



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I470862 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：098116920

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 21 日

(51)Int. Cl. : H01M4/04 (2006.01)

C23C14/34 (2006.01)

(30)優先權：2008/05/21 美國

12/124,918

(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：郭炳松 KWAK, BYUNG SUNG (US)；史托威爾麥克 STOWELL, MICHAEL (US)；克立希那奈帝 KRISHNA, NETY (IN)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

TW 200808990

Masahiko Hayashi, Masaya Takahashi, Yoji Sakurai "Preparation of positive LiCoO₂ films by electron cyclotron resonance (ECR) plasma sputtering method and its application to all-solid-state thin-film lithium batteries", Journal of Power Sources, 26 June, 2007, Vol. 174, NO. 2, pages 990-995.

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：2 共 26 頁

(54)名稱

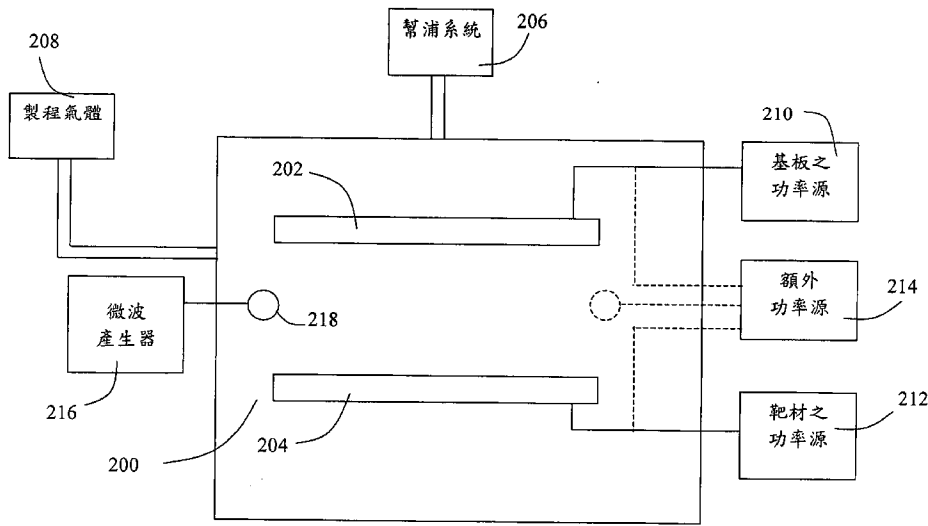
薄膜電池及其製造方法

THIN FILM BATTERIES AND METHODS FOR MANUFACTURING SAME

(57)摘要

一種用以製造薄膜電池之膜層的方法，該方法至少包含提供一濺射靶材並於一基材上沉積該層，上述沉積是利用結合電漿製程的增強式物理氣相沉積製程。上述沉積製程可包含：(1)在靶材與基材之間產生一電漿；(2)濺射靶材；(3)供應微波能量給該電漿；以及(4)施加無線射頻功率給該基材。用於一薄膜電池陰極層的濺射靶材的平均組成為 $\text{LiM}_a\text{N}_b\text{Z}_c$ ，其中 $0.20 > \{b/(a+b)\} > 0$ 且 a 與 c 的比例約等於陰極層之理想結晶結構的化學計量比， N 為鹼土族元素、 M 選自由鈷(Co)、錳(Mn)、鋁(Al)、鎳(Ni)與鈇(V)所組成的群組中，且 Z 選自由 (PO_4) 、 O 、 F 與 N 所組成的群組。

A method of fabricating a layer of a thin film battery comprises providing a sputtering target and depositing the layer on a substrate using a physical vapor deposition process enhanced by a combination of plasma processes. The deposition process may include: (1) generation of a plasma between the target and the substrate; (2) sputtering the target; (3) supplying microwave energy to the plasma; and (4) applying radio frequency power to the substrate. A sputtering target for a thin film battery cathode layer has an average composition of $\text{LiM}_a\text{N}_b\text{Z}_c$, wherein $0.20 > \{b/(a+b)\} > 0$ and the ratio of a to c is approximately equal to the stoichiometric ratio of a desired crystalline structure of the cathode layer, N is an alkaline earth element, M is selected from the group consisting of Co, Mn, Al, Ni and V, and Z is selected from the group consisting of (PO_4) , O , F and N .



第 2 圖

- 200 . . . 腔室
- 202 . . . 基材固持件
- 204 . . . 靶材
- 206 . . . 幫浦系統
- 208 . . . 氣體
- 210 . . . 電漿功率源
- 212 . . . 電漿功率源
- 214 . . . 額外功率源
- 216 . . . 微波產生器
- 218 . . . 天線

公告本

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：98116920

※ 申請日期：2009 年 5 月 21 日

※IPC 分類：

H01M 4/04 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

薄膜電池及其製造方法/ THIN FILM BATTERIES AND METHODS FOR MANUFACTURING SAME

二、中文發明摘要：

一種用以製造薄膜電池之膜層的方法，該方法至少包含提供一濺射靶材並於一基材上沉積該層，上述沉積是利用結合電漿製程的增強式物理氣相沉積製程。上述沉積製程可包含：(1) 在靶材與基材之間產生一電漿；(2) 濺射靶材；(3) 供應微波能量給該電漿；以及(4) 施加無線射頻功率給該基材。用於一薄膜電池陰極層的濺射靶材的平均組成為 $\text{LiM}_a\text{N}_b\text{Z}_c$ ，其中 $0.20 > \{b/(a+b)\} > 0$ 且 a 與 c 的比例約等於陰極層之理想結晶結構的化學計量比， N 為鹼土族元素、 M 選自由鈷(Co)、錳(Mn)、鋁(Al)、鎳(Ni)與鈮(V)所組成的群組中，且 Z 選自由 (PO_4) 、 O 、 F 與 N 所組成的群組。

