(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2017-506409
(P2017-506409A)
(43)公表日　平成29年3月2日(2017.3.2)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01M 10/0585	***(2010.01)***	H01M	10/0585	2K101
H01M 10/0562	***(2010.01)***	H01M	10/0562	4K029
H01M 4/525	***(2010.01)***	H01M	4/525	5H029
H01M 4/131	***(2010.01)***	H01M	4/131	5H050
H01M 4/48	***(2010.01)***	H01M	4/48	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 20 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-548079 (P2016-548079)
(86)(22)出願日　平成27年1月26日 (2015.1.26)
(85)翻訳文提出日　平成28年7月22日 (2016.7.22)
(86)国際出願番号　PCT/US2015/012928
(87)国際公開番号　WO2015/112986
(87)国際公開日　平成27年7月30日 (2015.7.30)
(31)優先権主張番号　62/043,920
(32)優先日　平成26年8月29日 (2014.8.29)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　61/931,299
(32)優先日　平成26年1月24日 (2014.1.24)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　390040660
アプライド　マテリアルズ　インコーポレイテッド
ＡＰＰＬＩＥＤ　ＭＡＴＥＲＩＡＬＳ，ＩＮＣＯＲＰＯＲＡＴＥＤ
アメリカ合衆国　カリフォルニア州　９５０５４　サンタ　クララ　バウアーズ　アベニュー　３０５０
(74)代理人　100086771
弁理士　西島　孝喜
(74)代理人　100088694
弁理士　弟子丸　健
(74)代理人　100094569
弁理士　田中　伸一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電気化学デバイスの電極層上への固体電解質の堆積

(57)【要約】
Ｌｉ金属、$LiCoO_2$、WO_3、ＮｉＯなどの電極上へのＬｉＰＯＮ薄膜または他のリチウムイオン伝導性電解質薄膜の堆積に関して、薄膜電池およびエレクトロクロミックデバイスなどの薄膜電気化学デバイスの製造を改良する方法および装置が記載される。堆積システム内で電気化学デバイスを製造する方法は、電気化学デバイスの電極層の表面の一部分の実質的に周辺に導電層を配置すること、この導電層を、導電性であるが電気的に浮遊している表面に電気的に接続すること、および堆積チャンバ内で、電気化学デバイスの電極層の表面の前記一部分上にリチウムイオン伝導性固体電解質層を堆積させることを含むことができ、この堆積が、堆積チャンバ内でプラズマを形成することを含み、この堆積の間、前記導電性であるが電気的に浮遊している表面が堆積チャンバ内にある。

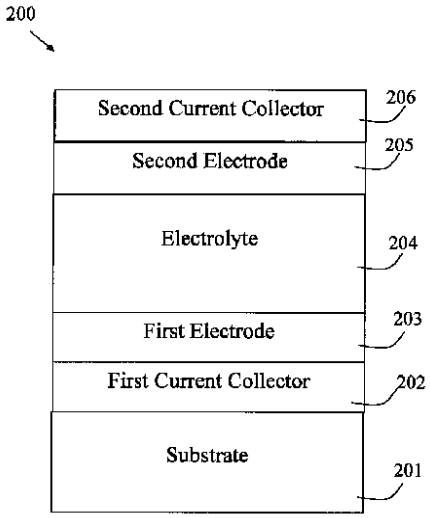


FIG. 2

【特許請求の範囲】
【請求項１】
堆積システム内で電気化学デバイスを製造する方法であって、
前記電気化学デバイスの電極層の表面の一部分の実質的に周辺に導電層を配置すること、
前記導電層を、導電性であるが電気的に浮遊している表面に電気的に接続すること、および
堆積チャンバ内で、前記電気化学デバイスの前記電極層の表面の前記一部分上にリチウムイオン伝導性固体電解質層を堆積させること
を含み、前記堆積システムが前記堆積チャンバを備え、前記堆積が、前記堆積チャンバ内でプラズマを形成することを含み、
前記堆積の間、前記導電層および前記導電性であるが電気的に浮遊している表面が前記堆積チャンバ内にある
方法。
【請求項２】
前記電気化学デバイスが薄膜電池である、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記電気化学デバイスがエレクトロクロミックデバイスである、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記リチウムイオン伝導性固体電解質層がＬｉＰＯＮ層であり、前記電極層がリチウム金属層である、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記リチウムイオン伝導性固体電解質層がＬｉＰＯＮ層であり、前記電極層が$LiCoO_2$層である、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記リチウムイオン伝導性固体電解質がＬｉＰＯＮ層であり、前記電極層がWO_3層である、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記導電層の少なくとも一部分が、前記電気化学デバイスの前記電極層から約２センチメートル未満である、請求項１に記載の方法。
【請求項８】
前記導電層がシャドウマスクである、請求項１に記載の方法。
【請求項９】
前記導電性であるが電気的に浮遊している表面が、前記基板用の基板ホルダの基板クランプリングである、請求項１に記載の方法。
【請求項１０】
前記導電性であるが電気的に浮遊している表面が、前記基板用の基板キャリアである、請求項１に記載の方法。
【請求項１１】
基板上に電気化学デバイスを製造する装置であって、
前記電気化学デバイスの電極層の表面の一部分にリチウムイオン伝導性固体電解質層を堆積させる堆積システム
を備え、前記システムが、
堆積チャンバと、
リチウムイオン伝導性固体電解質材料の堆積源と、
前記基板用の基板ホルダと、
前記電極層の表面の前記一部分の実質的に周辺に配置された導電層であり、前記堆積チャンバ内の導電性であるが電気的に浮遊している表面に電気的に接続された導電層と
を備える

装置。
【請求項１２】
前記基板ホルダがクランプリングを備え、前記堆積チャンバ内の前記導電性であるが電気的に浮遊している表面が前記クランプリングである、請求項１１に記載の装置。
【請求項１３】
基板上に電気化学デバイスを製造する装置であって、
前記電気化学デバイスの電極層の表面の一部分にリチウムイオン伝導性固体電解質層を堆積させる堆積システムであって、
堆積チャンバ、および
リチウムイオン伝導性固体電解質材料の堆積源
を備えるシステムと、
前記堆積システムを通り抜けるように前記基板を移動させる基板キャリアと、
前記電極層の表面の前記一部分の実質的に周辺に配置された導電層であり、導電性であるが電気的に浮遊している表面に電気的に接続された導電層と
を備える装置。
【請求項１４】
前記導電層が導電性シャドウマスクである、請求項１１または１３に記載の装置。
【請求項１５】
前記堆積チャンバ内の前記導電性であるが電気的に浮遊している表面が前記基板キャリアである、請求項１３に記載の装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願の相互参照
本出願は、２０１４年１月２４日に出願された米国特許仮出願第６１／９３１，２９９号および２０１４年８月２９日に出願された米国特許仮出願第６２／０４３，９２０号の恩典を主張するものである。
【０００２】
本開示の実施形態は、電気化学デバイスの電極層上に固体電解質を堆積させる方法および該方法のための堆積ツール構成に関する。
【背景技術】
【０００３】
薄膜電池（ｔｈｉｎ　ｆｉｌｍ　ｂａｔｔｅｒｙ：ＴＦＢ）、エレクトロクロミックデバイス（ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｒｏｍｉｃ　ｄｅｖｉｃｅ）などの薄膜電気化学デバイスの製造では、先行技術の堆積技法を使用したときに、Ｌｉ金属、$LiCoO_2$、WO_3、ＮｉＯ、ＮｉＷＯなどの電極上にＬｉＰＯＮ薄膜または他のリチウムイオン伝導性固体電解質薄膜を堆積させることに関連した問題が生じる。先行技術の堆積技法は、デバイス故障、歩留り損および／またはスループットの制限につながりうる。スループットの制限は、デバイス故障および歩留り損を軽減するために、複雑な製造プロセスを使用したり、厚い電解質層を堆積させたりする必要があることに起因する。これらの問題を解決しうる改良された堆積プロセスおよび改良された製造装置が求められていることは明らかである。
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００４】
本開示は、電気化学デバイスのリチウム金属、$LiCoO_2$、WO_3などの電極上に、酸窒化リチウムリン（ｌｉｔｈｉｕｍ　ｐｈｏｓｐｈｏｒｏｕｓ　ｏｘｙｎｉｔｒｉｄｅ）（ＬｉＰＯＮ）などの固体電解質の均一な層を直接に堆積させる方法を含む。Ｌｉ金属上にＬｉＰＯＮを堆積させる場合、本開示は、望ましくない窒化リチウム層の形成を止めるためのパッシベーション層または他のバッファ層を必要としないことができるという有利な効果を有するいくつかの方法を含み、いくつかの実施形態では、リチウム金属上へのＬ

