



(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 I441937 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 21 日

(21) 申請案號：097149784

(22) 申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 19 日

(51) Int. Cl. : C23C14/38 (2006.01)

(30) 優先權：2007/12/21 美國

61/016,038

(71) 申請人：英菲尼特電源設備股份有限公司 (美國) INFINITE POWER SOLUTIONS, INC.

(US)

美國

(72) 發明人：紐德克伯恩德 J NEUDECKER, BERND J. (DE) ; 懷塔克瑞杰 F WHITACRE, JAY

F. (US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

US 5314765

US 5618382

US 6818356B1

US 2004/0048157A1

US 2004/0142244A1

審查人員：周志浩

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：7 共 0 頁

(54) 名稱

形成用於電解質薄膜之濺鍍靶材的方法

METHOD FOR SPUTTER TARGETS FOR ELECTROLYTE FILMS

(57) 摘要

提出用於薄膜電解質之替代濺鍍靶材組成或配置，藉此濺鍍靶材材料系統具有足夠的電傳導性以允許使用(脈衝式)DC 靶材電力進行濺鍍沉積。在從電傳導性靶材材料系統進行反應性濺鍍沉積之後，電解質薄膜材料得到其所需之電絕緣性及鋰離子傳導特性。

Alternative sputter target compositions or configurations for thin-film electrolytes are proposed whereby the sputter target materials system possesses sufficient electrical conductivity to allow the use of (pulsed) DC target power for sputter deposition. The electrolyte film materials adopt their required electrically insulating and lithium-ion conductive properties after reactive sputter deposition from the electrically conducting sputter target materials system.

100 . . . 程序
101、103、105、
107 . . . 步驟

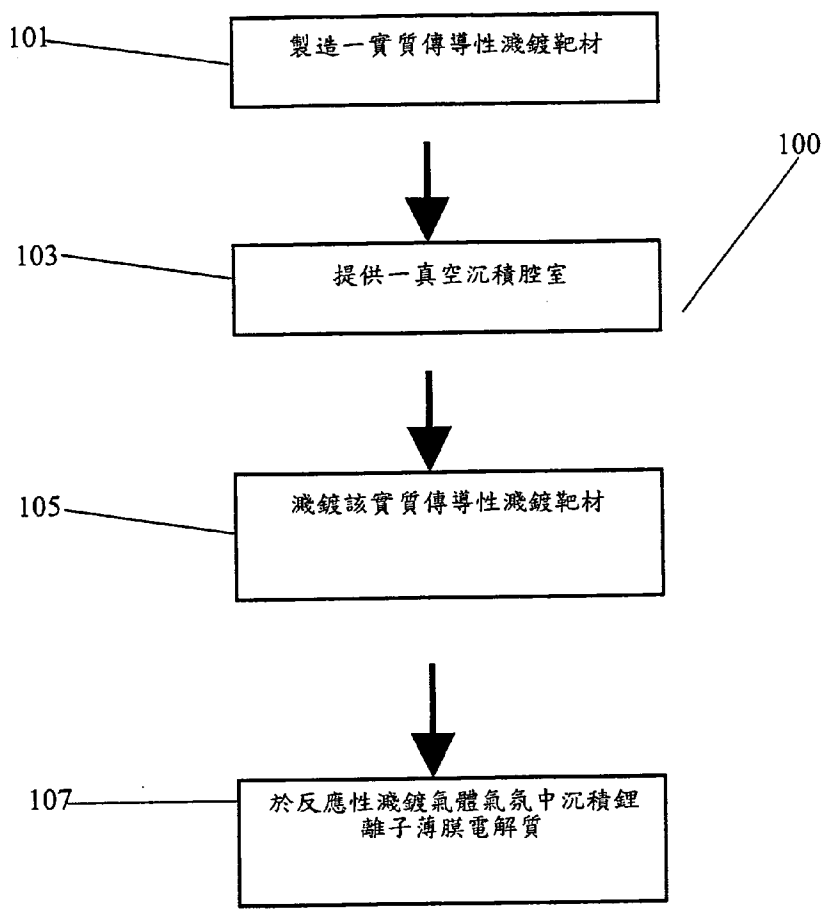


圖1

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：97149784

※ 申請日期：2008 年 12 月 19 日

※IPC 分類：

C23C 14/38 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

形成用於電解質薄膜之濺鍍靶材的方法

METHOD FOR SPUTTER TARGETS FOR ELECTROLYTE FILMS

二、中文發明摘要：

提出用於薄膜電解質之替代濺鍍靶材組成或配置，藉此濺鍍靶材材料系統具有足夠的電傳導性以允許使用（脈衝式）DC 靶材電力進行濺鍍沉積。在從電傳導性靶材材料系統進行反應性濺鍍沉積之後，電解質薄膜材料得到其所需之電絕緣性及鋰離子傳導特性。

三、英文發明摘要：

Alternative sputter target compositions or configurations for thin-film electrolytes are proposed whereby the sputter target materials system possesses sufficient electrical conductivity to allow the use of (pulsed) DC target power for sputter deposition. The electrolyte film materials adopt their required electrically insulating and lithium-ion conductive properties after reactive sputter deposition from the electrically conducting sputter target materials system.

四、指定代表圖：

本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之裝置符號簡單說明：

100 程序

101、103、 步驟

105、107

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

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明與用於薄膜電化學能量儲存及轉換裝置的鋰離子薄膜電解質的製造有關。

【先前技術】

目前，鋰離子電解質膜層是由陶瓷、絕緣濺鍍靶材沉積而成，其利用射頻(RF)激發(1MHz-1GHz)於濺鍍靶材上、以RF微調器與RF匹配網路而行。此方式的主要理由在於，陶瓷靶材組成或計量可製為與欲沉積之鋰離子膜層的計量相同、或至少大部分相似；然而，使用陶瓷絕緣濺鍍靶材與RF濺鍍方法之相關成本高、沉積區域與速率受限、且有硬體精密度之挑戰。

電絕緣類型靶材在濺鍍時一般需使用RF激發；否則，如未使用RF激發(例如：以直流電流(DC)、脈衝式DC(如250kHz)、或較低頻率之交流電流(AC；如100kHz)激發)，靶材表面實質上會充電，並以電弧的形式對基板、腔室壁及/或深空間屏蔽釋放建立之電荷。電弧的程度可能嚴重到使連接至濺鍍靶材的電源中之電子裝置都無法避免此事件的發生，其對基板上薄膜成長有不利的影響；或是濺鍍程序會因為電源的預防性電子裝置而過度頻繁地被中斷，導致無法發生濺鍍沉積。不幸的是，在濺鍍靶材周圍的全部RF電子裝置都相當昂貴，且需要真空沉積

腔室以與 RF 相容。在半導體製程中所使用的大部分大型濺鍍沉積工具並不與 RF 相容，而僅與直流電流(DC)或脈衝式 DC 相容；設計或建造新的、大型的真空沉積腔室耗費相當的時間與金錢，這是因為這種腔室並不被大量建造與販售。

