

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/076817 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C23C 16/30 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
C23C 16/448 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/052899

(22) Date de dépôt international :
8 décembre 2011 (08.12.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1060280 9 décembre 2010 (09.12.2010) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25 rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR). **INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE** [FR/FR]; 46 Avenue Félix Viallet, F-38000 Grenoble (FR). **ANNEALSYS** [FR/FR]; Pit La Pompignane Rue de la Vieille Poste, F-34055 Montpellier (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **JODIN, Lucie** [FR/FR]; 7 passage de la rame, F-54000 Nancy (FR). **ACHATZ, Philipp** [FR/FR]; 10 rue Emile Gueymard, F-38000 Grenoble (FR). **DECAMS, Jean-Manuel** [FR/FR]; 44 rue du Faubourg Boutonnet, F-34090 Montpellier (FR). **DESCHANVRES, Jean-Luc** [FR/FR]; 5 rue de l'Oisans, F-38240 Meylan (FR). **JIMENEZ AREVALO, Maria del Carmen** [FR/FR]; 7 sergent Bobillot, F-38000 Grenoble

(FR). **POULET, Sylvain** [FR/FR]; 450 D route de Serezin, F-38110 Saint Victor De Cessieu (FR).

(74) Mandataires : **VUILLERMOZ, Bruno** et al.; Le Contemporain, 50 Chemin de la Bruyère, F-69574 Dardilly Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING LITHIUM-BASED LAYERS BY CVD

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FABRICATION DE COUCHES A BASE DE LITHIUM PAR CVD

(57) Abstract : The invention relates to a method for producing a lithium-based layer by means of CVD, according to which the lithium precursor is contained in a liquid mixture comprising a solvent and a Lewis base.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de réalisation par CVD d'une couche à base de lithium selon lequel le pré-curseur de lithium est contenu dans un mélange liquide comprenant un solvant et une base de Lewis.



WO 2012/076817 A1

PROCEDE DE FABRICATION DE COUCHES A BASE DE LITHIUM PAR CVD**DOMAINE DE L'INVENTION**

- 5 La présente invention s'inscrit dans le domaine de la fabrication de batteries en films minces, à forte densité d'énergie.

Les applications visées concernent notamment les cartes à puces et les étiquettes intelligentes permettant la mesure récurrente de paramètres à l'aide d'implants miniaturisés. Une autre application importante concerne l'alimentation d'horloges
10 internes et de microsystèmes. L'ensemble de ces applications impose que toutes les couches nécessaires au fonctionnement de la batterie soient fabriquées avec des techniques compatibles avec les procédés industriels de la microélectronique.

- 15 En pratique, les batteries en films sont déposées sur des substrats 3D afin d'augmenter la surface active sans modifier la taille du composant. Dans ce cadre, il est nécessaire d'utiliser des techniques de dépôt conforme permettant de maîtriser avec précision la composition chimique du matériau car les couches actives sont très sensibles à une modification de leur composition.

20 Plus précisément, la présente invention concerne un procédé CVD (« *Chemical Vapor Deposition* » ou dépôt chimique en phase vapeur) de fabrication d'une couche à base de lithium, de type LiPON (« *Lithium Phosphorous OxyNitride* »), LiSiPON (« *Nitrogen-incorporated Lithium SilicoPhosphate* ») ou (Li,La)TiO₃ (Lithium
25 lanthanum titanate), mettant en jeu des précurseurs contenus dans un mélange liquide comprenant un solvant et une base de Lewis.

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

- 30 Les microbatteries « tout solide », sous forme de films minces, ont été largement décrites dans l'art antérieur. Le principe de fonctionnement repose sur l'insertion et la désinsertion (ou intercalation/désintercalation) d'un ion de métal alcalin ou d'un proton dans l'électrode positive. Les principaux systèmes utilisent, comme espèce ionique, l'ion lithium ou Li⁺. Tous les composants de la microbatterie (collecteurs de
35 courant, électrodes positive et négative, électrolyte, encapsulation) sont sous forme de couches minces obtenues par dépôt PVD (« *Physical Vapor Deposition* ») ou CVD.

L'épaisseur totale de l'empilement est de l'ordre de 15 μm .

Différents matériaux peuvent être utilisés:

