



(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 201112466 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099128306

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 24 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2009/08/24 美國 61/236,387

(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：上泉元 SHANG, QUANYUAN (US)；楊泉 YANG, LU (CN)；柏藍迪佛曼
BOLANDI, HOOMAN (US)；石川哲也 ISHIKAWA, TETSUYA (JP)；貝奇拉奇羅
柏特 Z BACHRACH, ROBERT Z. (US)；陳良毓 CHEN, LIANG-YUH (US)；布朗
卡爾 M BROWN, KARL M. (GB)；奧葛多唐諾得 J K OLGADO, DONALD J. K.
(US)；彼比尼多維多 PEBENITO, VICTOR (US)

(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：5 共 40 頁

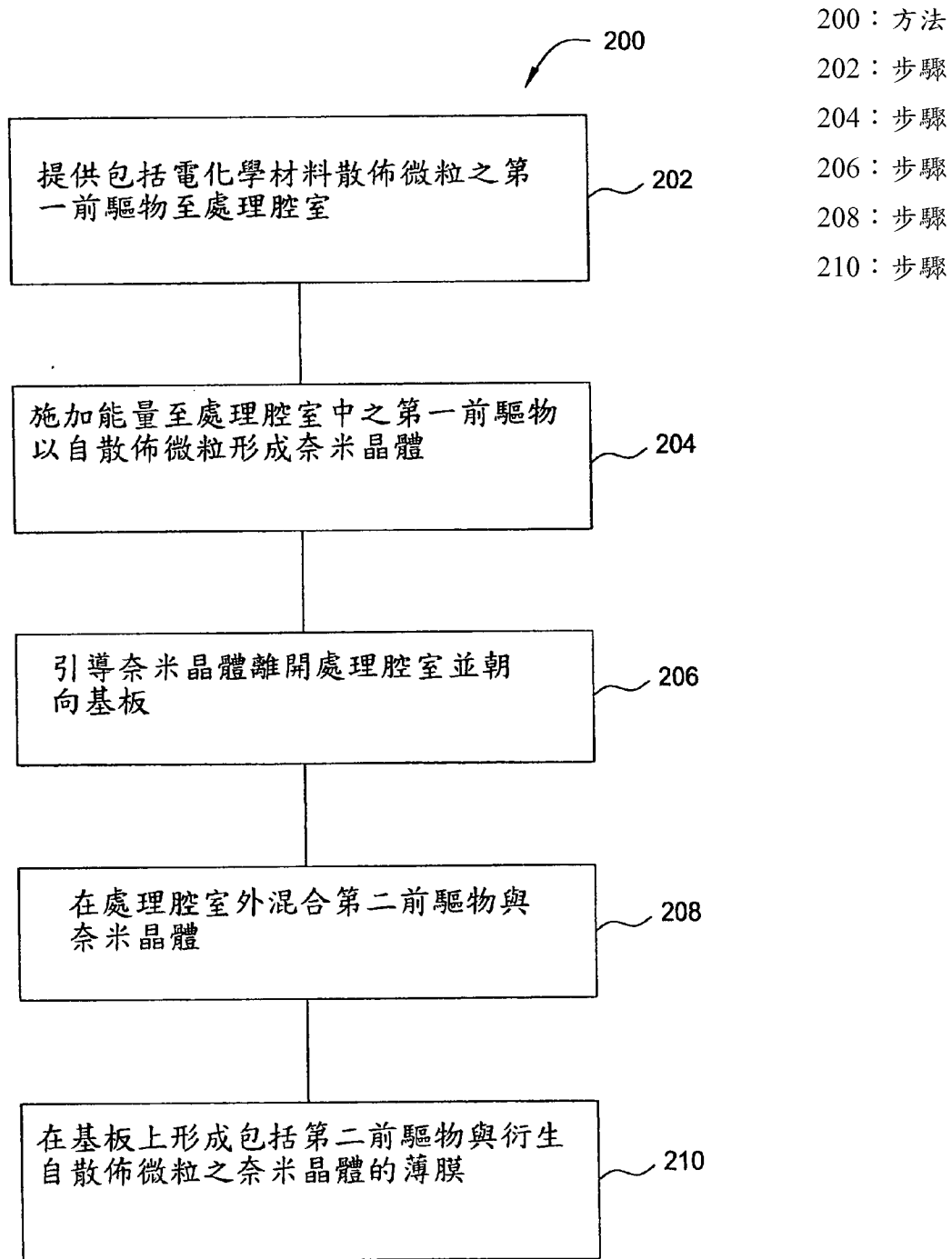
(54)名稱

藉由熱噴塗原位沉積電池活性鋰材料

IN-SITU DEPOSITION OF BATTERY ACTIVE LITHIUM MATERIALS BY THERMAL SPRAYING

(57)摘要

本文提供形成薄膜電池之電化學層的方法與設備。將包括散佈於攜帶媒介之電化學活性前驅物微粒的前驅物混合物提供至處理腔室，並利用亦提供至腔室之可燃氣體混合物進行熱處理。藉由熱能將前驅物轉換成奈米晶體，並將奈米晶體沉積於基板上。當奈米晶體沉積於表面上時可與第二前驅物混合以提高附著力與導電率。





(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 201112466 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099128306

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 24 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2009/08/24 美國 61/236,387

(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：上泉元 SHANG, QUANYUAN (US)；楊泉 YANG, LU (CN)；柏藍迪佛曼
BOLANDI, HOOMAN (US)；石川哲也 ISHIKAWA, TETSUYA (JP)；貝奇拉奇羅
柏特 Z BACHRACH, ROBERT Z. (US)；陳良毓 CHEN, LIANG-YUH (US)；布朗
卡爾 M BROWN, KARL M. (GB)；奧葛多唐諾得 J K OLGADO, DONALD J. K.
(US)；彼比尼多維多 PEBENITO, VICTOR (US)

(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：5 共 40 頁

(54)名稱

藉由熱噴塗原位沉積電池活性鋰材料

IN-SITU DEPOSITION OF BATTERY ACTIVE LITHIUM MATERIALS BY THERMAL SPRAYING

(57)摘要

本文提供形成薄膜電池之電化學層的方法與設備。將包括散佈於攜帶媒介之電化學活性前驅物微粒的前驅物混合物提供至處理腔室，並利用亦提供至腔室之可燃氣體混合物進行熱處理。藉由熱能將前驅物轉換成奈米晶體，並將奈米晶體沉積於基板上。當奈米晶體沉積於表面上時可與第二前驅物混合以提高附著力與導電率。

六、發明說明:

【發明所屬之技術領域】

本發明實施例大致係關於鋰離子電池，更明確地，係關於利用薄膜沉積處理製造上述電池之方法。

【先前技術】

充電快速、高容量的能量儲存裝置(諸如，超級電容與鋰(Li)離子電池)係用於數目漸增之應用中，包括可攜式電子產品、醫療裝置、運輸工具、併網型大能量儲存器、可替換能量儲存器及不間斷電源(UPS)。現代可充電能量儲存裝置中，集電器係由導電體所製成。正集電器(陰極)之材料實例包括鋁、不鏽鋼與鎳。負集電器(陽極)之材料實例包括銅(Cu)、不鏽鋼與鎳(Ni)。上述集電器形狀可為箔、膜或薄板，其之厚度通常在約 6 至 50 μm 之間。

一般的鋰離子電池係由電解液或固體聚合物電解質所分隔之碳陽極與鋰金屬氧化物或磷酸鹽陰極所組成，電解液係由有機溶劑(例如，碳酸乙烯酯)中之鋰鹽(諸如， LiPF_5 、 LiBF_4 或 LiClO_4)所組成，而固體聚合物電解質(例如，聚氧化乙烯)與鋰鹽錯合與/或由液態電解質所填充。陰極材料通常選自鋰過渡金屬氧化物，諸如 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、或 Ni、Li、Mn 與 Co 氧化物之組合，且包括導電微粒(諸如，碳或石墨)及接合物材料。陰極材料被視為鋰-嵌合化合物，其中導電材料數

量範圍在約 0.1%至約 15%重量百分比。可將陰極材料以糊狀物並在熱滾輪間擠壓，或噴塗成溶液或漿狀物而施加至導電板電極，並將得到之基板乾燥以移除液態載體。

經常將石墨用來作為陽極材料，且其之外形為鋰-嵌合中-碳微粒(MCMB)粉末，由直徑約 10 μm 之 MCMBs 所構成。將鋰-嵌合 MCMB 粉末散佈於聚合接合物基質中。接合物基質之聚合物係由熱塑性聚合物(包括具有橡膠彈性之聚合物)所構成。聚合接合物用以將 MCMB 材料粉末結合在一起以排除破裂形成並避免集電器表面上 MCMB 粉末之碎裂。聚合接合物數量範圍在約 2%至約 30%重量百分比之間。可用糊狀物並在熱滾輪間擠壓，或用液態溶液施加聚合物/MCMB 混合物，並將得到之基板乾燥以移除溶劑。

