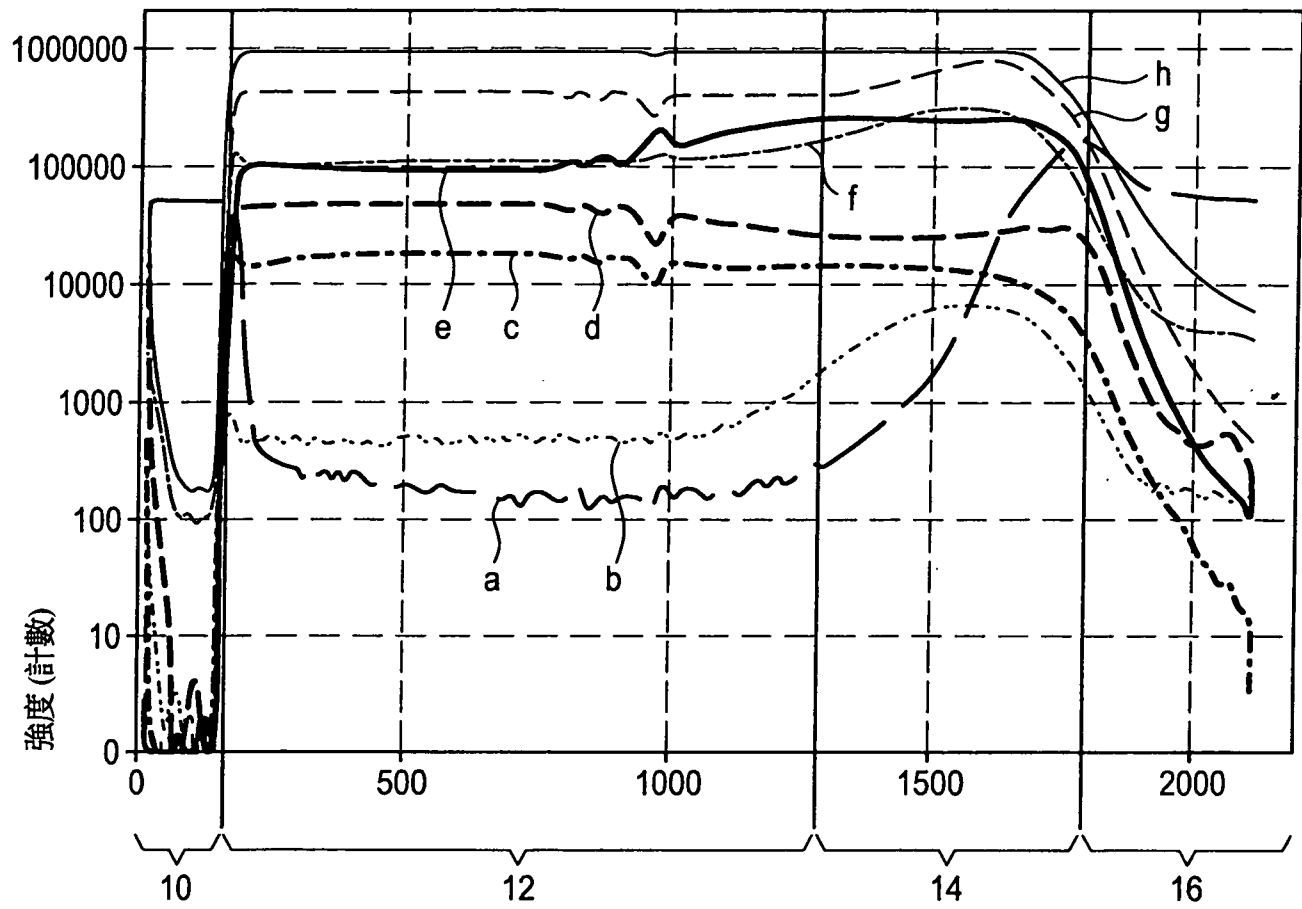


圖 1

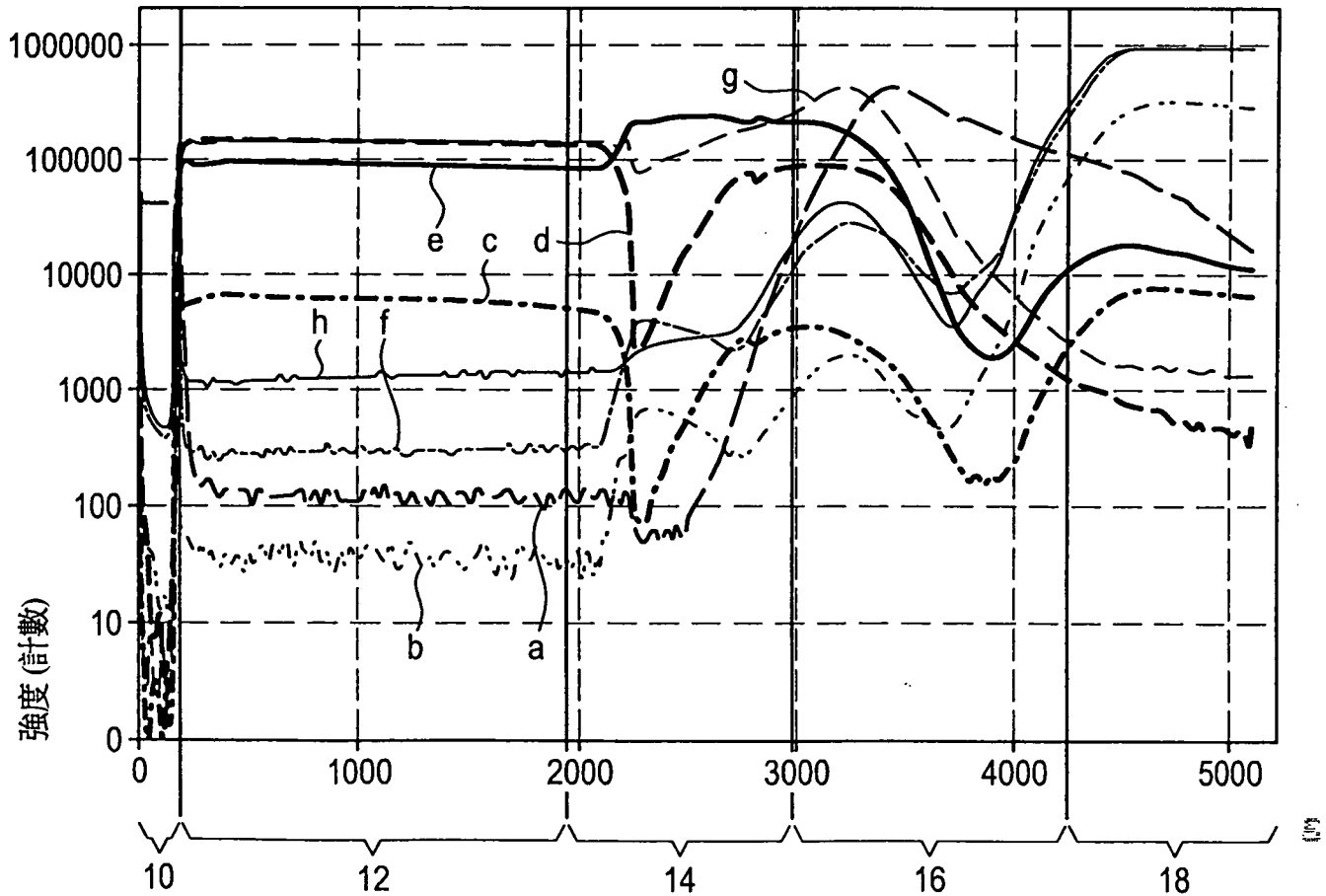