- 5 - les collecteurs de courant sont métalliques et peuvent être, par exemple, à base de Pt, Cr, Au, Ti, W, Mo.
- l'électrode positive peut être notamment constituée de LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , CuS , CuS_2 , WO_yS_z , TiO_yS_z , V_2O_5 . Selon les matériaux choisis, un recuit thermique peut être nécessaire pour augmenter la cristallisation des films et leurs propriétés d'insertion. C'est notamment le cas pour les oxydes lithiés. Néanmoins, 10 certains matériaux amorphes ne nécessitent pas un tel traitement, tout en permettant une insertion élevée d'ions lithium.
- l'électrolyte doit être bon conducteur ionique et isolant électronique. Il s'agit en général d'un matériau vitreux à base d'oxyde de phosphore, de bore, d'oxydes de lithium ou de sels de lithium. Les électrolytes les plus performants sont à base de phosphate, tels que LiPON (« Lithium Phosphorous OxyNitride ») ou LiSiPON 15 (« Nitrogen-incorporated Lithium SilicoPhosphate »). De leur composition vont dépendre les propriétés électriques, notamment la concentration en azote qui permet d'augmenter la conductivité ionique.
- l'électrode négative peut être du lithium métallique déposé par évaporation 20 thermique, un alliage métallique à base de lithium ou bien un composé d'insertion (SiTON , SnN_x , InN_x , $\text{SnO}_2\dots$). A noter qu'il existe également des micro-batteries sans anode (appelées « Li free »). Dans ce cas, une couche de métal bloquant le lithium est déposée directement sur l'électrolyte. Le lithium vient alors se déposer sur cette couche.
- 25 - l'encapsulation a pour objet de protéger l'empilement actif de l'environnement extérieur et spécifiquement de l'humidité. Différentes stratégies peuvent être utilisées: encapsulation à partir de couches minces, encapsulation à partir de co-laminés, ou encore encapsulation par capotage.
- 30 L'objectif des travaux réalisés dans ce domaine est d'augmenter la densité d'énergie des micro-batteries, et ce par différentes voies possibles :
 - en augmentant les performances des matériaux ; et/ou
 - en augmentant les épaisseurs ; et/ou
 - en réalisant les dépôts sur des structures texturées 3D, ce qui permet d'augmenter 35 la surface active de la batterie.

C'est dans le cadre de cette troisième voie que s'inscrit la présente invention, qui s'intéresse tout particulièrement au dépôt d'électrolyte.

5 Il est admis que la technique PVD (dépôt physique en phase vapeur), méthode standard de dépôt des matériaux pour les micro-batteries, n'est pas adaptée à des dépôts sur des structures 3D. Il est donc nécessaire d'utiliser des techniques alternatives comme la CVD, éventuellement assistée par plasma (PE-CVD).

10 Ainsi, le document US 2005/0016458 décrit un appareil permettant de réaliser un électrolyte en couche mince à base de LiPON. Celui-ci met en œuvre la technique PE-CVD, ainsi que des précurseurs de lithium solides et des précurseurs de phosphore solides ou liquides, chauffés dans des bulleurs pour être évaporés. L'azote est incorporé dans la couche grâce à un plasma présent dans la chambre de dépôt.

15 Le procédé proposé soulève toutefois les problématiques suivantes:

- les mauvaises propriétés de la PE-CVD pour le dépôt 3D ;
- l'évaporation des précurseurs par bullage :
 - contrôle difficile des débits gazeux envoyés dans la chambre de dépôt, engendrant des problèmes de reproductibilité en termes d'épaisseur et/ou de composition des couches ;
 - 20 • chauffage de la totalité de la source « précurseur » limitant fortement le choix des précurseurs organométalliques potentiellement utilisables : la plupart des organométalliques à base de lithium ont tendance à former des oligomères difficilement évaporables, et même à se décomposer lorsque le chauffage se prolonge, ce qui mène à un mauvais rendement d'évaporation ;
 - 25 • pour les précurseurs présentant une faible tension de vapeur, tels que des complexes organométalliques à base de lithium, il est extrêmement difficile voire impossible de générer des taux de vapeur suffisamment importants pour l'obtention de films avec des vitesses de croissance élevées ;
- 30 - contrôle du taux d'azote difficile à cause du mode d'incorporation par plasma.

En résumé, ce procédé de vaporisation ne permet pas de contrôler la quantité de précurseurs mis en jeu. De plus, son rendement est faible puisqu'il engendre peu de vapeur pour une quantité de matière initiale importante.

Il existe donc un besoin évident de développer de nouveaux procédés de réalisation de couches minces à base de lithium ne présentant pas les inconvénients susmentionnés.

5 EXPOSE DE L'INVENTION

En pratique, la présente invention vise donc un procédé de réalisation d'un électrolyte à base de lithium pour des batteries en films minces sur substrat 3D. Cet électrolyte peut par exemple être le LiPON qui contient du lithium (Li), du phosphore (P), de l'oxygène (O) et de l'azote (N).

Comme déjà dit, dans ce contexte, la technique de dépôt adaptée est la CVD. Pour rappel, la CVD est un procédé par lequel se forme une couche mince sur une surface lorsque, par réaction chimique, certains éléments d'un mélange gazeux placés dans les conditions particulières de pression et de température passent de l'état vapeur à l'état solide en se déposant sur le matériau constitutif de la surface. Eventuellement, le procédé CVD peut être assisté par plasma (PE-CVD).

La principale difficulté vient alors du lithium (Li) car il n'existe pas de composés de lithium gazeux ou liquides à température ambiante, compatibles avec la CVD. La seule option jusqu'alors disponible est d'utiliser des précurseurs solides, comme décrit dans le document US 2005/0016458.