某些 Li-離子電池利用分隔板，其係由微孔聚烯烴聚合物(例如，聚乙烯泡棉)所製成，並在一不同製造步驟中應用。分隔板通常填充滿上述之液態電解質以構成完成體電池。

隨著薄膜 Li-離子電池應用持續成長，亟需較小、較輕且可更具成本效益地製造之薄膜 Li-離子電池。

【發明內容】

本文所述實施例提供在基板上形成層之方法，其藉由：提供第一前驅物至處理腔室、耦接能量至第一前驅

物中以形成經活化之前驅物、引導經活化之前驅物朝向基板、混合經活化之前驅物與第二前驅物以形成沉積混合物、並在基板上沉積包括由經活化之前驅物所形成之奈米晶體的層。

其他實施例提供在基板上形成電化學薄膜的設備，設備具有封圍基板支撐件與分配器之處理腔室，分配器包括活化腔室，流體連通於前驅物源；電功率源，耦接至活化腔室；混合區，流體連通於活化腔室，混合區具有指向基板支撐件之出口；及第一管道，具有配置於基板支撐件附近且與混合區有所間隔之開口。

其他實施例提供在基板之導電表面上形成電化學薄膜的設備，設備具有持續移動的基板輸送器及配置於基板輸送器上之分配器，分配器包括具有複數個噴嘴之活化腔室，該些噴嘴朝向基板輸送器延伸並指向與基板輸送器移動方向垂直之方向，活化腔室流體連通於一或多個電化學前驅物源；電功率源，耦接至活化腔室；環狀管道，圍繞各個噴嘴配置，以攜帶可燃氣體混合物至各個噴嘴末端處之混合區域；及複數個頭，配置於基板輸送器附近並與複數個噴嘴有所間隔，各個頭自管道延伸以分配第二前驅物。

其他實施例提供在基板上形成層的方法，其藉由：提供電化學沉積材料的漿狀物至處理腔室；提供包括過量碳的可燃氣體至處理腔室；形成電化學沉積材料的奈米晶體；及在基板上沉積奈米晶體。

其他實施例提供在基板上形成電化學層的方法，其藉由：形成包括電化學前驅物之漿狀物，電化學前驅物包括鋰；在惰氣中霧化前驅物混合物；將霧化之前驅物與包括過量碳的可燃氣體混物流入處理腔室；讓可燃氣體混合物反應以形成電化學前驅物的奈米晶體，奈米晶體上塗覆有含碳塗層；使處於一流(stream)中的奈米晶體離開處理腔室並朝向基板流動；添加聚合物接合物至流以形成沉積混合物；及在基板上沉積該沉積混合物。

其他實施例提供在基板上形成電化學薄膜的設備，設備具有封圍基板支撐件與分配器之處理腔室，分配器具有乾燥腔室，流體連通於前驅物源與可燃混合物源；點火源，耦接至乾燥腔室；及接合物噴塗埠，配置於基板支撐件附近且與分配器有所間隔。

其他實施例提供在基板導電表面上形成電化學薄膜的設備，設備具有持續移動的基板輸送器及配置於基板輸送器上之分配器，分配器包括具有複數個噴嘴之奈米晶體形成腔室，該些噴嘴朝向基板輸送器延伸並指向與基板輸送器移動方向垂直之方向，奈米晶體形成腔室流體連通於一或多個電化學前驅物源；可燃氣體源，耦接至奈米晶體形成腔室；及複數個頭，配置於基板輸送器附近並與複數個噴嘴有所間隔，各個頭自管道延伸以分配第二前驅物。

【實施方式】

本文所揭露之實施例大致提供在基板上形成薄膜的方法與設備。一實施例中，薄膜可為薄膜電池(諸如，Li-離子電池或超級電容元件)之電化學薄膜。將包括電化學活性材料微粒之前驅物或前驅物之混合物提供至處理腔室，可將能量施加至處理腔室使得前驅物或前驅物混合物處於高溫狀態。高溫可自微粒產生奈米晶體，奈米晶體可在基板表面上形成層或薄膜。

第1圖係根據本文實施例電連接至負載101之Li-離子電池100之示意圖。Li-離子電池100之基本功能部件包括陽極結構102、陰極結構103、分隔層104及電解質(未顯示)，配置於相對集電器111與113間之區域中。可利用多種材料作為電解質，例如有機溶劑或聚合基質(其亦可由有機溶劑所浸透)中之鋰鹽。電解質係存在於陽極結構102、陰極結構103、與集電器111與113間形成之區域中的分隔層104中。

陽極結構102與陰極結構103各自作為Li-離子電池100之半電池(half-cell)，並一起形成Li-離子電池100之完整工作電池(working cell)。陽極結構102包括集電器111與第一含電解質材料110(例如，保留鋰離子之碳系嵌合主體材料)。同樣地，陰極結構103包括集電器113與保留鋰離子之第二含電解質材料112(例如，金屬氧化物)。集電器111與113係由導電材料(例如，金屬)所構成。某些實例中，分隔層104係介電、多孔、流體-可穿透的層，其可用來避免陽極結構102與陰極結構103中

之部件直接電接觸。

Li-離子電池 100 之陰極側或正電極上之電化學活性材料可包括含鋰金屬氧化物，諸如鋰鈷二氧化物(LiCoO_2)或鋰錳二氧化物(LiMnO_2)。在正電極上形成一層之含電解質材料可由氧化物類鋰鈷氧化物、橄欖石類鋰鐵磷酸鹽或尖晶石類鋰錳氧化物(LiMg_2O_4)所構成。非-鋰實施例中，示範性陰極可由 TiS_2 (二硫化鈦)所構成。示範性含鋰氧化物可為一或多層的鋰鈷氧化物、或混合的金屬氧化物，諸如 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{MnO}_2$ 、 LiMn_2O_4 。示範性磷酸鹽可為鐵橄欖石(LiFePO_4)與其變體(例如， $[\text{LiFe}_{1-x}]_y\text{MgPO}_4$)、 LiMoPO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiVOPO_4 、 LiMP_2O_7 或 $\text{LiFe}_{1.5}\text{P}_2\text{O}_7$ 。示範性氟磷酸鹽可為 LiVPO_4F 、 LiAlPO_4F 、 $\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{Cr}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 或 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 。示範性矽酸鹽可為 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 或 $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ 。示範性非-鋰化合物係 $\text{Na}_5\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 。

Li-離子電池 100 之陽極側或負電極上之電化學活性材料可由上述之材料(即，散佈於聚合物基質中之石墨微珠)所構成。此外，可與石墨微珠共同使用或取代石墨微珠來使用矽、錫或鈦酸鋰($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)微珠來提供導電核心陽極材料。

第 2 圖係總結根據一實施例之方法 200 的流程圖。方法 200 係用來在基板上形成電化學劑(諸如，上述之電化學活性材料、陰極與/或陽極材料)層。如上參照第 1 圖

所述，基板的表面包括電池結構之導電集電器。舉例而言，基板可具有銅或鋁電極表面。步驟 202，透過管道將第一前驅物提供至處理腔室(例如，進一步描述於下之第 3 圖的加熱腔室 308)。處理腔室可為分配器(諸如，第 4 圖與第 5A 圖分別之分配器 406 與 504)之腔室。第一前驅物包括攜帶媒介中之電化學材料的散佈微粒(其可為直徑約 1 nm 與約 100 nm 間之奈米微粒)。微粒通常包括用來形成上述電化學活性材料、陰極與/或陽極材料的成分。沉積於基板表面上且包含電化學材料之層於下文中視為沉積層。一實施例中，攜帶媒介可為在進入處理腔室之前與惰氣(諸如，氫、氬或氮)在高速下共同流過小開口而霧化之液體。攜帶媒介亦可圍繞電化學奈米微粒聚集以降低附著至處理腔室壁。適當的液體攜帶媒介通常包括氧，且包括水與有機液體(例如，醇)。液體攜帶媒介通常在約 20°C 與約 50°C 間之溫度下具有低黏性(例如，約 10 cP 或更低)以提供合理的霧化。

步驟 204，將能量施加至第一前驅物以提高其之溫度並活化結晶處理、自散佈於第一前驅物中之微粒形成奈米晶體。能量激發散佈於第一前驅物中之微粒內的原子熱移動，促使原子移動以優先發現較低能量的晶格位置。一實施例中，能量為放熱反應產生之熱能。可添加反應性混合物至第一前驅物以促進熱反應。舉例而言，可添加氧至霧化氣體，並添加含碳流體至液體攜帶媒介。

某些實施例中，以電化學奈米晶體將碳沉積於基板上

係有利的。碳可作為沉積層之接合物，且碳之導電性可改善薄膜性能。透過攜帶媒介添加碳亦可避免處理過程中電化學材料微粒的蒸發。可藉由利用含碳氣體(例如，碳氫化合物，諸如甲烷(CH_4)或乙炔(C_2H_2))而額外將碳添加至沉積層。反應混合物中之過量碳將形成非晶碳微粒，其將保留於沉積層中。過量碳亦可提供避免或妨礙金屬氧化的還原環境。