圖 2

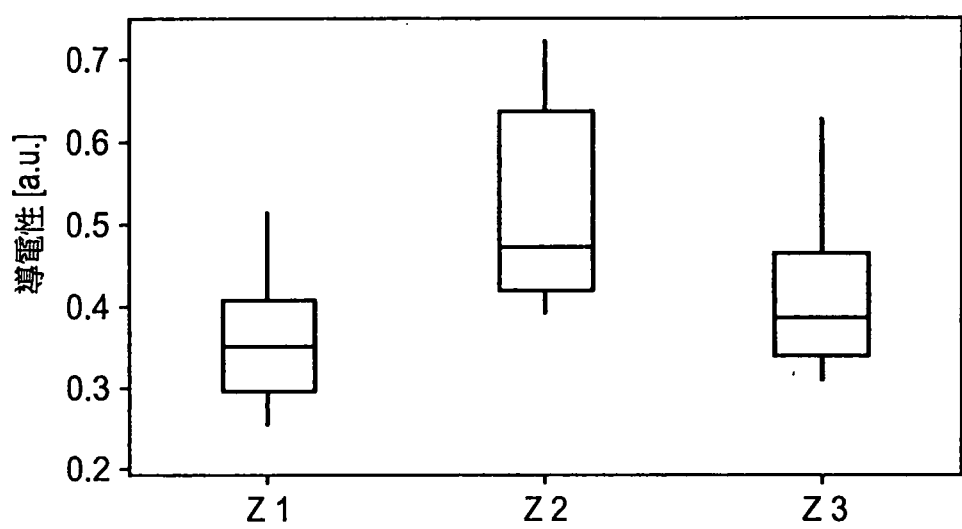


圖 3