La présente invention propose une solution alternative particulièrement adaptée qui consiste à passer par une phase liquide. En effet, il est plus aisé de vaporiser un liquide qu'un solide. Plus précisément, la présente invention concerne un procédé de réalisation par CVD d'une couche à base de lithium, selon lequel le précurseur de lithium se présente sous forme liquide dans un mélange contenant une base de Lewis.

Selon un mode de réalisation privilégié, le procédé selon l'invention met donc en œuvre un mélange liquide comprenant au moins un précurseur de lithium, une base de Lewis et un solvant.

En d'autres termes, le milieu liquide comprend au moins trois entités distinctes, à savoir, le précurseur de lithium, un solvant et une base de Lewis. A noter que dans certains cas, une même molécule peut remplir deux de ces fonctions (par exemple solvant et base de Lewis ou précurseur de lithium et base de Lewis) mais que selon

l'invention, il s'agit de l'ajout intentionnel d'une base de Lewis, avantageusement comme définie ci-dessous, en plus du précurseur et du solvant normalement mis en œuvre.

- 5 Selon le principe de la CVD, ce mélange liquide est alors pulvérisé sous forme d'aérosol puis évaporé.

De manière privilégiée, la couche est réalisée dans un matériau choisi dans le groupe suivant :

- 10 - LiPON ;
- LiSiPON ; et
- (Li,La)TiO₃.

15 Comme mentionné, les précurseurs du lithium sont peu solubles ou peu stables en solution. En effet, le lithium (Li) est un élément chimique appartenant à la première colonne du tableau périodique des éléments. Ces éléments dits alcalins possèdent, d'une manière générale, un fort caractère électropositif, conduisant principalement à la formation de complexes à forts caractères ioniques.

20 En pratique, les précurseurs du lithium mis en œuvre dans le dépôt CVD, à savoir les composés organométalliques à base de lithium, se retrouvent sous forme d'oligomères solides. Or, ces oligomères solides possèdent, en règle générale, de faibles tensions de vapeur, ainsi que de médiocres propriétés de solubilité dans les solvants classiquement utilisés pour la mise en solution des précurseurs
25 organométalliques (dits « usuels »).

La solution proposée dans le cadre de la présente invention est donc l'utilisation d'un solvant et d'une base de Lewis pour la mise en solution du précurseur du lithium. En entrant dans la sphère de coordination proche du centre métallique, la base de Lewis
30 casse la structure polymérique de l'oligomère, favorisant la formation et la stabilisation de structures dimériques voire monomériques.

Les composés chimiques ainsi formés, appelés « adduits », présentent le plus souvent des tensions de vapeur plus importantes, une solubilité dans les solvants organiques
35 aliphatiques et/ou aromatiques classiques accrue, ainsi qu'une augmentation de la stabilité thermique des précurseurs en phase gazeuse (durant la phase de transport

des vapeurs entre l'évaporateur et la chambre de dépôt) mais également chimique en phase liquide (durant la phase de stockage du précurseur dans les réservoirs sources).

5 En outre, dans le cas particulier où la base de Lewis est une amine, on fait entrer dans la sphère de coordination proche de l'élément métallique une source potentielle d'azote permettant de doper la couche à synthétiser, et ce en une seule étape.

10 Ainsi et de manière avantageuse, la base de Lewis, présente dans le mélange liquide, contenant en outre le précurseur de lithium et le solvant, est une amine, encore plus avantageusement :

- le TMEDA (N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine) ; ou
- le TMPDA (N,N,2,2-tétraméthyl-1,3-propanediamine).

15 Plus précisément, la base de Lewis aminée peut être une amine primaire (R-NH₂), secondaire (R₂-NH) ou tertiaire (NR₃), avec R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, ou une combinaison de ces groupements dans le cas d'amines secondaires et/ou tertiaires.

20 La base de Lewis aminée peut être monodente, comme cité précédemment, ou plus avantageusement bidente (diamine) de type R₂N-(CH₂)_x-NR₂ avec x = 1, 2, 3 ou 4 et R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉ ou une combinaison de ces groupements.

Enfin, la base de Lewis peut être un composé oxygéné de type éther (R-O-R) avec R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉ ou une combinaison de ces groupements.

25 A nouveau, la base de Lewis oxygénée peut être monodente comme cité précédemment (R-O-R), ou plus avantageusement bidente (Glyme x) de type R-O-(CH₂)_x-O-R avec x = 1, 2, 3 ou 4 et R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉ ou une combinaison de ces groupements.

30 Alternativement, la base de Lewis peut être de l'acétylacétone ou de l'alcool benzylique.

Un mélange de bases de Lewis peut bien sûr être mis en œuvre.

Comme déjà dit, l'utilisation d'une base de Lewis judicieusement choisie en association avec le précurseur va permettre :

- une stabilisation chimique du précurseur en solution dans le réservoir source,
- une augmentation de la solubilité de ce dernier dans les solvants organiques aliphatiques et/ou aromatiques classiques,
- une stabilisation de la structure moléculaire du précurseur durant la phase de transport sous forme de gaz entre l'évaporateur et la chambre de dépôt du réacteur CVD.