微粒在反應區域中之停留時間與熱傳輸進入微粒之速率係適以不需蒸發微粒而讓微粒結晶，且控制微粒尺寸與微粒尺寸分佈。停留時間亦受到控制以在基板上提供適當的沉積速率。熱傳輸進入微粒之速率亦由所應用之特定混合物及前驅物材料中成分的熱容所影響。舉例而言，若需要的話，可應用較高級的碳氫化合物、共軛碳氫化合物、或較冷的燃燒部分氧化燃料(例如，醇)以在較緩慢的速率下提供熱輸入。此外，應用具有較高黏性之攜帶媒介來形成微粒上的較厚覆蓋物、或應用具有較低導熱性之攜帶媒介可降低熱輸入至微粒。具有高潛熱之攜帶媒介(例如，水)亦可控制熱輸入至微粒。

步驟 206，將藉由施加能量至散佈於第一前驅物中之微粒而形成之奈米晶體流(stream)引導離開處理腔室至基板，以在基板上形成薄膜。藉由設計準確的流動圖案、及處理腔室相對基板表面之移動、及經活化之前驅物離開處理腔室或分配器之口的幾何形狀，以根據任何所欲之圖案來散佈奈米晶體。

步驟 208，當奈米晶體朝向基板移動時，第二前驅物在處理腔室外與奈米晶體流混合。第二前驅物通常係提供來促進將奈米晶體接合至基板。第二前驅物可包括接合劑(例如，聚合物)以固持奈米晶體於基板表面上。接合劑一般而言具有少許導電性以避免減弱沉積層之性能。一實施例中，接合劑係以低於每個奈米晶體約 100 聚合物分子的比例來提供之低分子量含碳聚合物。低分子量聚合物的數目平均分子量係低於約 10,000 以促進奈米微粒附著至基板。聚合物分子與奈米晶體之比例在晶體間提供空間並促進附著而不妨礙電子與離子通過沉積層之實質上自由路徑。

步驟 210，將奈米晶體與接合劑沉積於基板上。最小量的接合劑佔用奈米晶體間之空隙以將奈米晶體附著至薄膜，同時允許電子與離子自由流動通過沉積層。某些實施例中，在薄膜形成過程中加熱基板以在接合劑及與奈米晶體一同沉積之任何殘餘碳變硬之前促進奈米晶體的緊密配置。只要接合媒介未變成太抵抗移動的話，來自處理腔室之奈米晶體的隨後碰撞可促進奈米晶體的緊密配置。

第 3 圖係根據一實施例之處理腔室 300 的示意橫剖面圖。處理腔室 300 包括封圍件 302、基板支撐件 304、及分配器 306，分配器 306 用以朝向配置於基板支撐件 304 上之基板提供經活化之材料 328。若想要的話，分配器 306(其可為依照所欲圖案分配奈米晶體之分散器)包括

第一腔室 308、第二腔室 312、及提供接合物之管道 320。第一腔室 308 的內部 310 係流體連通於第一進入口 316，而第一前驅物混合物流過第一進入口 316。第一進入口 316 係藉由第一源管道 338 通過流動控制器 336 而流體連通於第一前驅物源(未顯示)。第一進入口 316 的尺寸係經設計，以在若第一前驅物混合物與霧化氣體在高速下流過第一進入口 316 時霧化第一前驅物混合物。

第一開口 324 可讓前驅物自第一腔室 308 流至第二腔室 312。第二腔室 312 的內部 314 係流體連通於第一腔室 308 與第二進入口 318，第二進入口 318 用以提供可燃混合物至第二腔室 312。藉由點火源 334 點燃可燃混合物，點火源可為配置在第二腔室 312 之出口 326 附近的火花產生器。燃燒反應產生之熱能可乾燥電化學材料之散佈微粒並將其結晶化成奈米晶體。分配器 306 可經運作以致在前驅物微粒沉積於基板表面上之前、或者部分地在沉積之前且部分地在沉積之後，前驅物微粒在第二腔室 312 中、第二腔室 312 外(移動至基板時)結晶。某些實施例中，亦可將電能耦接至第一腔室與/或第二腔室之壁以促進熱再結晶處理。

通過第二開口 326 離開分配器 306 之混合物包括即將沉積於基板上之奈米晶體流 328，且係由通常包括燃燒產物之氣體混合物所攜帶。氣體混合物通常包含水蒸汽、一氧化碳與二氧化碳、及微量的蒸發電化學材料(例如，金屬)。至少某些奈米晶體亦可部分地或完全地由含

碳材料所塗覆，含碳材料可衍生自與奈米微粒前驅物共同提供之攜帶媒介的燃燒。一實施例中，氣體混合物包括非反應性載氣成分(諸如，氬(Ar)或氮(N₂))，其係用來助於輸送經活化之材料至基板表面。

管道 320 係設以提供第三前驅物以與撞擊基板表面之奈米晶體流 328 混合。第三前驅物可為接合劑、填充劑、導電度促進劑、或其之任何一者或全部。某些實施例中，第三前驅物係提供至經活化之材料與基板表面間之接觸位置附近的可噴塗聚合物(其可為聚合物溶液或漿狀物)。

第二與第三前驅物之流動亦由控制器 336 所控制，控制器 336 亦可設以藉由調整含碳氣體之流率來管理反應混合物中之碳總量與/或反應溫度。

另一實施例中，可與第一前驅物一起來提供接合物。舉例而言，第一前驅物可包括水中金屬氧化物微粒的漿狀物，其具有醣類與醇類以提供碳。接合物(例如，聚丙烯酸)可與水性第一前驅物混合，其接著提供至分配器之燃燒區。將微粒乾燥與再結晶化，而聚丙烯酸與非晶碳微粒在奈米晶體周圍聯合以形成沉積噴塗物。沉積噴塗物保持熱到足以維持聚合物接合物在彈性狀態，直到奈米晶體沉積於基板上為止，之後聚合物接合物隨著薄膜冷卻而凝固。

一實施例中，活化腔室包括噴嘴，前驅物混合物可經由噴嘴離開而進入混合區。第 4 圖係根據另一實施例之

設備 400 之示意橫剖面圖。設備 400 包括處理腔室 402、基板支撐件 404 及分配器 406(某些實施例中，其可為根據某些所欲圖案分配材料之分散器)。

分配器 406 包括第一腔室 408 及噴嘴 420，前驅物混合物經由噴嘴離開分配器 406。通過第一口 412 將前驅物混合物提供至第一腔室 408，第一口 412 係透過第一管道 436 流體連通於前驅物源(未顯示)，且流率係由流動控制器 434 所控制。第一口 412 可包括液體、漿狀物或懸浮前驅物之霧化器。噴嘴 420 自第一腔室 408 通過開口 418 攜帶前驅物混合物至噴嘴 420 末端附近的混合區域 422。

混合區域 422 可為活化腔室 408 附近之封圍件或邊緣空間，設以用所欲圖案引導氣體混合物朝向基板。一實施例中，透過圍繞噴嘴 420 之環狀路徑 428 提供可燃混合物。環狀路徑 428 係設以在經活化之前驅物離開噴嘴 420 時將可燃混合物以均勻方式流入經活化之前驅物。當可燃混合物與經活化之前驅物混合時，混合區域 422 中發生之燃燒反應產生熱與壓力以將前驅物材料結晶成奈米晶體，蒸發液體攜帶媒介、並推動奈米晶體流向外出散佈圖案而至基板支撐件 404。噴嘴 420 與混合區域 422 之準確幾何形狀可經調整以達成任何所欲之流動圖案或混合方法。設計準確之混合方法有助於控制熱輸送進入奈米晶體。舉例而言，包含可燃氣體與經活化之前驅物之渦流的混合方法有助於控制來自燃燒反應之熱量應用

至奈米晶體。

分配器 406 更包括第二管道 414，可經由第二管道 414 提供可燃氣體混合物至混合區域 422；及第三管道 424，可經由第三管道 424 提供第三前驅物。第三前驅物係提供用來在奈米晶體撞擊配置於基板支撐件上之基板時與奈米晶體在分配器 406 外混合，基板支撐件係配置於腔室 402 之處理區 432 中。第三管道 424 可具有分配頭，其設以分配第二前驅物成與基板上經活化之材料撞擊之圖案實質重疊的圖案，以致奈米晶體由第二前驅物固持於基板上。

第 4 圖之設備中，分配器 406 相對於基板支撐件 404 移動以在配置於基板支撐件 404 上之基板的所有、或一實質部分上形成薄膜。這可藉由移動分配器 406、基板支撐件 404 或兩者而加以達成。第 4 圖中，分配器係設以利用致動器 444 而橫跨腔室 402 延伸與縮回，致動器 444 可為準確 x-y 平台。

排出氣體通過排出口 430(其可具有任何習知結構)離開腔室 402。如第 4 圖所示般，排出口 430 可為腔室 402 之壁中的單一開口，或者可為多個上述開口，或者可為圍繞腔室 402 周圍配置之周邊排出通道。排出口 430 包括微粒捕捉器 428，以避免分配器 406 所產生之微粒到達真空泵及腔室 402 下游的其他處理裝置。微粒捕捉器 428 可為任何適當的裝置，例如過濾器或渦流分離器。