RF 濺鍍的另一個問題是，對於氧化物介電質薄膜沉積而言，由於在製造大面積陶瓷濺鍍靶材時適用於濺鍍程序的厚度限制(例如：1/4 英吋)，陶瓷靶材一般是由多個較小瓦材(tile)形成。此外，RF 濺鍍所需之反應器也較為複雜；特別是在 RF 系統中，對濺鍍陰極的低電容有效 RF 電力分佈之工程是困難的，向前饋送低電容以及將電力返送至反應腔室的真空管通常會暴露電力路徑，使得在某些相配網路之阻抗調整的條件下產生擴散電漿放電。

一般而言，大面積、絕緣的陶瓷濺鍍靶材是難以製造的，這是因為在高速濺鍍沉積之熱應力下進行濺鍍時，就陶瓷濺鍍靶材之瓦材性能需求而言，其組成瓦材尺寸(單一瓦材或多重瓦材)係受限於今日的可用陶瓷處理方法(冷壓加上後續的燒結、或是對適當的起始粉末進行熱壓)。然而，在使用於磁控濺鍍靶材時，由於陶瓷瓦材固有的脆性及其受限之實際厚度(就實際使用需求而言，一般厚度約 1/2 至 1/4 英吋)，其中磁電管(magnetron)的磁場必須均勻穿透濺鍍靶材的瓦材厚度，因而瓦材製造者面臨一種具挑戰性的任務：在受限於其厚度下，使靶材

瓦材盡可能為大。故，靶材製造者已遭遇較寬鬆定義的每一靶材瓦材材料之面積/厚度比限制的困難，在該限制上靶材瓦材產率係變低至不具經濟效益。為求實際可用以及妥善實行 Li_3PO_4 濺鍍靶材瓦材，今日對 1/4 英吋厚之靶材的瓦材尺寸限制係直徑為 10" 之等級、或非碟形之 7"×7" 大小。

除了難以(或甚至不可能)製造出在高速濺鍍沉積下仍機械上足以回復之大面積、絕緣的陶瓷濺鍍靶材外，仍有其他問題會使得已發展良好之陶瓷濺鍍靶材(例如 Al_2O_3)與較未發展之陶瓷材料(例如 Li_3PO_4)的理論可行之濺鍍靶材面積分別受到限制而低於約 1000 cm^2 與 500 cm^2 ，例如局部充電/起弧、與其他區域之串音、以及電源與沉積環境之間嚴重且變化之阻抗不匹配。

鑑於陶瓷瓦材製造以及 RF 靶材激發之相關使用的上述問題，如果金屬瓦材所需之反應濺鍍沉積可行的話，便樂於從陶瓷轉換為金屬靶材瓦材，因為厚度約為 4 英吋之金屬板可更輕易地製造為具有大面積。另一項使用金屬靶材優於陶瓷靶材的固有好處係源於金屬靶材之絕佳延展性使其可於高出相當程度之沉積功率與沉積速率下進行濺鍍，其於濺鍍靶材瓦材內部產生一具應力之溫度梯度，相較於脆性的陶瓷瓦材而言，金屬靶材瓦材可藉此而更直接地進行處理。

鋰離子薄膜電化學儲存與轉換裝置的大量生產之經濟效益係與既定生產量之主要花費高度相關，而生產量係

受到沉積速率、沉積面積、沉積產量與設備暖機時間影響。因此，在將鋰離子薄膜電化學儲存與轉換裝置的生產製程放大為工業等級時，必須結合 RF 濺鍍靶材使用相對較小的脆性陶瓷濺鍍靶材或靶材瓦材的問題會是一個明顯的經濟障礙。

為避免 RF 濺鍍中所涉及的成本與工具問題，可使用 DC 或脈衝式 DC 靶材激發功率而從電傳導濺鍍靶材濺鍍沉積出電解質或介電質膜層。在這種情況下，充電與電弧的問題會變得較少且其一般係可受控制。這些 DC 濺鍍方法皆比 RF 便宜，且在真空沉積系統中皆較易於施行。然而，為了從電傳導濺鍍靶材得到電絕緣、但為離子(此處為鋰離子)傳導的電解質或介電質膜層，必須在反應性氣氛中濺鍍沉積靶材材料，以得正確計量比之電絕緣薄膜組成。在某些例子中，可選擇經由從適當的第二濺鍍靶材進行共濺鍍而得到正確的薄膜計量比；若為電絕緣，其需 RF 功率激發；而若為電傳導，則可藉由 DC 或脈衝式 DC 進行濺鍍。

在產生濺鍍沉積靶材的領域中並沒有關於在沉積時可以 DC 或脈衝式 DC 沉積來製造絕緣/介電、含具電解質特性之鋰薄膜的實質記錄，也沒有對特別使用替代濺鍍靶材組成或配置以進行濺鍍材料之 DC 沉積、使其在沉積時同時藉由變成電絕緣與離子傳導而轉化為電解質的公開工作文獻，這種公開資訊或專利的不足不只是關於鋰離子，也關於所有的電解質。在此領域中的大部分公

開工作文獻都是針對如何增加靶材面積、或是如何增進硬體設備。然而，本發明之動機在於製造一種傳導性靶材組成，其允許了使用 DC 或脈衝式 DC 濺鍍功率來更便宜且更快速地完成鋰離子電解質薄膜。

美國專利申請第 2006/0054496 號揭露了藉由 DC 濺鍍方法自一金屬靶材材料沉積出氧化物與氮氧化物薄膜。然而，此份文獻係針對濺鍍硬體而行，其並未解決如調整靶材的組成/結構以增進濺鍍材料(其物理氣相沉積薄膜可轉化為薄膜電解質)的 DC 功率沉積之問題。

美國專利號第 5,753,385 號(「'385 專利」)使用了鋁與鈦之金屬濺鍍靶材來形成氧化物，其用於固體氧化物燃料電池中作為高溫、氧離子傳導薄膜。雖然這些薄膜具有電解質特性，然其僅為高溫電解質特性且僅特定為氧離子相關。相對的，本發明係針對如周圍環境溫度之鋰離子電解質。形成氧離子電解質與鋰離子電解質的基本化學與物理參數是非常不同的。舉例而言，高溫氧離子電解質需要是結晶態，而本發明之鋰離子電解質僅需為玻璃態或非晶態。事實上，當本發明之鋰離子電解質在其製造期間或在其生命週期的任一時間點之後是結晶態、或變成結晶態時，其將使相關之鋰薄膜電化學儲存與轉換裝置嚴重限制為只可使用非金屬鋰離子陽極，這是因為金屬鋰陽極會經由結晶態電解質內部的晶界擴散而產生從陽極到陰極的一條電化學短路路徑，而使鋰薄膜電化學儲存與轉換裝置短路。如果無晶界存在(玻璃態

或非晶態鋰離子電解質)、或幾乎無晶界存在(奈米晶態鋰離子電解質),便不會發生無意及不想要的電化學短路形成。'385 專利可以避免使用(高溫氧離子)結晶態電解質的原因主要在於燃料電池裝置不具潛變、輕易擴散、會產生短路的金屬鋰陽極。由於本發明與'385 專利的動機與效益非常不同,熟習該領域技術之人士並不會以'385 專利為基礎而藉由非 RF 濺鍍沉積技術來製造如鋰離子薄膜電解質。