三、英文發明摘要：

A method of fabricating a layer of a thin film battery comprises providing a sputtering target and depositing the layer on a substrate using a physical vapor deposition process enhanced by a combination of plasma processes. The deposition process may include: (1) generation of a

plasma between the target and the substrate; (2) sputtering the target; (3) supplying microwave energy to the plasma; and (4) applying radio frequency power to the substrate. A sputtering target for a thin film battery cathode layer has an average composition of $\text{LiM}_a\text{N}_b\text{Z}_c$, wherein $0.20 > \{b/(a+b)\} > 0$ and the ratio of a to c is approximately equal to the stoichiometric ratio of a desired crystalline structure of the cathode layer, N is an alkaline earth element, M is selected from the group consisting of Co, Mn, Al, Ni and V, and Z is selected from the group consisting of (PO_4) , O, F and N.

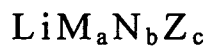
四、指定代表圖：

(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 腔室
- 202 基材固持件
- 204 靶材
- 206 幫浦系統
- 208 氣體
- 210 電漿功率源
- 212 電漿功率源
- 214 額外功率源
- 216 微波產生器
- 218 天線

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關於薄膜電池；且特別是有關於改良的陰極材料，以及用於薄膜電池結構之某些層的沉積技術。

【先前技術】

各種固態薄膜電池（thin film battery，簡稱 TFB）與傳統電池技術相較之下，具有許多優點，例如優越的外觀尺寸、壽命週期、功率能力及安全性。然而，相關領域極需一種成本效益佳且可與高產量製造（high-volume manufacture，簡稱 HVM）相容的生產技術，以使 TFB 具有更廣泛的市場應用。

過往以及目前最新的 TFB 與 TFB 生產技術往往過於保守，其研發重心著重於將原本 Oak Ridge National Laboratory 在 1990 年代早期提出的發明基本技術加以量產化。近來，已可見到部分和改良陰極與電解質材料層之性質與沉積速率相關的研發。首先，運用了脈衝直流（pulsed DC，簡稱 pDC）濺射技術來製備陰極（具體而言 LiCoO_2 ；如美國專利公開案 US 2006/0134522），以改進沉積速率。此外，亦有在陰極（美國專利公開案 US 2006/0134522 與美國專利 US 6,921,464，後者在在靶材上施加無線電射頻）與電解質（美國專利 US 6,506,289）沉積步驟中提供基材偏壓，以改進某些性質。然而，

相關領域仍有諸多問題待改進。

第 1A 至 1F 圖繪示了在基材上製造 TFB 的傳統製程流程圖。在這些圖式中，左方為上視圖，而右方則顯示了沿著 A-A 線段的對應剖面圖。在傳統製程中，亦可能有其他變形，例如，「反轉」結構，在該結構中會先形成陽極側，其未說明於本文中。

如第 1A 與 1B 圖所示，處理的第一步為在基材 100 上形成陰極集電器 (cathode current collector, 簡稱 CCC) 102 與陽極集電器 (anode current collector, 簡稱 ACC) 104。可利用 (脈衝) DC 濺射金屬靶材 ($\sim 300\text{ nm}$) 來形成薄層 (如主族元素金屬，例如 Cu、Ag、Pd、Pt 及 Au；金屬合金；非金屬 (metalloid) 或碳黑)，之後利用遮罩與圖樣化步驟，分別形成 CCC 與 ACC 結構。應注意到，若使用了金屬基材，則在毯覆 CCC 102 (可能需要 CCC 以阻止陰極中的 Li 和基材進行反應) 之後，可沉積一圖樣化的介電質作為第一層。

接著，在第 1C 與 1D 圖中，分別形成了陰極 106 及電解質層 108。傳統上，會利用 RF 濺射來沉積陰極層 106 (如 LiCoO_2) 與電解質層 108 (如在氮氣環境中沉積 Li_3PO_4)。然而，此處利用脈衝 DC 來沉積 LiCoO_2 。陰極 106 層的厚度約為 $3\text{ }\mu\text{m}$ ，而電解質 108 層的厚度約為 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 。

最後，在第 1E 與 1F 圖中，分別形成 Li 層 110 與保護塗層 (protective coating, 簡稱 PC) 112。可利用蒸鍍製

程來形成上述 Li 層 110。Li 層 110 的厚度約為 $3\text{ }\mu\text{m}$ (也可以是其他厚度，此取決於陰極層的厚度)，而 PC 層 112 的厚度約為 3 至 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。PC 層 112 可以是由聚對二甲苯 (parylene)、金屬或介電質組成的一種多層結構，如橡樹嶺國家實驗室 (Oak Ridge National Laboratory) 所提出的結構。應注意，在形成 Li 層與 PC 層的過程之間，必須將該部分保持在惰性環境中，例如氬氣。

若 CCC 102 無法作為阻障層，且若基材與圖樣/架構需要此種阻障層結構時，可在形成 CCC 102 之前，進行額外的阻障層沉積步驟。此外，保護性塗層不必然為真空沉積步驟。

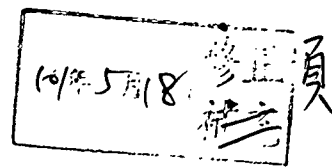
在典型的製程中，如果 TFB 的效能規格必需要有「高操作電壓 (plateau of operating voltage)」以及高功率承載能力 (power capability) 的時候，必須對陰極層 106 進行退火製程。關於 TFB 性質的概述，請參見 N.J. Dudney 所著的 Materials Science And Engineering B 116, (2005) 245-249。

