

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7502434号
(P7502434)

(45)発行日 令和6年6月18日(2024.6.18)

(24)登録日 令和6年6月10日(2024.6.10)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 M 4/139(2010.01)	H 0 1 M 4/139
H 0 1 M 4/1391(2010.01)	H 0 1 M 4/1391
H 0 1 M 4/1397(2010.01)	H 0 1 M 4/1397
H 0 1 M 10/0585(2010.01)	H 0 1 M 10/0585
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562

請求項の数 19 (全40頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-528195(P2022-528195)	(73)特許権者	500024469
(86)(22)出願日	令和2年11月13日(2020.11.13)		ダイソン・テクノロジー・リミテッド
(65)公表番号	特表2023-512744(P2023-512744 A)		イギリス・ウィルトシャー・SN16・
(43)公表日	令和5年3月29日(2023.3.29)		ORP・マルムズベリー・テットベリー
(86)国際出願番号	PCT/GB2020/052897	(74)代理人	100147485
(87)国際公開番号	WO2021/094773		弁理士 杉村 憲司
(87)国際公開日	令和3年5月20日(2021.5.20)	(74)代理人	230118913
審査請求日	令和4年6月29日(2022.6.29)		弁護士 杉村 光嗣
(31)優先権主張番号	1916632.1	(72)発明者	ロバート イアン ジョセフ グルアー
(32)優先日	令和1年11月15日(2019.11.15)		イギリス国 ウィルトシャー エスエヌ1
(33)優先権主張国・地域又は機関	英国(GB)		6 0アールビー マルムズベリー テット
前置審査			ベリー ヒル ダイソン テクノロジー
		審査官	前田 寛之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 結晶層を形成する方法、電池ハーフセルを形成する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体電池の結晶性カソード層を基板上に形成する方法であって、
 基板を準備することと、
 前記カソード層を形成するための一以上のスパッターターゲットから離れたプラズマを、
誘導結合プラズマ源又はヘリコン源によって発生させることと、
 前記基板と前記一以上のスパッターターゲットの間の空間に、前記プラズマを閉じ込める
 ことと、
 前記プラズマを使用して、前記一以上のターゲットからスパッタされた材料を発生させ
 ることと、
 前記スパッタされた材料を、基板上に堆積させ、それによって前記結晶性カソード層を
 形成することと、を含み、
 前記一以上のスパッターターゲットが、第一のターゲット及び第二のターゲットであり、
 該第一のターゲットのターゲット材料及び第二のターゲットのターゲット材料が異なる、
 固体電池の結晶性カソード層を基板上に形成する方法。

【請求項2】

前記カソード層が、アルカリ金属ベース又はアルカリ土類金属ベースの固体電池カソード
 材料を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記カソード層が、少なくとも一種の遷移金属及び対イオンを含む、請求項2に記載の

方法。

【請求項 4】

前記カソード層が、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiNbO_2 、 LiVO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 LiFePO_4 、 LiNiCoAlO_2 、及び $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ からなる群より選択される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

バイアスが、前記プラズマを発生させるために使用される電力の、前記ターゲットにおける当該バイアスに関する電力に対する比率が 1 : 1 より大きくなるように、前記スパッタターゲットに印加される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記比率が 7 : 2 以下である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記比率が 3 : 2 以下である、請求項 5 又は 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記ターゲットの電圧バイアスに関する電力密度が、 1Wcm^{-2} より大きい、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記カソード層が、菱面体晶構造又は六方晶構造を含む、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 10】

前記基板が、柔軟な基板を含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記基板が、シート又はウェブを含むか、或いはシート状又はウェブ状である、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記基板の移動を容易にするために、前記基板が移動可能なように取り付けられる、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記基板が、ロールツーロール配置で取り付けられる、請求項 12 に記載の方法。

30

【請求項 14】

前記カソード層の堆積中の前記基板の温度が、300 以下である、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記温度が、200 以下である、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記材料を堆積させる表面とは反対の表面で測定し、一秒間の平均を取った、面積が 1cm^2 の基板材料の任意の所与の正方形で到達する最高温度が、どの時点でも、300 以下である、請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

前記温度が、200 以下である、請求項 16 に記載の方法。

40

【請求項 18】

固体電池ハーフセルを形成する方法であって、請求項 1 から 17 のいずれかの方法に従って、カソード層を形成することと、固体電池セルに適した電解質材料を、前記カソード層又は結晶層上に堆積させることと、を含む、固体電池ハーフセルを形成する方法。