美國專利第 7,179,350B2 號揭露了一種適用於反應性濺鍍的最佳複合方式,藉此,磁控頭係由 DC 控制器與 RF 控制器兩者同時驅動。然其目的是在於濺鍍硬體的調整而並非針對用於產生鋰電解質薄膜的靶材組成。

然由於以射頻(RF)濺鍍來沉積電池與燃料電池薄膜電解質已經超過十年,用於這些成長的儀器已變為相對的小:僅止於研究與發展或引導線路系統。由於此技術已調整至需要的(有用的)完整工業等級的規模,因而需要更具經濟效益的設備以及更低成本的消耗。因此,非常需要可以在非常大面積上藉由使用較大的金屬靶材及較不昂貴的 DC 型濺鍍靶材激發而更快速、更少花費地在非常大面積上濺鍍沉積出電解質與介電質膜層,且適當的解決方式應會明顯節省在高生產量期間的時間與金錢。

【發明內容】

解決背景技術之特定缺失以及相關產業之迫切需求的本發明各種構想與實施例係詳細舉例說明於下；據此，本發明係與濺鍍靶材及形成濺鍍靶材的方法有關，其實質上處理了因習知相關技術的限制與缺失而產生的一或多種缺陷及問題。

在本文中，使用用語「電傳導」與「電絕緣」來描述材料時，係可分別與「電子性傳導」與「電子性絕緣」替換；使用這些用語所描述之材料並非排他地或內含地指該材料是否同時為傳導離子。

薄膜電化學儲存與轉換裝置包括電絕緣、但具離子傳導性之膜層，即所謂的電解質或介電質膜層。在濺鍍沉積這些膜層時，可使用電絕緣或電傳導之濺鍍靶材。本發明之薄膜電化學儲存與轉換裝置應用鋰離子電解質膜層(離子傳導膜層的一種)，其主要是傳導鋰離子。

本發明之實施例的構想之一包括了使用較不昂貴的DC或脈衝式DC方法來進行電絕緣但為鋰離子傳導薄膜(傳導性陶瓷薄膜)之濺鍍沉積；相較於較為精密複雜且較為昂貴的RF方法而言，DC或脈衝式DC兩者於任何真空沉積工具/腔室中皆可施行地更為簡單且更為可靠。這種DC或脈衝式DC的方式使用電傳導濺鍍靶材並藉由反應性濺鍍沉積而將其組成轉換為正確的薄膜計量比。

本發明之實施例的另一構想係為克服濺鍍靶材尺寸的實際限制，包括表面積與厚度、及/或多瓦材之濺鍍靶材

內的濺鍍瓦材尺寸，以沉積出所需之電絕緣、鋰離子傳導電解質或介電質膜層。

本發明之實施例的又一構想包括金屬靶材具有比對應的陶瓷材更高的熱傳導性，而可使用較厚的金屬濺鍍靶材，這是因為對於給定的濺鍍靶材厚度而言，金屬靶材於靶材自冷卻之靶材背板透過濺鍍靶材整體塊材而冷卻時更有效率，然其熱梯度一般卻小得多。使用較厚的金屬靶材之相關優點為維修排程的頻率較低、生產設備的冷機時間減少，且因而具有較低的薄膜電化學儲存與轉換裝置製造成本，這是因為較厚的濺鍍靶材可運作較長時間才需要被替換。需要在靶材厚度與濺鍍靶材表面之磁電管作用之間尋求一種折衷方式以使生產濺鍍設備的性能得以最佳化。

【實施方式】

以下將結合伴隨圖式中所示之示範實施例來進一步詳細說明本發明之上述與其他構想。

應知本發明並不限於此處所說明之特定方法、組成物、材料、製造技術、用途以及應用方式，其可視情況而加以變化；同時應知此處所使用之用語係僅為說明特定實施例之用，而非用於限制本發明之範疇。必須注意的是，在此處與如附申請專利範圍中，若非於文中特別清楚指明，單數形式「一」、「一個」以及「該」也包括

複數態樣；因此，舉例而言，「一元件」是代表一或多個元件，且包括該領域技術人士所知的等效形式。同樣的，「一步驟」或「一裝置」是代表一或多個步驟或裝置，且包括其子步驟與次要裝置。所使用之所有結合是為以可能包含的形式而被瞭解，因此，如非特別於文中指明，用語「或」應被理解為具有邏輯上「或」的定義、而非邏輯上「排除其他方式的或」的定義。此處所說明的結構是為被理解為也可代表這些結構的功能性等效例。如非於文中清楚指明，用於表達趨近之語言應可被如此理解。

如非經定義，此處所使用的所有技術性與科學性用語具有與發明所屬領域技術人士所共同熟知者相同的意義；本文說明的是較佳的方法、技術、裝置與材料，然與此處所述者具有相同效果的任何方法、技術、裝置與材料也可實際使用或用於測試本發明。本文所述之結構僅為被理解為代表這些結構的功能性等效例；除非在說明書內文或申請專利範圍中特別指明，否則如「靶材」與「靶材瓦材」等用語是可以互相交替使用的。

所說明之所有專利與其他發表文獻係藉由引用形式而併入本文，以作為說明與揭示之用；舉例而言，在這些文獻中所說明的方法可與本發明連結使用。這些文獻係單獨作為發明申請前之揭露用，而並非代表發明人認同可由先前發明或基於任何其他理由而推知這些揭露內容。

圖 1 說明了根據本發明某些實施例之用於製造鋰離子薄膜電解質的示範程序 100，該鋰離子薄膜電解質係用於薄膜電化學能量儲存與轉換裝置。舉例而言，程序 100 包括了製造一機械上強健且實質上具傳導性的濺鍍靶材(步驟 101)、提供一真空沉積腔室(步驟 103)、濺鍍該機械上強健且實質上具傳導性的濺鍍靶材(步驟 105)、以及於一反應性濺鍍氣體氣氛中沉積該鋰離子薄膜電解質(步驟 107)。

根據本發明之實施例，在步驟 101 中，濺鍍靶材係由電傳導性(或至少半導體性)靶材材料所製成，其於室溫下具有高於約 10^{-4} S/cm 之傳導度。就本發明而言，室溫下傳導度較佳是至少 10^{-8} S/cm，且最佳是在室溫下為 1 S/cm。藉由使用適當材料作為濺鍍靶材並使其運作於反應性氣體環境中，即可沉積出電絕緣但具鋰離子傳導性之薄膜。此效應仰賴於使用反應性濺鍍氣體環境，藉此讓產出之靶材材料彼此反應，並與濺鍍電漿中中性及/或離子化成分的部分子集合反應，以於基板上形成一種新的化學化合物。在步驟 107 中，於一反應性濺鍍氣體氣氛中進行之沉積可以將自一鋰離子傳導濺鍍靶材所濺鍍之材料轉化為電絕緣且具鋰離子傳導性之電解質薄膜。在步驟 107 中，可用的氣體成分包括了以氣態形式(化學元素或化學化合物)導入濺鍍反應室之氧、氮、氟、氯、溴、碘、硫、硒、碲、磷、砷、銻、鉍、鉛、碳、氫、矽、鋰、鈉、鎂與鋅。可能的靶材組成包括鋰、磷、氧、