De manière privilégiée, le précurseur du lithium est un précurseur organométallique, avantageusement un alkoxyde, comme par exemple le lithium tert-butoxide (LiO^tBu), ou un β -dicétonate, comme l'acétylacétonate de lithium (LiAcac) et/ou le 2,2,6,6-tétraméthyl-3-5-heptanedionate de lithium (LiTMHD), ou un amidure comme le Bis-triméthylsilylamidure de lithium (LiHMDS). Il peut bien sûr s'agir d'un mélange de précurseurs de lithium.

La mise en solution sous forme liquide du précurseur de lithium, en présence d'une base de Lewis, est avantageusement réalisée au moyen d'un solvant organique aliphatique de formule brute $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$ avec $x = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ ou 9 , ou un solvant aromatique non oxygéné comme le benzène, toluène, xylène, mesitylène..., ou bien encore un solvant organique oxygéné de type alcool, comme le butanol ou l'isopropanol. Le monoglyme est également un solvant possible. Il peut s'agir d'un mélange de solvants.

Contrairement à l'art antérieur où le précurseur du lithium était fourni sous forme solide, la présente invention propose de vaporiser un précurseur de lithium se trouvant sous forme liquide. Bien sûr, si le précurseur de lithium n'est pas liquide, il peut avoir une forme initiale solide. Sa mise en solution à l'aide d'au moins un solvant et une base de Lewis constitue alors une étape intermédiaire avant sa mise sous forme vapeur.

Dans le mélange liquide, la concentration molaire en base de Lewis est généralement 1 à 20 fois supérieure à celle du précurseur de lithium. La concentration en Li peut être comprise avantageusement entre 0,01 M et 1 M.

Comme déjà dit, la couche, notamment l'électrolyte, peut contenir d'autres éléments en dehors du lithium (Li), en particulier du phosphore (P), de l'azote (N), de l'oxygène (O), du silicium (Si), du titane (Ti) ou du lanthane (La). Ces éléments peuvent être apportés grâce au précurseur de lithium, ou éventuellement via d'autres précurseurs.

Dans un mode de réalisation privilégié, ces autres éléments, notamment le phosphore et/ou l'azote, sont également apportés sous forme liquide. Il s'agit avantagement de précurseurs organométalliques mis en solution ou sous forme de liquides purs.

10 Dans ce cas de figure, le mélange liquide contient alors, outre le précurseur de lithium, la base de Lewis et le solvant, au moins un autre précurseur organométallique.

Pour le phosphore, des solutions à base de phosphate, comme le triphényl phosphate (TPPa) ou triméthyl phosphate (TMPa), ainsi que des solutions à base de phosphite, par exemple le triphényl phosphite (TPPi) ou triméthyl phosphite (TMPi), peuvent être utilisées. La concentration des solutions est avantagement comprise entre 0,01M et 1M.

20 Le précurseur de Ti peut être de type alkoxyde ou β -dicétonate ou oxo- β -dicétonate (par exemple $\text{TiO}(\text{Acac})_2$) ou alcoxo- β -dicétonate (par exemple $\text{Ti}(\text{OR})_2(\text{TMHD})_2$). Le précurseur de La peut être de type β -dicétonate complexé ou non (par exemple $\text{La}(\text{TMHD})_3$) ou son adduit (par exemple $\text{La}(\text{TMHD})_3$ tétraglyme).

25 Les différents précurseurs peuvent être préparés ou apportés dans des solutions ou mélanges différents, en particulier deux, par exemple l'un contenant Li + N et l'autre P. Alternativement, tous les précurseurs se trouvent dans le même mélange (par exemple Li + P + N), qui de fait contient également la base de Lewis et le solvant. Comme déjà dit, c'est éventuellement la base de Lewis qui constitue la source

30 d'azote.

De manière classique, le procédé selon l'invention est réalisé dans un réacteur de dépôt de type CVD. Il peut être mis en œuvre aussi bien à basse pression qu'à pression atmosphérique.

35

A pression atmosphérique, le procédé compte les étapes suivantes :

- introduction des précurseurs : pulvérisation sous forme d'aérosol. L'aérosol peut-être généré soit par une céramique piézoélectrique, soit par un système de type buse de pulvérisation, soit par l'intermédiaire d'injecteurs de liquides de type automobile ;
- transfert de l'aérosol jusqu'à la chambre de dépôt par une canalisation dans laquelle on injecte un gaz porteur (Ar, O₂, N₂, air) ;
- évaporation des précurseurs à proximité de la surface du substrat chauffé ;
- réaction à la surface du substrat chauffé (possibilité d'injecter des gaz réactifs dans la chambre de dépôt). Le substrat peut être chauffé entre 200 et 700°C.