運作中，可將電池之電化學層沉積於基板上但將基板

配置於基板支撐件 404 且建立可燃氣體混合物至混合區 422 之流動。點火源 426 可用來點燃可燃混合物，並調整可燃混合物之流率以維持燃燒反應。接著透過第一腔室 406 建立前驅物混合物至混合區之流動，第一腔室 406 可允許第一前驅物之霧化。流動控制器調整可燃氣體混合物之流動與組成以維持混合區中之溫度，可利用標準溫度感應器(未顯示)來偵測溫度。若利用分隔的接合物材料流的話，那麼透過口 424 建立接合物材料流以沉積電化學層。

第 5A 圖係根據另一實施例之設備 500 的示意橫剖面圖。如同第 3 圖與第 4 圖之設備，設備 500 包括分配器 504 及基板支撐件 502 (第 5A 圖未顯示腔室封圍件)。第 5A 圖之設備中，分配器 504 包括複數個流體連通於活化腔室 506 之內部 508 的噴嘴 524。透過管道 532 提供包含即將沉積於基板上之經活化材料的沉積前驅物(例如，上述之那些前驅物)，管道 532 係流體連通於一或多個沉積前驅物源，且其特徵為液體前驅物之霧化器。可如同第 3 圖與第 4 圖所示般利用耦接至活化腔室 506 之壁的電場產生器(未顯示)來執行活化。若有需要的話，可如同本文所述之其他實施例般應用絕緣體來控制並隔離應用至活化腔室 506 之電場。

經活化之材料通過第一開口 522 離開活化腔室 506 進入噴嘴 524，並接著通過第二開口 526 進入各個噴嘴 524 外形成之混合區 528。可利用管道 534 通過噴嘴 524 提

供可燃混合物至混合區 528，管道 534 係流體連通於氣體腔室 512 及可燃氣體源(未顯示)。如參照本文所述其他實施例所述，經活化之材料與可燃混合物之混合觸發釋放熱能之燃燒反應，其造成經活化之材料以噴塗圖案 530 朝向基板 502 傳遞。一形態中，經活化之材料中之前驅物微粒在沉積於基板表面上之前結晶化形成奈米晶體。藉由噴嘴幾何形狀與氣流速度與燃燒反應速度來構形噴塗圖案 530，以覆蓋配置於基板支撐件 502 上之基板的實質部分。類似於上述，透過管道 536 提供第二前驅物，管道 536 係流體連通於口 518 與一或多個第二前驅物源。在經活化之材料流以噴塗圖案 530 朝向基板 502 傳遞時，口 518 之結構係經設計以混合第二前驅物與經活化之材料流，導致成分(例如，奈米晶體)撞擊於基板 502 上時形成於與/或結合至基板 502 上。

或者，具有多個噴嘴之分配器(例如，分配器 504)可將所有噴嘴設置成線性結構、或任何其他習知結構。為了達到平面基板的完全覆蓋，可根據與上述相似之方法在噴塗經活化之材料時移動分配器橫跨基板、或者可在分配器下移動基板、或者上述兩者方式均有。第 5B 圖係設備 540 之示意側視圖，其設以沿著輸送器 550 移動基板通過處理腔室，處理腔室具有橫跨輸送器 550 之輸送路徑而配置之分配器 504。基板通過第一開口 562 進入腔室並移動至預熱器 570 下方，預熱器 570 加熱基板至選擇之目標溫度以藉由增進沉積層附著至基板來提高電化

學薄膜之形成。分配器 504 之多個噴嘴定向成橫跨基板之路徑以在基板移動到分配器下方時均勻地覆蓋基板。通常藉由水平致動器(例如,第 5B 圖示意呈現之滾輪 560)來移動輸送器。已經以電化學薄膜覆蓋之基板通過第二開口 564 離開腔室以進行進一步處理。

第 5C 圖係第 5A 圖之設備的放大圖,基板 575 係配置於輸送器 550 上以進行處理。當基板 575 被攜帶朝向第二開口 564 時,分配器 504 分配材料以在基板 575 上形成沉積層 580。當基板 575 移動至分配器 504 下方時,沉積層 580 自基板 575 之一邊緣朝向另一邊緣生成。

第 5D 圖係根據另一實施例之設備 595 的示意平面圖。設備 595 特徵為輸送器 584 在面對兩個相對分配器 577A 與 577B 之方向中輸送基板 575。分配器 577A 與 577B 各自大致符合第 4 圖之分配器 406 的描述。分配器 577A 與 577B 各自架設於各個定位器 585A 與 585B,其可為線性定位器或 x-y 定位器。控制器 590 控制定位器 585 與分配器 577 之運作以同時或同步地以接合物中之電化學材料塗覆基板 575 之兩個主要表面。

一實施例中,在熱噴塗運作中將電化學活性材料層沉積於基板上。將包括水漿狀物中電化學活性材料(例如,鋰金屬氧化物,其可為本文所述之任何電化學活性化合物或其之混合物)之微粒的電化學沉積前驅物材料暴露於熱能,以形成沉積於基板上之電化學活性奈米晶體流。漿狀物可與含碳流體(例如,包括氧與氫之有機化合

物，例如異丙醇)混合以形成前驅物混合物。可如上述般將醣類溶解於水攜帶媒介以添加碳至混合物。

漿狀物實施例中，在約 5 mL/min 與約 100 mL/min 間(例如，約 50 mL/min)之流率下將前驅物混合物流入處理腔室(可為乾燥腔室)，並利用來自燃燒反應之熱能乾燥。通常在約 10 psi 與約 30 psi 間之壓力下，以載氣霧化前驅物混合物，載氣諸如氮氣(N_2)、氫氣(H_2)、氦(He)、氬(Ar)、或其之混合物。若有需要的話，亦可用氧或空氣作為霧化氣體以促進燃燒。應用氧或空氣作為霧化氣體可讓燃料氣體個別地供應至分配器，燃料與氧僅在分配器之反應區域中混合。

將可燃氣體混合物提供至分配器之混合區域中。舉例而言，可將氧與一或多個碳氫化合物(諸如，甲烷、乙烷、乙炔、丙烷或另一燃料)之混合物添加至前驅物混合物或分離地提供至處理腔室。或者，可添加氧或空氣至前驅物混合物並透過分隔的管道提供碳氫化合物。可燃氣體混合物係經反應以提供形成奈米晶體之熱能。熱能蒸發反應混合物中任何殘餘液體並再結晶化電化學前驅物以形成離開處理腔室且移向基板之奈米晶體流。

可添加過量碳至反應混合物以促進在奈米晶體上形成含碳塗層。過量碳在奈米晶體形成時凝聚於奈米晶體周圍，並提供熱絕緣給形成之奈米晶體以避免形成之奈米晶體上任何不欲之熱影響。可藉由調整反應混合物中過量碳的數量來控制能量輸入電化學前驅物與/或腔室溫

度。過量碳的比熱自燃燒混合物吸收一部分的熱能，而奈米晶體上較厚的碳塗層可降低熱輸入至奈米晶體。此外，最終薄膜中之碳沉積可改善薄膜之電特性並促進奈米晶體附著至基板。由於氫與反應混合物中之氧反應之故，含氫載氣亦可用來控制腔室中之溫度。處理腔室中之溫度通常維持在約 600°C 與約 $1,500^{\circ}\text{C}$ 之間，例如約 800°C 與約 $1,200^{\circ}\text{C}$ 之間，例如約 $1,000^{\circ}\text{C}$ 。

前驅物混合物包括通式為 $\text{LiNi}_w\text{Mg}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ 之電化學活性材料，其中 w 、 x 與 y 各自在約 0.3 與 1.5 之間而 z 係在約 1.5 與 2.5 之間。奈米晶體由一熱氣體流帶出處理腔室。一實施例中，奈米晶體在約 100 mm/sec 與約 600 mm/sec 間(例如，約 300 mm/sec)之速率下離開處理腔室。流形成長度在約 0.1 與 1.5 m 間(例如，約 1 m)之噴射物。通常將基板配置於離開處理腔室約 0.1 與 1.5 m 間。

將接合物注入離開處理腔室之流中。接合物通常為促進奈米晶體附著至基板之聚合物，且接合物在某些實施例中亦可提供某些所欲之電特性。通常以液體(諸如，溶液、懸浮液或乳狀液)來提供接合物。一實施例中，接合物為水乳狀液中之變性苯乙烯-丁二烯橡膠材料。接合物前驅物之流率通常為至處理腔室之電化學前驅物流率的約 10%與約 75%之間，例如約 30%。在針對其之能量含量選擇之位置混合接合物與奈米晶體流。奈米晶體流中之殘餘熱量可蒸發溶劑或液體的連續相，可讓接合物自由地接觸奈米晶體。處理腔室出口與基板共同界定奈米

晶體噴塗距離，而處理腔室出口與接合物注入點共同界定接合物注入距離。大多數實例中，接合物注入距離係在奈米晶體噴塗距離的約 60% 與約 90% 之間，例如約 70% 與約 80% 之間。