ｉＰＯＮの直接堆積が実用となる。ＬｉＰＯＮ堆積の場合には一般に、本開示が、Li_2Oのアイランド（ｉｓｌａｎｄ）などの欠陥のない膜を形成することができるという有利な効果を有するいくつかの膜形成方法を含み、いくつかの実施形態では、本開示の方法が、より薄いＬｉＰＯＮ層の使用を可能にし、さらに、Li_2O欠陥がないために変色もないＬｉＰＯＮ層を提供する。それらの方法は、電子濃度、または電解質を堆積させている基板／スタックの堆積表面の面積よりも大きな表面積の上に（堆積チャンバ内のプラズマによって）電解質を堆積させている間にデバイス基板／スタックの堆積表面に蓄積した荷電粒子、を効果的に「拡散させる」ことを含むことができると考えられる。この基板／スタック上の電子の拡散は、基板の上または基板のすぐ近くに置かれた導電層を、堆積チャンバ内の導電性であるが電気的に浮遊している（ｅｌｅｃｔｒｉｃａｌｌｙ ｆｌｏａｔｉｎｇ）表面に電気的に接続することによって達成することができる。いくつかの実施形態では、この拡散が、電気化学デバイススタック／基板の表面と、スパッタリングチャンバ内のプロセスキット／ペデスタルの表面との間で起こりうる。いくつかの実施形態では、この導電層を、デバイスを製造するための開口を有する導電性片、例えば導電性シャドウマスクとすることができる。堆積チャンバ内のこの導電性の表面は、例えば物理的気相堆積（ＰＶＤ）チャンバなどの堆積チャンバ内のクランプリング（ｃｌａｍｐ ｒｉｎｇ）とすることができ、インラインツール（ｉｎｌｉｎｅ ｔｏｏｌ）では、この導電性の表面を、例えば、その上に基板が載せられたキャリア／ホルダとすることができる。

本開示のいくつかの実施形態によれば、堆積システム内で基板上に電気化学デバイスを製造する方法は、電気化学デバイスの電極層の表面の一部分の実質的に周辺に導電層を配置すること、この導電層を、導電性であるが電気的に浮遊している表面に電気的に接続すること、および堆積チャンバ内で、電気化学デバイスの電極層の表面の前記一部分上にリチウムイオン伝導性固体電解質層を堆積させることを含むことができ、堆積システムが堆積チャンバを備え、この堆積が、堆積チャンバ内でプラズマを形成することを含み、この堆積の間、導電層および導電性であるが電気的に浮遊している表面が堆積チャンバ内にある。

【０００５】

本開示のいくつかの実施形態によれば、基板上に電気化学デバイスを製造する装置は、電気化学デバイスの電極層の表面の一部分にリチウムイオン伝導性固体電解質層を堆積させる堆積システムを備えることができ、このシステムは、堆積チャンバと、リチウムイオン伝導性固体電解質材料の堆積源と、基板用の基板ホルダと、電極層の表面の前記一部分の実質的に周辺に配置された導電層であり、堆積チャンバ内の導電性であるが電気的に浮遊している表面に電気的に接続された導電層とを備える。

【０００６】

さらに、本開示のいくつかの実施形態によれば、基板上に電気化学デバイスを製造する装置は、電気化学デバイスの電極層の表面の一部分にリチウムイオン伝導性固体電解質層を堆積させる堆積システムを備えることができ、このシステムは、堆積チャンバと、リチウムイオン伝導性固体電解質材料の堆積源とを備え、この装置はさらに、堆積システムを通り抜けるように基板を移動させる基板キャリアと、電極層の表面の前記一部分の実質的に周辺に配置された導電層であり、導電性であるが電気的に浮遊している表面に電気的に接続された導電層とを備える。

特定の実施形態の以下の説明を添付図とともに検討すると、当業者には、本開示のこれらの態様および特徴ならびにその他の態様および特徴が明白になるであろう。

【図面の簡単な説明】

【０００７】

【図１】先行技術の薄膜電池の断面図である。

【図２】垂直スタック電気化学デバイスの断面図である。

【図３】いくつかの実施形態に基づく、クラスタツール用の堆積システムの略図である。

【図４】いくつかの実施形態に基づく、インラインツール用の堆積システムの略図である。

【図５】従来のＬｉＰＯＮ堆積プロセスを使用して堆積させたＬｉＰＯＮ層を備える電池の容量に対する電圧のプロットであり、０．１Ｃにおける第１の充電曲線５０１および０．１Ｃにおける第１の放電曲線５０２が示されている。
【図６】いくつかの実施形態に基づくＬｉＰＯＮ堆積プロセスを使用して堆積させたＬｉＰＯＮ層を備える電池の容量に対する電圧のプロットであり、０．１Ｃにおける第１の充電曲線６０１および０．１Ｃにおける第１の放電曲線６０２が示されている。
【図７】いくつかの実施形態に基づく薄膜堆積クラスタツールの略図である。
【図８】複数のインラインツールを備える、いくつかの実施形態に基づく薄膜堆積システムを示す図である。
【図９】いくつかの実施形態に基づくインライン堆積ツールを示す図である。
【発明を実施するための形態】
【０００８】
次に、本開示の実施形態を図面を参照して詳細に説明する。それらの図面は、当業者が本開示を実施することができるように、本開示の説明に役立つ例として示したものである。特に、これらの図および以下の例は、本開示の範囲を単一の実施形態だけに限定することを意図したものではなく、記載された要素または図示された要素の一部または全部を交換することにより、他の実施形態も可能である。さらに、知られている構成要素を使用して、本開示のある種の要素を部分的にまたは完全に実現することができる場合には、そのような知られている構成要素のうち本開示の理解に必要な部分だけを説明し、本開示を不明瞭にすることがないように、そのような知られている構成要素の他の部分については詳細な説明を省く。そうではないと本明細書に明示されていない限り、本開示では、単数の構成要素を示している実施形態を、限定するためのものと考えるべきではなく、本開示は、同じ構成要素を複数含む他の実施形態を包含することが意図されている。この逆もまた真である。さらに、そのように明示されていない限り、本開示中の用語が、一般的でない意味または特別な意味を持つことは意図されていない。さらに、本開示は、本明細書において例として引用されている知られている構成要素の現時点で知られている等価物および将来において知られる等価過物を包含する。
【０００９】
図１は、典型的な薄膜電池（ＴＦＢ）の断面図を示す。アノード集電器１０３およびカソード集電器１０２を備えるＴＦＢデバイス構造体１００が基板１０１上に形成されており、続いてカソード１０４、固体電解質１０５およびアノード１０６が形成されている。しかしながら、カソード、電解質およびアノードを逆の順序で含むデバイスを製造することもできる。また、カソード集電器（ｃａｔｈｏｄｅ　ｃｕｒｒｅｎｔ　ｃｏｌｌｅｃｔｏｒ：ＣＣＣ）とアノード集電器（ａｎｏｄｅ　ｃｕｒｒｅｎｔ　ｃｏｌｌｅｃｔｏｒ：ＡＣＣ）は別々に堆積させることができる。例えば、カソードの前にＣＣＣを堆積させ、電解質の後にＡＣＣを堆積させることができる。環境に敏感なこれらの層を酸化剤から保護するため、封入層１０７によってこのデバイスを覆うことができる。図１に示されたＴＦＢデバイスのこれらの構成要素層は一定の比率では描かれていないことに留意されたい。
【００１０】
図２は、垂直スタックを含む、ある種の実施形態に従って製造された電気化学デバイスの一例を示す。本開示の方法を使用して、図１の一般構成を有するデバイスを製造することもできる。図２では、垂直スタック２００が、基板２０１、第１の集電器層２０２、第１の電極層２０３、固体電解質層２０４、第２の電極層２０５および第２の集電器２０６を備える。このスタックの全体を覆う保護コーティング、ならびにこの電気化学デバイスのアノード側およびカソード側の電気接点を配置することもできる（図示はされていない）。
【００１１】
ＴＦＢでは、図２の垂直スタックが、基板２０１、ＡＣＣ２０２、アノード層２０３、固体電解質層２０４、カソード層２０５およびＣＣＣ層を備えることができる。一方、エ

レクトロクロミックデバイスでは、図２の垂直スタックが、透明基板２０１、第１の透明導電性酸化物（ｔｒａｎｓｐａｒｅｎｔ ｃｏｎｄｕｃｔｉｖｅ ｏｘｉｄ：ＴＣＯ）層２０２、第１の電極層２０３、固体電解質層２０４、第２の電極層２０５および第２のＴＣＯ層２０６を備えることができる。第１および第２の電極層は通常、アノードおよびカソードである。

【００１２】

図１および２に示されたＴＦＢデバイス構造体などの典型的なＴＦＢデバイス構造体では、電解質、すなわち酸窒化リチウムリン（ｌｉｔｈｉｕｍ ｐｈｏｓｐｈｏｒｏｕｓ ｏｘｙｎｉｔｒｉｄｅ）（ＬｉＰＯＮ）などの誘電体材料が、２つの電極間、すなわちアノードとカソードの間に挟まれている。ＬｉＰＯＮは、（Ｌｉ金属に対して）化学的に安定な固体電解質であり、広い動作電圧範囲（ｗｏｒｋｉｎｇ ｖｏｌｔａｇｅ ｒａｎｇｅ）（最高５．５Ｖ）および比較的に高いイオン伝導率（ｉｏｎｉｃ ｃｏｎｄｕｃｔｉｖｉｔｙ）（１～２μＳ／ｃｍ）を有する。固体電池、特に薄膜固体電池は、電解質としてＬｉＰＯＮを含み、そのため、セルは、２０，０００充電／放電サイクルを超える能力を有し、１サイクル当たりの容量損はわずか０．００１％である。ＬｉＰＯＮを堆積させる目的に使用される従来の方法は、N_2環境中でのLi_3PO_4ターゲットの物理的気相堆積（ＰＶＤ）高周波（ＲＦ）スパッタリングである。