雖然對於原始的 ORNL 技術做了某些改良，但現有的 TFB 生產製程仍然存在諸多缺失，因而使得這些製程無法和成本效益佳以及高產量製造 (HVM) 的製程相容，因此使得 TFB 的市場應用性難以拓展。舉例而言，目前薄膜陰極及陰極沉積製程技術面臨的問題包括：(1) 低沉積速率導致低產量且無法有效率地在低成本的情形下大量生產；(2) 需要高溫退火才能形成結晶相，這會增

加製程複雜性、造成產量低落，且使得基材材料的選擇受限制；以及（3）較高的電子與離子電阻率，這對於陰極厚度、在高功率方面（在電池操作時）的應用以及可用的濺射方法與濺射功率（決定沉積速率）都會造成限制。

關於電解質(electrolyte)，在進行無微孔(pinhole free)沉積時，RF 濺射無法實現高沉積速率同時具有良好的共形性。RF 濺射製程的低沉積速率會影響產量，而低共形性會影響良率。對於作為能量存儲裝置的 TFB 而言，電解質是其中的關鍵層。具體而言，目前已經可以利用 RF 濺射，以最高約 $2\text{\AA}/\text{sec}$ 的速率來沉積出具有非常高電阻率 ($> 1 \times 10^{14} \text{ ohm-cm}$) 的高電解質層。近來，當利用電漿增強式化學氣相沉積製程 (PECVD) 來沉積電解質層時，似乎可提升沉積速率，且所得到的薄膜仍具有可接受的性質。然而，其長期的可靠度（壽命週期）比起利用 RF 濺射所得的膜層來得差。上述差異可能是由電荷載體（鋰）與電漿增強式化學氣相沉積處理期間因揮發性前驅物之有機配位體氧化不完全所產生摻入雜質之間的反應所造成。因此，對於該層的改良，會對整體技術造成重大的影響。

因此，相關領域極需一種 TFB 的生產製程與技術，其可和成本效益佳且高產量的製程 (HVM) 相容，且因而能拓展 TFB 的市場應用性。

**【發明內容】**

本發明係有關於多種方法與設備，其能夠克服使得當前薄膜電池（TFB）技術無法廣泛地運用於市場上的主要問題。根據本發明態樣，欲解決的主要缺失之一為高製造成本，此一問題可歸因於TFB技術本身以及TFB製造技術。根據本發明態樣，應用這些技術、方法與材料，會導致TFB物理性質的大幅提升（如，提供較高的離子與電子傳導性而提升其效能）、簡化TFB生產製程（如免除或減少退火步驟）及提高HVM相容性而提升產量。上述優勢使得單位功能（或能量密度）的成本降低，因而大幅拓展了其市場應用性。

在一具體實施例中，本發明提出了新陰極材料與沉積方法的技術與方法，以提升電池效能。用以製造薄膜電池之膜層的方法至少包含提供一濺射靶材，以及利用結合電漿製程之增強式物理氣相沉積製程在一基材上沉積該層。上述電漿製程經設計用以將能量轉移至下列組合：（a）轟擊靶材的離子，（b）在靶材與基材間之電漿主體內的離子，以及（c）碰撞沉積表面的離子。控制這些離子的能量與密度，會影響所沉積膜層的沉積速率與形態。上述沉積製程可包含：（1）在靶材與基材之間形成電漿；（2）濺射靶材；（3）供應微波能量給上述電漿，包含電子迴旋加速共振（electron cyclotron resonance，簡稱ECR）；以及（4）對該基材施加具有第一頻率的無

線射頻功率，其可以是連續波（continuous wave，簡稱 CW）或脈衝模式（burst mode）。上述濺射步驟可包含對該靶材施加具有第二頻率的無線射頻功率。上述第一與第二頻率可以是不同的頻率，其差異足以避免干擾效應；或可以使用相同的頻率且鎖定相位。更有甚者，當靶材具備足夠的傳導性時，上述濺射步驟可包含施加（脈衝）直流電流至該靶材。亦可利用高功率脈衝磁控管（High power pulsed magnetron，簡稱 HPPM）作為濺射功率供應源。

在另一具體實施例中，本發明提出了新的沉積源以利 TFB 生產製程，例如提升產量與良率。在製造用於薄膜電池陰極層之濺射靶材時，使靶材的平均組成為 $\text{LiM}_a\text{N}_b\text{Z}_c$ ，其中 $0.20 > \{b/(a+b)\} > 0$ ，且 a 與 c 的比例約等於陰極層之理想結晶結構的化學計量， N 為鹼土族元素， M 是選自由下列物質組成之群組中：鈷 (Co)、錳 (Mn)、鋁 (Al)、鎳 (Ni) 與釩 (V)，以及 Z 是選自由下列物質組成之群組中： (PO_4) 、氧 (O)、氟 (F) 與氮 (N)。M 所代表的金屬以及 N 所代表的取代元素不限於單一種類。舉例而言， M 可能包含 Co 與 Mn 二者。在較佳具體實施例中， $0.12 > \{b/(a+b)\} > 0.05$ 。此外，上述靶材亦可包含其他取代元素，例如元素週期表中的過渡金屬。經上述方法沉積的 TFB 陰極層所具備的理想特性為良好的結晶性以及相對較高的傳導性，因而沉積後退火不是必要的步驟，並且可使得該層相對較厚以增加其電容量但不會

連帶損及功率（電流）密度。

對於電解質(electrolytes)，在成長中的薄膜上加入能量能夠提升共形性，因為額外的能量可促進已沉積物種的表面擴散。因此，可得到較小厚度的無微孔層。這有助於降低內部阻抗來提升產量與電池性質，例如功率密度或電容量。