電化學前驅物可為任何本文所述之電化學活性物種或其之組合。大多數實例中，電化學活性前驅物包括鋰，且亦可包括鎳、鎂、鈷或其之混合物。不同的電化學前驅物可用來沉積具有不同特徵之層。可藉由沉積富含鎳之鋰基材料來形成高容量層。利用上述通式，若 w 係大於約 1.0，則沉積層將為高容量層。若 x 與 y 各自高於約 0.6，則沉積層將為高穩定性層。某些實施例中，可藉由在沉積過程中改變電化學前驅物之成分來沉積複合層。藉由在沉積過程不同時間點上提供不同的前驅物，可形成具有高容量核心與高穩定性外層之複合層。

雖然上述係針對本發明之實施例，但可在不悖離本發明之基本範圍下設計出本發明之其他與更多實施例。

【圖式簡單說明】

為了更詳細地了解本發明之上述特徵，可參照實施例（某些描繪於附圖中）來理解本發明簡短概述於上之特定描述。然而，需注意附圖僅描繪本發明之典型實施例而因此不被視為其之範圍的限制因素，因為本發明可允許其他等效實施例。

第 1 圖係根據一實施例之 Li-離子電池的示意圖。

第 2 圖係總結根據一實施例之方法的流程圖。

第 3 圖係根據一實施例之薄膜形成設備的示意橫剖面圖。

第 4 圖係根據另一實施例之薄膜形成設備的示意橫剖面圖。

第 5A 圖係根據另一實施例之薄膜形成設備的示意橫剖面圖。

第 5B 圖係根據另一實施例之薄膜形成設備的示意側視圖。

第 5C 圖係第 5A 圖之設備的放大圖。

第 5D 圖係根據另一實施例之設備的示意平面圖。

爲了促進理解，盡可能應用相同的元件符號來標示圖示中相同的元件。預期一實施例揭露之元件與特徵可有利地用於其他實施例而不需特別詳述。

【主要元件符號說明】

100	Li-離子電池	101	負載
102	陽極結構	103	陰極結構
104	分隔層	110	第一含電解質材料
111、113	集電器	112	第二含電解質材料
200	方法		
202、204、206、208、210	步驟		

300、402	處理腔室	302	封圍件
304、404、502	基板支撐件		
306、406、504、577A、577B	分配器		
308、408	第一腔室	310、314、508	內部
312	第二腔室	316	第一進入口
318	第二進入口	320、532、534、536	管道
324、522、562	第一開口		
326、526、564	第二開口		
328	奈米晶體流	334、426	點火源
336、434	流動控制器	338	第一源管道
400、500、540、595	設備		
412	第一口	414	第二管道
418	開口	420、524	噴嘴
422	混合區域	424	第三管道
428	微粒捕捉器	430	排出口
432	處理區	436	第一管道
444	致動器	506	活化腔室
512	氣體腔室	518	口
528	混合區	530	噴塗圖案
550、584	輸送器	560	滾輪
570	預熱器	575	基板
580	沉積層	585A、585B	定位器
590	控制器		

發明專利說明書

(本說明書格式、順序,請勿任意更動,※記號部分請勿填寫;惟已有申請案號者請填寫)

※ 申請案號: 99128306

※ 申請日期: 2010 年 8 月 24 日

※IPC 分類:

H01M10/052 (2010.01)

一、發明名稱:(中文/英文)

藉由熱噴塗原位沉積電池活性鋰材料

IN-SITU DEPOSITION OF BATTERY ACTIVE LITHIUM
MATERIALS BY THERMAL SPRAYING

二、中文發明摘要:

本文提供形成薄膜電池之電化學層的方法與設備。將包括散佈於攜帶媒介之電化學活性前驅物微粒的前驅物混合物提供至處理腔室,並利用亦提供至腔室之可燃氣體混合物進行熱處理。藉由熱能將前驅物轉換成奈米晶體,並將奈米晶體沉積於基板上。當奈米晶體沉積於表面上時可與第二前驅物混合以提高附著力與導電率。

三、英文發明摘要:

A method and apparatus for forming an electrochemical layer of a thin film battery is provided. A precursor mixture comprising electrochemically active precursor particles dispersed in a carrying medium is provided to a processing chamber and thermally treated using a combustible gas mixture also provided to the chamber. The precursor is converted to nanocrystals by the thermal energy, and the nanocrystals are deposited on a substrate. A second precursor may be blended with the nanocrystals as

201112466

they deposit on the surface to enhance adhesion and conductivity.

七、申請專利範圍：

1. 一種在一基板上形成一層的方法，包括：
提供一電化學沉積材料的一漿狀物至一處理腔室；
提供一包括過量碳的可燃氣體至該處理腔室；
形成該電化學沉積材料之數個奈米晶體；及
在一基板上沉積該些奈米晶體。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該電化學沉積材料包括鋰，以及鎳、鎂與鈷的至少一者。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該電化學沉積材料之漿狀物包括一含碳液體。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中形成該電化學沉積材料之數個奈米晶體的步驟包括在該些奈米晶體上形成一含碳塗層。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，更包括藉由調整該可燃氣體中之過量碳的數量來控制熱能輸入至該電化學沉積材料。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，更包括使處於一流(stream)中的該些奈米晶體離開該處理腔室並朝向該

基板流動，以及添加一接合物至該流。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中該電化學沉積材料包括鋰、鎳、鎂、鈷與氧，且該接合物係以一水乳狀液添加至該奈米晶體流之一聚合物。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中該些奈米晶體係塗覆有一含碳塗層，並藉由在一蒸發水之位置處混合該水乳狀液進入該奈米晶體流而添加該接合物。

9. 一種在一基板上形成一電化學層的方法，包括：

形成一包括一電化學前驅物之漿狀物，該電化學前驅物包括鋰；

在一惰氣中霧化該前驅物混合物；

將該霧化前驅物與一包括過量碳的可燃氣體混合物流入一處理腔室中；

讓該可燃氣體混合物反應以形成該電化學前驅物之數個奈米晶體，該些奈米晶體係塗覆有一含碳塗層；

使處於一流中的該些奈米晶體離開該處理腔室並朝向該基板流動；

添加一聚合物接合物至該流以形成一沉積混合物；及在該基板上沉積該沉積混合物。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中該電化學前

驅物更包括鎳、鎂與鈷。

11. 如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中該漿狀物更包括水與一含碳液體。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中該電化學前驅物更包括鎳、鎂與鈷。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述之方法，其中添加該聚合物接合物的步驟包括在一蒸發水之位置處混合該聚合物接合物之一水乳狀液與該奈米晶體流。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之方法，更包括藉由調整該可燃氣體混合物中之過量碳的數量來控制熱能輸入至該電化學前驅物。

15. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中形成該些奈米晶體的步驟包括蒸發該水並燃燒該含碳液體。

16. 如申請專利範圍第 15 項所述之方法，更包括藉由調整添加至該處理腔室之該可燃氣體混合物與該漿狀物中的碳總量來控制熱能輸入至該電化學前驅物。

17. 一種在一基板上形成一電化學薄膜的設備，包括：

一處理腔室，封圍一基板支撐件與一分配器，該分配器包括：

一乾燥腔室，流體連通於一前驅物源與一可燃混合物源；

一點火源，耦接至該乾燥腔室；及

一接合物噴塗埠，配置於該基板支撐件附近且與該分配器有所間隔。

18. 如申請專利範圍第 17 項所述之設備，其中該乾燥腔室之一出口係指向該基板支撐件，該乾燥腔室之出口與該基板支撐件界定一噴塗距離，該乾燥腔室之出口與該接合物噴塗埠界定一接合物注入距離，且該接合物注入距離係在該噴塗距離的約 50% 與約 90% 之間。