アノード材料としてＬｉが含まれる固体電池構造体では、Ｌｉの反応性が、電池を製作する際の非常に難しい問題となる。このような難しい状況は、従来の順序で電池を製造する際に、例えば薄膜（真空堆積させた薄膜）固体電池においてＬｉアノードを保護する必要があるときに生じる。この場合には、基板上に、カソード集電器、カソード、電解質およびアノードがほぼこの順序で順番に形成され、周囲の雰囲気と反応することから保護するためになんらかの方法でコーティングしなければならない上部Ｌｉアノードが残る。別のこのような状況は、最初にアノード集電器、続いてＬｉアノード、電解質およびカソードが形成される「逆」電池構造体を考えたときに生じる。この構造体は、真空堆積させることも、非真空法（スロットダイ（ｓｌｏｔ ｄｉｅ）、印刷など）によって堆積させることもできる。逆電池構造体の場合には、この問題が、ＬｉＰＯＮなどの電解質層をＬｉ金属表面に堆積させる必要があるときに生じ、窒素環境中での従来のスパッタ堆積方法を使用すると、望ましくない窒化リチウム層がＬｉ金属とＬｉＰＯＮの間の界面に形成される可能性があることを本発明者らは見出した。あるいは、さらに悪くは、ＬｉＰＯＮを堆積させる間にN_2プラズマが全てのＬｉ金属を消費してしまい、電池のための電荷キャリアまたはＬｉのリザーバ（ｒｅｓｅｒｖｏｉｒ）を残さない可能性がある。

【００１３】

さらに、$LiCoO_2$などのカソード層上にＬｉＰＯＮを堆積させるとき、窒素／アルゴン環境中での従来のスパッタ堆積方法は、ＬｉＰＯＮ層内に、均一なＬｉＰＯＮ膜の代わりに酸化リチウムのエリアが形成されるような態様で、ＬｉＰＯＮの解離した堆積物（ｄｉｓｓｏｃｉａｔｅｄ ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）を生み出すことがあることを本発明者らは観察した。ＴＦＢ動作中の電解質を横切るアーク発生および短絡を軽減するため、これらの「ＬｉＰＯＮ」層は、単一相ＬｉＰＯＮ層よりも厚くする必要がある。

【００１４】

そのクリアな状態において可能な限り透明である必要があるカソード材料としてWO_3層などの電極が含まれるエレクトロクロミックデバイスでは、WO_3層の表面にＬｉＰＯＮなどの電解質層を堆積させる必要があるときにこの問題が生じ、窒素／アルゴン環境中での従来のスパッタ堆積方法は、均一なＬｉＰＯＮ膜の代わりに酸化リチウムのエリアなどが形成されうるような態様で、ＬｉＰＯＮの解離した不均一な堆積物を生み出すことがある。酸化リチウムのエリアでは褐色の変色が観察される。この変色は、（１）WO_3の不必要なリチウム化、および／または（２）解離したＬｉＰＯＮ材料に起因する可能性がある。この変色は、リチウム挿入および脱挿入（ｄｅ－ｉｎｓｅｒｔｉｏｎ）中のデバイス性能（色変調（ｃｏｌｏｒ ｍｏｄｕｌａｔｉｏｎ））に影響を及ぼすだけでなく、エレクトロクロミックデバイスの寿命にも影響する。さらに、解離したＬｉＰＯＮに関連し

ている可能性があるＬｉＰＯＮ層の望ましくないピンホールは、エレクトロクロミックデバイス動作中に短絡および／またはアーク発生を引き起こしうる。

【００１５】

本明細書には、いくつかの実施形態において、Ｌｉ金属、$LiCoO_2$、WO_3、ＮｉＯ、ＮｉＷＯなどの電極上へのＬｉＰＯＮ薄膜または他のリチウムイオン伝導性電解質薄膜の堆積に関して、薄膜電池（ＴＦＢ）およびエレクトロクロミックデバイスなどの薄膜電気化学デバイスの製造を改良する方法および装置が記載される。

【００１６】

リチウム金属表面へのＬｉＰＯＮ層の堆積は、ＴＦＢを含むさまざまな電気化学デバイスで必要とされる可能性がある。ＬｉＰＯＮを堆積させる目的に使用される従来の方法は、窒素環境中でのLi_3PO_4ターゲットの物理的気相堆積（ＰＶＤ）高周波（ＲＦ）スパッタリングである。問題は、ＬｉＰＯＮが基板（リチウム金属）を覆うことができる前に基板（リチウム金属）がスパッタリング窒素プラズマに接触すると、窒素プラズマが反応、すなわち$6Li+N_2 \rightarrow 2Li_3N$を引き起こすことである。生成物$Li_3N$は、Ｌｉ参照電極に対して非常に小さな電圧範囲（約０．４Ｖ）を有する。Li_3Nの形成自体は問題ではない（Li_3NはＬｉイオン伝導体である）が、この反応が、自己制限型の反応ではなく、電池のための電荷キャリアであるリチウム金属を消費し続け、電池動作に対してはカソード中の電荷キャリアだけしか残らないことが本発明者らによって見出されている。ここで、リチウム化された完全に放電された状態でカソードが堆積し、循環するキャリアがカソードから引き出されると仮定する。電池の寿命の全体にわたるさまざまな機構による電荷キャリアＬｉの損失は、容量およびサイクル寿命に直接に影響するため、追加のＬｉイオン電荷キャリアのリザーバを持たないこのようなセルは通常、より低いサイクル性（ｃｙｃｌａｂｉｌｉｔｙ）および容量維持率（ｃａｐａｃｉｔｙ　ｒｅｔｅｎｔｉｏｎ）を示す。したがって、上述のタイプの高性能機能電池を製造する際には、ＬｉＰＯＮをリチウム金属上に堆積させる実行可能な方法が鍵となる。

【００１７】

本開示は、リチウム金属上に、固体リチウムイオン伝導性電解質である酸窒化リチウムリン（ｌｉｔｈｉｕｍ　ｐｈｏｓｐｈｏｒｏｕｓ　ｏｘｙｎｉｔｒｉｄｅ）（ＬｉＰＯＮ）を直接に堆積させる方法であって、望ましくない窒化リチウム層の形成を止めるためのパッシベーション層または他のバッファ層を必要としない方法をいくつか記載する。本開示のいくつかの方法は、電子濃度または基板バイアス、あるいはＬｉＰＯＮプラズマ堆積中にデバイス基板の堆積表面に蓄積した荷電粒子を、リチウム金属上にＬｉＰＯＮを堆積させている基板の堆積表面の面積よりも大きな表面積にわたって「拡散させる」ことを含むことができると考えられる。これについては後により詳細に論じる。この拡散の１つの結果は、堆積ゾーン内における周囲に対するバイアス差の排除でありうる。この基板上の電子の拡散は、基板の上の（導電性シャドウマスクなどの）導電層を、堆積チャンバ内の導電性であるが電気的に浮遊している表面に電気的に接続することによって達成することができ、これによって、材料の堆積層の表面で望ましくない副反応に参加することができる前に電子が除去される。いくつかの実施形態では、この拡散が、デバイス基板の表面と、スパッタリングチャンバ内のペデスタルおよびクランプリングなどのプロセスキットの電気的に浮遊している部分の表面との間で起こりうる。いくつかの実施形態では、この導電層を、デバイスを製造するための開口を有する導電性片（例えば金属片）、例えばシャドウマスクとすることができる。堆積チャンバ内のこの導電性の表面は例えばクランプリングとすることができ、インラインツールでは、この導電性の表面を、例えば、その上に基板が載せられたキャリア／ホルダとすることができる。

【００１８】

電子シンク（ｅｌｅｃｔｒｏｎ　ｓｉｎｋ）の働きをする、導電層と堆積チャンバ内の導電性の表面との接続は、ＬｉＰＯＮ堆積の初めのリチウム金属表面での窒化リチウムの形成を止め、または少なくともかなり制限するようである。この初期の振舞は、Ｌｉとのさらなる反応を止める材料の後続の堆積による共形の被覆のために、なめらかな表面形態

を維持することを可能にするようである。言い換えると、導電層上と基板上の両方に電気絶縁性のＬｉＰＯＮが堆積するため、継続的な堆積によって電子シンクの機能は徐々に低下するが、今度は、リチウム金属の上に堆積した共形のＬｉＰＯＮ層が、次第に効果を増す分離層の働きをし、窒素プラズマとリチウム金属が直接に接触することを防ぐ。

