

(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2018-500721
(P2018-500721A)

(43) 公表日 平成30年1月11日(2018.1.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585	4 K O 2 9
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	
C 2 3 C 14/58 (2006.01)	C 2 3 C 14/58	C

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2017-523267 (P2017-523267)
 (86) (22) 出願日 平成27年11月2日 (2015.11.2)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年6月28日 (2017.6.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/058638
 (87) 国際公開番号 W02016/070185
 (87) 国際公開日 平成28年5月6日 (2016.5.6)
 (31) 優先権主張番号 62/073, 818
 (32) 優先日 平成26年10月31日 (2014.10.31)
 (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 パウアーズ アベニュー 3050
 (74) 代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人
 (72) 発明者 カク, ピョン-ソン レオ
 アメリカ合衆国 オレゴン 97229, ポートランド, ノースウェスト ヘンリー コート 9723

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学デバイス層の堆積とレーザー処理の統合

(57) 【要約】

装置における電気化学デバイスの製造方法は、電気化学デバイス基板を提供すること、基板上にデバイス層を堆積すること、デバイス層の表面再構成、再結晶化、及び高密度化のうちの一以上を生じさせるために、デバイス層に *in situ* で電磁放射を印加すること、所望のデバイス層厚さが達成されるまで、堆積と印加とを繰り返すこと、を含み得る。更に、印加は、堆積中であり得る。薄膜電池は、基板、基板上的集電体、集電体上のカソード層、カソード層上の電解質層、及び電解質層上のリチウムアノード層、を含み、LLZO電解質層は、結晶相を有し、LLZO電解質層中のクラックに起因するショートを有さず、前記電解質層と前記カソード層との間に抵抗性の高い中間層を有さない。

【選択図】 図3

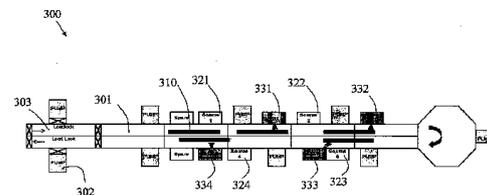


FIG. 3

- 【特許請求の範囲】
- 【請求項 1】
装置における電気化学デバイスの製造方法であって、
電気化学デバイス基板を提供することと、
前記基板の上にデバイス層を堆積することと、
前記デバイス層の表面再構成、再結晶化、及び高密度化のうちの一以上を生じさせるために、前記デバイス層に *in situ* で電磁放射を印加することと、
所望のデバイス層厚さが達成されるまで、前記堆積と前記印加とを繰り返すこととを含む、方法。 10
- 【請求項 2】
前記印加が前記堆積の後である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 3】
前記印加が前記堆積中である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 4】
前記電気化学デバイス基板が、前記電気化学デバイス基板の表面上のデバイス層のスタックを含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 5】
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 6】
前記電磁放射の印加がレーザー処理である、請求項 1 に記載の方法。 20
- 【請求項 7】
前記デバイス層が LiCoO_2 材料の層である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 8】
前記デバイス層が LLZO 材料の層である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 9】
前記印加が、レーザーパルストレインアニールを含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 10】
前記印加が、熱収支管理を含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 11】
電気化学デバイスを製造するための装置であって、 30
基板の上にデバイス層を堆積する第 1 のシステム、
前記デバイス層の表面再構成、再結晶化、及び高密度化のうちの一以上を生じさせるために、前記デバイス層に電磁放射を印加する第 2 のシステム、
前記堆積を繰り返す第 3 のシステム、並びに前記印加を繰り返す第 4 のシステムを含む、装置。
- 【請求項 12】
前記装置はインライン装置である、請求項 11 に記載の装置。
- 【請求項 13】
前記第 2 のシステムがレーザーを含み、前記第 4 のシステムがレーザーを含む、請求項 11 に記載の装置。 40
- 【請求項 14】
前記印加が前記堆積中である、請求項 11 に記載の装置。
- 【請求項 15】
基板、
前記基板上の集電体、
前記集電体上のカソード層、
前記カソード層上の電解質層、及び
前記電解質層上のリチウムアノード層
を含む薄膜電池であって、
 LLZO 電解質層が、結晶相を有し、前記 LLZO 電解質層中のクラックに起因するショ 50

ートを有さず、前記電解質層と前記カソード層との間の界面に抵抗性の高い中間層を有さない、薄膜電池。

【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10月31日出願の米国仮特許出願第62/073,818号の利益を主張し、その内容は参照により全体として本書に組み込まれる。

【0002】

分野

本開示の実施形態は、概して、電気化学デバイスの製造ツール及び方法に関し、より詳細には、ただし非限定的に、レーザ処理を電気化学デバイス層の堆積と統合することに関する。

【背景技術】

【0003】

固体薄膜電池(TFB)などの電気化学デバイスは、集電体、カソード(正極)、固体電解質、及びアノード(負極)を含む多くの層の積層体を含む。そのようなデバイス製造における課題は、それらデバイスに使用するセラミックス、誘電体、金属酸化物、リン酸窒化物などの材料のタイプを考慮して、完成したデバイスの性能が十分となるのに必要な結晶化度、結晶相、表面モルフォロジ、材料密度、及びピンホール密度を有した材料の層を形成することである。これらの材料は表面移動度が低く、所望の特性を有する材料を形成するための活性化エネルギーが高い。デバイスの性能、収率、製造容易性、及びコストは、どの程度良好且つ容易に、十分な結晶化度、相、及び密度を有する層が作成可能かにかかっているであろう。所望の材料特性を有するデバイス層を製造するためのツール及び方法に対する需要が存在することは明らかである。

【発明の概要】

【0004】

本開示は、電気化学デバイス層の特性を向上させる堆積及び処理のためのツール及び方法を示す。電気化学デバイスは、薄膜電池(TFB)、エレクトロクロミックデバイスなどのエネルギー貯蔵デバイスを含む。対象となる層の特性は、結晶化度、表面モルフォロジ、材料密度、及びピンホール密度を含む。ハードウェア及び方法は、デバイス層の*in situ*でのレーザ処理を、層の堆積と統合することを含み、ハードウェア及び方法は材料タイプと堆積方法(PVD、CVD、ALDなど)の両方に依存しない。

【0005】

ある実施形態では、装置における電気化学デバイスの製造方法が、電気化学デバイス基板を提供することと、基板上にデバイス層を堆積することと、デバイス層の表面の再構成、再結晶化、及び高密度化のうちの一以上を生じさせるために、デバイス層に*in situ*で電磁放射を印加することと、所望のデバイス層厚さが達成されるまで堆積と印加とを繰り返すことと、を含む。

【0006】

ある実施形態では、電気化学デバイスの製造装置が、基板上にデバイス層を堆積する第1のシステムと、デバイス層の表面の再構成、再結晶化、及び高密度化のうちの一以上を生じさせるために、デバイス層に電磁放射を印加する第2のシステムと、堆積を繰り返す第3のシステムと、印加を繰り返す第4のシステムと、を含む。

【0007】

ある実施形態では、薄膜電池が、基板と、基板上的集電体と、集電体上のカソード層と、カソード層上の電解質層と、電解質層上のリチウムアノード層とを含み、LLZO電解質層が、結晶相を有し、LLZO電解質層中のクラックに起因するショートを有さず、電解質層とカソード層との間の界面に抵抗性の高い中間層を有さない。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