【實施方式】

此處參照附圖詳細描述本發明，附圖是用以說明本發明實施例，以使本領域具有通常知識者能夠實施本發明。應注意，此處提出的圖式與實施例並非用以將本發明之範圍限縮於單一具體實施例，且藉由互換部分或全部所描述或說明之要件，可能得到其他具體實施例。更甚者，當可利用習知元件來部分或完全實作本發明的某些要件時，僅會描述此類元件中與理解本發明所必須的部分，而省略此類已知元件中其他部分的詳細說明，以免模糊本發明。在本說明書中，除非本說明書中另有相反的明示，否則一具體實施例中顯示單數元件時，不應將其視為對本發明的限制；反之，本發明之本意包含了含有複數個相同元件的其他具體實施例，反之亦然。更甚者，發明人於說明書或申請專利範圍中並未意欲採用罕見或特殊意義的詞彙，除非說明書中有明確的表示。此外，本發明涵蓋了本文所示範之元件的現有以及未來

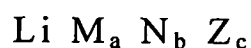
的均等物。

一般而言，本發明克服了現有薄膜電池（TFB）技術的多項重大缺失，這些缺失使得無法利用與符合成效益與高產量的方法來製造 TFB。在一具體實施例中，本發明提出了新陰極材料與新沉積方法的概念，以提升電池效能。在另一具體實施例中，本發明提出了新的沉積源，以減少 TFB 生產製程的種種需求，進而提升了產量與良率。

根據此處所述的第一種具體實施例，發明人基於以往針對 LiMn_2O_4 與 LiCoO_2 陰極材料塊體（而非薄膜形式）的研究，部分地取代掉 Mn 與 Co，以提升電學與電化學材料性質。關於 LiMn_2O_4 ，請例如參見 F. Zhang and S. Whittingham, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3 (2000) 309-311；以及關於 LiCoO_2 請參見 H. J. Kim et al., *J. Power Sources*, 159 (2006) 233-236。

更具體而言，在第一具體實施例中，本案發明人針對新陰極材料的發明概念包含修飾原始材料，以提升材料的電子與離子二者的傳導性。可藉由調整濺射靶材材料的組成來達成上述目的。舉例而言，以陰極材料 LiCoO_2 而言，本案發明人發現到以鎂 (Mg) 來取代部分的鈷 (Co)，可能會使得電子傳導性顯著提升。此外，可期望提升晶格參數以及間隙通道 (interstitial channel) 的尺寸。本案發明人更發現到，此種晶格常數與通道的提高，亦可能導致離子傳導度的增加。

因此，根據本發明此一具體實施例，用於陰極層（如第 1C 圖所示的陰極層 106）的靶材材料可以表示成：



其中：

M 為選自 Co、Mn、Al、Ni 與 V 的一或多種元素；

N 為選自於鹼土族元素（如 Mg、Ca、Sr、Ba 與 Ra）中的一或多種取代元素；

Z 為選自 (PO₄)、O、F、N 等一或多種元素/分子；以及
a、b、c 表示靶材材料的相對原子分量(atomic fraction)。

應注意到，所沉積的薄膜之組成可能不會和靶材材料的組成完全相同，但會非常接近。主要可由 a 與 c 的比例反映出所沉積的薄膜之理想化學計量比。下文提出一些實施例。若理想的陰極層組成與形態屬於 LiCoO₂ 與類似材料之群組，則 a 比 c 的比例約為 1 比 2。若理想的陰極層組成與形態屬於如 LiMn₂O₄ 之尖晶石材料之群組，則 a 與 c 的比例約為 2 比 4。若理想的陰極層組成與形態屬於 LiFePO₄ 與類似材料之群組，則 a 與 c 的比例約為 1 比 1。此外，所沉積的薄膜不限於理想化學計量比材料，亦可利用次理想化學計量比/非理想化學計量比組成物。關於取代元素 N 的相對量，b 與 a 的比例應小於 1 比 4，換句話說 $0.2 > \{b/(a+b)\} > 0$ 。不過，在較佳具體實施例中， $0.12 > \{b/(a+b)\} > 0.05$ 。

在較佳的情形中，取代元素 N 能夠貢獻（電子）給傳導帶，同時增加擴散通道的尺寸。鑑於先前關於塊體材

料的研究中，已經探討了 Mg 與 Ni，本案發明人發現到利用鹼土族的其他金屬以及週期表上的具有 d 軌域之金屬時，可得到類似（或可能更佳）的結果。最佳的選擇取決於多項因素，包括所得到的 TFB 之相關性質與成本。

利用根據本發明的新陰極材料有許多可能的優勢。首先，增加電子傳導性使得可利用能夠實現較高沉積速率的非 RF 濺射技術，且相對於未經摻雜的靶材而言，進一步允許將較高的功率傳遞至靶材。在一實施例中，可利用脈衝直流（pDC）濺射技術，其所展現的沉積速率高於 RF 技術的速率。可預期，利用新的沉積源（下文將詳述之）時，沉積速率將比僅利用 pDC 的沉積速率要高出許多。更甚者，增加了濺射靶材塊體材料的電子與離子傳導性，也會提高沉積材料的傳導性。此種改良的性質允許提供較厚的陰極層（相較於未經取代的陰極），以運用於較高電荷、能量與功率密度的環境，這是因為將整體阻抗的增加減至最小緣故（相較於未經取代的 TFB）。由先前的研究中，可看出傳統上由於厚度所導致的能量/功率密度的損失，這些研究結果顯示，較厚的陰極層會導致在較高功率的應用中能量密度下降。

為了要運用 pDC 濺射，靶材的電阻率需小於 $1\text{E}5$ 歐姆-公分（Ohm-centimeters）。利用如 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 的濺射靶材進行沉積時，所沉積之陰極層的電阻率小於 $1\text{E}1$ 歐姆-公分。如此一來，可降低 TFB 的整體阻抗；和未經摻雜的陰極相較之下，上述實施例可實現較佳的電流承載