【００１９】

さらに、窒化リチウムが形成されない方法を見つけるため、本発明者らが、Ｌｉ上にＬｉＰＯＮを堆積させるいくつかの異なる方法を試したこと、および、これらのうちいくつかの方法はうまくいかなかったことに留意すべきである。例えば、その上に基板が載せられたペデスタル（ペデスタルと基板の導電性部分との間に電気的な接続はない）と接地されたチャンバ本体との間にブロッキングコンデンサを電気的に接続して基板エリアの全体インピーダンスを調節することにより、表面電圧、電荷などを調節して、Ｌｉ上にＬｉＰＯＮを堆積させた。例えばＰＶＤチャンバでは、これを、その上に基板が着座したペデスタルにブロッキングコンデンサを接続することによって達成することができ、これを使用して、チャンバインピーダンスおよびチャンバ／基板バイアスを調節することができる。インライン製造システムのチャンバでは、これを、基板キャリアをバイアスすることによって達成することができよう。少なくとも基板ペデスタルと大地の間にさまざまな静電容量（１０ｐＦおよび１６ｐＦ）のブロッキングコンデンサが置かれている場合、これらの方法は窒化リチウムの形成を妨げなかった。

【００２０】

ＴＦＢの形態の図２のスタックなど、Ｌｉ上の安定したスタックの形成はさらに、真空堆積以外の方法で堆積させた非常に厚いカソード層および液体電解質を使用するなど、ハイブリッド型のセルスタックを生み出す機会を提供し、このことは、はるかに高い容量、エネルギー密度およびより低いコストにつながりうる。より低いコストは、厚いカソードを形成する非真空法に起因することがある。例えば、ハイブリッドセルスタックが、片側が基板／ＡＣＣ／Ｌｉ／ＬｉＰＯＮであり、もう一方の側が基板／ＣＣＣ／カソード／液体電解質である「積層２重基板構造体」であることがある。

【００２１】

$LiCoO_2$層またはエレクトロクロミックデバイス内の電極／着色層などの電極上へのＬｉＰＯＮ層の堆積は、さまざまな電気化学デバイスで必要とされる可能性がある。ＬｉＰＯＮを堆積させる目的に使用される従来の方法は、窒素／アルゴン環境中でのLi_3PO_4ターゲットの物理的気相堆積（ＰＶＤ）高周波（ＲＦ）スパッタリングである。問題は、スパッタリング窒素／アルゴンプラズマが、酸化リチウムのエリアすなわちリンおよび窒素を欠いたＬｉＰＯＮのエリアを含む解離した不均一な膜として、ＬｉＰＯＮ膜を堆積させる可能性があることである。ＴＦＢ動作中の固体電解質を横切るアーク発生および短絡を軽減するため、これらの解離したＬｉＰＯＮ層は、単一相ＬｉＰＯＮ層よりも厚くする必要がある。前記短絡が、酸化リチウムのエリアと相関することを本発明者らは発見した。さらに、WO_3などのエレクトロクロミック電極上に従来の方法によって堆積させたＬｉＰＯＮ層は、酸化リチウムのエリアを有する。このエリアが、変色および電極内への望ましくないリチウム挿入と相関することを本発明者らは発見した。この酸化リチウムの形成は、利用可能な電子を利用する堆積表面における副反応、すなわち$Li^+ + e^- \rightarrow Li$および$4Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O$によるものであるとの仮説が立てられている。

【００２２】

本開示は、電極層上に、固体リチウム伝導性電解質である酸窒化リチウムリン（ｌｉｔｈｉｕｍ ｐｈｏｓｐｈｏｒｏｕｓ ｏｘｙｎｉｔｒｉｄｅ）（ＬｉＰＯＮ）を直接に堆積させる方法であって、ＬｉＰＯＮ層内に酸化リチウムのエリアを形成せず、したがって、デバイス内でのより薄いＬｉＰＯＮ層の使用を可能にし、エレクトロクロミックデバイス内での変色を防ぐ方法をいくつか記載する。本開示のいくつかの方法は、電子濃度または基板バイアス、あるいはＬｉＰＯＮプラズマ堆積中にデバイス基板の堆積表面に蓄積した荷電粒子を、$LiCoO_2$カソード層などの電極上またはエレクトロクロミック電極／着色層上にＬｉＰＯＮを堆積させている基板の堆積表面の面積よりも大きな表面積にわた

って「拡散させる」ことを含むことができると考えられる。これについては後により詳細に論じる。この拡散の１つの結果は、堆積ゾーン内における周囲に対するバイアス差の排除でありうる。この基板上の電子の拡散は、基板の上の（導電性シャドウマスクなどの）導電層を、堆積チャンバ内の導電性であるが電気的に浮遊している表面に電気的に接続することによって達成することができ、これによって、材料の堆積層の表面で望ましくない副反応に参加することができる前に電子が除去される。いくつかの実施形態では、この拡散が、電気化学デバイススタック／基板の表面と、スパッタリングチャンバ内のプロセスキット／ペデスタルの表面との間で起こりうる。いくつかの実施形態では、この導電層を、デバイスを製造するための開口を有する金属片、例えば導電性シャドウマスクとすることができる。堆積チャンバ内のこの導電性の表面は例えばクランプリングとすることができ、インラインツールでは、この導電性の表面を、例えば、その上に基板が載せられたキャリアとすることができる。

【００２３】

本開示のいくつかの実施形態によれば、堆積システム内で基板上に電気化学デバイスを製造する方法は、電気化学デバイスの電極層の表面の一部分の実質的に周辺に導電層を配置すること、この導電層を、導電性であるが電気的に浮遊している表面に電気的に接続すること、および堆積チャンバ内で、電気化学デバイスの電極層の表面の前記一部分上にリチウムイオン伝導性固体電解質層を堆積させることを含むことができ、堆積システムが堆積チャンバを備え、この堆積が、堆積チャンバ内でプラズマを形成することを含み、この堆積の間、導電層および導電性であるが電気的に浮遊している表面が堆積チャンバ内にある。さらに、この電気化学デバイスは、薄膜電池、エレクトロクロミックデバイスまたは他の電気化学デバイスとすることができる。いくつかの実施形態では、リチウムイオン伝導性固体電解質層がＬｉＰＯＮ層であり、電極層がリチウム金属層であってよい。さらに、いくつかの実施形態では、リチウムイオン伝導性固体電解質層がＬｉＰＯＮ層であり、電極層が$LiCoO_2$層であってよい。さらに、リチウムイオン伝導性固体電解質がＬｉＰＯＮ層であり、電極層がWO_3層であってよい。いくつかの実施形態では、電極層の表面の前記一部分が電極層の表面全体でありうる。

【００２４】

図３は、本開示の実施形態に基づく堆積方法に合わせて構成された堆積ツールの一例の略断面図を示す。スパッタ堆積ツール３００は、真空チャンバ３０１、スパッターゲット３０２、基板３０３および基板ホルダ／ペデスタル３０４を含む。ＬｉＰＯＮを堆積させる目的には、ターゲット３０２をLi_3PO_4とすることができ、適当な基板３０３は、電気化学デバイスのタイプに応じて、シリコン、Ｓｉ上の窒化シリコン、ガラス、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）、雲母、金属箔、例えば銅などであってよく、必要な場合には、事前に集電器および電極層を堆積させ、パターニングしておく。（パターニングされた集電器および電極の例については図１を参照されたい。）基板の堆積表面の上方にシャドウマスク３０５が置かれており、シャドウマスク３０５は、導電性ストリップ３０７によってクランプリング３０６に取り付けられている。チャンバ３０１は、真空ポンプシステム３０８およびプロセスガス送達システム３０９を有する。ターゲットに接続された電源３１０が示されている。この電源は、ＲＦを取り扱うために整合ネットワークおよびフィルタを含むことができ、実施形態では、必要な場合には複数の周波数源を含むことができる。堆積中の堆積ツール内のプラズマ環境の「拡散」は、導電性ストリップ３０７、例えばＣｕテープを使用することにより、基板の上の導電層、例えばシャドウマスク３０５を、堆積チャンバ内の導電性であるが電気的に浮遊している表面、例えばクランプリング３０６に電気的に接続することによって達成される。さらに、実施形態では、このシャドウマスクを、基板ホルダ／ペデスタル３０４に直接に電気的に接続することもできる。本開示に基づく方法を使用して基板３０３の表面の部分に堆積させた固体リチウムイオン伝導性電解質材料のエリア３１１が示されている。

【００２５】

この導電性であるが電気的に浮遊している層は、デバイスを製造するための開口を有す

る導電性片（例えば金属片）、例えばシャドウマスクとすることができる。堆積チャンバ内のこの導電性の表面は、例えばクランプリング、ペデスタルなどとすることができ、インラインツールでは、この導電性の表面を、例えば、その上に基板が載せられたキャリアまたはサブキャリア（ｓｕｂ－ｃａｒｒｉｅｒ）とすることができる。さらに、実施形態では、前述のクランプリング、ペデスタル、キャリア、サブキャリアなどの表面を粗くすることによって、それらの表面積を増大させることができる。