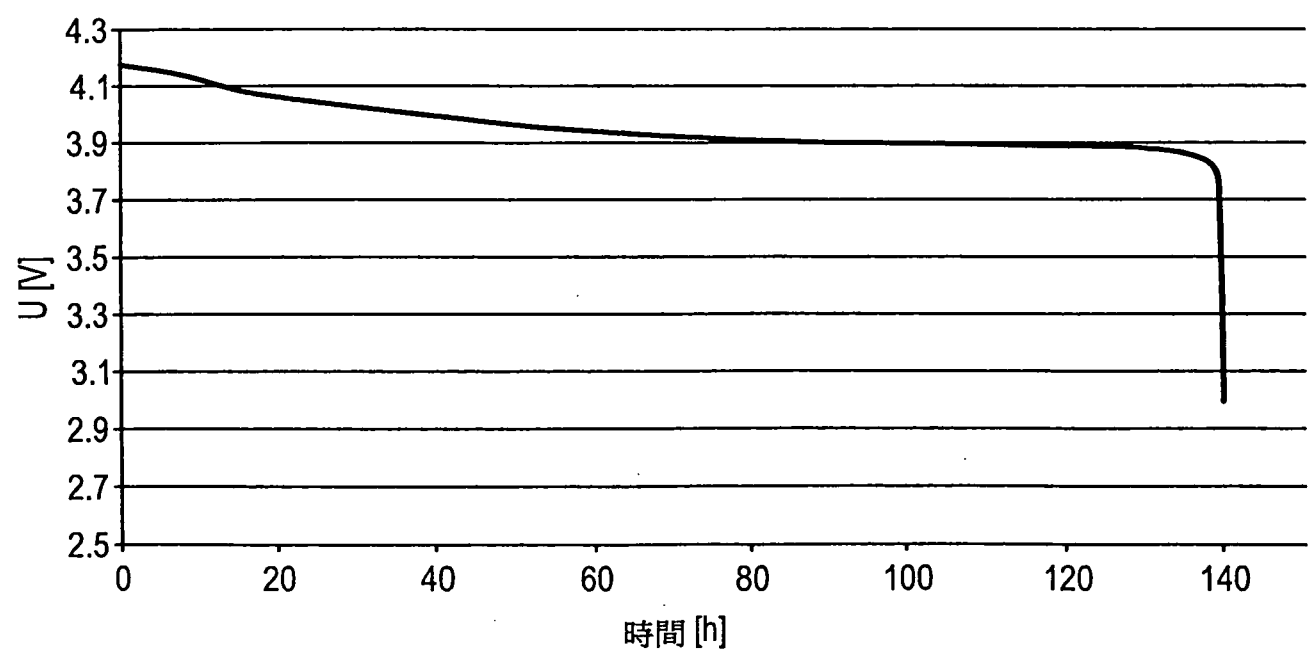


圖 4

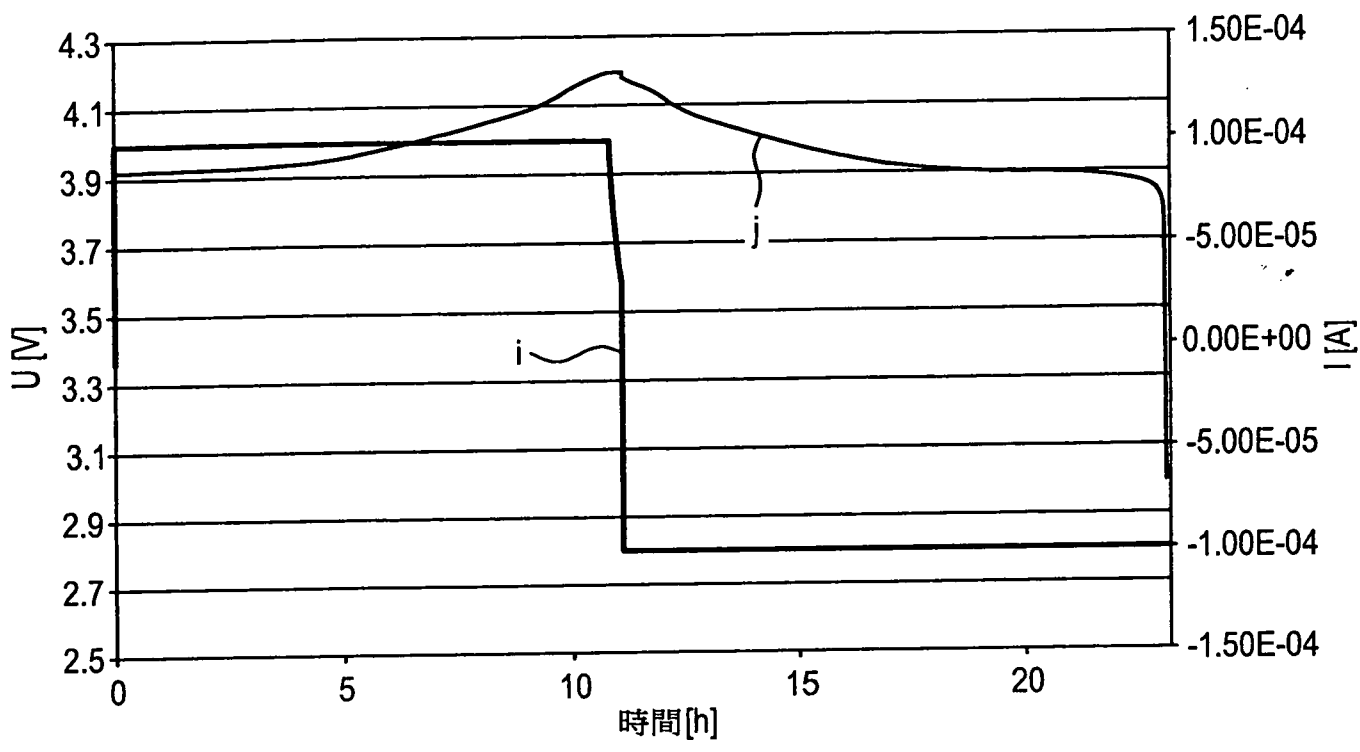