19. 如申請專利範圍第 17 項所述之設備，其中該分配器包括一指向該基板支撐件之一處理位置的出口，且該接合物噴塗埠係指向該基板支撐件之該處理位置。

20. 一種在一基板之一導電表面上形成一電化學薄膜的設備，包括：

一持續移動的基板輸送器；及

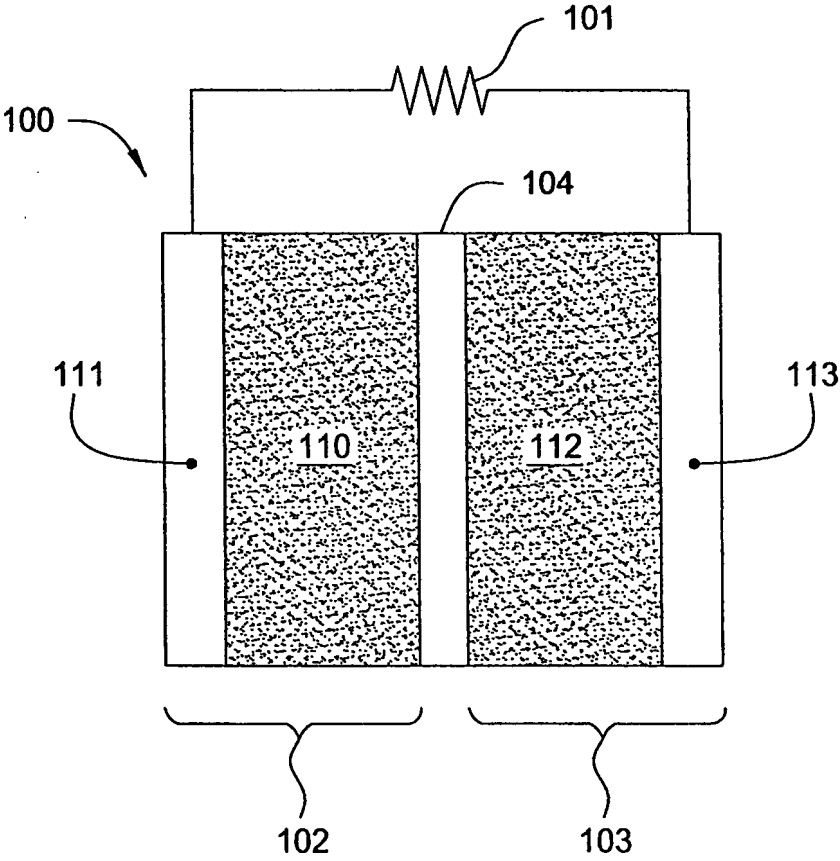
一分配器，配置於該基板輸送器上方，該分配器包括：

一奈米晶體形成腔室，具有複數個噴嘴，該複數個噴嘴朝向該基板輸送器延伸且指向一與該基板輸送器

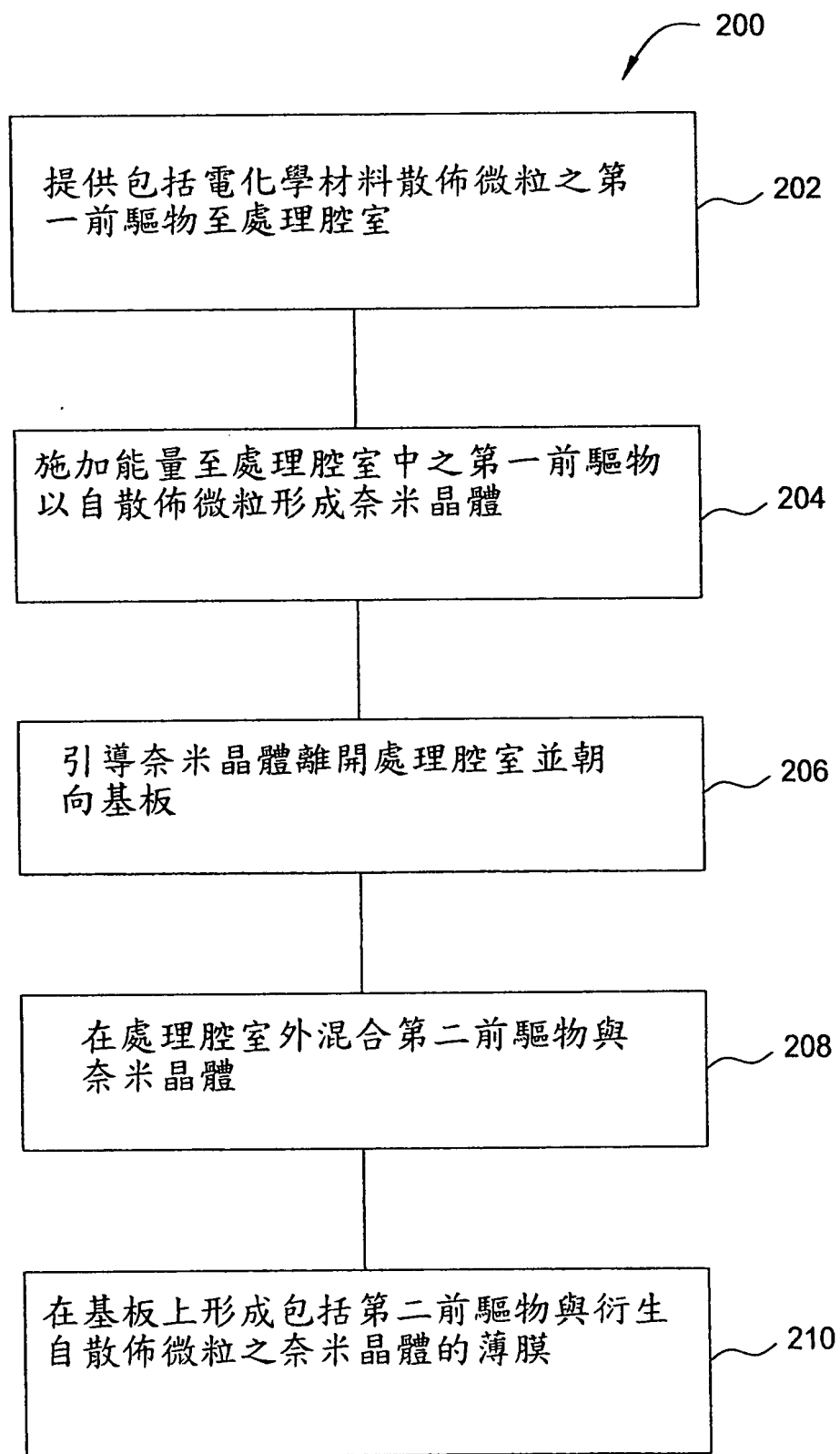
之移動方向垂直的方向，該奈米晶體形成腔室係流體連通於一或多個電化學前驅物源；

一可燃氣體源，耦接至該奈米晶體形成腔室；及

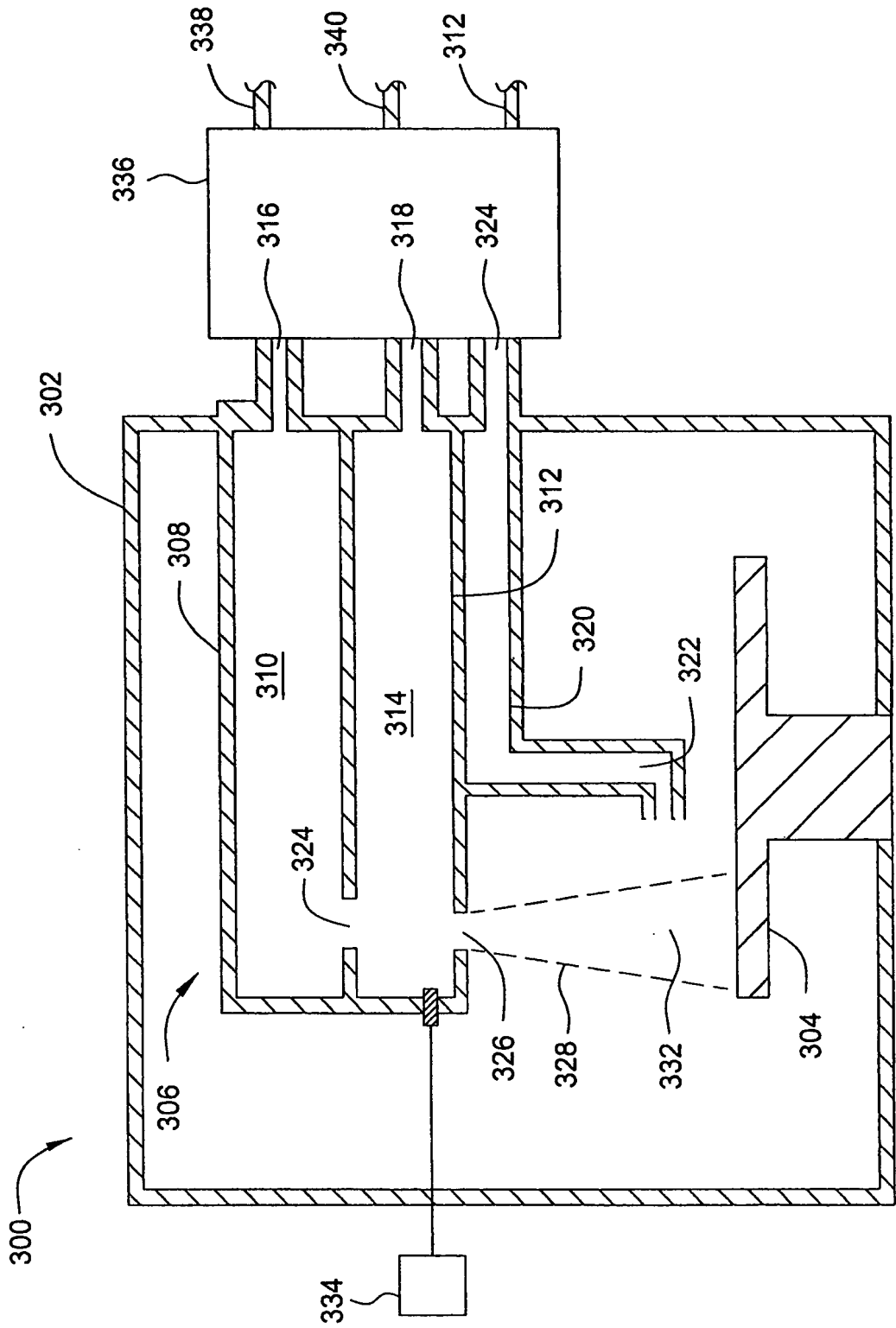
複數個頭，配置於該基板輸送器附近且與該複數個噴嘴有所間隔，各個頭自一管道延伸以分配一第二前驅物。