【００２６】

図４は、本開示の実施形態に基づく堆積方法に合わせて構成された堆積ツールの一例の略断面図を示す。スパッタ堆積ツール４００は、真空チャンバ４０１、スパッタターゲット４０２、基板４０３、基板キャリア４０４および基板コンベヤ４１２を含む。基板コンベヤ４１２は、ツールを通り抜けるように、基板キャリア上の基板を移動させるためのものである。ＬｉＰＯＮを堆積させる目的には、ターゲット４０２をLi_3PO_4とすることができ、適当な基板４０３は、電気化学デバイスのタイプに応じて、シリコン、Ｓｉ上の窒化シリコン、ガラス、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）、雲母、金属箔、例えば銅などであってよく、必要な場合には、事前に集電器および電極層を堆積させ、パターニングしておく。（パターニングされた集電器および電極の例については図１を参照されたい。）基板の堆積表面の上方にシャドウマスク４０５が置かれており、シャドウマスク４０５は、導電性ストリップ４０７によって基板キャリア４０４に取り付けられている。チャンバ４０１は、真空ポンプシステム４０８およびプロセスガス送達システム４０９を有する。ターゲットに接続された電源４１０が示されている。この電源は、ＲＦを取り扱うために整合ネットワークおよびフィルタを含むことができ、実施形態では、必要な場合には複数の周波数源を含むことができる。堆積中の堆積ツール内のプラズマ環境の「拡散」は、導電性ストリップ４０７、例えばＣｕテープを使用することにより、基板の上の導電層、例えばシャドウマスク４０５を、導電性であるが電気的に浮遊している表面、例えば基板キャリア４０４に電気的に接続することによって達成される。本開示に基づく方法を使用して基板４０３の表面の部分に堆積させた固体リチウムイオン伝導性電解質材料のエリア４１１が示されている。

【００２７】

本開示のいくつかの実施形態の有効性を試験するため実験を実施した。窒素環境中で、電気絶縁性のガラス基板上のリチウム金属上にＬｉＰＯＮをスパッタ堆積させた。その際、リチウムでコーティングされたこのガラス基板の上方に、導電性の上面を有するシャドウマスクを保持した。ＬｉとＬｉＰＯＮの間に中間層は使用されない。（このシャドウマスクはインバール（Ｉｎｖａｒ）でできており、厚さは２００μｍであるが、インコネル（Ｉｎｃｏｎｅｌ）などの他の材料でできたシャドウマスクも機能することが予想され、さらに、シャドウマスクの厚さを変更することもできることが予想され、例えば、シャドウマスクは、２００μｍ未満の厚さまたは１ミリメートルまでの厚さを有することができ、それでも機能することができる。）ＬｉＰＯＮシャドウマスクの開口はＬｉエリアよりも大きい。このマスクを、ＰＶＤ堆積チャンバ内の導電性クランプリングに、銅金属テープによって電気的に接続した。電解質を堆積させる前のスタックの外観と比較して、堆積後のスタックの外観に暗色化が見られないことは、ＬｉとＬｉＰＯＮの間の界面におけるLi_3Nの形成がそれほど重大ではないことを示している。基板を銅金属に変更し、それ以外の構成は全く同じにしたときも、同様の結果が得られた。対照的に、導電性シャドウマスクを、導電性であるが電気的に浮遊しているクランプリングまたは堆積チャンバ内の他の導電性表面に電気的に接続せずに、窒素環境中で、銅箔上のリチウム金属上にＬｉＰＯＮをスパッタ堆積させると、ＬｉとＬｉＰＯＮの間の界面におけるLi_3Nの形成に関連した特徴的な暗色化が示される。

【００２８】

さらに、Ｃｕテープを使用してウエハクランプリングに電気的に接続された導電性シャドウマスクを使用して、窒素環境中で、基板上のWO_3電極上にＬｉＰＯＮをスパッタ堆積させた。堆積後のスタックの外観に不均一な変色が見られないことは、均一な組成のＬ

ｉＰＯＮ層が堆積したことを示している。対照的に、（堆積チャンバ内の導電性であるが電気的に浮遊している表面に電気的に接続された導電性シャドウマスクがない）従来の製造プロセスを使用して、ガラス上のＩＴＯ上のWO_3電極層上にＬｉＰＯＮを堆積させたときには、堆積後のスタックの外観に、ＬｉＰＯＮではなく酸化リチウムの領域が形成されたときに特徴的な変色が見られる。（基板の中心エリアは主に酸化リチウムであるように見え、基板の周辺エリアは、ＬｉＰＯＮ組成物により近いように見えた。）

【００２９】

さらに、本開示の堆積方法を使用するとＴＦＢデバイス内でより薄いＬｉＰＯＮ層を首尾よく使用することができることを示すため、４μｍのＬｉＣｏO_2を含むデバイススタックを製造し、その上に、本開示に基づく方法（導電性シャドウマスクを、スパッタ堆積チャンバ内の電気的に浮遊しているクランプリングに電気的に接続した）を使用して０．４５μｍのＬｉＰＯＮを堆積させ、続いて５μｍのリチウム金属を堆積させた。これらのＴＦＢセル（約３０デバイス）を試験した。ＬｉＰＯＮ層の良好な絶縁特性を示す１．２Ｖ～２．５Ｖの範囲の電圧で、セルの１００パーセントの歩留りが記録された。本開示の実施形態に従って堆積させた厚さ０．４５μｍのＬｉＰＯＮ電解質を含むデバイスの容量利用率（ｃａｐａｃｉｔｙ　ｕｔｉｌｉｚａｔｉｏｎ）（Ｕ）は、厚さ３μｍのＬｉＰＯＮ電解質を含む従来の方法で製造されたデバイスのそれに匹敵することが分かった。それぞれ６７％および７０％のＵを示す図５および６を参照されたい。このことは、本開示の方法の実行可能性（ｖｉａｂｉｌｉｔｙ）をさらに確認する。さらに、より薄いＬｉＰＯＮ層を用いた実験によれば、０．３μｍの薄い層は、ＴＦＢ電極間の良好な絶縁特性を有し、これらの厚さ０．３μｍの層はさらに、厚さ３μｍのＬｉＰＯＮ電解質層のイオン抵抗の１／１０の電極間イオン抵抗を提供するという利点を有する。（イオン抵抗は、層の厚さに直線的に比例する。）

【００３０】

図７は、ＴＦＢまたはエレクトロクロミックデバイスなどの電気化学デバイスを製造する、本開示のいくつかの実施形態に基づく処理システム７００の略図である。処理システム７００は、クラスタツール７２０との標準機械インターフェース（ｓｔａｎｄａｒｄ　ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　ｉｎｔｅｒｆａｃｅ：ＳＭＩＦ）７１０を含み、クラスタツール７２０は、反応性プラズマクリーン（ｒｅａｃｔｉｖｅ　ｐｌａｓｍａ　ｃｌｅａｎ：ＲＰＣ）チャンバ７３０と、上述のプロセスで利用することができるプロセスチャンバＣ１～Ｃ４（７４１、７４２、７４３および７４４）とを備える。必要な場合には、クラスタツールにグローブボックス（ｇｌｏｖｅｂｏｘ）７５０を取り付けることもできる。このグローブボックスは、不活性環境中で（例えば、Ｈｅ、Ｎｅ、またはＡｒなどの希ガスの中で）基板を保管することができ、このことは、アルカリ金属／アルカリ土類金属を堆積させた後に有用である。必要な場合には、グローブボックスの前チャンバ（ａｎｔｅ　ｃｈａｍｂｅｒ）７６０を使用することもできる。この前チャンバは、グローブボックス内の不活性環境を汚染することなくグローブボックス内へおよびグローブボックスから外へ基板を移送することを可能にするガス交換チャンバ（不活性ガスから空気へおよび空気から不活性ガスへのガス交換）である。（グローブボックスの代わりに、リチウム箔製造業者によって使用されているような露点が十分に低い乾燥室環境を使用することもできることに留意されたい。）チャンバＣ１～Ｃ４は、電気化学デバイスを製造するプロセスの一部または全体に合わせて構成することができ、このプロセスは例えば、上述のとおり、基板上へのＬｉ金属層の堆積、堆積チャンバの電気的に浮遊している表面に電気的に接続された導電性シャドウマスクを使用した（窒素ガス環境中でLi_3PO_4ターゲットをＲＦスパッタリングすることによる）ＬｉＰＯＮ電解質層の堆積を含みうる。処理システム７００に対してはクラスタ配置が示されているが、処理チャンバが一列に配置され、移送チャンバがなく、そのため、１つのチャンバから次のチャンバへ基板が連続的に移動する線形システムを利用することもできることを理解されたい。