氮、氟、氯、溴、碘、硫、硒、碲、銻、鉍、鉛、碳、氫、矽、鈉、鎂與鋅，以及選自磷酸鋰(Li_3PO_4)、氮化磷酸鋰、鋰磷化物與次磷化物(Li_xP ， $1 \leq x \leq 100$)、鋰氮化物與次氮化物(Li_xN ， $3 \leq x \leq 100$)、磷氧化物與次氧化物(PO_x ， $x \leq 2.5$)、磷氮化物與次氮化物(PN_x ， $x \leq 1.7$)、以及鋰氧化物與次氧化物(Li_xO ， $1 \leq x \leq 100$)所組成之群組的材料。也可以選擇材料系統，使得因與濺鍍氣體反應而形成於靶材表面上的任何絕緣薄膜不實質妨礙後續的沉積步驟。在沉積時，薄膜的表面上會發生反應，使得濺鍍成分與氣體成分得以轉化為電解質薄膜。

藉由使靶材具電傳導性，靶材激發的類型便不再受限於 RF 功率。因此，在步驟 103 中，所提供之真空沉積腔室不一定要與 RF 相容，否則則因大量製造工具而具有難度。同樣的，步驟 105 中的濺鍍程序也可以用比 RF 便宜的 DC 或脈衝式 DC 功率電子元件以較高速率進行。此外，步驟 107 中的沉積程序可比先前之 RF 方法更快且更便宜地完成。

根據本發明之實施例，係可以 RF(從 1MHz 至 1GHz)、AC、脈衝式 DC 與 DC 功率之任意組合(單獨或一起組合為不同形式)而進行步驟 103、105 與 107，以產生所需之薄膜。也可行的是，在步驟 107 中，可使用非濺鍍技術(例如：熱蒸鍍、化學氣相沉積、或陰極電弧沉積)來依序沉積出一種以上的薄膜成分。此一非濺鍍之成分係由一電絕緣或傳導來源沉積而成，後者之來源材料最佳是包括

在反應性氣氛中關於來源材料的化學反應性所進行之沉積。

根據本發明之實施例，步驟 101 中的濺鍍靶材可由單一化合物、多成分化合物或具有明顯不同組成之靶材範圍內的靶材瓦材集合所製成。在所有的情形中，個別瓦材區段較佳為大於 300 cm^2 。如果需要一種以上的不同種類之靶材來產生所需的薄膜，則可使用基板轉移結合選擇性靶材轉換及/或自多種濺鍍陰極之沉積，其濺鍍之物種係同時被引導向基板上正在成長的薄膜。本發明之另一附加效益為電傳導靶材比一般的電絕緣靶材熱傳導性更佳，這種熱傳導性的增加允許了比先前那些薄靶材(0.6 cm)厚之較厚靶材(達 5 cm)之使用，藉以降低靶材替換的頻率(因而降低了製造的整體成本)。

以下實例係用於提供對本發明之進一步瞭解，並納入說明書做為說明書的一部分，以描述本發明之示範實施例。

實例 1(圖 2)提供了程序 100 之一示範實施例，其中，具有組成為 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 之 LIPON 電解質薄膜 205 係藉由 DC、脈衝式 DC、AC 或 RF 反應性濺鍍而自組成為 Li_3P 之半導體靶材沉積在基板 207 上，其係浸沒於含有濺鍍材料及氧與氮反應氣體混合物(且具有、或不具如氬氣之情性氣體)之濺鍍電漿煙塵 203 中。由於沉積之 Li 與 P 物種與氧結合的親和力比氮高，故 O_2/N_2 比率係低於 1/100。對於真空沉積反應器內部的既定氧/氮比率(例

如 1/1000)而言，動能與熱動力因子兩者皆決定所成長之 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ 薄膜中的計量參數 x 、 y 與 z 。這些動能參數包括了靶材濺鍍功率(例如：對於直徑為 10 英吋之 Li_3P 靶材而言是 2000W)、脈衝週期(例如：週期為電力開啟 $2\mu\text{s}$ 及電力關閉 $2\mu\text{s}$)、靶材與基板間距離(例如：7.5cm)、沉積速率(例如： $3\mu\text{m}/\text{h}$)、基板溫度(例如： 150°C)、基板偏壓(例如：-70V)、氮氣流率(例如：300sccm)、以及氧氣流率(例如：0.3sccm，其係透過含氧量為 0.1vol%之 N_2 氣體來源而間接形成)。相對於這些動能參數，基板溫度(在其他因子中，其皆為濺鍍靶材功率之函數)以及成長薄膜表面之氧/氮比率等熱動力因子同樣會影響成長之 LIPON 薄膜的計量比。

實例 2(圖 3) 提供了程序 100 之一示範實施例，其中，具有組成為 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 之 LIPON 電解質薄膜 205 係藉由 DC、脈衝式 DC、AC 或 RF 反應性濺鍍而自由富鋰之 $\text{Li}_x\text{P}(x \gg 3)$ 305 與 Li_2O 307 所組成之複合靶材 301 沉積而成，該複合靶材 301 係由實質上彼此靠近、交替配置之 Li_xP 瓦材與 Li_2O 瓦材以微米等級或以釐米等級複合而成，因此在反應性氣體(至少是含有氮氣之濺鍍電漿煙塵 303、另含有或不含氬氣等惰性氣體)中濺鍍時，Li/P 的濃度比率達約 2.9，O/P 比率達約 3.3，而 N/P 比率約為 0.46。 $\text{Li}_x\text{P}(x \gg 3)$ 305 與 Li_2O 307 的微觀組成較佳為高於釐米尺度之複合物，這是因為其提供了濺鍍靶材 301 之一半導體性表面，其有助於在 DC 或脈衝式濺鍍條件下

操作靶材。

實例 3(圖 4)提供了程序 100 之一示範實施例，其中，濺鍍靶材 401 係包括 Li_3N 407、而非實例 2 中所述之 Li_2O 307，且所製造之濺鍍靶材 401 係於至少含有氮與氧之電漿煙塵 403 中進行 DC、脈衝式 DC、AC 或 RF 濺鍍。

實例 4 提供了程序 100 之一示範實施例，其中濺鍍靶材包括 P_2O_5 、而非實例 3(圖 4)中所述之 $\text{Li}_x\text{P}(x \gg 3)$ ，且所製造之濺鍍靶材係於至少含有氮之氣氛中進行 DC、脈衝式 DC、AC 或 RF 濺鍍。

實例 5 提供了程序 100 之一示範實施例，其中濺鍍靶材包括 PN、而非實例 4 中所述之 P_2O_5 ，且所製造之濺鍍靶材係於至少含有氮與氧之氣氛中進行 DC、脈衝式 DC、AC 或 RF 濺鍍。

實例 6 提供了程序 100 之一示範實施例，其中濺鍍靶材係由金屬鋰與 PN 之微觀複合物製得，且所製造之濺鍍靶材係於至少含有氮與氧之氣氛中進行 DC、脈衝式 DC、AC 或 RF 濺鍍。