【請求項 19】

固体電池セルを形成する方法であって、請求項 18 に従って、固体電池ハーフセルを形成することと、固体電池セルに適したアノード材料を、前記電解質材料に接触させることと、を含む、

50

固体電池セルを形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

本開示は、固体電池セルのカソード層などの結晶層を形成する方法に関する。

【0002】

本発明は、結晶層を形成する方法に関する。より具体的には、限定されないが、この発明は、結晶層を基板上に形成する方法、固体電池の結晶性カソード層を形成する方法、固体電池ハーフセルを形成する方法、固体電池セルを形成する方法、及び固体電池を形成する方法に関する。また、本発明は、そのような方法に従って作製されるコーティングされた基板、固体電池ハーフセル、固体電池セル、及び固体電池に関する。

10

【0003】

固体電池は、カソード材料を含む。そのような材料は、しばしば LiCoO_2 などのリチウムイオン含有材料である。それらは、プラズマ堆積技術又はスパッタ堆積技術を使用して堆積させてもよいが、カソード材料として使用される高エネルギー結晶材料を形成するために、通常、アニールステップを必要とする。アニールプロセスは、通常、基板上への堆積後に、リチウム含有材料を約 400 の温度まで加熱することを含む。これは多くのエネルギーを必要とし、下地基板などのリチウム含有材料に関係する他の材料を、望ましくないかもしれない上記温度に曝す。

【0004】

本発明は、上記の問題を軽減しようとするものである。代わりに又は加えて、本発明は、結晶層を基板上に形成する方法を向上させようとするものである。

20

【発明の概要】

【0005】

本発明の第一の態様によると、結晶層を基板上に形成する方法が提供され、該結晶層は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属、少なくとも一種の遷移金属、及び対イオンを含み、該方法は、基板を準備することと、カソード層を形成するための一以上のスパッタターゲットから離れたプラズマを発生させることと、基板と一以上のスパッタターゲットの間の空間に、プラズマを閉じ込めることと、プラズマを使用して、スパッタされた材料を一以上のターゲットから発生させることと、及びスパッタされた材料を基板上に堆積させ、それによって結晶性カソード層を形成することと、を含む。

30

【0006】

スパッタターゲット及び基板は、共に堆積空間を画定し、該堆積空間内で、プラズマの最大発生効率及び最大利用効率を達成できるように、プラズマを発生させ、閉じ込めることができる。例では、前記堆積空間（すなわちスパッタターゲットと基板の間）でプラズマを発生させ、閉じ込めて、産業規模の堆積及び最大ターゲット利用率を高め、達成する。

【0007】

出願人は、ポスト堆積でアニールする必要なく、アルカリ金属又はアルカリ土類金属、少なくとも一種の遷移金属及び対イオンを含む結晶材料を、基板上に堆積させることが可能であることを見いだした。

40

【0008】

当業者は、対イオンが、通常、結晶構造内の格子サイトを占有する化合物、典型的には結晶性化合物の一部であることを理解するだろう。

【0009】

本発明の第二の態様によると、固体電池の結晶性カソード層を基板上に形成する方法が提供され、該方法は、カソード層を形成するための一以上のスパッタターゲットから離れたプラズマを発生させることと、プラズマを使用して、スパッタされた材料を一以上のターゲットから発生させることと、スパッタされた材料を基板上に堆積させ、それによって、結晶性カソード層を形成することと、を含む。

【0010】

50

出願人は、ポスト堆積でカソード層をアニールする必要なく、高エネルギー結晶構造の固体電池のカソード層を、基板上に堆積させることが可能であることを見いだした。

【0011】

カソード層は、アルカリ金属ベース（任意でリチウムベース）又はアルカリ土類金属ベースの固体電池カソード材料を含んでもよい。カソード層は、任意で、少なくとも一種の遷移金属及び対イオンを含む。

【0012】

誤解を避けるために、以下の言及は、本発明の第一の態様の方法及び第二の態様の方法の両方に関係する。

【0013】

プラズマは、一つ又は複数のプラズマターゲットから離れて発生させる。従来のプラズマ堆積では、ターゲットが、プラズマを生成させるため及び維持するために必要とされる。

【0014】

使用中、アルカリ金属又はアルカリ土類金属は、通常、イオン状態であり、固体電池中で伝導体として機能する。遷移金属は、任意で、少なくとも二つの正の酸化状態を有し、固体電池としての使用中に、遷移金属の比率は、二つの酸化状態の間で酸化され/還元される。