【００３１】

図８は、複数のインラインツール８１０、８２０、８３０、８４０などを有する、本開

示のいくつかの実施形態に基づくインライン製造システム８００を示す図である。インラインツールは、ＴＦＢとエレクトロクロミックデバイスの両方を含む、電気化学デバイスの全ての層を堆積させるツールを含むことができる。インラインツールはさらに、前状態調節チャンバおよび後状態調節チャンバを含むことができる。例えば、ツール８１０を、基板が真空エアロック８１５を通って堆積ツール８２０内へ移動する前に真空を確立するポンプダウンチャンバとすることができる。インラインツールのうちの一部または全部を、真空エアロック８１５によって分離された真空ツールとすることができる。プロセスライン上のプロセスツールの順序および具体的なプロセスツールは、使用されている特定の電気化学デバイス製造方法によって決定されることに留意されたい。例えば、１つまたは複数のインラインツールを、本開示のいくつかの実施形態に従って、上述のとおりに、堆積チャンバの電気的に浮遊している表面に電気的に接続された導電性シャドウマスクを使用してＬｉ金属表面にＬｉＰＯＮ誘電体層を堆積させる、専用ツールとすることができる。さらに、基板を水平または垂直に向けられたインライン製造システムを通り抜けるように移動させることができる。さらに、ウエブ（ｗｅｂ）基板のリールツーリール（ｒｅｅｌ－ｔｏ－ｒｅｅｌ）処理にこのインラインシステムを適合させることもできる。

【００３２】

図８に示されたシステムなどのインライン製造システムを通り抜ける基板の移動を例示するため、１つのインラインツール８１０だけが適所に置かれた基板コンベヤ９５０が図９に示されている。基板９１０を含む基板キャリア９５５（基板を見ることができるように基板キャリアは部分的に切り取られて示されている）が、示されているようにキャリアおよび基板をインラインツール８１０を通り抜けるように移動させるコンベヤ９５０または等価の装置上に載せられている。いくつかの実施形態では、インラインプラットホームが、向きが垂直な基板に合わせて構成されてもよい。他の実施形態では、インラインプラットホームが、向きが水平な基板に合わせて構成されてもよい。さらに、リールツーリールシステムまたはウエブシステム上でインライン処理を実現することもできる。

【００３３】

リチウム金属電極を備える電気化学デバイスを製造する本開示の実施形態に基づく装置は、基板上のリチウム金属電極上にＬｉＰＯＮ誘電体材料の層を堆積させるシステムを備えることができ、この堆積は、窒素を含む環境中でLi_3PO_4ターゲットをスパッタリングするものであり、この環境はさらにアルゴンを含むことができ、基板に導電層が取り付けられ／基板のすぐ近くに導電層が置かれ、この導電層は、チャンバの導電性であるが電気的に浮遊している表面に電気的に接続される。この装置は、クラスタツールまたはインラインツールとすることができる。

WO_3電極を備える電気化学デバイスを製造する本開示の実施形態に基づく装置は、基板上のWO_3電極上にＬｉＰＯＮ誘電体材料の層を堆積させるシステムを備えることができ、この堆積は、窒素を含む環境中でLi_3PO_4ターゲットをスパッタリングするものであり、この環境はさらにアルゴンを含むことができ、基板に導電層が取り付けられ／基板のすぐ近くに導電層が置かれ、この導電層は、チャンバの導電性であるが電気的に浮遊している表面に電気的に接続される。この装置は、クラスタツールまたはインラインツールとすることができる。

【００３４】

$LiCoO_2$電極を備える電気化学デバイスを製造する本開示の実施形態に基づく装置は、基板上の$LiCoO_2$電極上にＬｉＰＯＮ誘電体材料の層を堆積させるシステムを備えることができ、この堆積は、窒素を含む環境中でLi_3PO_4ターゲットをスパッタリングするものであり、この環境はさらにアルゴンを含むことができ、基板に導電層が取り付けられ／基板のすぐ近くに導電層が置かれ、この導電層は、チャンバの導電性であるが電気的に浮遊している表面に電気的に接続される。この装置は、クラスタツールまたはインラインツールとすることができる。

【００３５】

より一般化すると、電極を備える電気化学デバイスを製造する本開示の実施形態に基づ

く装置は、基板上の電極上に固体電解質材料の層を堆積させるシステムを備えることができ、基板に導電層が取り付けられ／基板のすぐ近くに導電層が置かれ、この導電層は、堆積チャンバ内の導電性であるが電気的に浮遊している表面に電気的に接続される。この装置は、クラスタツールまたはインラインツールとすることができる。

【００３６】

より具体的には、本開示のいくつかの実施形態によれば、基板上に電気化学デバイスを製造する装置は、電気化学デバイスの電極層の表面の一部分にリチウムイオン伝導性固体電解質層を堆積させる堆積システムを備えることができ、このシステムは、堆積チャンバと、リチウムイオン伝導性固体電解質材料の堆積源と、基板用の基板ホルダと、電極層の表面の前記一部分の実質的に周辺に配置された導電層であり、堆積チャンバ内の導電性であるが電気的に浮遊している表面に電気的に接続された導電層とを備える。導電層は例えばシャドウマスクとすることができ、導電性であるが電気的に浮遊している表面は例えば、基板クランプリングおよび／または基板ホルダ／ペデスタルとすることができる。

さらに、本開示のいくつかの実施形態によれば、基板上に電気化学デバイスを製造する装置は、電気化学デバイスの電極層の表面の一部分にリチウムイオン伝導性固体電解質層を堆積させる堆積システムを備えることができ、このシステムは、堆積チャンバと、リチウムイオン伝導性固体電解質材料の堆積源とを備え、この装置はさらに、堆積システムを通り抜けるように基板を移動させる基板キャリアと、電極層の表面の前記一部分の実質的に周辺に配置された導電層であり、導電性であるが電気的に浮遊している表面に電気的に接続された導電層とを備える。導電層は例えばシャドウマスクとすることができ、導電性であるが電気的に浮遊している表面は例えば基板キャリアとすることができる。

【００３７】

一般に、電極表面に固体電解質堆積物を有する電気化学デバイス、例えばエネルギー貯蔵デバイス、エレクトロクロミックデバイス、ＴＦＢ、電気化学センサなどの製造において本開示を使用することができることが予想される。

【００３８】

本明細書では、ＬｉアノードＬｉＰＯＮ固体電解質などを備えるＴＦＢの特定の例を説明したが、さまざまな材料を含むより幅の広い範囲のＴＦＢに本開示を適用することができることが予想される。ＴＦＢのそれらのさまざまな構成要素層に対する材料の例は、以下のうちの１種または数種の材料を含むことができる。基板は、シリコン、Ｓｉ上の窒化シリコン、ガラス、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）、雲母、金属箔、例えば銅などとすることができる。ＡＣＣおよびＣＣＣは、Ａｇ、Ａｌ、Ａｕ、Ｃａ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｐｄ、ＺｎおよびＰｔのうちの１種または数種の材料とすることができ、この１種または数種の材料は、合金化されていてもよく、かつ／またはさまざまな材料からなる複数の層中に存在してもよく、かつ／またはＴｉ接着層などを含んでもよい。カソードは、$LiCoO_2$、V_2O_5、$LiMnO_2$、Li_5FeO_4、ＮＭＣ（ＮｉＭｎＣｏ酸化物）、ＮＣＡ（ＮｉＣｏＡｌ酸化物）、ＬＭＯ（Li_xMnO_2）、ＬＦＰ（Li_xFePO_4）、ＬｉＭｎスピネルなどとすることができる。固体電解質は、ＬｉＰＯＮ、Ｌｉ Ｉ／Al_2O_3混合物、ＬＬＺＯ（ＬｉＬａＺｒ酸化物）、ＬｉＳｉＣＯＮなどの材料を含むリチウムイオン伝導性電解質材料とすることができる。アノードは、Ｌｉ、Ｓｉ、シリコン－リチウム合金、硫化リチウムシリコン、Ａｌ、Ｓｎなどとすることができる。

【００３９】

本明細書では、WO_3カソード、ＬｉＰＯＮ固体電解質など備えるエレクトロクロミックデバイスの特定の例を説明したが、さまざまな材料を含むより幅の広い範囲のエレクトロクロミックデバイスに本開示を適用することができることが予想される。エレクトロクロミックデバイスのそれらのさまざまな構成要素層に対する材料の例は、以下のうちの１種または数種の材料を含むことができる。透明基板は、ガラス（ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラスなど）、プラスチック（ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート（ｐｏｌｙｅｔｈｙｌｅｎｅ ｔｅｒｅｐｈａｌａｔｅ）、ポリエチレンナフタレートなど）などとすることができる。ＴＣＯは、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）、アルミニウムがドープ

された酸化亜鉛、酸化亜鉛、ＣＮＴおよび／またはグラフェンを含む透明材料などとすることができる。カソードは、WO_3、WO_x（ｘは３未満）、CrO_x、MoO_xなどの着色層とすることができる。固体電解質は、ＬｉＰＯＮ、TaO_x、$Li_xM_yO_z$などとすることができる。ここで、Ｍは、１種または数種の金属および／または半導体などである。アノードは、酸化ニッケル、NiO_2、NiO_x（ｘは２未満）、IrO_xおよびVO_xなどとすることができ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｗなどの添加剤が有益であることがある。