A basse pression, le procédé compte les étapes suivantes :

- introduction des précurseurs : pulvérisation par l'intermédiaire d'injecteurs de liquides de type automobile puis évaporation dans un évaporateur ;
- transfert du mélange gazeux jusqu'à la chambre de dépôt par une canalisation chauffée ;
- réaction à la surface du substrat chauffé. Possibilité d'injecter des gaz réactifs dans la chambre de dépôt: O₂, N₂O, H₂, NH₃... La pression dans la chambre est fixée. Elle est comprise entre 0,1 mbar et 500 mbar. La température du substrat est comprise entre 200 et 800°C, avantageusement entre 300 et 500°C.

Dans les deux cas, les débits de précurseurs sont soigneusement contrôlés. Les vitesses de dépôt peuvent dépasser 750 nm/h.

- Comme déjà mentionné, notamment dans l'application privilégiée concernant les électrolytes pour micro-batteries, le procédé selon l'invention permet avantageusement la réalisation de couches sur des structures texturées 3D.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

- La manière dont l'invention peut être réalisée et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation qui suivent, donnés à titre indicatif et non limitatif, à l'appui des figures annexées parmi lesquelles :
- La figure 1 illustre la mesure de spectroscopie d'impédance permettant de calculer la conductivité ionique d'un dépôt réalisé à pression atmosphérique, à l'aide du procédé selon l'invention.

La figure 2 illustre une image par MEB (microscopie électronique à balayage) d'un dépôt réalisé sur un substrat 3D à pression atmosphérique, à l'aide du procédé selon l'invention.

La figure 3 illustre la mesure de spectroscopie d'impédance permettant de calculer la conductivité ionique d'un dépôt réalisé à basse pression, à l'aide du procédé selon l'invention.

La figure 4 illustre une image par MEB (microscopie électronique à balayage) d'un dépôt réalisé sur un substrat 3D à basse pression, à l'aide du procédé selon l'invention.

10

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

I/ PREPARATION D'UNE COUCHE DE LIPON :

I-1/ Mode de réalisation à pression atmosphérique :

Un mélange de LiAcac ou LiTMHD et de TPPa est utilisé à des concentrations comprises entre 0,03M et 0,12M. Le solvant utilisé est le butanol ou le toluène en ajoutant, comme base de Lewis, de l'acétylacétone ou de l'alcool benzylique ou du TMEDA, ou un mélange de ces derniers (avec une concentration molaire comprise entre 1 et 20 fois celle du précurseur de lithium).

Les vitesses de dépôt varient entre 50 et 300 nm/h, avec des températures du porte-substrat comprises entre 400 et 550°C.

25

La courbe de la figure 1 permet de calculer la conductivité ionique de ce matériau : 2.10^{-8} S/cm.

La conformité du dépôt est supérieure à 70% pour les facteurs de formes élevés (1:5) (Figure 2).

30

La composition mesurée par XPS est de $Li_{2.54}PO_{3.97}N_{0.19}$. La variation des concentrations des précurseurs jouent sur les rapports x, y et z de la couche de LiPON ($Li_xPO_yN_z$).

35

I-2/ Mode de réalisation à basse pression :

Le mélange de précurseurs utilisés dans ce cas est du LiO^tBu et TMEDA et du TPPa. La concentration de la solution de précurseur de Li est de 0,1M et celle de phosphore de 0,03M. La concentration en TMEDA (base de Lewis) est environ 10 fois supérieure à celle du LiO^tBu. La température du porte-substrat est comprise entre 420 et 480°C, la proportion d'oxygène varie de 25% à 60%. La pression de travail est comprise entre 10 et 20 mbar.

10 Les vitesses de dépôt sont comprises entre 220 et 980 nm/h.

Les propriétés électriques montrent une conductivité ionique de 2.10^{-9} S/cm et une conductivité électronique $<7.10^{-14}$ S/cm (Figure 3).

15 La conformité du dépôt sur des facteurs de forme importants (1:5) est de 56% (Figure 4).

Les analyses XPS et EDX mettent en évidence la formation d'une couche Li_xPO_yN_z.

20 **II/ AUTRES MATERIAUX :**

II-1/ LiSiPON à basse pression :

Un mélange constitué de :

- 25
- Bis-triméthylsilylamidure Li(hmds),
 - TMEDA, et du
 - TPPa

est utilisé à des concentrations comprises entre 0,03M et 0,1M.

30 La température du porte-substrat est comprise entre 400 et 600°C, la proportion d'oxygène varie de 25 à 70°C. La pression de travail est comprise entre 10 et 25 mbar.

Les vitesses de dépôt sont comprises entre 100 et 400 nm/h.

35

II-2/ (Li,La)TiO₃ à pression atmosphérique :

Un mélange de LiAcac ou LiTMHD, et de précurseur de Ti de type alkoxyde ou β -dicétonate ou oxo- β -dicétonate (par exemple TiO(Acac)₂) ou alcoxo- β -dicétonate
5 (par exemple Ti(OR)₂(TMHD)₂), et de précurseur de La de type β -dicétonate complexé ou non (par exemple La(TMHD)₃) ou son adduit (par exemple La(TMHD)₃tétraglyme), est utilisé à des concentrations comprises entre 0,01M et 0,1M. Le solvant utilisé est le butanol ou le toluène en ajoutant de l'acétylacétone ou de l'alcool benzylique ou du TMEDA, ou un mélange de ces derniers (avec une
10 concentration molaire comprise entre 1 et 20 fois celle du précurseur de lithium).