本開示の上記の態様及び特徴と、その他の態様及び特徴とは、添付の図と併せて特定の実施形態についての下記の説明を確認することで、当業者には明らかになる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 9 】

【 図 1 】ある実施形態による T F B デバイスの第 1 の実施例の断面図である。

【 図 2 】ある実施形態による T F B デバイスの第 2 の実施例の断面図である。

【 図 3 】ある実施形態によるインライン処理システムを上から見下ろした平面概略図である。

【 図 4 】ある実施形態による、電気化学デバイス層のレーザ支援堆積の第 1 の処理フローである。

10

【 図 5 】ある実施形態による、電気化学デバイス層のレーザ支援堆積の第 2 の処理フローである。

【 図 6 】ある実施形態による、図 3 のインライン処理システムで用いられ得るスパッタ堆積ツールの実施例の概略図である。

【 図 7 】ある実施形態による、図 3 のインライン処理システムで用いられ得る第 1 のレーザ処理ツールの実施例の概略図である。

【 図 8 】ある実施形態による、図 3 のインライン処理システムで用いられ得る第 2 のレーザ処理ツールの実施例の概略図である。

【 図 9 】ある実施形態による、図 3 のインライン処理システムで用いられ得る第 3 のレーザ処理ツールの実施例の概略図である。

20

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 0 】

これより、本開示の実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。これらの図面は、当業者が本開示を実践できるように、本発明の例示として提供されている。本書の図面は、縮尺通りに描かれていない、デバイス及びデバイスプロセスフローの図を含む。とりわけ、図及び以下の例は、本開示の範囲を単一の実施形態に限定することを意図するものではなく、説明又は図示する要素の一部又は全てを入れ替えることによって、他の実施形態も可能になる。更に、既知の構成要素を使用して、本開示のある要素を部分的に又は完全に実装可能である場合、かかる既知の構成要素のうちの、本開示の理解に必要な部分のみを説明し、かかる既知の構成要素の他の部分の詳細な説明は、本開示を曖昧にしないように省略する。本開示では、単数の構成要素を示す実施形態を限定的と見なすべきではなく、むしろ、本明細書に別段の明示的な記載がない限り、その開示は、複数の同一の構成要素を含む他の実施形態を包含することが意図されており、逆もまた然りである。さらに、本開示中の任意の用語は、明記されていない限り、一般的でなかったり、特殊な意味を有したりすることは意図されていない。さらに、本開示は、例示のために本明細書で言及されている既知の構成要素の、現在知られている均等物及び将来知られることになる均等物も包含する。

30

【 0 0 1 1 】

本開示は、電気化学デバイス層の特性を向上させる堆積及び処理のためのツール及び方法を示す。電気化学デバイスは、薄膜電池 (T F B)、エレクトロクロミックデバイスなどのエネルギー貯蔵デバイスを含む。対象となる層の特性は、結晶化度、表面モルフォロジ、材料密度、及びピンホール密度を含む。ハードウェア及び方法は、材料タイプと堆積方法 (P V D、C V D、A L D など) の両方に依存しない。デバイス層の材料特性を向上させる方法は、表面移動度及び結晶化に関連するエネルギー問題を克服するために、堆積システムにエネルギーを付与することを含む。本書では、処理ハードウェア及び製造方法にレーザ処理を統合することを提案する。更に、堆積中の加熱を所望の層のみに限定することによって、デバイス全体に対して熱収支を最小限に抑え、それにより、熱が広範囲に広がることを抑えることも可能となり得る。この問題もまた、処理ハードウェアと製造方法にレーザ処理を統合することによって解決し得る。レーザ処理が統合された線形の堆積

40

50

システムの概略図を図3に示す。図4-5には処理フローを示す。これらについては下記で詳述する。

【0012】

カソード材料の結晶化度及び相を *in situ* で向上させることにより、プロセスの統合が単純化しデバイス性能が向上し得る。例えば、堆積後アニール中の熱収支が低いことによりスタックの応力が低下するので、収率が上がりデバイスのロバスト性が長期化する。より良好な（カソードの）表面モルフォロジ及び（電解質の）ピンホール密度がゼロであることにより、デバイスの収率が向上し単位あたりの製造コストが削減され得る。電解質の堆積でピンホール密度ゼロをより薄い層で達成できるならば、所与の生産能力に対して堆積する膜厚への要件が少なくなり、製造コストの大幅な削減となり得る。更に、このように電解質の厚さが低減することによって、デバイスの内部インピーダンス低下によるデバイス性能の向上につながり得る。カソード層の材料密度（デバイスのエネルギー含量に相当）の向上によって、所与の層厚に対するエネルギー含量がより高くなり得る。質量密度及びエネルギー密度のそのような向上を利用して、体積及び重量エネルギー密度の高いデバイスが作成され得る。

10

【0013】

図1は、カソード集電体102とアノード集電体103、その後カソード104、電解質105、及びアノード106が基板101上に形成された、第1のTFBデバイス構造100を示す。デバイス層のうちの一以上は本開示に実施形態による統合されたレーザ処理及び堆積を用いて形成されているが、デバイスがカソード、電解質、及びアノードで逆の順序で製造されていてもよい。基板101の上部に層が図示されているが、これは導電性の基板（金属など）の使用時にアノードとカソード集電体を電氣的に絶縁するのに用いるオプションの絶縁層であることに留意されたい。更に、カソード集電体（CCC）とアノード集電体（ACC）とが別々に堆積されてもよい。例えば、CCCがカソードの前に堆積され、ACCが電解質の後に堆積されてもよい。環境に敏感な層を酸化剤から保護するために、デバイスが封入層107によって覆われ得る。図1に示したTFBデバイスでは、コンポーネント層が必ずしも縮尺どおりに描かれていないことに留意されたい。図1の構造はシャドウマスクを用いて形成した典型的なデバイスである。

20

【0014】

図2は、基板201（例えばガラス）、集電体層202（例えばTi/Au）、カソード層204（例えばLiCoO₂）、電解質層205（例えばLiPON）、アノード層206（例えばLi、Si）、ACC層203（例えばTi/Au）、それぞれACC及びCCCのための接合パッド（例えばAl）208及び209、並びにブランケット封入層207（例えばポリマー、窒化ケイ素）を含む、第2の例のTFBデバイス構造200を示す。デバイス層のうちの一以上は本開示に実施形態による統合されたレーザ処理及び堆積を用いて形成されている。図2に示したTFBデバイスでは、コンポーネント層が必ずしも縮尺どおりに描かれていないことに留意されたい。図2の構造は、層の直接パターニング、例えばレーザアブレーションを用いて形成された典型的なデバイスである。