能力 (current capability)，或者是陰極厚度較厚且具有相似的電流承載能力。由於已預期到離子傳導性會提升，因此可進一步強化其效果。舉例而言，陰極層的厚度可為至少 3 至 5 微米。

以下描述本發明另一具體實施例，其著重於沉積速率以及沉積薄膜的特性。根據本具體實施例之一態樣，可利用組合式電漿源來實現較高沉積速率與改良的薄膜特性。根據另一態樣，本案發明人採用了新的沉積方法與沉積源，以及現有 Si-IC 應用的方法與沉積源（如 G. Hausmann 擁有的美國專利 US 5,886,866）。

第 2 圖繪示了根據本發明一具體實施例的組合式電漿系統的概要圖式。上述系統包含腔室 200，其容納了用以固持基材的基材固持件 202 以及濺射靶材 204。幫浦系統 206 連接至腔室 200，用以控制腔室中的壓力；而製程氣體 208 代表在沉積製程中供應至腔室 200 的氣源。根據本發明多個態樣，可藉由將多個適當的電漿功率源 210 與 212 耦接至基材 202 與靶材 204 二者，來實現上述組合式電漿。亦可採用額外的功率源 214，其可施用於靶材、基材或用以將能量直接傳輸給電漿，上述選擇取決於電漿沉積技術的類型。此外，微波產生器 216 可透過天線 218 提供微波能量給位於腔室內的電漿。可利用多種其他方式將微波能量提供給電漿，這些方式為本領域具有通常知識者所熟知。

隨著所用電漿沉積技術類型不同，基材功率源 210 可

以是 DC 源、脈衝 DC (pDC) 源、RF 源等等。靶材功率源 212 可以是 DC、pDC、RF 等等，及上述工率源之任意組合。額外的功率源 214 可以是 pDC、RF、微波、遠端電漿源等等。

雖然上文提出了可能功率源的範圍，在較佳的情形中，所提供的電漿源是利用下列對靶材之功率源以及對基材之功率源的組合。對於陰極層沉積：(1) 靶材處為 pDC，加上 RF 基材偏壓；(2) 靶材處為 pDC，加上微波電漿，無任何基材偏壓，且在此種情形中，微波電漿會影響靶材與成長中的薄膜；(3) 靶材處為 pDC，加上微波電漿以及加上 RF 基材偏壓。雖然當靶材具備足夠傳導性時，較佳使用 pDC 來進行靶材濺射，但亦可使用 RF 濺射。對於電解質層沉積：(1) 靶材處為 RF，加上微波電漿強化；(2) 靶材處為 RF，加上 HF/RF 基材偏壓；以及 (3) 靶材處為 RF，加上微波電漿以及加上 HF/RF 基材偏壓。由 HF 的命名就可以看出來，此處需要兩種不同頻率之功率源，在此種情形中，上述頻率間的差異需足以避免任何干擾。然而，位於靶材與位於基材的 RF 頻率亦可相同，只要將 RF 頻率鎖定相位。此外，可對基材本身施加偏壓，以調節電漿-基材之間的交互作用。在較佳情形中是使用 RF 偏壓，然而亦可選用 DC 偏壓或 pDC 偏壓。

下表 1 列出了用以沉積根據本發明 TFB 的陰極及電解質層之製程條件。

			靶材	靶材	電漿	基材
靶材材料	製程 氣體	腔室壓力	pDC 功率 位準	RF 功率位 準	微波功率位 準	RF/HF 偏壓 功率位準
陰極： LiCoO ₂ LiCo _x Mg _y O ₂	Ar/O ₂	1 – 100 mTorr	最高 25 W/cm ²	N/A	最高 10 W/cm ²	最高 5 W/cm ² RF
電解質： Li ₃ PO ₄	N ₂	1 – 100 mTorr	N/A	最高 5 W/cm ²	最高 10 W/cm ²	最高 5 W/cm ² HF 或 RF

表 1: 沉積製程條件的可能範圍適用於根據本發明之 TFB 的陰極與電解質層二者。pDC 與 RF 功率位準以靶材表面積為依據；微波功率的位準是以「天線面積」為依據，且關於 RF/HF 偏壓的功率位準是以基材表面積為依據。

根據本發明之態樣，結合的多個電漿源可望增加靶材偏壓與電漿密度的調變能力，以增加來自靶材的產出（且因而增加了沉積速率），且同時可允許改變電漿能量的方向來影響沉積薄膜。將電漿能量方向改變至成長中的薄膜之目的是為了影響結晶性與表面形態。此外，改變方向的能量能夠強化內部微結構與應力，而有助於 TFB 效能的提升與堆疊穩定性。

利用上述組合式電漿沉積源所沉積的陰極層具有較佳結晶性，而允許免除或減少沉積後對陰極層進行退火的必要性，因而可提升產量、降低成本、減少複雜度。如有需要，可在沉積腔室中配備加熱設備，例如熱輻射或

電磁 (electromagnetic, 簡稱 EM) 輻射。額外地或替代性地, 可進行沉積後的熱輻射或 EM 輻射處理, 包括微波後退火及原位退火。關於 EM 輻射處理, 可選擇特定波長以進行專屬於該層的快速熱退火, 這是一種原位退火。其目的是排除耗時的異地「高溫爐退火」, 以便將對於產量與複雜度的影響降至最小。