Les vitesses de dépôt varient entre 50 et 500 nm/h, avec des températures du porte-substrat comprises entre 400 et 650°C.

15 **II-3/ (Li,La)TiO₃ à basse pression :**

Un mélange de LiTMHD et de Ti(OiPr)₂(TMHD)₂ et La(TMHD)₃ est utilisé à des concentrations comprises entre 0,01M et 0,1M. Le solvant utilisé est le monoglyme en ajoutant du TMEDA (avec une concentration molaire comprise entre 1 et 20 fois
20 celle du précurseur de lithium).

Les vitesses de dépôt varient entre 50 et 500 nm/h, avec des températures du porte-substrat comprises entre 400 et 800°C, de préférence entre 500 et 650°C.

REVENDICATIONS

1. Procédé de réalisation par CVD d'une couche à base de lithium mettant en œuvre un mélange liquide comprenant un précurseur de lithium, une base de Lewis et un solvant.
5
2. Procédé de réalisation par CVD d'une couche à base de lithium selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que le mélange liquide est pulvérisé sous forme d'aérosol puis évaporé.
10
3. Procédé de réalisation par CVD d'une couche à base de lithium selon la revendication 1 ou 2, *caractérisé* en ce que la couche est réalisée en LiPON, LiSiPON ou (Li,La)TiO₃.
- 15 4. Procédé de réalisation par CVD d'une couche à base de lithium selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que la base de Lewis est une amine, avantageusement de type TMEDA ou TMPDA.
- 20 5. Procédé de réalisation par CVD d'une couche à base de lithium selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que le précurseur de lithium est un précurseur organométallique, avantageusement un alkoxyde, un β-dicétonate ou un amidure.
- 25 6. Procédé de réalisation par CVD d'une couche à base de lithium selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que le solvant est un solvant organique aliphatique ou aromatique non oxygéné, comme le toluène ou l'octane, ou un solvant organique oxygéné de type alcool, comme le butanol ou l'isopropanol.
- 30 7. Procédé de réalisation par CVD d'une couche à base de lithium selon l'une des revendications 3 à 6, *caractérisé* en ce que le précurseur de phosphore et/ou le précurseur d'azote se présente également sous forme liquide ou sous forme de solution.

8. Procédé de réalisation par CVD d'une couche à base de lithium selon la revendication 7, *caractérisé* en ce que le précurseur de phosphore et/ou le précurseur d'azote est ajouté dans le mélange liquide contenant le précurseur de lithium.
- 5
9. Procédé de réalisation par CVD d'une couche à base de lithium selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que la couche est réalisée sur une structure texturée 3D.
- 10
10. Procédé de réalisation par CVD d'une couche à base de lithium selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que la couche constitue l'électrolyte d'une micro-batterie.