30

【0015】

図1及び2に関連した上述の具体的なTFBデバイス構造は例に過ぎず、本開示の実施形態は多種多様なTFB構造に応用されることが期待されている

40

【0016】

更に、種々のTFBデバイス層に多様な材料が用いられ得る。例えば、基板がガラス基板であり得、カソード層が（例えば、RFスパッタリング、パルスDCスパッタリングなどで堆積した）LiCoO₂層であり得、アノード層が（例えば、蒸着、スパッタリングなどで堆積した）Li金属層であり得、電解質層が（例えば、RFスパッタリングなどで堆積した）LiPON層であり得る。しかしながら、本開示は様々な材料を含む多種多様なTFBに応用されることが期待されている。更に、これらの層の、実施形態によるレーザ処理が統合された堆積技術は、PVD、PECVD、反応性スパッタリング、非反応性スパッタリング、RFスパッタリング、マルチ周波数スパッタリング、電子及びイオン

50

ビーム蒸着、CVD、ALDなどの堆積技術を含み得る。堆積方法は、プラズマスプレー、噴霧熱分解、スロットダイコーティング、スクリーン印刷等といった、非真空ベースのものでもあり得る。PVDスパッタ堆積処理については、処理がAC、DC、パルスDC、RF、HF（例えば、マイクロ波）などであり得るか、又はそれらの組み合わせであり得る。

【0017】

TFBの種々の構成要素層の材料の例は、下記のうちの一以上を含み得る。基板は、シリコン、Si上の窒化ケイ素、ガラス、PET（ポリエチレンテレフタレート）、マイカ、銅などの金属箔であり得る。ACC及びCCCは、Ag、Al、Au、Ca、Cu、Co、Sn、Pd、Zn、及びPtのうちの一以上であってよく、合金化され且つ/又は別々の材料の複数の層に存在し且つ/又はTi、Ni、Co、高融点金属、及び超合金などのうちの一以上の接着層を含み得る。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スピネルなどであり得る。固体電解質は、LiPON、LiI/Al₂O₃混合物、LLZO（LiLaZr酸化物）、LiSiCON、Ta₂O₅などの材料を含むリチウム伝導性電解質材料であり得る。アノードは、Li、Si、シリコン リチウム合金、硫化ケイ素リチウム、Al、Sn、Cなどであるか、又はLi₄Ti₅O₁₂などの他の低電位Li塩であり得る。

10

【0018】

アノード/負極層は、純粋なリチウム金属であってもよく、又はLi合金であってもよい。Liは例えばスズ等の金属又はケイ素などの半導体と合金化されていてよい。Li層は約3μm厚さ（カソード及び容量バランスについて適切であるように）であってよく、封入層は3μmであるか又はこれよりも厚くてよい。封入層はポリマー/パリレンと、金属及び/又は誘電体との多層であり得る。Li層と封入層の形成の間、部品はアルゴンガス又はドライ室などの不活性又は超低湿度環境で維持されるべきであることに留意されたい。しかしながら、ブランケット封入層の堆積後、不活性環境の要件が緩和されるであろう。Li層の保護にACCが使用されて、真空の外でのレーザアブレーションが可能となり、不活性環境の要件が緩和され得る。

20

【0019】

更に、カソード側及びアノード側の双方の金属集電体が、往復するリチウムイオンに対する保護バリアとして機能し得る。更に、アノード集電体が、周囲からの酸化剤（例えば、H₂O、O₂、N₂など）に対するバリアとして機能し得る。従って、集電体金属は、「双方向」（即ち、Liが金属の集電体へと移動し固溶体を形成すること、及びその逆）でリチウムと接触する、反応又は混和性が最小限であるように選択され得る。更に、金属の集電体は、周囲からの酸化剤に対する反応性及び拡散性の低さで選択され得る。第1の要件について可能な候補の幾つかは、Cu、Ag、Al、Au、Ca、Co、Sn、Pd、Zn、及びPtであり得る。幾つかの材料では、金属層間で反応/拡散が存在しないことを確実にするために、熱収支の管理が必要であり得る。単一の金属素子では両方の要件が満たされ得ない場合には、合金を考慮に入れてもよい。また、単一の層では両方の要件が満たされ得ない場合には、二重の（又は複数）の層を用いてもよい。更に、前述した高融点及び非酸化性の層のうちの一つの層との組み合わせで追加の接着層、例えばAuとの組み合わせでTi接着層が用いられてもよい。集電体は、層（例えば、Cu、Ag、Pd、Pt、及びAuなどの金属、金属合金、半金属又はカーボンブラック）を形成するための金属ターゲットの（パルス）DCスパッタリングによって堆積され得る。更に、往復するリチウムイオンに対する、誘電体層などの保護バリアを形成するための他のオプションも存在する。

30

40

【0020】

図3は、インライン垂直堆積システム300を見下ろした平面概略図を一例として示す。システムは、様々な層の減圧下での堆積を可能にする、構成要素（真空ポンプ302、ロードロック303、基板310が通り複数の堆積源321-324（例えば、スパッタ

50

堆積源)及びレーザ処理ツール331-334の前を通過するチャンバ/導管)を備えた複数のモジュールチャンバ301を含み得る。堆積源は異なるデバイス層用であってもよく、或いは、必要に応じて、特定のデバイス層の厚みをビルドアップするための同じ材料の複数の堆積用であってもよい。堆積システムが垂直の基板配向で示されているが、実施形態では水平配向の基板のインライン堆積システムが用いられてもよい。更に、幾つかの実施形態では、非真空堆積及びレーザ処理が用いられてもよく、幾つかの実施形態ではシステム内で真空と非真空モジュールの混合であってもよい。

【0021】

堆積した材料の品質を向上すべく堆積した層にエネルギーを供給するための、レーザ処理ツールの堆積源に対する戦略的な位置が、図3に示されている。レーザ処理の統合には複数の構成が存在する。レーザ処理ツールの具体的な数と位置は、幾つかの要因のなかでも、層厚さ(ソースからの堆積速度)、効果を誘発するための所望のエネルギーレベル、及びキャリアの速度に依存するであろう。レーザ処理ツールとデバイス層堆積源との統合には2つの異なる態様が存在する。第1は、真正なレーザ支援モードであって、レーザビームは基板/デバイススタック表面上のスputtering/堆積ゾーンに向けられる(図3のソース3/レーザ3)。第2は、堆積した層の、*in-situ*ではあるが堆積後の熱処理(表面再構成/再結晶化/高密度化)である(図3のソース1、2、及び4/レーザ1、2、及び4)。第2の場合、レーザビームがスputtering/堆積プラズマゾーンを超えるように、レーザ処理ツールは2つの堆積源の間に配置され得る。

10

【0022】

更に、インラインシステムの種々の処理モジュール内で、独立した真空ポンプを有するモジュール間のゲートバルブ/制限開孔を用いて、ガス環境(圧力及び組成)が独立に制御され得る。例えば、レーザ処理モジュール内で $LiCoO_2$ ($LiCoO$)デバイス層のアニール中、より高い酸素分圧を維持することにより、材料特性が向上し得る(15%~100% O_2 チャンバ環境という高い酸素分圧)が、 $LiCoO$ の高温相の形成(所望の結晶化度)を促進するであろう)。 $LiCoO_2$ カソード(最大で約30~50ミクロンという比較的厚いデバイス層)の堆積にこの方法を用いる場合、複数の順次の堆積及びレーザアニールが必要であり得、レーザアニールモジュールでの酸素分圧が堆積モジュールよりも高いレベルで維持されるであろう。最大で約3ミクロン厚さのデバイス層である $LLZO$ 電解質の堆積では、複数の順次の堆積及びレーザアニールが必要であり得、レーザアニールモジュールでの酸素分圧が堆積モジュールよりも高いレベルで維持されるであろう。