實例 7(圖 5)提供了程序 100 之一示範實施例，其中，具有組成為 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 之 LIPON 電解質薄膜 205 係藉由 DC、脈衝式 DC、AC 或 RF 反應性濺鍍而自至少兩種個別的濺鍍靶材 201 與 501 沉積而成，其濺鍍電漿煙塵 503 與 503A 兩者皆被導向欲成長 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 電解質薄膜 205 之基板 207 上。第一濺鍍靶材 201 係製為如實例 1(圖 2)所提供者，而第二濺鍍靶材 501 係製為如實

例 5 所提供者。為增進薄膜的組成均勻性與其他所需之均勻性特徵(如厚度)，可使基板 207 於組成稍微不同的濺鍍煙塵 503 與 503A 中沿其垂直軸 505 旋轉。可在真空沉積腔室中增加一第三濺鍍靶材，其可具有與第一或第二靶材相同的組成，或是具有不同的組成，如實例 6 中所述之靶材。

實例 8(圖 6)提供了程序 100 之一示範實施例，其中，由實例 3(圖 4)所提供之 LIPON 薄膜 205 之沉積係由非濺鍍式沉積程序 600 所支持，例如從一適當的坩堝 601(如 Ta)中進行金屬鋰之阻抗性蒸鍍。被引導至成長 LIPON 薄膜 205 之鋰蒸氣 603 不僅調整了薄膜 205 中的鋰濃度，其亦透過在含氮氣與氧氣氣氛 403 與 605 中進行鋰沉積而改變了共同沉積至薄膜的氧與氮濃度。為增進薄膜的組成均勻性與其他所需之均勻性特徵(如厚度)，可使基板 207 沿其垂直軸 505 旋轉。

實例 9 提供了程序 100 之一示範實施例，其中由實例 8 所提供之沉積係包含一隔板機制，其可暫時中斷濺鍍沉積或非濺鍍沉積數秒至數分鐘，以產生出不同電解質作用層的層狀堆疊，其可藉由沉積期間或沉積後之 LIPON 薄膜熱處理而擴散或不擴散至彼此中。

實例 10(圖 7)提供了程序 100 之一示範實施例，其中，濺鍍靶材 701 是由 $\text{Li}_{50}\text{Al}_{50}$ 合金製造而成，且在含有濺鍍材料以及 $\text{F}_2\text{-Ar}$ 之反應性氣體混合物的濺鍍電漿煙塵 703 中進行 DC、脈衝式 DC、AC 或 RF 濺鍍沉積而產生

了玻璃態的鋰離子電解質 LiAlF_4 705。 $\text{Li}_{50}\text{Al}_{50}$ 合金具金屬傳導性，且可於惰性氣體(如氬氣)氣氛中利用標準冶金方法而製造為達 5cm 厚。由於此靶材具有高熱傳導性，可透過靶材背板 709 而進行靶材背側 707 之冷卻 711，故仍可濺鍍此一厚靶材 701。這種厚靶材的替換頻率比較薄靶材低，因而可減少 (i) 真空沉積反應器的維修時程以及 (ii) 運作成本。

上述實施例與實例僅作為示例之用，該領域技術人士可由此處說明之實施例而得知各種變化例，其皆涵蓋於本發明之揭示範圍內。因此，本發明係由如附申請專利範圍加以限定，因而本發明涵蓋了所提供之修飾例，其皆不脫如附申請專利範圍與其等效例之範疇。

【圖式簡單說明】

本發明之部分特徵與優勢係參照特定較佳實施例而加以說明，其係用於說明、但非限制本發明。

伴隨之圖式用於提供對本發明之進一步理解並構成本發明說明書的一部分，且說明了本發明的示範實施例與說明，其用於闡明本發明之原理，在圖式中：

圖 1 係根據本發明之一實施例而說明處理步驟的順序，其可用於製造用於薄膜電化學能量儲存與轉換裝置之鋰離子薄膜電解質；

圖 2 說明了在 O_2/N_2 反應性電漿濺鍍煙塵中自一 Li_3P

濺鍍靶材濺鍍沉積一電解質薄膜的實施例，其中基板係浸沒於該 O_2/N_2 反應性電漿濺鍍煙塵中，使電解質薄膜沉積於基板上；

圖 3 說明了自含有 Li_xP 相與 Li_2O 相之化合濺鍍靶材濺鍍沉積一電解質薄膜之實施例；

圖 4 說明了在以 Li_3N 取代 Li_2O 時自圖 3 進行濺鍍沉積之實施例；

圖 5 說明了在一基板上濺鍍沉積一電解質薄膜之實施例，該基板係浸沒於由兩種不同濺鍍靶材所形成的兩種電漿內；

圖 6 說明了在一基板上濺鍍沉積一電解質薄膜之實施例，其係由將濺鍍沉積的電漿濺鍍煙塵與反應性蒸鍍的蒸發煙塵引導至基板上而產生；

圖 7 說明了一種以厚金屬濺鍍靶材進行電解質薄膜濺鍍沉積的方法的實施例。

【主要裝置符號說明】

100	程序
101、103、	步驟
105、107	
201	靶材
203	電漿煙塵
205	薄膜

207	基板
301	複合靶材
303	電漿煙塵
305	Li_xP
307	Li_2O
401	靶材
403	電漿煙塵
407	Li_3N
501	靶材
503、503A	電漿煙塵
505	垂直軸
600	沉積程序
601	坩堝
603	鋰蒸氣
605	氣氛
701	靶材
703	電漿煙塵
705	LiAlF_4
707	靶材背側
709	靶材背板
711	冷卻

七、申請專利範圍：

1. 一種製造一鋰離子薄膜電解質的方法，包括：
提供在室溫下的電子傳導率不低於 10^{-8} S/cm 之一電氣上傳導性濺鍍靶材；
提供一真空沉積腔室；
濺鍍該傳導性濺鍍靶材；以及
於一反應性濺鍍氣體氣氛中沉積一鋰離子薄膜電解質。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該薄膜電解質包括鋰磷氮氧化物(lithium phosphorus oxynitride)。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鋰離子薄膜電解質包括至少一選自下列所組成之群組的元素：氧、氮、氟、氯、溴、碘、硫、硒、碲、磷、砷、銻、鉍、鉛、碳、氫、矽、鈉、鎂、鋅。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該真空沉積腔室不與 RF 相容。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應性濺鍍氣體氣氛包括至少一選自下列所組成之群組的元素：氧、氮、氟、氯、溴、碘、硫、硒、碲、磷、砷、銻、鉍、鉛、碳、氫、矽、鋰、鈉、鎂、鋅。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，更包括於濺鍍沉積製程條件下以一氣體化學元素的形式提供具有該至少一元素之該反應性濺鍍氣體氣氛。
7. 如申請專利範圍第 5 項之方法，更包括於濺鍍沉積製