本發明沉積方法的優點之一在於, 改良了表面形態, 這使得在後續關鍵的電解質沉積步驟中, 可得到較佳的共形性與無微孔覆蓋。事實上, 對於所有製程而言, 得到適合用於進行電解質沉積的表面形態是一種提升良率的條件, 包含高沉積速率製程。在本案發明人進行的實際測試中, 利用傳統蒸鍍處理形成 600 nm 厚的 Al-層; 以及利用電漿活化蒸發法形成 600 nm 厚的 Al-層。對上述兩種層進行了微觀的比較。利用傳統處理法形成的 Al-層呈現圓柱狀的結構, 其表面也較為粗糙。另一方面, 根據本發明, 在 Al 薄膜沉積過程中使用額外電漿的影響則非常明顯, 所得到的 Al-層較為密集、是一種無微孔的薄膜且表面形態平滑。

如上所述, 組合式電漿源, 亦可用以改進 TFB 之電解質層的沉積速率、薄膜密度與表面形態。較高的沉積速率可增加製程產量, 而較佳的密度與表面形態有助於增加 TFB 的良率。

除了第 2 圖所示的平面濺射靶材 202 之外, 濺射沉積可利用單一旋轉的圓柱靶材以及雙重旋轉的圓柱靶材。

可旋轉圓柱靶材的構造為本領域具有通常知識者所熟知。供應給電漿的微波能量包含 ECR。所提供的 RF 功率可處於連續波 (CW) 或脈衝模式。此外，可利用 HPPM 作為濺射功率供應源。

雖然已參照本發明較佳具體實施例來描述本發明，本領域具有通常知識者應了解，可在外型與細節上進行各種修改與修飾，而不致悖離本發明之精神與範圍。附隨申請專利範圍理應涵括所有此類的修改與修飾。

【圖式簡單說明】

本領域具有通常知識者在配合附圖閱讀上文本發明特定具體實施例之實施方式後，將可瞭解本發明的上述態樣與其他態樣以及特徵結構，其中附圖如下：

第 1A 至 1F 圖繪示形成 TFB 的傳統製程步驟；以及

第 2 圖為概要區塊圖，繪示根據本發明多個態樣的組合式電漿腔室的實施例。

【主要元件符號說明】

100 基材

102 陰極集電器 (CCC)

104 陽極集電器 (ACC)

106 陽極

108 電解質層

- 110 Li 層
- 112 PC 層
- 200 腔室
- 202 基材 固持件
- 204 靶材
- 206 幫浦系統
- 208 氣體
- 210 電漿功率源
- 212 電漿功率源
- 214 額外功率源
- 216 微波產生器
- 218 天線

七、申請專利範圍：

1. 一種製造一薄膜電池陰極層的方法，包含：

提供一濺射靶材，該濺射靶材的平均組成為 $\text{LiM}_a\text{N}_b\text{Z}_c$ ，其中 $0.20 > \{b/(a+b)\} > 0$ ，N 為一鹼土族元素，M 選自由下列物質組成之群組中：Co、Mn、Al、Ni 與 V，以及 Z 選自由下列物質組成之群組中： (PO_4) 、O、F 與 N；以及

利用一電漿增強式物理氣相沉積製程沉積該陰極層於一基材上，該沉積步驟包括：

施加來自一靶材功率源之功率至該濺射靶材，以在該濺射靶材與該基材之間產生一電漿；

在施加來自該靶材功率源之功率至該濺射靶材的過程中，施加來自一額外功率源之功率至該濺射靶材、該電漿與該基材的至少一者；及

控制該靶材功率源與該額外功率源兩者以將電漿能量自該濺射靶材與該基材間之該電漿中的離子轉向至移動到該陰極層的離子，以將該陰極層形成為一密集且無微孔陰極層。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中 $0.12 > \{b/(a+b)\} > 0.05$ 。

3. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該陰極層具有尖晶石 (spinel)組成與形態，M為Mn，且Z為O。
4. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中M為Co、Z為O，且該陰極層具有 LiCoO_2 的組成與形態。
5. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該濺射靶材的一電子電阻率小於 $1\text{E}5$ 歐姆-公分。
6. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該陰極層的一電子電阻率小於 $1\text{E}1$ 歐姆-公分。
7. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該陰極層的一厚度大於3微米。
8. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該沉積步驟包含（1）於該濺射靶材及該基材之間產生一電漿；以及（2）施加脈衝直流電流至該濺射靶材。
9. 如申請專利範圍第8項所述之方法，其中該沉積步驟更包含（3）施加無線射頻功率至該基材；以及（4）供應微波能量至該電漿。

10.如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該沉積步驟包含（1）於該濺射靶材及該基材之間產生一電漿；以及（2）供應微波能量至該電漿。