20

30

【0023】

レーザは下記のように選択され得る。第1に、波長が、堆積する層の光学的特性(n 値及び k 値に対する周波数に基づく光吸収)、選択性が必要な場合には周囲の材料の k 値の最大値から離れた波長、に基づいて選択される。第2に、熱負荷の所望の「深度および期間」(局所化を最大化するためにより高いパルス周波数)、及び所望の消散/伝播に基づいて、パルス周波数及び露出時間(又はラスタ速度)が選ばれる。CWレーザを検討してもよい。第3に、層の表面再構成/結晶相/結晶化度/の高密度化などの所望の効果を達成するために十分な電力が選択される。本明細書はこれらのバッテリー材料に注目しているが、本書に記載の方法は他の材料タイプ、堆積方法、及び用途にも同じく応用される。

40

【0024】

$LiCoO_2$ 材料層を処理するためのレーザの選択の一例は、固体Nd:YAG周波数2倍532nmレーザであり、別の例としてはおよそ0.5ミクロンに周波数を倍加させたファイバレーザである。

【0025】

図4及び図5は、実施形態による電気化学デバイス層の堆積処理フローの例を示す。図4に示すように、電気化学デバイスの製造プロセスは、電気化学デバイス基板/デバイスのスタックを提供すること(401)、基板/デバイススタック上にデバイス層を堆積すること(402)、堆積後、デバイス層の表面再構成/再結晶化/高密度化を生じさせるために、デバイス層をレーザ処理すること(403)、所望のデバイス層厚さが達成され

50

るまで、堆積とレーザ処理を繰り返すこと(404)、を含み得る。電気化学デバイスは、TFB、エレクトロクロミックデバイス、又はその他のデバイスであり得る。デバイス層は、 LiCoO_2 材料、LLZO材料、又はその他の電気化学デバイス材料の層であり得る。この方法が LiCoO_2 カソード(最大でおよそ30~50ミクロンの比較的厚いデバイス層)の堆積に用いられる場合、複数の順次の堆積とレーザアニールとが必要となることがある。

【0026】

図5に示すように、電気化学デバイスの製造プロセスは、電気化学デバイス基板/デバイスのスタックを提供すること(501)、基板/デバイススタック上にデバイス層を堆積し、堆積中、デバイス層の表面再構成/結晶化/高密度化を促進するためにデバイス層をレーザ処理すること(502)、所望のデバイス層厚さが達成されるまで堆積とレーザ処理を繰り返すこと(503)、を含み得る。電気化学デバイスは、TFB、エレクトロクロミックデバイス、又はその他のデバイスであり得る。デバイス層は、 LiCoO_2 材料、LLZO材料、又はその他の電気化学デバイス材料の層であり得る。

10

【0027】

実施形態で、デバイス層は下記の通り電磁放射のパルスに晒され得る。一般に、基板には複数の処理ゾーンが画定されており、順次パルスに晒される。一実施形態で、パルスはレーザ光のパルスであり得る。各パルスは、周波数2倍Nd:YAGレーザによって送達される際、約200nm~約1200nm、例えば約532nmの波長を有する。ある実施形態で、エネルギーの送達に CO_2 レーザが用いられてもよい。赤外光、紫外光、及び他の可視光波長などの他の波長も用いられ得る。パルスは一以上の電磁放射源から送達されてもよく、光学又は電磁アセンブリを介して送達されて、パルスが整形されるか又はその他の方式で選択された特性が変更されてもよい。

20

【0028】

デバイス層は、レーザ光のパルスを用いた処理によって、表面再構成/再結晶化/高密度化が許容される温度へと徐々に加熱され得る。レーザ光の各パルスは、各パルスが衝突するデバイススタックの部分を加熱してデバイス層の表面の再構成/再結晶化/高密度化を引き起こすのに十分なエネルギーを有し得る。例えば30nsレーザパルスで、各パルスは、約0.1J/cm²~約1.0J/cm²のエネルギーを送達し得、より一般的には、パルス期間に応じてフルエンスの調整が数mJ/cm²~数J/cm²の範囲内で必要である。単一パルスが基板表面に衝突し、そのエネルギーを熱として基板材料に伝える。表面に衝突するはじめのパルスは固体材料に衝突し活性化温度へと加熱する。はじめのパルスが送達するエネルギーに応じて、表面領域は約6nm~約60nmの深さまで加熱され得る。次に表面に到達するパルスは活性化された材料に衝突し、活性化された材料を貫通して周辺材料へと伝播し、デバイス層を更に活性化する熱エネルギーを送達する。このようにして、電磁放射のパルスが順次、連続する各パルスによってデバイス層を貫通して進む、活性化された材料のフロントを形成し得る。デバイス層の活性化部分が、表面再構成/再結晶化/高密度化され、材料特性が向上したデバイス層が形成される。

30

【0029】

更に、ある実施形態では、パルス間の間隔が、各パルスが付与するエネルギーが完全に散逸するのに十分長いものとされ得る。このようにして、各パルスがマイクロアニールサイクルを完了する。パルスは一度に基板全体に送達されてもよく、或いは一回に基板の一部に送達されてもよい。

40

【0030】

更に、ある実施形態では、デバイス層のアニールの熱収支が管理されて、デバイススタック中のデバイス層内、及び隣り合うデバイス層間での熱誘起応力が低減し得る。例えば、ウエハの特定の領域への第1のレーザパルスが、周囲温度とアニール温度との間の温度へとウエハを予熱して、予熱領域を作成し、次に第2のレーザパルスが予熱した領域の一部分の温度をアニール温度へ上昇させてもよい。熱応力を低減するために、アニールされる部分は予熱した材料で囲まれている。この手法を用いれば、アニールすべきデバイス層

50

の熱応力を低減するために、予熱した領域を常にアニールフロントよりも前に有した状態で、且つ、デバイススタック中の隣り合う層間の熱応力を低減するために、予熱した領域を常にアニールする部分よりも下に有した状態で、アニールフロントがデバイス層にわたって移動し得る。更に、熱収支の管理は、スタックの最上層をアニールする際に、デバイス層スタック中に堆積する熱量を最小限に抑え、スタック中の下層が晒される温度を低減するために用いられ得る。後者は、例えば、結晶性アノード層をLiPON電解質上で、LiPON電解質のアモルファス状態を変えずにアニールすることを可能にするために重要である。そのような結晶性アノード材料の例は、カソード材料よりも低い対リチウム化学的電位を有する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などのLi塩材料である。