程條件下以氣體化學化合物的形式提供具有該至少一元素之該反應性濺鍍氣體氣氛。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該傳導性濺鍍靶材包括至少一選自下列所組成之群組的元素：氧、氮、氟、氯、溴、碘、硫、硒、碲、磷、砷、銻、鉍、鉛、碳、氫、矽、鋰、鈉、鎂、鋅。
9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該傳導性濺鍍靶材包括至少一選自下列所組成之群組的材料：磷化鋰與次磷化鋰 (Li_xP , $1 \leq x \leq 100$)、氮化鋰與次氮化鋰 (Li_xN , $3 \leq x \leq 100$)、磷氧化物與次氧化物 (PO_x , $x \leq 2.5$)、磷氮化物與次氮化物 (PN_x , $x \leq 1.7$)、氧化鋰與次氧化鋰 (Li_xO , $1 \leq x \leq 100$) 以及磷元素。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包括以頻率範圍介於 1 MHz 與 1 GHz 之間的射頻 (RF) 電力來激能該傳導性濺鍍靶材。
11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包括以頻率範圍介於 1 Hz 與 1 MHz 之間之交流 (AC) 電力來激能該傳導性濺鍍靶材。
12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包括以直流 (DC) 電力來激能該傳導性濺鍍靶材。
13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包括以脈衝式直流 (脈衝式 DC) 電力來激能該傳導性濺鍍靶材。
14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包括以一 RF、AC、脈衝式 DC 與 DC 之組合所構成之一混合電力來激能

該傳導性濺鍍靶材。

15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該傳導性濺鍍靶材在室溫下的電子傳導率高於 10^{-4} S/cm。
16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該傳導性濺鍍靶材在室溫下的電子傳導率高於 1 S/cm。
17. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包括於基板表面將該傳導性濺鍍靶材材料轉化為薄膜電解質材料。
18. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包括使用超過一種傳導性濺鍍靶材來沉積該薄膜電解質。
19. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包括提供一或多種非濺鍍沉積層至一成長薄膜區上。
20. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包括以一交替週期形式提供一或多種非濺鍍沉積層至一成長薄膜區上。
21. 如申請專利範圍第 19 項之方法，更包括自一材料源提供該非濺鍍沉積，該材料源係電傳導或電絕緣。
22. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該傳導性濺鍍靶材包括一介於 0.6 cm 與 5 cm 間之厚度。
23. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該傳導性濺鍍靶材包括靶材瓦材(tile)區段。
24. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該靶材瓦材區段包括至少一選自下列所組成之群組的元素：一單相材料、一多相材料、一材料複合物。
25. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該靶材瓦材區段中至少其一係大於 300 cm^2 。

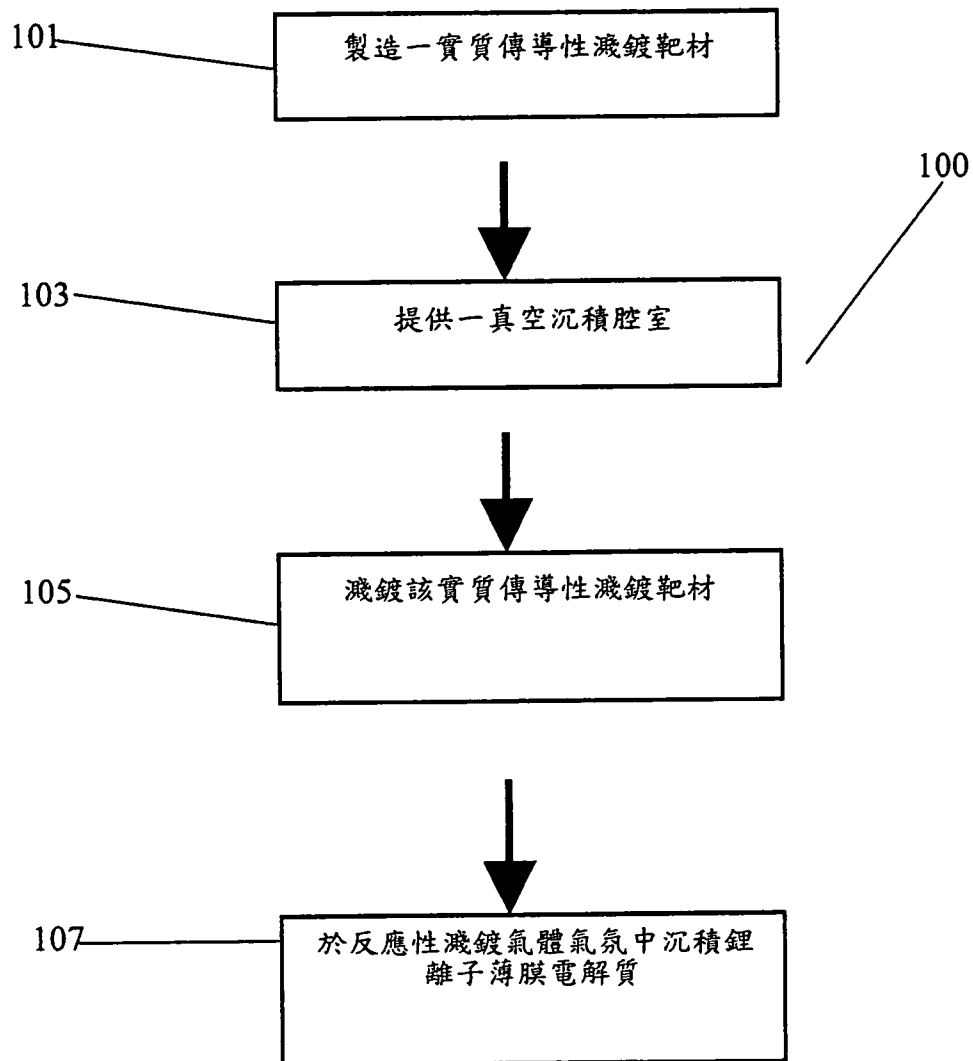


圖1

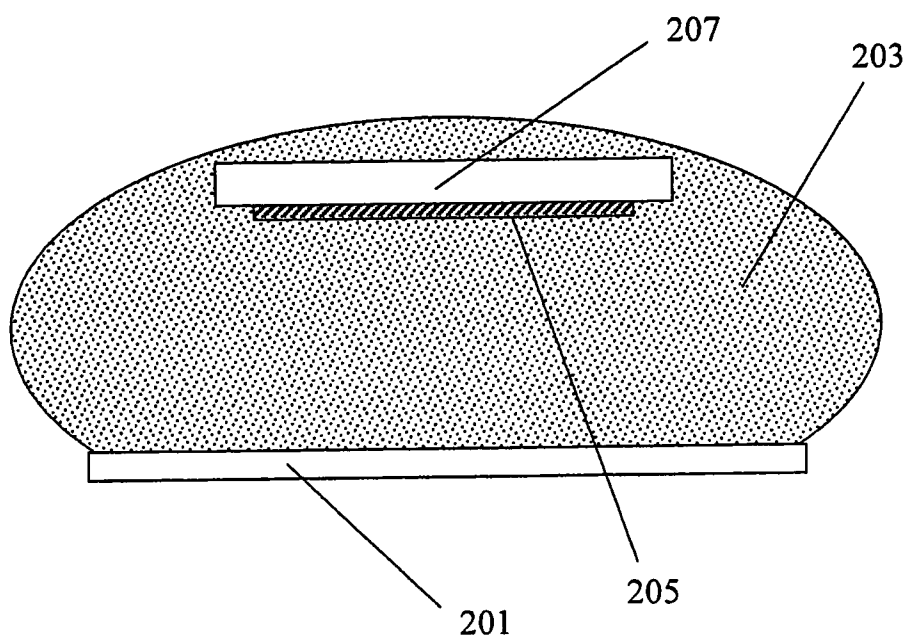
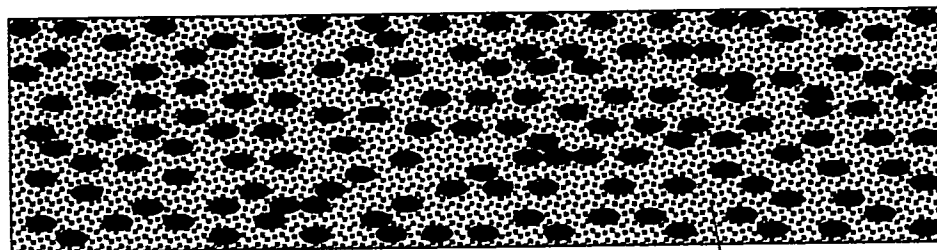