1/2

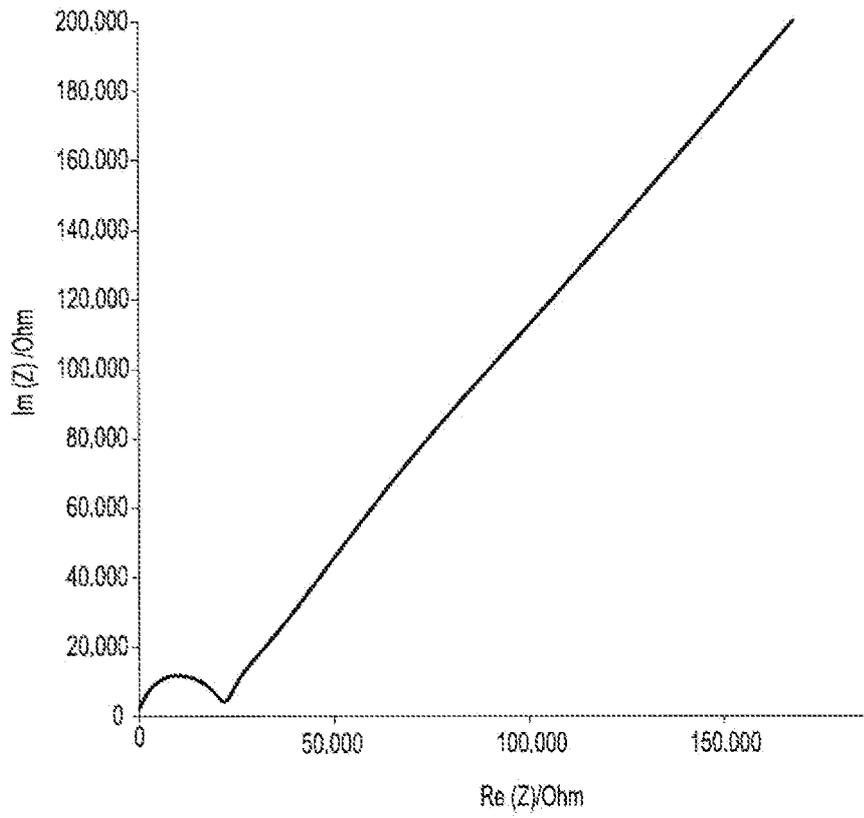


Fig. 1

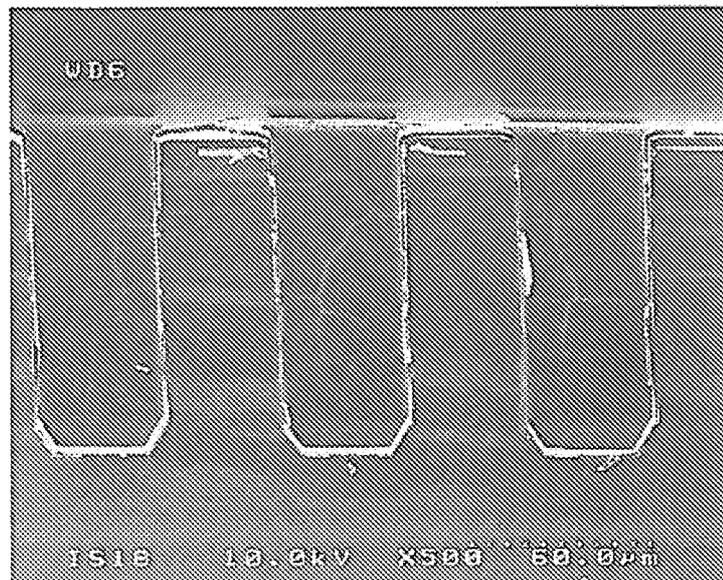


Fig. 2

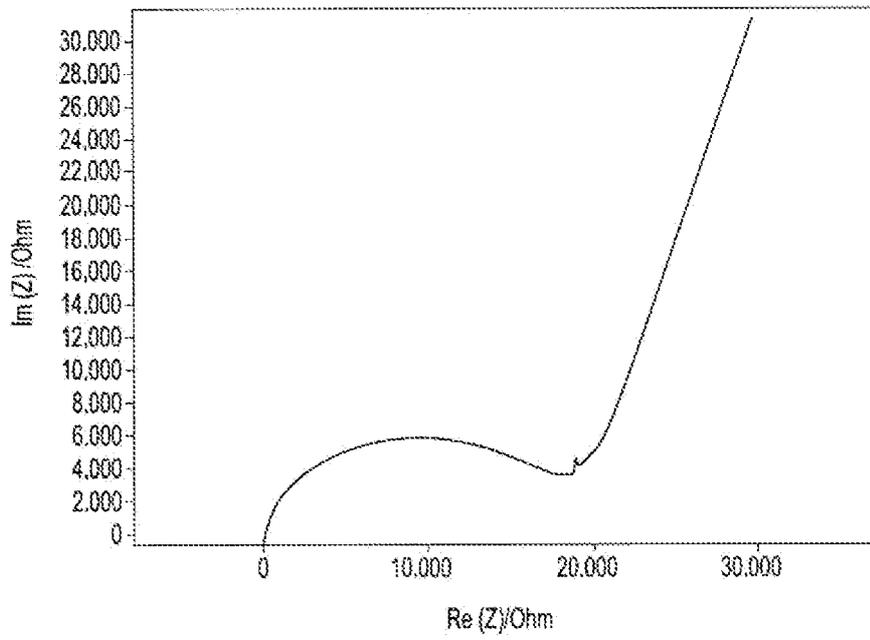


Fig. 3

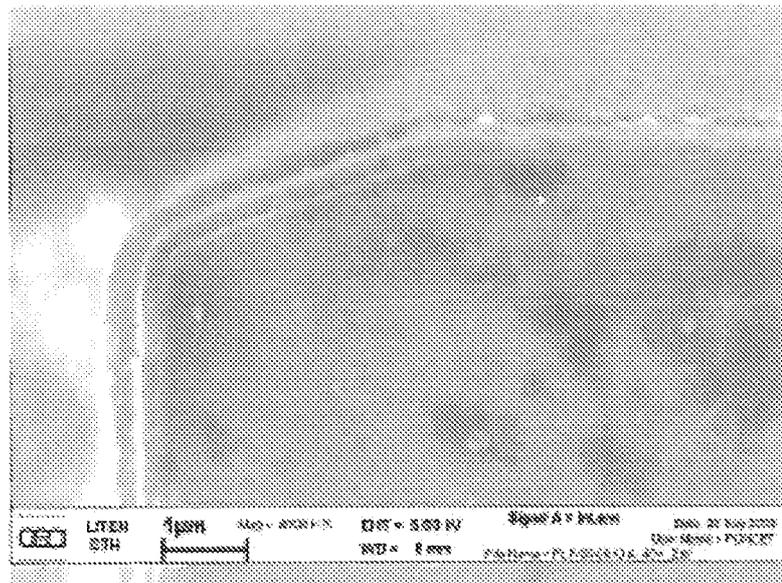


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2011/052899

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C23C16/30 C23C16/448 H01M10/0562
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BORNAND ET AL: "Deposition of LiTaO ₃ thin films by pyrosol process", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 304, no. 1-2, 1 July 1997 (1997-07-01), pages 239-244, XP005278722, ISSN: 0040-6090, DOI: DOI:10.1016/S0040-6090(97)00172-7	1,2,5,6
Y	Pages 239-240, "2. Experimental" ----- -/--	4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 April 2012