【0031】

本書で提案するレーザ支援堆積により、LLZO電解質層の堆積が、この電解質材料を作成する堆積後アニールの悪影響をなくすか或いは最小限に抑えつつ所望の結晶相を作成することによって、可能となる。まず、結晶相（微晶質又はアモルファスの逆）のLLZOは、最も高いイオン伝導率を有する。立方晶LLZOのイオン伝導率は $10\text{E}-4\text{S}/\text{cm}$ 程度である。高温の場合、そのような結晶相を達成するには堆積後アニールが必要であり、電解質/カソード界面で層がカソードと反応し、バッテリーの動作（正極-電解質の界面におけるLiイオンと電子との間の電気化学反応）に必要なLiイオンインターカレーション反応に悪影響を及ぼすであろう中間層を形成するであろうことが予期される。LLZOとカソード材料との間の反応の副生成物は、焼成温度及び具体的なカソード材料などに依りて、電気化学的に不活性（ブロッキング）であるか、或いは、ある実施形態ではLLZO電解質層のイオン伝導率よりも数倍（もしくはそれよりも更に）低いイオン伝導率を有し、ある実施形態ではLLZO電解質層のイオン伝導率よりも1桁（もしくはそれよりも更に）低いイオン伝導率を有するであろう。（カソードとLLZOとの間の、反応した中間層は、ある実施形態ではLiPON又はLLZOのアモルファス相よりも低いイオン伝導率、典型的には $10\text{E}-7\text{S}/\text{cm}$ 以下、を有する）。更に、堆積後アニールが熱応力を引き起こすであろうことが予期される（アニール処理の熱冷サイクルが応力誘発性クラックを層に引き起こし、これにより後にLiアノードを堆積する際のショート経路をもたらす）。従って、LLZO層が、堆積後の熱処理なしに或いは最小限に抑えて、堆積中に望ましい結晶化度で形成され得るならば、そのような悪状況を回避することができる。本書に記載の、適切な波長及びパルス期間選択によるレーザを用いたレーザ熱処理は、必要な層（LLZO）に対する加熱を制限し、界面及び/又は基板に影響することなく、界面反応及び応力形成を最小限に抑えて、望ましい結晶化及び相の形成反応を生じさせることができる。同時に、この方法は、より薄い成長層によるシンプル且つ改善された高密度化ルートを可能にし、スタック厚さ全体のアニールを回避する。従って、このin situレーザ支援堆積によって、層を製造及び形成するための従来の方法論における制限を克服することができる。

【0032】

例えば、実施形態によれば、薄膜電池は、基板、基板上の集電体、集電体上のカソード層、カソード層上の電解質層、及び電解質層上のリチウムアノード層、を含み得、LLZO電解質層は結晶相を有し、LLZO電解質層中のクラックに起因するショートがなく、電解質層とカソード層との間に抵抗性の高い中間層がない。

【0033】

LCO層形成のロジックは、LLZOのそれと似ている。内部応力と表面/バルククラックを最小限に抑えたLCOのin situ高密度化及び相形成は、デバイス性能と収率の向上につながるであろうことが期待される。応力を最小限に抑えた緻密なLCO膜は、LCOの稼働数（capacity utilization numbers）に対する理論上の制限を改善するであろうことが期待される。応力が低下し表面モルフォロジが向上することにより、後の電解質堆積中及びバッテリーが動作時にサイクルによる体積膨張と収縮を経ても、デバイス収率と安定性が改善するであろう。

【0034】

10

20

30

40

50

図3に戻ると、インライン堆積システムで用いられ得る堆積ツールの例は、図6に示すようなプラズマ支援スパッタ堆積システムである。図6は、本実施形態による堆積方法のために構成された堆積ツール600の一例の概略表示である。堆積ツール600は、真空チャンバ601、スパッタターゲット602、及び、基板604をスパッタ堆積中に保持しスパッタ堆積ツール600にわたり移動させるための基板キャリア603を含む。チャンバ601は、チャンバ内の圧力を制御する真空ポンプシステム605、及び処理ガス供給システム606を有する。さらに、図6は追加の電源607を示す。電源607は、基板もしくはターゲットに接続され得るか、ターゲットと基板との間に接続され得るか、或いは電極608を使用してチャンバ内のプラズマに直接連結され得る。後者の一例は、電源607を、アンテナ(電極608)を使用してプラズマに直接結合されたマイクロ波電源とすることであるが、遠隔プラズマ源など、多くの他の方法でプラズマにマイクロ波エネルギーを提供することもできる。プラズマと直接連結されるマイクロ波源は、電子サイクロトロン共鳴(ECR)源を含むことができる。

10

20

30

40

50

【0035】

複数の電源が、図6のターゲットに接続され得る。各ターゲット電源は、高周波数(RF)電源を取り扱う整合ネットワークを有する。同じターゲット/基板に接続されて異なる周波数で動作する2つの電源の使用を可能にするためにフィルタが使用され、フィルタは、低い方の周波数で動作するターゲット/基板電源を高い方の周波数の電力による損傷から保護するように作用する。同様に、基板に複数の電源を接続することができる。基板に接続された各電源は、高周波数(RF)電源を取り扱う整合ネットワークを有する。更に、異なるキャリア/チャンバインピーダンスを引き起こして、処理チャンバ内でターゲット及び基板を含む表面の自己バイアスを変調することにより、異なる(1)ターゲット上のスパッタリング収率、及び(2)成長キネティクスを変調する吸着原子の運動エネルギー、を誘発すべく、ブロッキングコンデンサが基板キャリア603に接続されていてもよい。ブロッキングコンデンサの静電容量は、処理チャンバ内の種々の表面、主に基板表面およびターゲット表面で、自己バイアスを変化させるように調整され得る。

【0036】

図6は水平の平坦なターゲット及び基板を有するチャンバ構成を示しているが、ターゲット及び基板が、図3に示すような垂直インラインシステムへの統合のために、垂直平面に保持されていてもよい。ターゲット602は、図示のように回転又は振動する円筒形ターゲットであり得、回転可能なデュアル円筒形ターゲットが用いられてもよく、或いは、ターゲットが何らかの他の非平坦なもしくは平坦な構成を有していてもよい。ここで、「振動する」という用語は、RF電力の伝送に適したターゲットへのソリッドな電気接続に対応できるような任意の1方向における制限された回転運動を指すために使用される。さらに、各電源に対して、整合ボックスおよびフィルタを組み合わせて単一のユニットにすることができる。幾つかの実施形態による堆積ツールでは、これらの変形形態の1つまたは複数を利用することができる。

【0037】

ある実施形態では、図6の堆積システム中で、基板、ターゲット、及び/又はプラズマに適切な電源を連結することで電源の別の組み合わせが用いられてもよい。使用されるプラズマ堆積技法のタイプに応じて、基板およびターゲット電源は、DC源、パルスDC(pDC)源、AC源(周波数はRF未満、通常は1MHz未満)、RF源などから、それらの任意の組合せで選択することができる。追加の電源は、pDC、AC、RF、マイクロ波、遠隔プラズマ源などから選択されてよく、RF電力は連続波(CW)またはパーストモードで供給され得る。さらに、ターゲットは、HPPM(高出力パルスマグネトロン)として構成することができる。例えば、組み合わせには、ターゲットにおけるデュアルRF源、ターゲットにおけるpDC及びRF、などが含まれ得る。(絶縁性誘電体ターゲット材料にはターゲットにおけるデュアルRFが好適であり得るが、導電性ターゲット材料にはターゲットにおけるpDC及びRF、もしくはDC及びRFが用いられ得る。さらに、基板バイアス電源のタイプは、基板ペDESTALが許容可能なもの及び所望の効果に基

づいて選択することができる。)