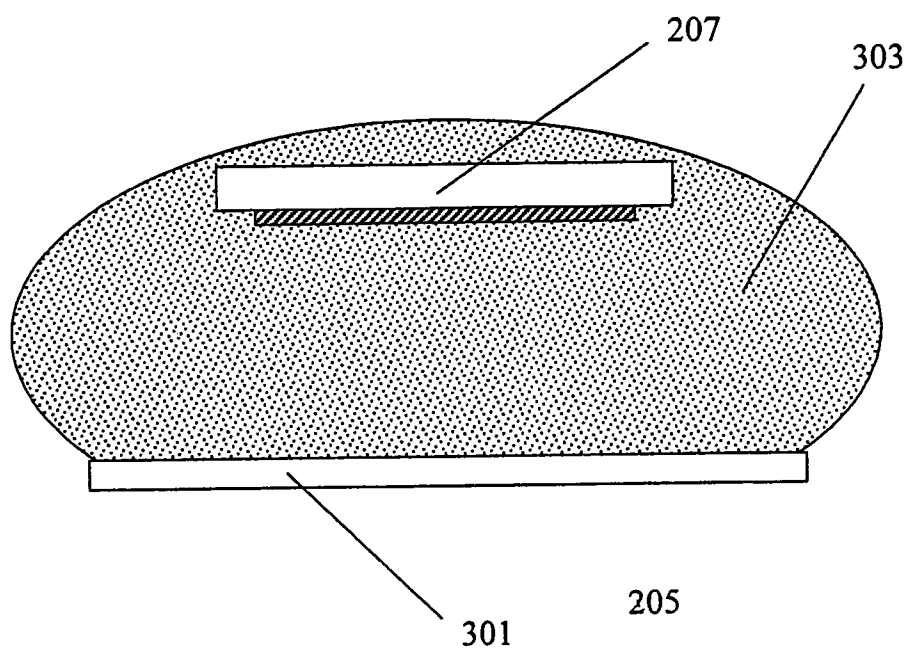
圖2



307

301

305



207

303

301

205

圖3

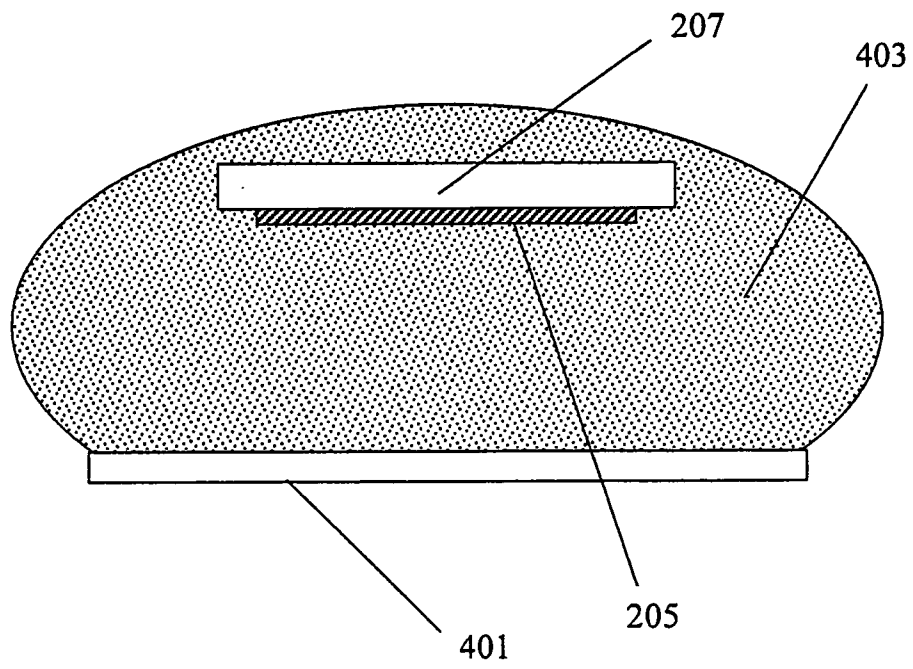
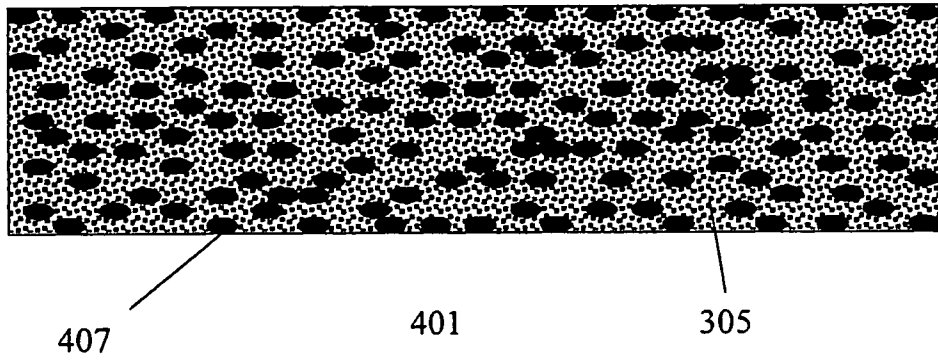