【００４０】

図３および図８は、ターゲットおよび基板を水平面内に有するチャンバ構成を示しているが、ターゲットおよび基板を垂直面内に保持することもできる。後者の構成は、ターゲット自体が粒子を発生させる場合に粒子の問題を軽減する助けとなりうる。さらに、ターゲットと基板の位置を交換して、ターゲットの上方に基板が保持されるようにすることもできる。さらに、基板をフレキシブル基板とし、リールツーリールシステムによって基板をターゲットの前に移動させること、ターゲットを、回転する円筒形ターゲットとすること、ターゲットを非平面ターゲットとすること、および／または基板を非平面基板とすることもできる。

【００４１】

他の実施形態では、本明細書に記載された電子シンク法を使用することに加えて、基板クランプリングにバイアスをかけることができる。クランプリング上のバイアスは、電子シンク法の有効性を潜在的に向上させる別の調整を提供し、したがって、堆積させた層の組成および結晶化度を害することなしにデバイス層に対してより高い堆積速度を使用することを潜在的に可能にする別の調整を提供する。

【００４２】

さらに、本明細書では、リチウムイオン伝導性固体電解質材料を堆積させる特定の堆積技法を説明したが、これらの層を堆積させる本開示の方法に基づく堆積技法は、ＤＣ、ＡＣ、ＲＦおよびＵＨＦスパッタリング、異なる周波数源の組合せを用いたスパッタリング、遠隔プラズマベースのスパッタリング、誘導結合プラズマ源および容量結合プラズマ源を用いた堆積、ＥＣＲ源を用いた堆積、ならびに上記の技法の組合せを含む堆積などとすることができる。さらに、基板の上方の堆積ゾーン内にプラズマ環境を生み出す目的に使用することができるイオン／電子源は他にもあり、それらは例えばイオンビームおよび電子ビームである。

【００４３】

本明細書には、電気化学デバイスの電極層のすぐ近くに、または電気化学デバイスの電極層に触れる位置にさえも導電層を保持することができることが開示されている。例示的な構成は、導電層の表面の少なくとも一部分が、電気化学デバイスの電極層の表面から約２００μｍ未満であること、導電層の表面の少なくとも一部分が、電気化学デバイスの電極層の表面から約２ミリメートル未満であること、および導電層の表面の少なくとも一部分が、電気化学デバイスの電極層の表面から約２センチメートル未満であることを含むことができる。

【００４４】

本開示のある種の実施形態を参照して本開示の実施形態を具体的に説明したが、当業者には、本開示の趣旨および範囲から逸脱することなく形態および詳細に変更および改変を加えることができることが直ちに明白であるはずである。