【0038】

上述のように、堆積及びレーザ処理のハードウェア及び処理方法は、材料堆積の方法に依存しないことが期待される。従って、図6を参照して記載した堆積ハードウェア及び方法は、多くの堆積オプションのうちの1つにすぎない。

【0039】

図3に戻り、電気化学デバイス層の *in situ* 熱処理のためのインライン堆積システムで用いられ得るレーザ処理ツールの例が図7-9で示されている。一般に、レーザ処理ツールは、下記の特徴のうちの一以上を有し得る。Nd:YAG、CO₂及びファイバレーザなどの一以上のレーザ、レーザスポットのサイズ及び形状変化、例えば回転ポリゴン、検流計スキャナなどを用いた電気化学デバイスの表面上でのレーザビームの動き、パルストレーン能力、及び、熱収支管理能力。

10

【0040】

図7は、幾つかの実施形態に係る装置700の概略断面図である。装置は、一般にチャンバ701を含み。基板キャリア702がチャンバ701を通ることができる。電磁エネルギー源704がチャンバ内に配置されているか、或いは別の実施形態ではチャンバ外に配置されて電磁エネルギーをチャンバ壁の窓を通じてチャンバに送達してもよい。電磁エネルギー源704は、レーザビームなどの一以上の電磁エネルギービーム718を一以上のエミッタ724から光学アセンブリ706の方へ案内する。光学アセンブリ706は電磁アセンブリであってもよく、電磁エネルギーの一以上のビームを電磁エネルギーのトレイン720に形成し、エネルギーのトレイン720を整流器714へと案内する。整流器714はエネルギーのトレイン720を、基板支持体702の、又は支持体上に配置された基板の処理ゾーン722へ案内する。

20

【0041】

光学アセンブリ706は、可動リフレクタ708(ミラーであり得る)、及びリフレクタ708と整列した光学カラム712を含み得る。リフレクタ708はポジショナ710に取り付けられている。図7の実施形態でポジショナ710は、反射したビームを選択された位置へ案内するために回転する。他の実施形態では、リフレクタは回転するのではなく並進するか、或いは並進と回転の両方を行ってもよい。光学カラム712は、リフレクタ708によって反射したエネルギー源704からのエネルギーのパルスを、基板キャリア702上の基板を処理するための所望のエネルギートレイン720へと形成及び整形する。

30

【0042】

整流器714は、エネルギートレイン720を処理ゾーン722へ案内するための複数の光学セル716を含み得る。エネルギートレイン720は光学セル716の一部に入射し、光学セル716が、エネルギートレイン720の伝播方向を基板支持体702及び処理ゾーン722に対して実質的に直角の方向へと変える。基板キャリア702上に配置された基板が平坦である場合、エネルギートレイン720は整流器714を出て、やはり基板に対して実質的に直角の方向に進む。

【0043】

光学セル716は、レンズ、プリズム、リフレクタ、又は放射の伝播方向を変える他の手段であり得る。リフレクタ708がエネルギートレイン720を後続の光学セル716へと案内するように、光学アセンブリ706を動かすことによって、次の処理ゾーン722が、エネルギー源704からの電磁エネルギーのパルスによって処理される。

40

【0044】

一実施形態で、整流器714は基板キャリア702上に広がる光学セル716の2次元アレイであり得る。そのような実施形態では、光学アセンブリ706は、エネルギートレイン720を所望の位置の上の光学セル716へ反射することにより、エネルギートレイン720を基板キャリア702の任意の処理ゾーン722に案内するように操作され得る。別の実施形態では、整流器714が基板キャリアの寸法以上の長さを有する光学セル7

50

16のラインであり得る。光学セル716のラインが基板の一部分の上に位置決めされ、エネルギーライン720が所望であれば複数回、光学セル716上を走査して整流器714の下に位置する基板の部分を処理し、次いで、光学セル716の当該ラインが処理ゾーンの隣の列をカバーすべく移動させられて、基板全体を列ごとに漸次的に処理し得る。

【0045】

幾つかの実施形態ではパルストレイン中の個々のパルスが重なり得るので、図7のエネルギー源704は4つの別個のビーム発生器を示す。複数のビーム又はパルス発生器が用いられて、重複するパルスを発生させてもよい。ある実施形態では、適切な光学素子を用いて単一のパルス発生器からのパルスが重ねられてもよい。一以上のパルス発生器の使用は、所与の実施形態が必要とするエネルギーラインの具体的な特性に依存するであろう。

10

【0046】

エネルギー源704、光学アセンブリ706、及び整流器714の相互に依存する機能は、コントローラ726によって管理され得る。コントローラは全体としてのエネルギー源704に、又はエネルギー源704の個々のエネルギー発生器に接続されて、エネルギー源への電力送達、又はエネルギー発生器からのエネルギー出力、或いはそれら両方を制御し得る。コントローラ726はまた、必要に応じて、光学アセンブリ706を動かすためのアクチュエータ(図示せず)、及び、整流器714を動かすためのアクチュエータ(図示せず)に接続されてもよい。更に、基板キャリア702は、レーザ熱処理中に処理ラインに沿って、図の面内に、又は面外に移動され得る。更に、ある実施形態ではレーザ処理ツールに整流器が存在しない。

20

【0047】

電気化学デバイス層の*in situ*熱処理インライン堆積システムに用いられ得るレーザ処理ツールの第2の例が図8に示されている。図8は、ある実施形態によるレーザ処理ツールの概略断面図である。図8は、光がチャンバへと光ファイバケーブル825を通過して基板キャリア803上の基板800に広がり表面を処理する、レーザ処理ツールを示す。レーザ処理中、基板キャリアの、処理ラインに沿った、図の面内及び面外への移動は用いられ得るものの、ファイバレーザアセンブリ826の出力部と基板800との間の相対的移動はない。更に、基板キャリアの光ファイバケーブルに対する相対的な移動は、基板の移動とファイバレーザアセンブリの出力部の移動との組み合わせによって、必要に応じてもたらされ得る。

30

【0048】

期間が約20ミリ秒未満のパルスについては、パルスが停止するまで上面801及び底面802で基板が同じ温度ではないことがある。従って、照射に対する熱応答の光学的測定は、直接照射され加熱される上面801で実施されるのが好ましいことがある。上面801の監視は、基板800の、底面802に向けた透明な光学開孔835ではなく表面に向けた透明な光学開孔835を通じて(基板キャリア803の開孔を通じて)行われ得る。図示の処理システムは、透明な光学開孔835をリッド820の部分として有するように構成されている。リッド820は光ファイバケーブル825も支持する。温度判定の正確性を向上させるために、基板800上面801の熱応答は、ファイバレーザ(一又は複数)から放射される光の波長(一又は複数)とは異なる波長で、パイロメータによって監視され得る。異なる波長を検出することにより、ファイバレーザから反射又は散乱した照射が基板800の上面から熱的に発生したものと誤って解釈される可能性が低減し得る。