11.如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該沉積步驟包含施加無線射頻功率至該基材。

12.如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該沉積步驟包含：

施加來自該靶材功率源之無線射頻功率至該濺射基材，以在該濺射靶材與該基材之間產生一電漿；

在施加來自該靶材功率源之無線射頻功率過程中，施加來自該額外功率源之無線射頻功率至該濺射靶材；

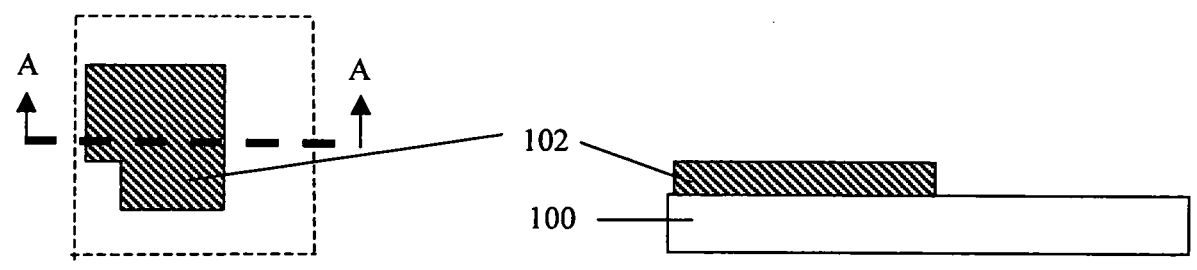
及

控制該靶材功率源與該額外功率源兩者以同時提高該濺射靶材之濺射速度並將電漿能量自該濺射靶材與該基材間之該電漿中的離子轉向至移動到該陰極層的離子。

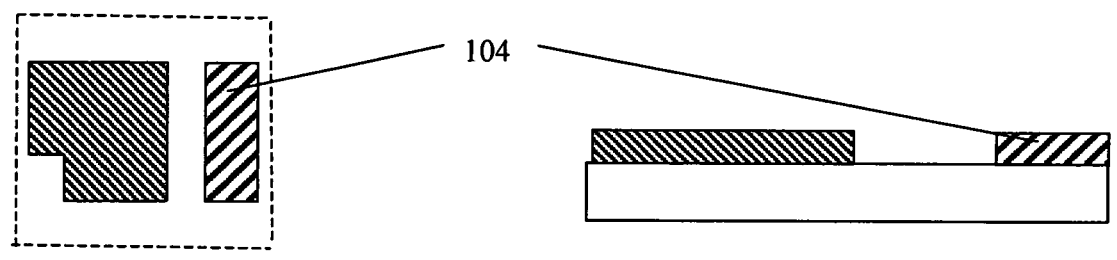
13.如申請專利範圍第12項所述之方法，其中該濺射靶材的一平均組成為 LiCoO_2 。

- 14.如申請專利範圍第12項所述之方法，其中該沉積步驟包含施加直流功率至該濺射靶材。
- 15.如申請專利範圍第14項所述之方法，其中該直流功率為脈衝直流功率。
- 16.如申請專利範圍第12項所述之方法，其中該沉積步驟包含施加來自一基材功率源之無線射頻功率至該基材。
- 17.如申請專利範圍第16項所述之方法，其中該靶材功率源與該基材功率源產生之頻率不同而足以避免干擾效應。
- 18.如申請專利範圍第16項所述之方法，其中該靶材功率源與該基材功率源產生之頻率相同且鎖定相位。
- 19.如申請專利範圍第12項所述之方法，其中該濺射靶材係一可旋轉圓柱靶材。
- 20.如申請專利範圍第12項所述之方法，更包括供應微波能量至該電漿。