圖4

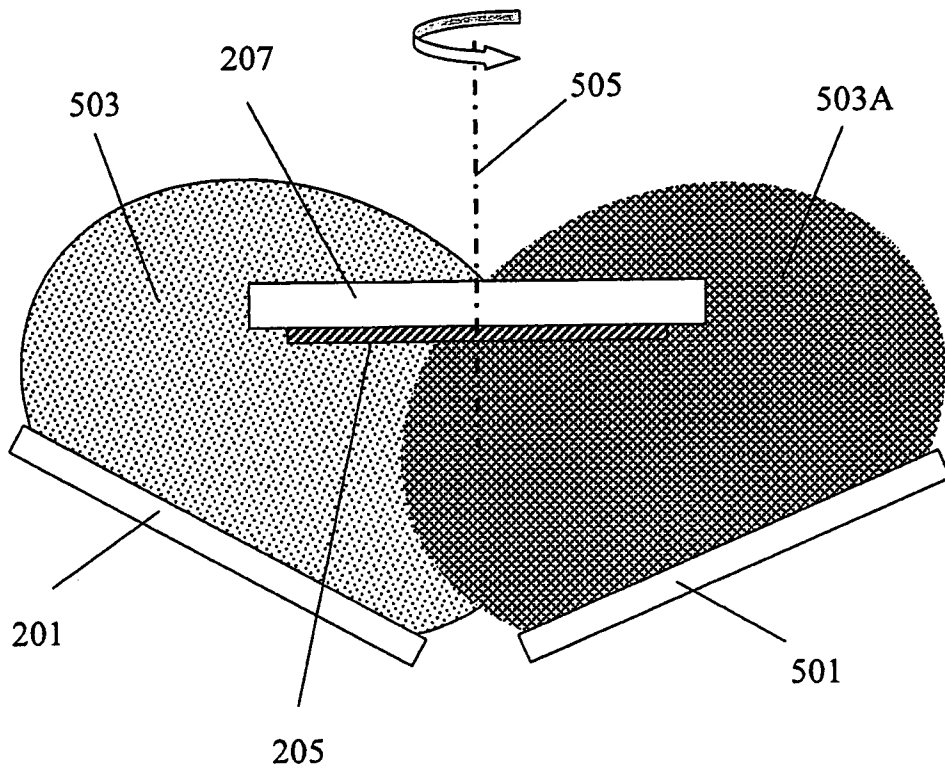


圖5

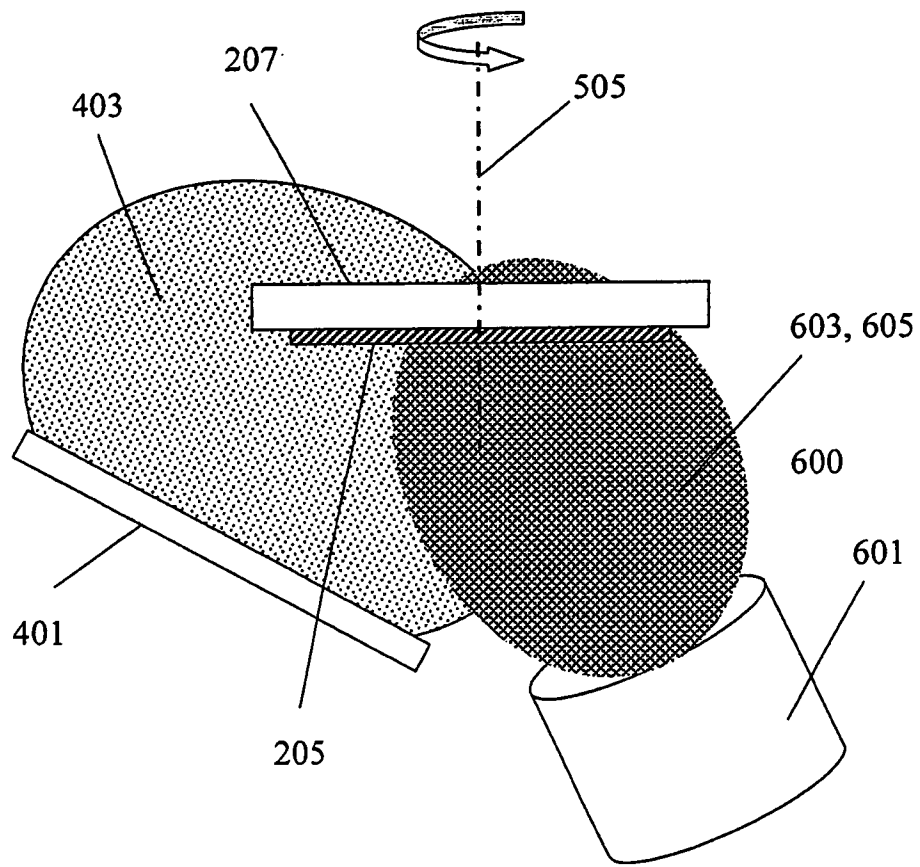


圖6

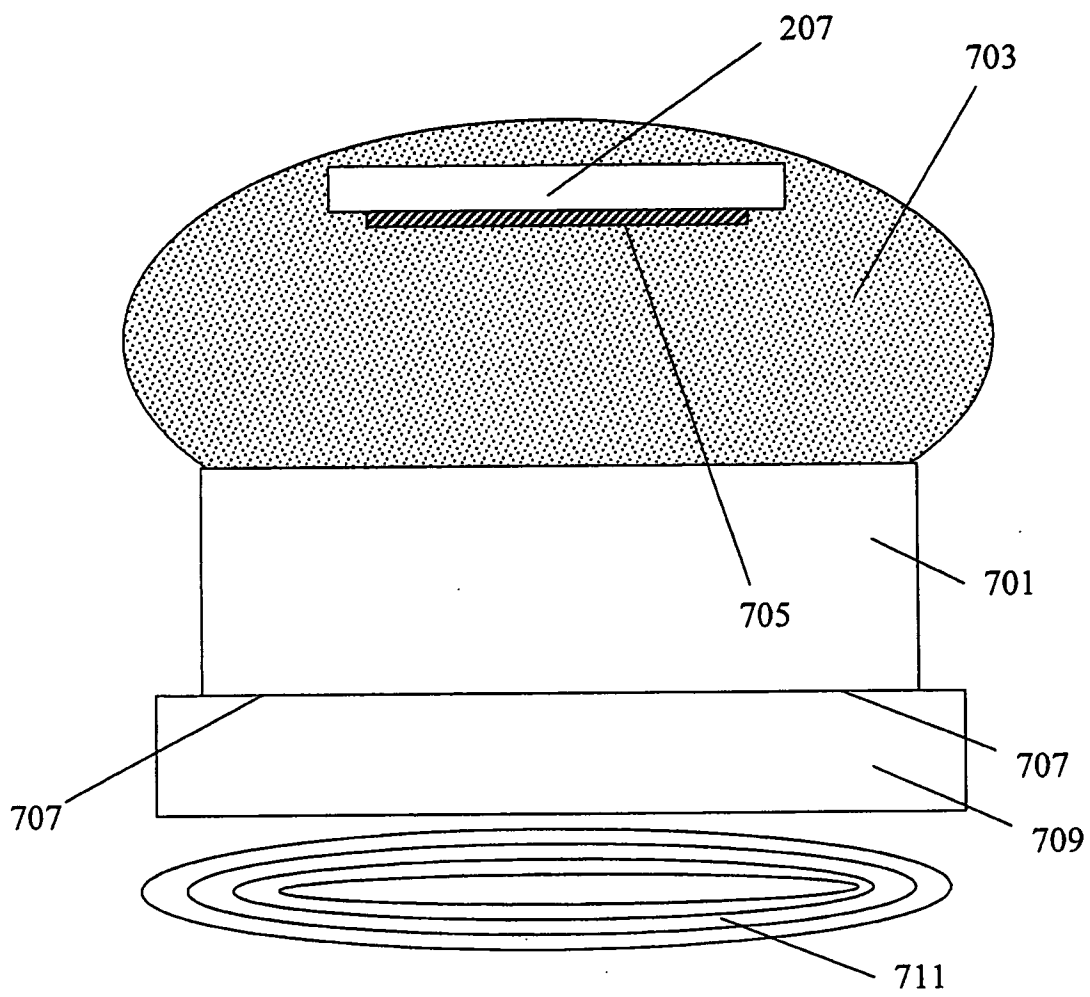


圖7