40

【0049】

ファイバレーザからのパルスは2ナノ秒程度と短いので、パイロメータで検出した光は表面の平衡温度を示さないことがある。レーザ露出中又は露出後の表面の実際の温度を判定するには、更なる処理が必要となり得る。或いは、生の光学信号が用いられて、得られる膜、ドーパント、又はその他の表面特性の最適な特性に相関され得る。図8で、ファイバレーザアセンブリ826は処理チャンバ内で光を出力する。代替実施形態では、ファイバレーザ出力部826が処理チャンバの外に位置しており、光は透明窓を通じてチャンバ

50

内へと通過する。別の代替実施形態では、ファイバレーザ出力部 826 が、やはり処理条件から保護されているチャンバの別の部分を占めていてもよい。ファイバレーザ 826 の出力部を処理領域から分離することによって、堆積、エッチング、又は基板 800 の表面へと通じる光学放射の伝導効率に悪影響を及ぼすその他の反応を防止できるという利点がある。

【0050】

加熱用の波長を監視用の波長と分離するために、ファイバレーザは、短波長（ある実施形態では $< 0.75 \mu\text{m}$ 又は $< 0.5 \mu\text{m}$ ）の光を生成する一方、パイロメータ測定をより長い波長（約 $0.5 \mu\text{m} \sim 1.2 \mu\text{m}$ 、又は $0.75 \mu\text{m} \sim 1.2 \mu\text{m}$ ）で行い得る。図 8 に示す光ファイバケーブル 825 は、ドープされたレーザキャビティの一部分であつてもよく、そうでなくてもよいが、レーザキャビティから光をチャンバに送るのに用いられるドープされていないファイバであり得る。

10

【0051】

電気化学デバイス層の *in situ* 熱処理のためのインライン堆積システムで用いられ得るレーザ処理ツールの第 3 の例を、図 9 に示す。図 9 は、別の実施形態による熱処理装置 900 の斜視図である。作業面 902（可動式であり得、ローラ 922 で概略的に示す）が、基板を位置決めする作業空間を提供している。レーザ 904 は、作業面 902 によって定められる平面に対して実質的に平行な経路に沿って、エネルギー分散器 910 の方へ、放射エネルギーの方向付けされたエネルギー流 908 を生成する。エネルギー分散器 910 は、リフレクタ又は屈折器であり、矢印 912 で示すように回転し、方向付けされたエネルギー流 908 を、方向付けされたエネルギー流 908 のエネルギーを集め、集めたエネルギーを基板の方へ案内する光学素子、又はその集合体であるコレクタ 918 の方へと偏向し得る。エネルギー分散器 910 は一般に、エネルギー分散器を所望の速度で回転させるモータを有する。エネルギー分散器 910 は作業面 902 の上の所望の位置で支持体 914 によって支持されている。

20

【0052】

エネルギー分散器 910 は、反射した方向付けされたエネルギー流 916 をコレクタ 918 へと送り、コレクタ 918 は反射流 916 を、作業面 902 に直角の方向付けされたエネルギー流である直角流 920 で作業面 902 に送る。コレクタ 918 は作業面 902 に向いた反射面を有する。反射面は、作業面 902 の露出エリア 906 の、作業面 902 の中心線 924 からの距離「 x 」が、作業面 902 が定める平面の上の、反射したエネルギー流 916 の仰角 θ に実質的に比例するように、方向付けされたエネルギーを反射する形状を有している。コレクタ 918 は、複数の平坦なミラー、連続的にファセットされたミラー表面、又は連続的に湾曲したミラー表面を有し得る。

30

【0053】

基板は、エネルギーのパルスが回転エネルギー分散器 910 を用いて基板に案内される間、コレクタ 918 の下で装置 900 にわたり連続的に並進させられ得る。基板が装置にわたり段階的に並進させられてもよい。エネルギー分散器に近づくにつれ発散光を閉じ込めるために、所望であれば光学素子が含まれていてもよく、所望であればエネルギー分散器が、湾曲した反射面もしくは屈折面などの焦点を合わせる光学素子を有し、経路の長さが異なることに起因する差動発散又はコヒーレンス損失を補償してもよい。コントローラ 926 は、所望の処理プログラムを達成するために、エネルギー分散器 910 の回転、レーザ 904 のパルスレート、及び基板の並進を制御する。エネルギー分散器 910 の回転、エネルギー源 904 のパルスレート、及び基板の並進は、コントローラ 926 によって同期され、基板の処理ゾーン 906 の 1 つのエッジが隣接する処理ゾーンのエッジに一致させられて、特に各処理ゾーンに印加される矩形のエネルギー場が均一である場合、矩形の処理ゾーンを共に貫通することによって、基板の均一な処理が達成される。

40

【0054】

代替的な実施形態では、繰り返しレートの高い放射源が放射フィールドを位置決めするための 2 つの可動ミラーに連結されて、基板の異なるターゲットゾーンを処理し得る。可

50

動ミラーは、ミラーの移動レートが放射源の繰り返しレートに関連した状態で、ターゲットゾーンが任意の所望のパターンに従って処理されるように、放射源がパルスされているときにパターンを通じて走査され得る。

【0055】

図9に示すツールを用いた電気化学デバイス層の熱処理に、一実施形態による方法が使用され得る。まず、処理すべき電気化学デバイス層上で処理ゾーンを定める。処理ゾーンは、各処理ゾーンに印加されるエネルギー場のサイズ及び形状に応じて定められるのが典型的である。同様に、所望に応じて、処理ゾーン境界、処理ゾーンの部分の重なり、又は処理ゾーン間の空間を実質的に正確に整列させるために、各処理ゾーンの位置が定められる。図9との関連で上述したように、矩形の処理ゾーンは、パルスレート、ポリゴンミラーの回転レート、及び基板の並進速度を同期させることによって整列され得る。

10

【0056】

第2に、処理ゾーンのサブセットがエネルギー装置に晒されるように、電気化学デバイス層を有する基板が作業面上に位置決めされる。エネルギー装置は、エネルギー分散器を用いて、基板が載っている作業面にエネルギーを送達する。基板の位置決めは、基板が載っている作業台を移動させるか、或いはキャリア又は転動トレイを用いて基板を直接操作することで達成され得る。

【0057】

第3に、複数のエネルギーパルスが、基板の近位のエネルギー分散器に送達される。エネルギーパルスはレーザパルスである。例えば、期間が20 ns ~ 50 nsのレーザパルスが、平均で約0.5 J/cm²の断面エネルギー密度で、約3%以下の標準偏差で送達され得る。エネルギーパルスはパルス間で一定の間隔で、或いはより短い間隔を有するパルス群を定めるより長い間隔で、送達され得る。

20

【0058】

第4に、複数のエネルギーパルスを受け取るエネルギー分散器が、一定の速度で回転し、サブセットの各処理ゾーンにエネルギーパルスを送達する。エネルギー分散器は、一定の光学経路に沿ってエネルギーパルスを受け取り、それらをエネルギー分散器の回転により変化する光学経路へと再案内して、回転する際にエネルギーパルスが伝播する方向を変化させる。エネルギー分散器は、例えばミラー、プリズム、レンズなど、反射性又は屈折性であり得る。エネルギー分散器は、平坦な基板が用いられる場合にエネルギー分散器の回転アスペクトを基板の平坦な表面上へ投影する際の非線形性を補償する、光学素子を含み得る。