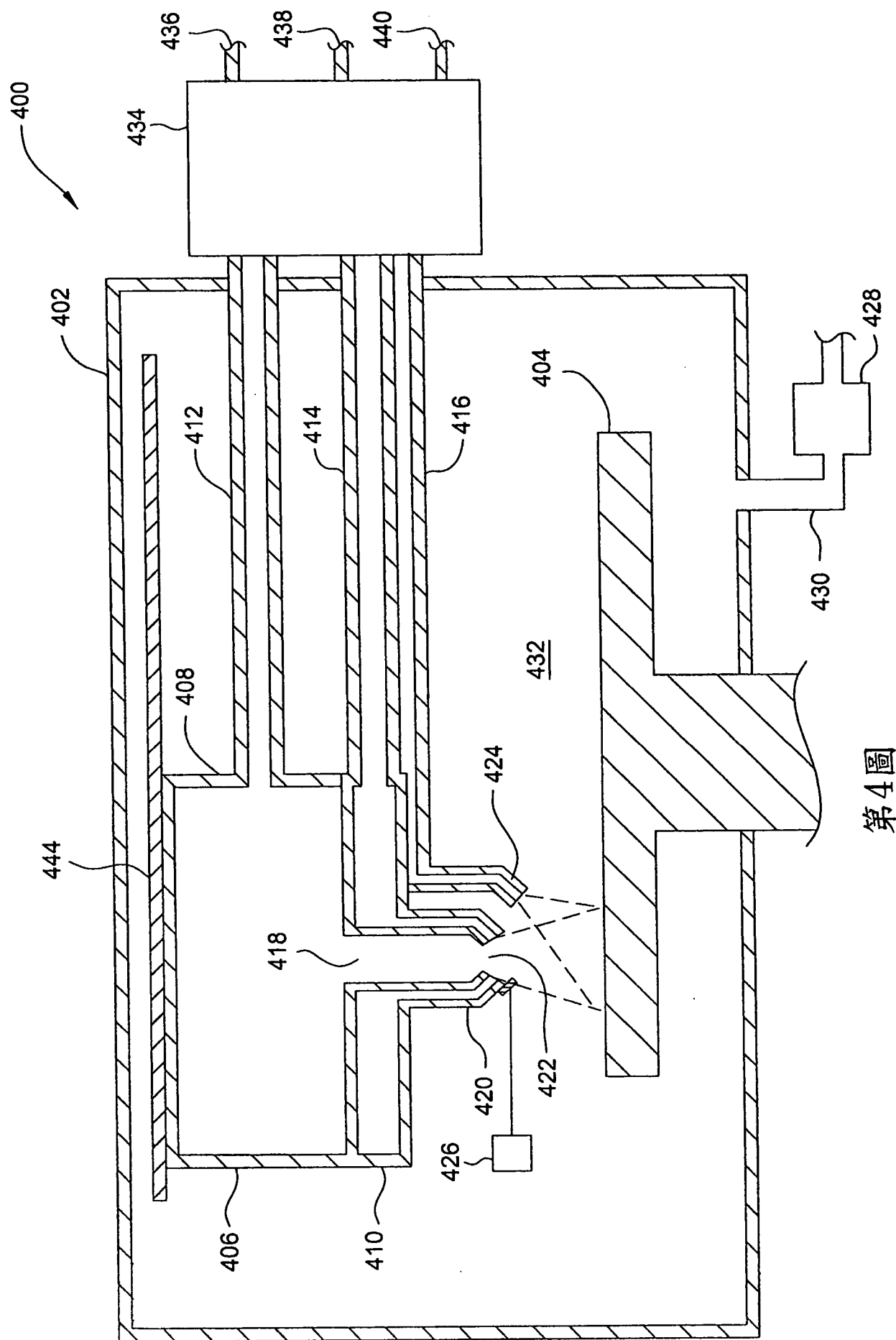
第1圖



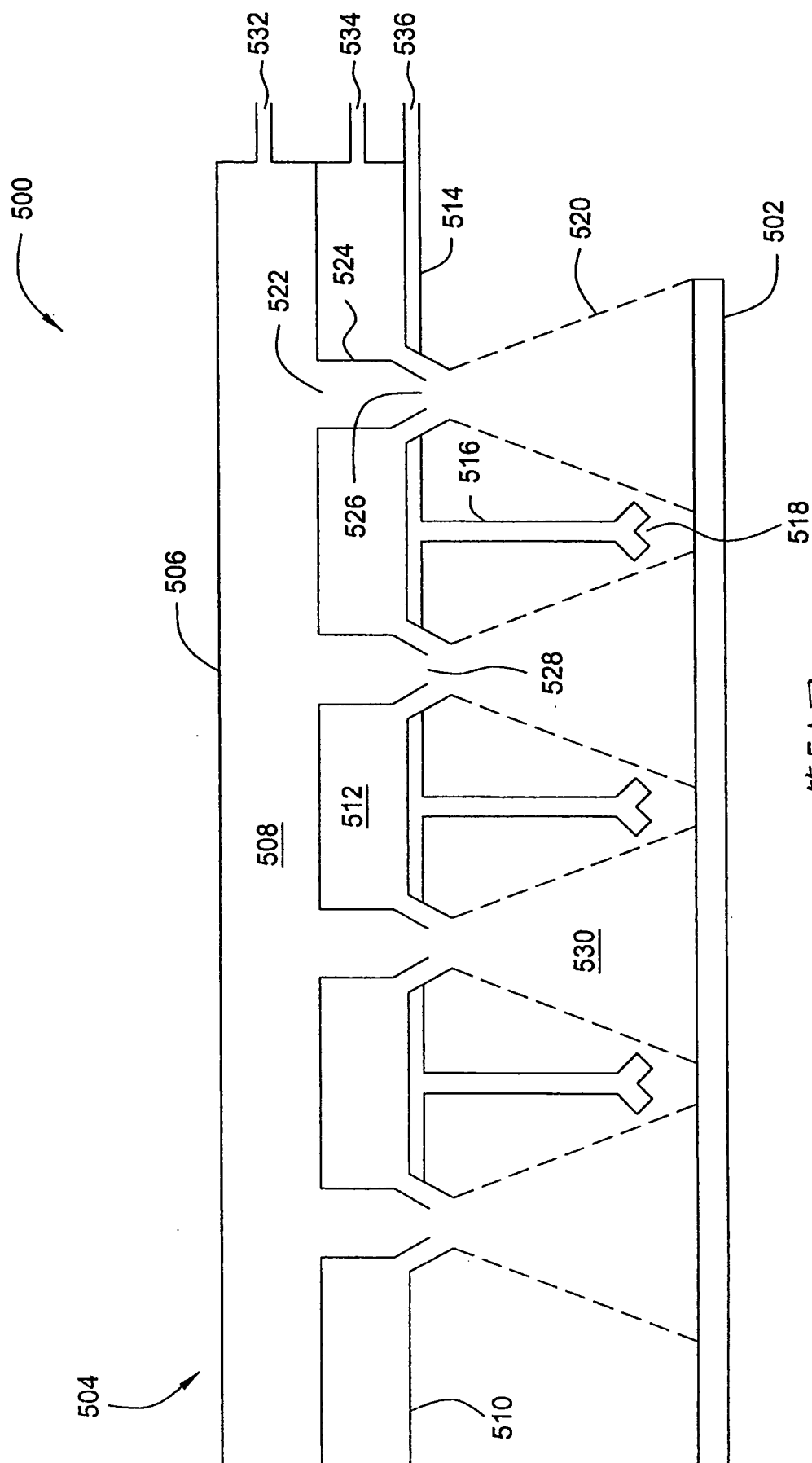
第2圖



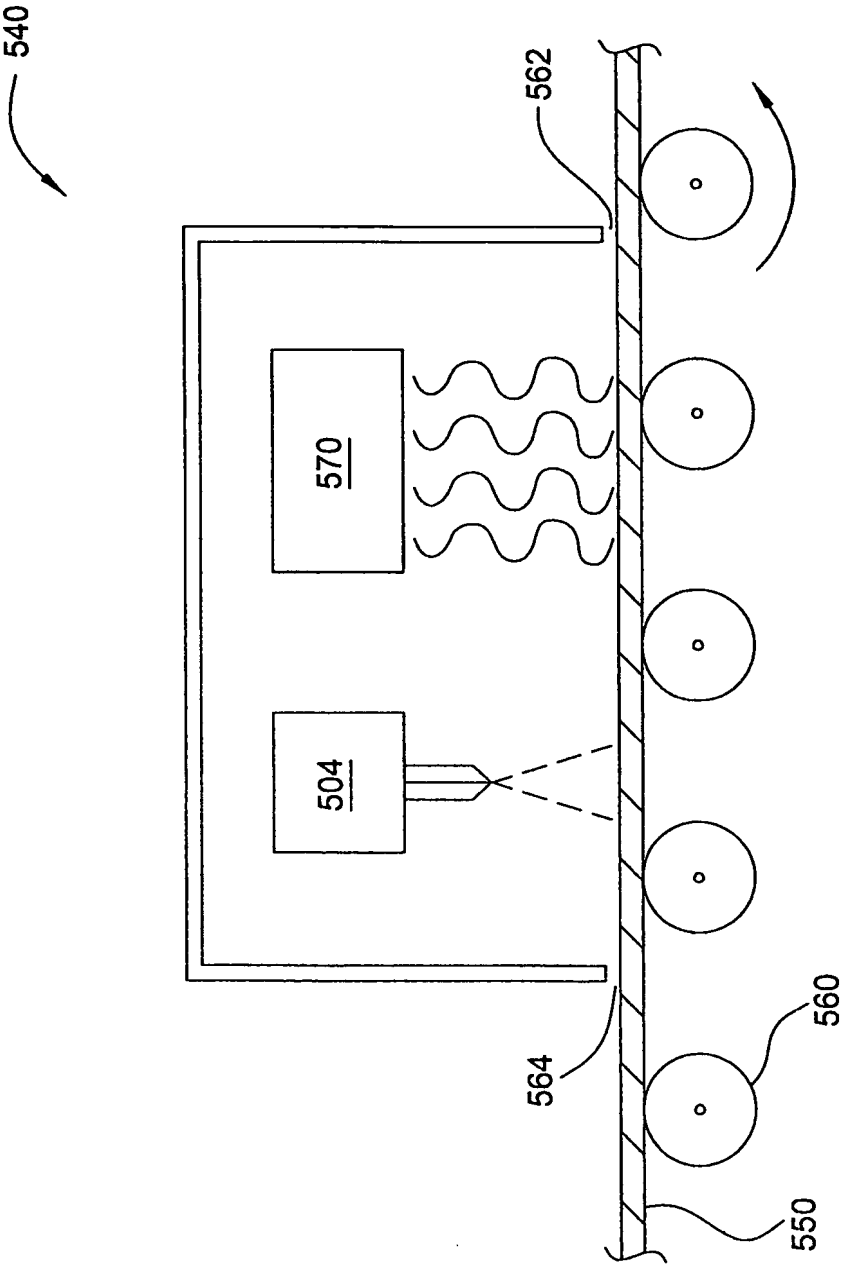
第3圖



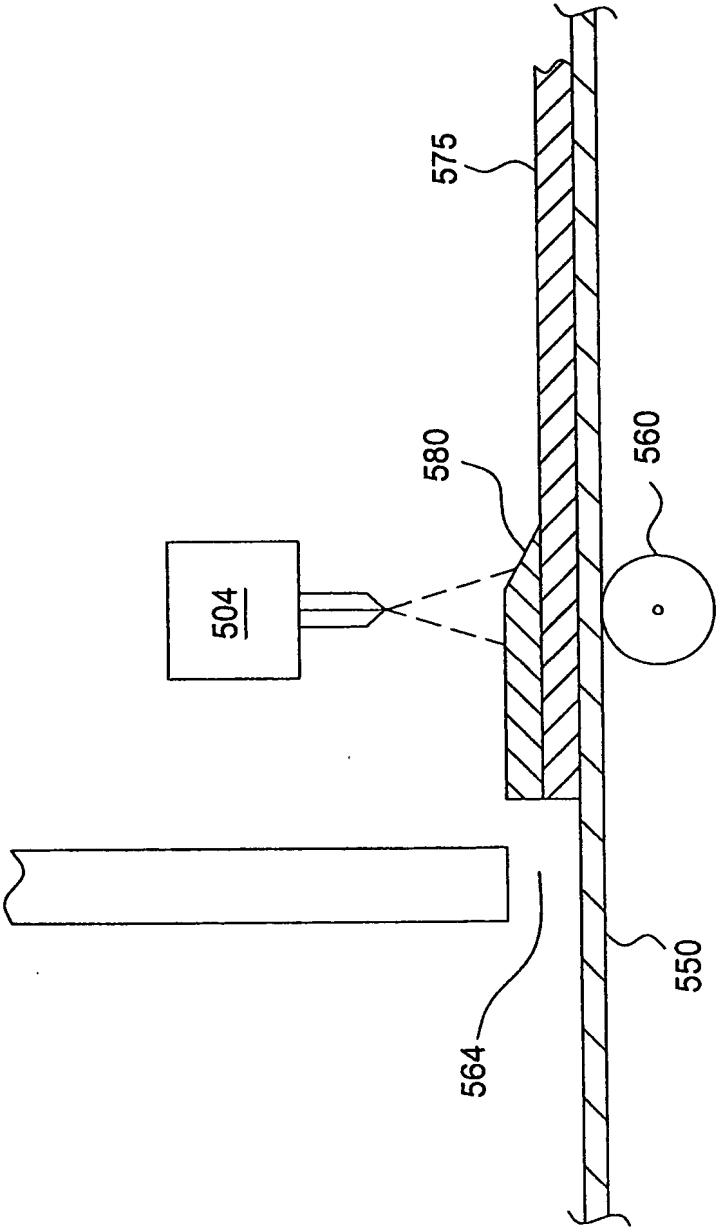
第4圖



第5A圖