Date of mailing of the international search report

11/04/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Patterson, Anthony

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/052899

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>CHO SANG-IN ET AL: "Improvement of discharge capacity of LiCoO₂ thin-film cathodes deposited in trench structure by liquid-delivery metalorganic chemical vapor deposition", APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, vol. 82, no. 19, 12 May 2003 (2003-05-12), pages 3345-3347, XP012034041, ISSN: 0003-6951, DOI: DOI:10.1063/1.1571958 abstract page 3345, right-hand column, line 4 - line 16</p>	1,5,9,10
X	<p>----- WO 02/27063 A2 (HARVARD COLLEGE [US]; GORDON ROY G [US]; BECKER JILL [US]; HAUSMANN DE) 4 April 2002 (2002-04-04) examples 9,10</p>	1-3,5-8
X	<p>----- YAMAGUCHI N ET AL: "High-rate deposition of LiNbO₃ films by thermal plasma spray CVD", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 316, no. 1-2, 21 March 1998 (1998-03-21), pages 185-188, XP004146236, ISSN: 0040-6090, DOI: DOI:10.1016/S0040-6090(98)00412-X Pages 185-186, "2. Experiment"</p>	1,2,5
Y	<p>----- US 6 214 105 B1 (HINTERMAIER FRANK S [DE] ET AL) 10 April 2001 (2001-04-10) claims 1,3,11</p>	4
A	<p>----- US 2005/016458 A1 (ZHANG JI-GUANG [US] ET AL) 27 January 2005 (2005-01-27) cited in the application examples</p> <p>-----</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2011/052899

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0227063	A2	04-04-2002	EP 1327010 A2
			EP 1772534 A2
			JP 2004527651 A
			JP 2009079297 A
			KR 20070107813 A
			US 2004043149 A1
			US 2005277780 A1
			US 2012028478 A1
			WO 0227063 A2

US 6214105	B1	10-04-2001	NONE

US 2005016458	A1	27-01-2005	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/052899

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C23C16/30 C23C16/448 H01M10/0562 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C23C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BORNAND ET AL: "Deposition of LiTaO3 thin films by pyrosol process", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 304, no. 1-2, 1 juillet 1997 (1997-07-01), pages 239-244, XP005278722, ISSN: 0040-6090, DOI: DOI:10.1016/S0040-6090(97)00172-7	1,2,5,6
Y	Pages 239-240, "2. Experimental" ----- -/--	4
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
3 avril 2012	11/04/2012	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Patterson, Anthony	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>CHO SANG-IN ET AL: "Improvement of discharge capacity of LiCoO₂ thin-film cathodes deposited in trench structure by liquid-delivery metalorganic chemical vapor deposition", APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, vol. 82, no. 19, 12 mai 2003 (2003-05-12), pages 3345-3347, XP012034041, ISSN: 0003-6951, DOI: DOI:10.1063/1.1571958 abrégé page 3345, colonne de droite, ligne 4 - ligne 16</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,5,9,10
X	<p>WO 02/27063 A2 (HARVARD COLLEGE [US]; GORDON ROY G [US]; BECKER JILL [US]; HAUSMANN DE) 4 avril 2002 (2002-04-04) exemples 9,10</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-3,5-8
X	<p>YAMAGUCHI N ET AL: "High-rate deposition of LiNbO₃ films by thermal plasma spray CVD", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 316, no. 1-2, 21 mars 1998 (1998-03-21), pages 185-188, XP004146236, ISSN: 0040-6090, DOI: DOI:10.1016/S0040-6090(98)00412-X Pages 185-186, "2. Experiment"</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,2,5
Y	<p>US 6 214 105 B1 (HINTERMAIER FRANK S [DE] ET AL) 10 avril 2001 (2001-04-10) revendications 1,3,11</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	4
A	<p>US 2005/016458 A1 (ZHANG JI-GUANG [US] ET AL) 27 janvier 2005 (2005-01-27) cité dans la demande exemples</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2011/052899

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
WO 0227063	A2	04-04-2002	EP 1327010 A2	16-07-2003
			EP 1772534 A2	11-04-2007
			JP 2004527651 A	09-09-2004
			JP 2009079297 A	16-04-2009
			KR 20070107813 A	07-11-2007
			US 2004043149 A1	04-03-2004
			US 2005277780 A1	15-12-2005
			US 2012028478 A1	02-02-2012
			WO 0227063 A2	04-04-2002

US 6214105	B1	10-04-2001	AUCUN	

US 2005016458	A1	27-01-2005	AUCUN	