圖 5

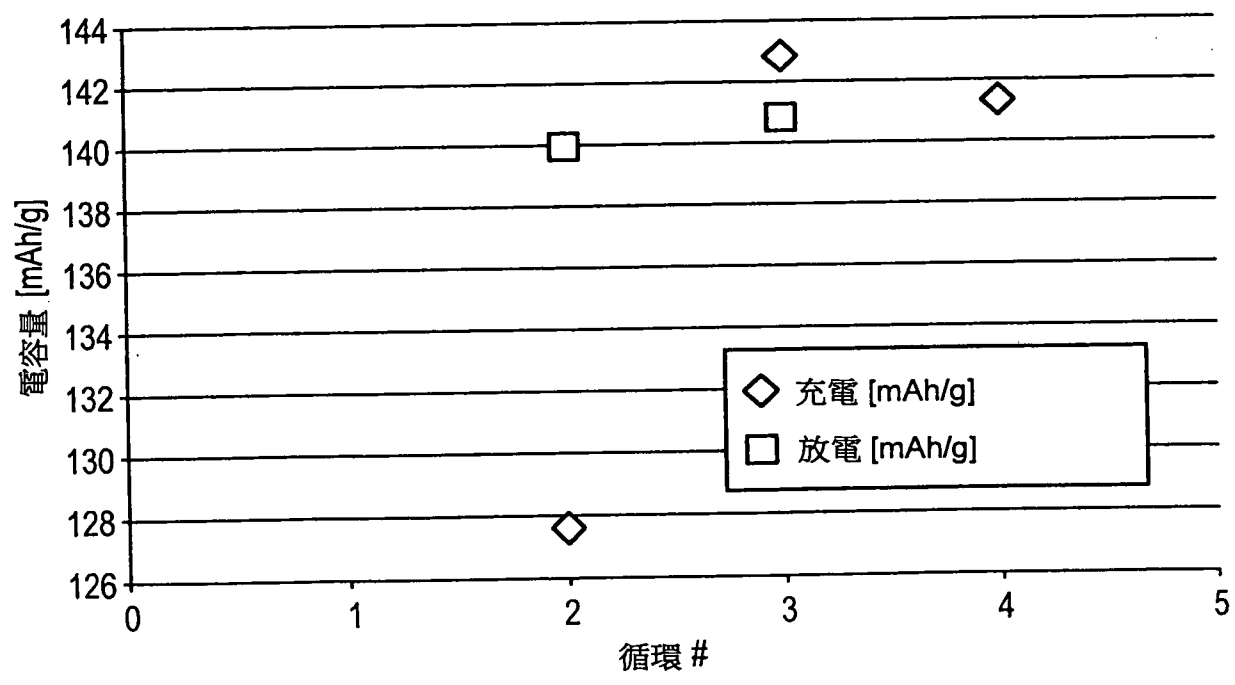


圖 6