第5B圖



第5C圖

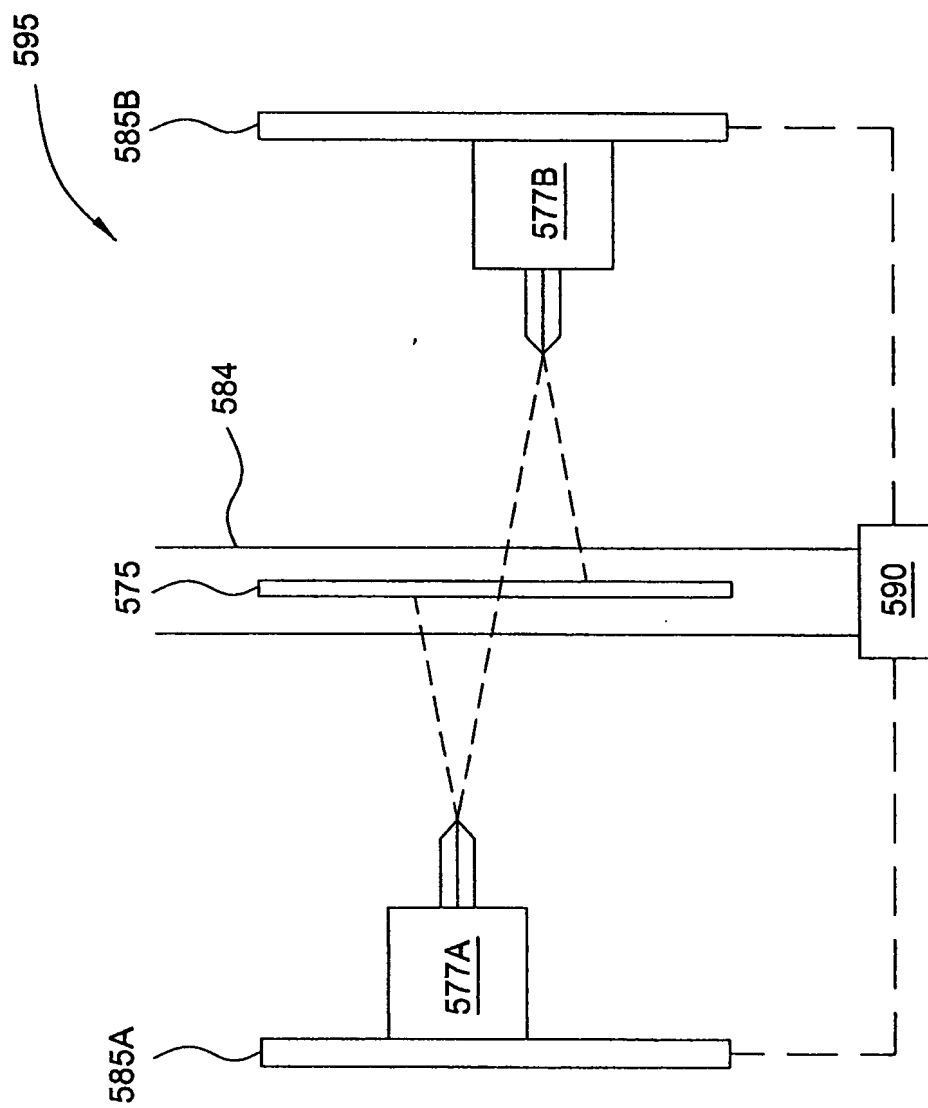


圖 5D

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

200 方法

202、204、206、208、210 步驟

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無