【図１】

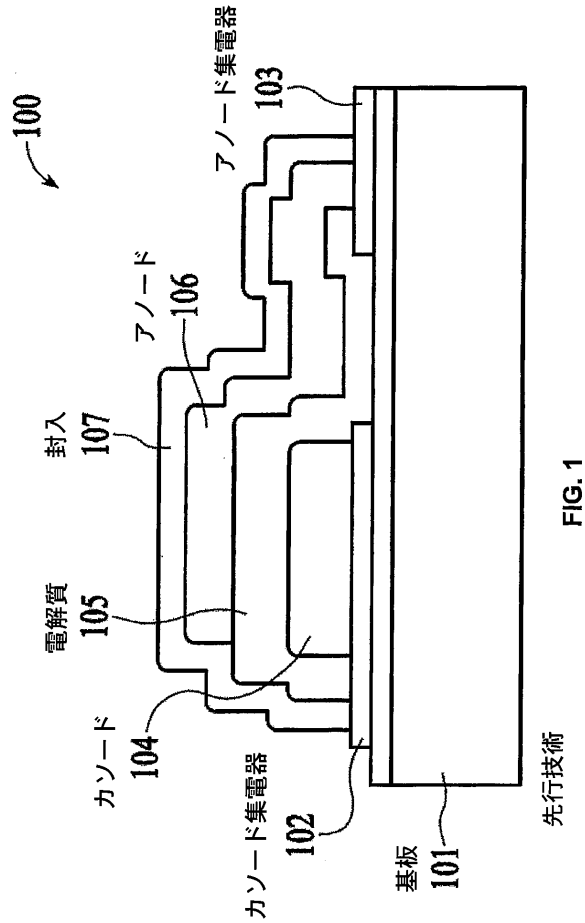


FIG. 1

【図２】

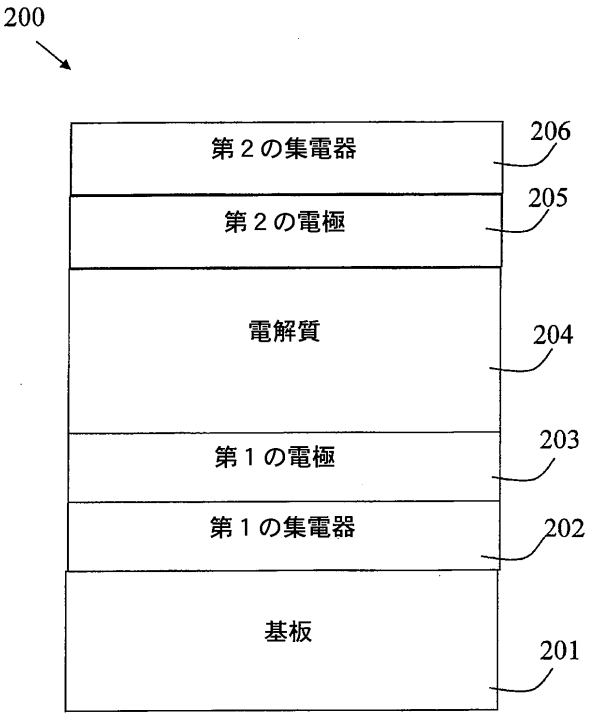


FIG. 2

【図３】

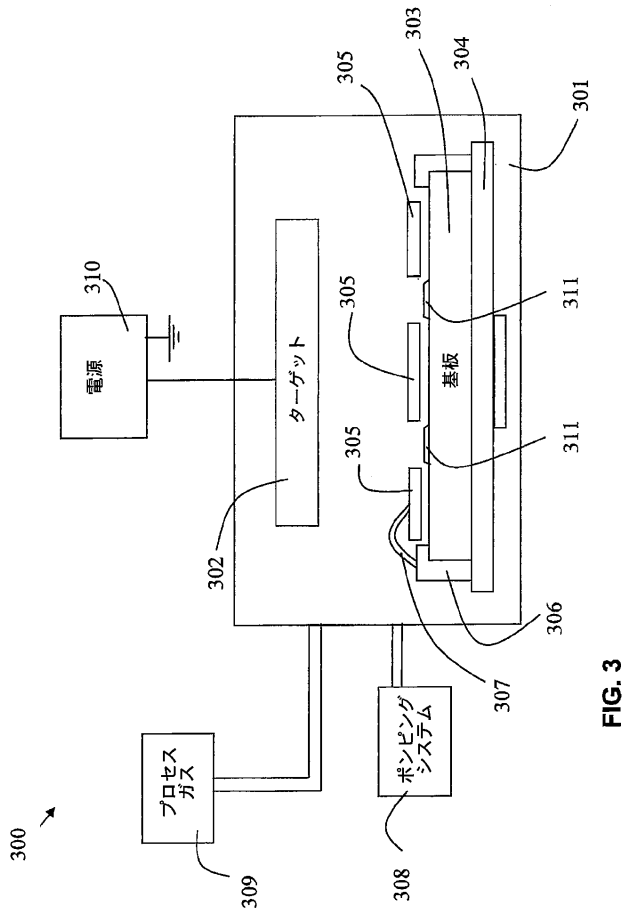


FIG. 3

【図４】

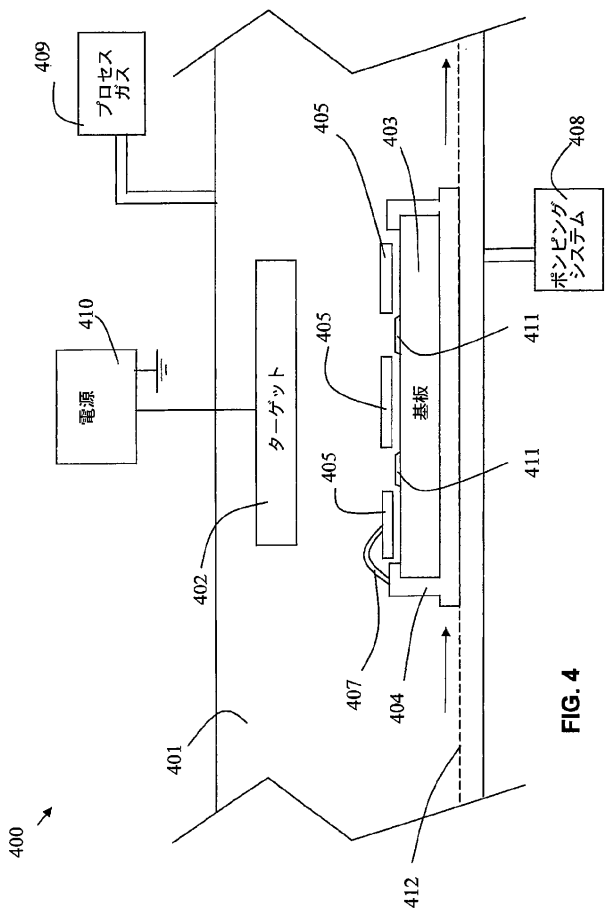


FIG. 4

【図５】

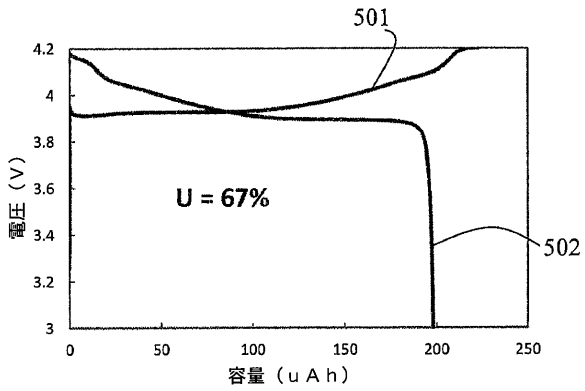


FIG. 5

【図６】

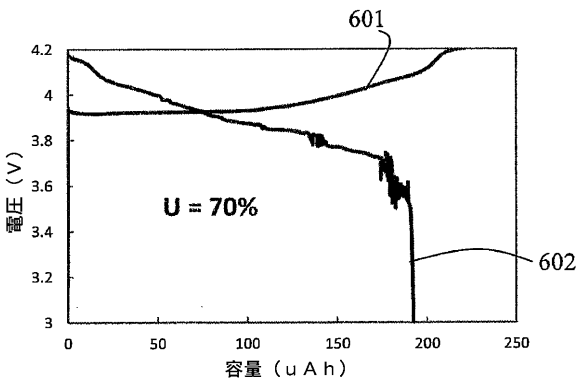


FIG. 6

【図７】

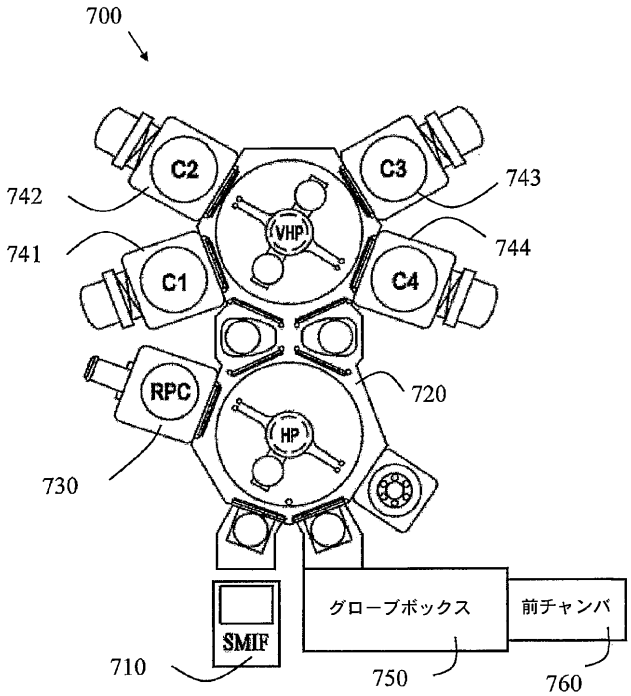


FIG. 7

【図８】

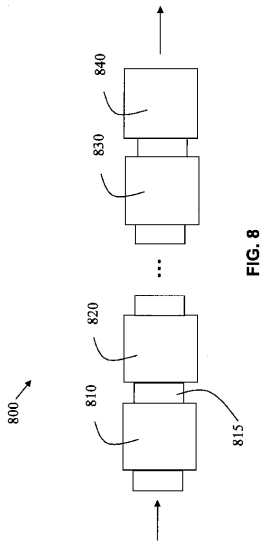


FIG. 8

【図９】

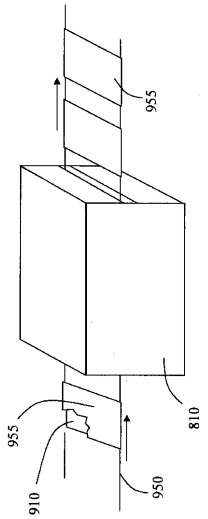


FIG. 9

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2015/012928

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/203(2006.01)i

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)
H01L 21/203; B05D 5/12; C23C 14/06; H01M 6/18; H01M 6/00; G02F 1/15; C23C 16/26; H01M 4/04; H01M 10/0562

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models
Japanese utility models and applications for utility models

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: electrochemical, solid state electrolyte, electrode, floating, shadow mask and chamber

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012-0321815 A1 (DAOYING SONG et al.) 20 December 2012 See abstract, paragraphs [0023]-[0025], claim 1 and figures 3A-6.	1-15
A	US 2013-0280581 A1 (LIZHONG SUN et al.) 24 October 2013 See abstract, paragraphs [0048]-[0051], claim 1 and figures 7-10.	1-15
A	US 2009-0148764 A1 (BYUNG SUNG KWAK et al.) 11 June 2009 See abstract, paragraphs [0033]-[0038], claim 1 and figure 2.	1-15
A	US 2009-0057136 A1 (WENG-CHUNG WANG et al.) 05 March 2009 See abstract, paragraphs [0023]-[0026] [0044], claim 1 and figure 3B.	1-15
A	US 2005-0079418 A1 (TOMMIE W. KELLEY et al.) 14 April 2005 See abstract, paragraphs [0053]-[0059], claim 1 and figure 7.	1-15

☐ 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 application or patent 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 undertying 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	Date of mailing of the international search report
30 April 2015 (30.04.2015)	**30 April 2015 (30.04.2015)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. ++82 42 472 7140	CHOI, Sang Won Telephone No. +82-42-481-8291

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2015/012928

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012-0321815 A1	20/12/2012	CN 103608967 A	26/02/2014
		EP 2721689 A2	23/04/2014
		JP 2014-526768 A	06/10/2014
		KR 10-2014-0044859 A	15/04/2014
		WO 2012-173874 A2	20/12/2012
		WO 2012-173874 A3	11/04/2013
US 2013-0280581 A1	24/10/2013	CN 104272519 A	07/01/2015
		EP 2839530 A1	25/02/2015
		KR 10-2015-0010743 A	28/01/2015
		WO 2013-158888 A1	24/10/2013
US 2009-0148764 A1	11/06/2009	CN 101855770 A	06/10/2010
		EP 2212962 A1	04/08/2010
		EP 2212962 A4	05/12/2012
		JP 2011-501388 A	06/01/2011
		JP 5653756 B2	14/01/2015
		KR 10-2010-0083172 A	21/07/2010
		TW 200935640 A	16/08/2009
		TW I396315 B	11/05/2013
		US 2012-0214047 A1	23/08/2012
		US 8168318 B2	01/05/2012
		WO 2009-055529 A1	30/04/2009
US 2009-0057136 A1	05/03/2009	US 2014-0166471 A1	19/06/2014
		US 8628645 B2	14/01/2014
US 2005-0079418 A1	14/04/2005	WO 2005-041324 A2	06/05/2005
		WO 2005-041324 A3	30/06/2005

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C23C 14/06	*(2006.01)*	C23C	14/06	K	
C23C 14/04	*(2006.01)*	C23C	14/04	A	
G02F 1/15	*(2006.01)*	G02F	1/15	507	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,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,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(74)代理人 100067013
弁理士 大塚 文昭
(74)代理人 100109070
弁理士 須田 洋之
(74)代理人 100109335
弁理士 上杉 浩
(74)代理人 100120525
弁理士 近藤 直樹
(74)代理人 100141553
弁理士 鈴木 信彦
(72)発明者 スン リジョン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９５１２３ サン ノゼ ウィンザー ヒルズ サークル ９５２
(72)発明者 クゥク ビュン スン レオ
アメリカ合衆国 オレゴン州 ９７２２９ ポートランド ノースウェスト ヘンリー コート ９７２３
(72)発明者 ゴードン ジョーゼフ ジー ザ セカンド
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９５１２０ サン ノゼ ヒルクレスト ドライヴ １３２７

Ｆターム(参考) 2K101 AA22 DA01 DB07 DB33 DC14 DC53 DC54 DC66 EH02 EJ31
4K029 AA02 AA04 AA06 AA08 AA09 AA11 AA24 BA41 BB03 CA06
DC35 HA01 HA02 JA01 KA01 KA09
5H029 AJ14 AK01 AK02 AK03 AL04 AL11 AL12 AM12 BJ04 BJ12
CJ24 HJ02 HJ04 HJ12
5H050 AA19 BA16 BA17 CA01 CA02 CA08 CA09 CB05 CB11 CB12
GA24 HA02 HA04 HA12