30

【0059】

図7-9を参照して上述したレーザ処理ツール及び方法は、本開示のシステム及び処理方法で用いられ得る多くのレーザ処理ツール及び方法のうちの三例にすぎない。

【0060】

本開示の実施形態は特に、電気化学デバイス製造のための、堆積と統合されたレーザ処理とを有するインラインシステム、及びインラインシステムについての処理方法に関連して記載されたが、更なる実施形態は、堆積と統合されたレーザ処理とを有するクラスタツール、及びクラスタツールについての処理方法を含む。

40

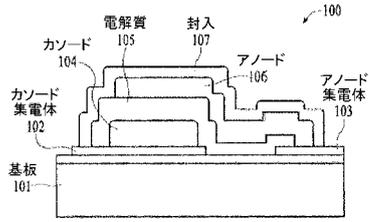
【0061】

本開示の実施形態は本書において、TFBを製造するレーザ処理を含むプロセス及びツールとの関連で記載されているが、本開示の教示及び原理は、エレクトロクロミックデバイスなどの他の電気化学デバイスの処理にも応用可能であることが期待されている。

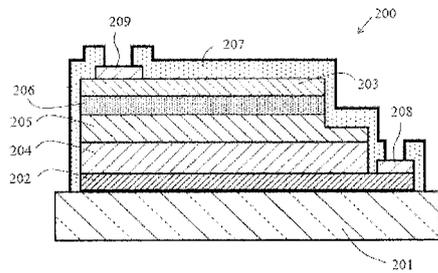
【0062】

本開示の実施形態を、本開示の幾つかの実施形態を参照して特に説明してきたが、本開示の本質及び範囲から逸脱することなく形態及び詳細に変更及び修正を加え得ることは、当業者には容易に明らかであるはずである。

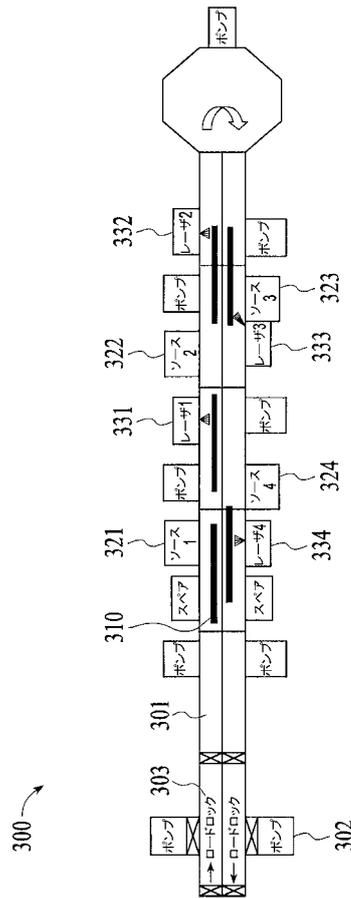
【図1】



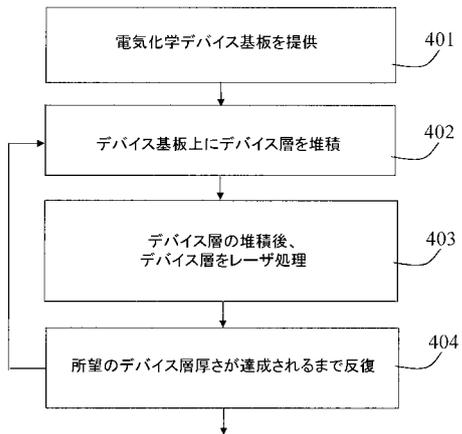
【図2】



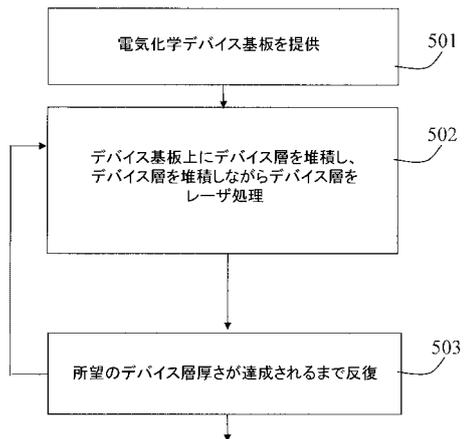
【図3】



【図4】



【図5】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/058638
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 6/40(2006.01)i, H01M 4/04(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) H01M 6/40; H01M 4/66; C23C 14/34; C23C 14/28; H01M 4/04		
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: pulsed laser, deposition, annealing, thin film battery, substrate, LLZO, Lithium lanthanum zirconia oxide, lithium cobalt oxide, LiCoO2, in-line		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009-0208671 A1 (NIEH, KAI-WEI et al.) 20 August 2009 See abstract; paragraphs [0018]-[0035]; claim 1; and figures 1 and 2.	1-7,9-14
Y		8,15
Y	TAN, JIAJIA et al., 'Fabrication and characterization of Li7La3Zr2012 thin films for lithium ion battery', ECS Solid State Letters, 2012, Vol. 1, No. 6, pages 57-60 See pages 57-60.	8,15
A	KUWATA, NAOAKI et al., 'Thin film lithium ion batteries prepared only by pulsed laser deposition', Solid State Ionics, 2006, Vol. 177, No. 26, pages 2827-2832 See pages 2827-2831.	1-15
A	US 2012-0318664 A1 (JIANG, CHONG et al.) 20 December 2012 See abstract; paragraphs [0022]-[0042]; claims 1-13; and figures 1-4.	1-15
A	US 2014-0106216 A1 (FRONT EDGE TECHNOLOGY INC.) 17 April 2014 See abstract; paragraphs [0035]-[0097]; and claims 1-10.	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 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 19 February 2016 (19.02.2016)		Date of mailing of the international search report 22 February 2016 (22.02.2016)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer MIN, In Gyou  Telephone No. +82-42-481-3326

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/058638

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009-0208671 A1	20/08/2009	KR 10-1484914 B1	20/01/2015
		KR 10-1489753 B1	04/02/2015
		US 2008-0263855 A1	30/10/2008
		US 2011-0094094 A1	28/04/2011
		US 2015-0010717 A1	08/01/2015
		US 7862627 B2	04/01/2011
		US 8728176 B2	20/05/2014
		US 8870974 B2	28/10/2014
		WO 2008-134053 A1	06/11/2008
		US 2012-0318664 A1	20/12/2012
JP 2014-524974 A	25/09/2014		
KR 10-2014-0044860 A	15/04/2014		
WO 2012-174260 A2	20/12/2012		
US 2014-0106216 A1	17/04/2014	US 2013-0260230 A1	03/10/2013
		US 9077000 B2	07/07/2015
		WO 2013-149084 A1	03/10/2013

フロントページの続き

(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

(72)発明者 モファット, スティーヴン

ジャージー島 セント ブレレード, チャンネル諸島, リュ ドゥ ラ コルビエール, ヴ
イル カヌー, ザ バーン

Fターム(参考) 4K029 AA02 AA06 AA09 AA11 AA24 AA25 BA41 BA43 BA50 CA05
DC34 DC35 GA01
5H029 AJ03 AJ05 AJ14 AK01 AK02 AK03 AL04 AL06 AL11 AL12
AM12 BJ04 BJ12 CJ02 CJ24 CJ30