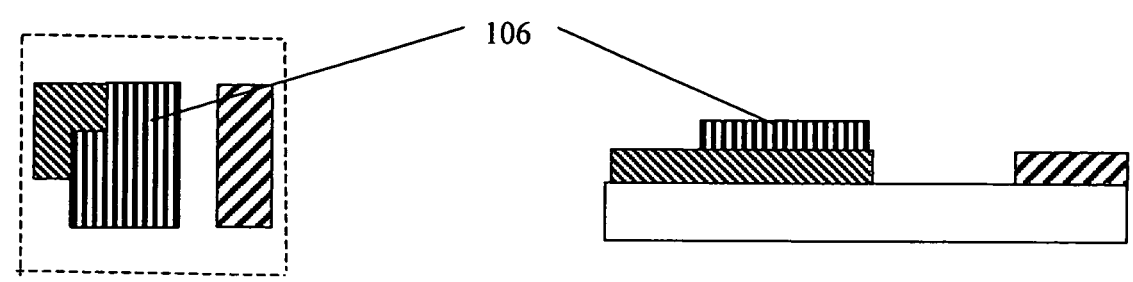
八、圖式：



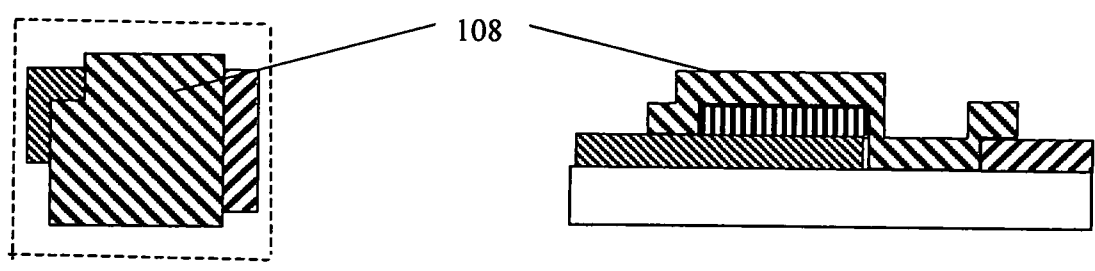
第 1A 圖（先前技術）



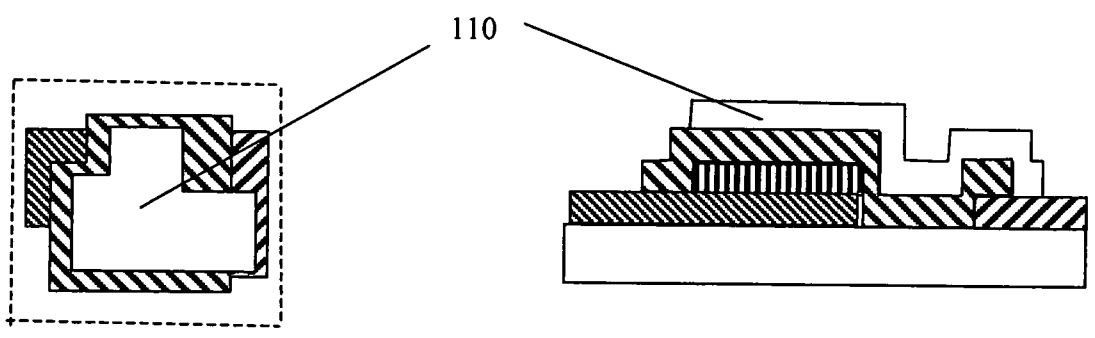
第 1B 圖（先前技術）



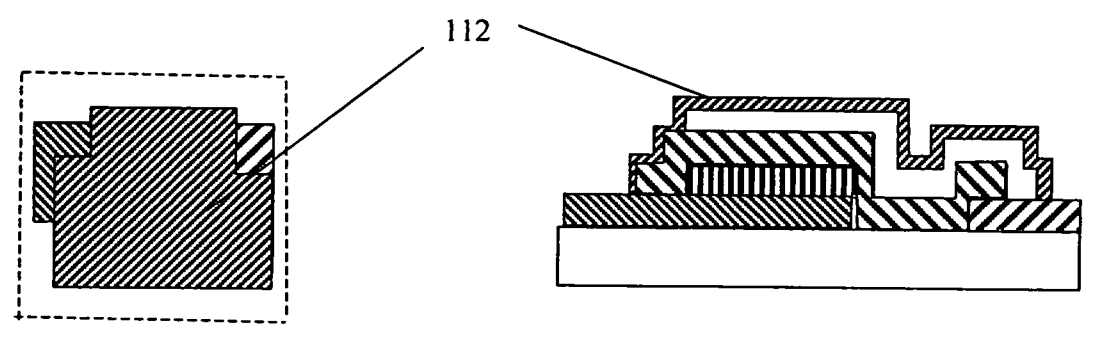
第 1C 圖（先前技術）



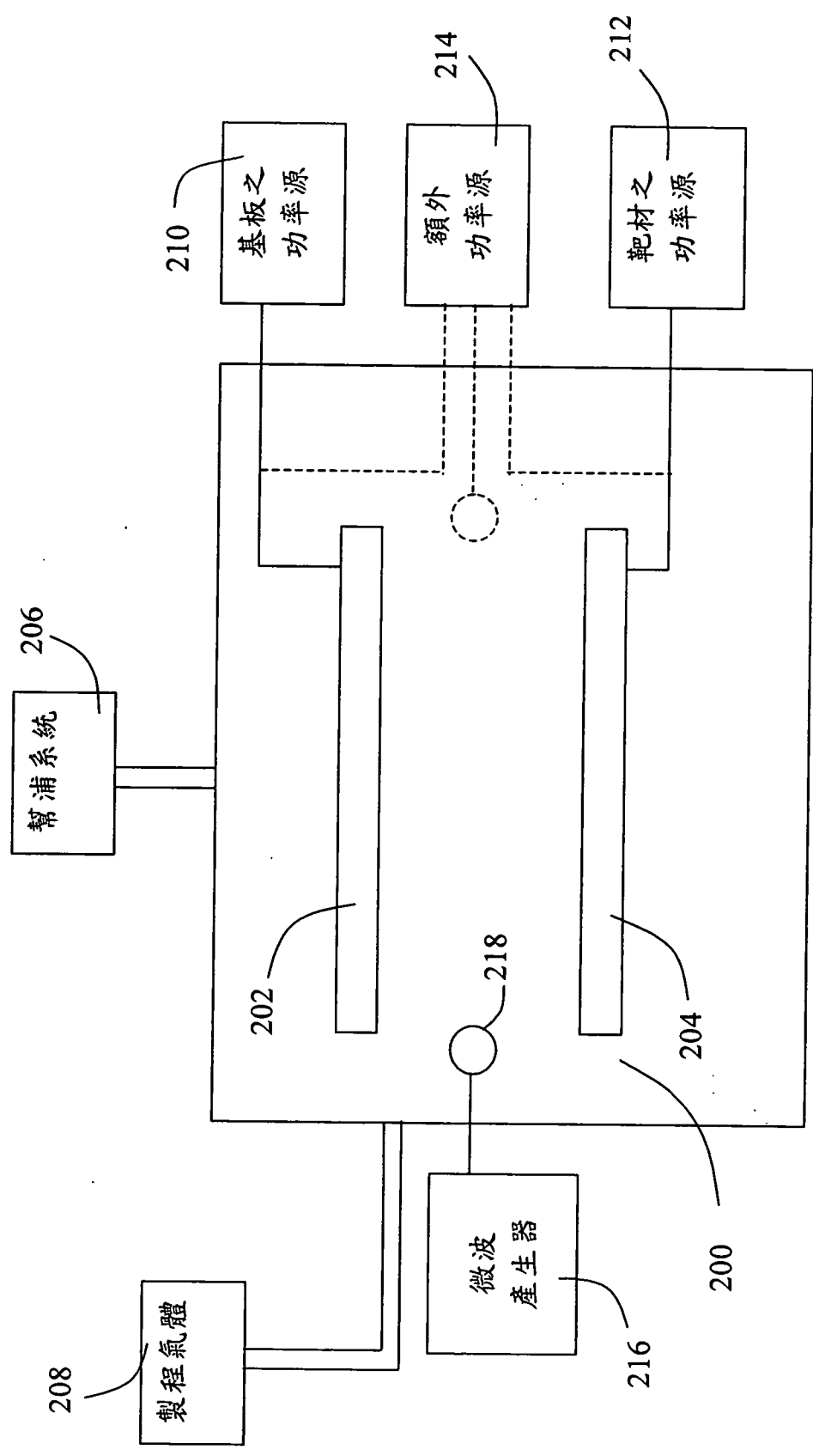
第 1D 圖（先前技術）



第 1E 圖（先前技術）



第 1F 圖（先前技術）



第 2 圖