【0015】

存在する場合、アルカリ金属は、任意でLi、Na、K、Cs及びRbのうちの一以上であってもよく、任意でLi、Na又はKであってもよく、任意でLi又はNaであってもよく、任意でLiであってもよい。リチウムイオンは、時には固体電池のカソードで、導電種として使用される。存在する場合、アルカリ土類金属は、任意でマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム又はバリウムのうちの一以上であってもよく、任意でマグネシウム、カルシウム及びバリウムのうちの一以上であってもよく、任意でマグネシウム及びカルシウムうち一方又はその両方であってもよい。

【0016】

一種以上の遷移金属は、周期表の第4周期又は第5周期に属するものであってもよい。少なくとも一つの遷移金属及び任意で各遷移金属は、任意でFe、Co、Mn、Ni、Ti、Nb及びVからなる群より選択してもよい。カソード材料は、一種以上のアルカリ金属、一種以上の遷移金属（各金属は、Co、Ni、Mn、Fe、V、Nb及びTiから成る群より選択され、任意で、Co、Ni及びMnからなる群より選択される）、及び任意で、アルカリ金属又は遷移金属でない他の金属（アルミニウムなど）を含んでもよい。カソード層又は結晶材料は、酸化物又はリン酸塩であってよいし、リチウム及び少なくとも一種の遷移金属を含んでもよく、また、任意で二種以上の遷移金属を含んでもよく、ここで、各遷移金属は、Co、Ni、Mn、Fe、V、Nb及びTiからなる群より選択され、任意で、Co、Ni及びMnからなる群より選択される。カソード層又は結晶材料は、酸化物又はリン酸塩であってよく、リチウムと少なくとも一種の遷移金属を組み合わせ、また、任意で二種以上の遷移金属を組み合わせ、及び任意でアルミニウムと組み合わせ、（酸化物の場合）酸素で構成されてもよいし、又は（リン酸塩の場合）リン酸塩で構成されてもよく、各遷移金属は、Co、Ni、Mn、Fe、V、Nb及びTiからなる群より選択され、任意でCo、Ni及びMnからなる群より選択される。

【0017】

対イオンの性質は、特に重要ではない。対イオンは、任意で、PO₄、酸化物、二酸化物、ホウ酸塩及びケイ酸塩のうちの一以上を含んでもよい。

【0018】

カソード層又は結晶材料は、アルミニウムなどのポスト遷移金属を含んでもよい。

【0019】

カソード層又は結晶材料は、任意で酸化物であり、前記酸化物は、酸素、リチウム、マンガンとニッケルとコバルトのうちの一以上、及び任意でアルミニウムから本質的に構成される。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

カソード層又は結晶材料は、実験式 $A_a M_1 b M_2 c O_2$ であってもよく、ここで A はアルカリ金属（任意でリチウム）、M 1 は一種以上の遷移金属（任意でコバルト、ニッケル、ニオブ、バナジウム及びマンガンのうちの二以上）（b は遷移金属の総量）、M 2 はアルミニウム、a は 0.5 から 1.5、z は 0 から 0.5 である。

【 0 0 2 1 】

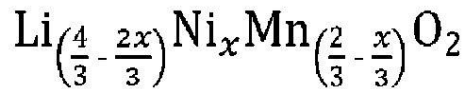
任意で、a が 1、b が 1、c が 0 である。任意で、M 1 はコバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブ及びマンガンのうちの二つである。

【 0 0 2 2 】

任意で、a は 1 より大きく、A がリチウムである。この場合において、材料は、時には「リチウムリッチ」材料として知られている。そのようなリチウムリッチ材料は、

10

【 化 1 】



であってもよく、例えば $x = 0, 0.06, 0.12, 0.2, 0.3$ 及び 0.4 である。

【 0 0 2 3 】

他のそのような材料は、

【 化 2 】

20



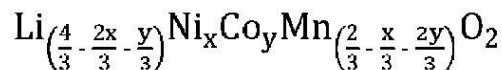
であり、式中、y は 0.12 より大きく、0.4 以下の値である。

【 0 0 2 4 】

他のそのような材料は、

【 化 3 】

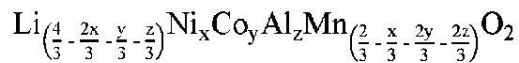
30



であり、式中、x は 0.175 以上 0.325 以下、y は 0.05 以上 0.35 以下の値である。

【 0 0 2 5 】

【 化 4 】



40

は、他のそのような材料であり、式中、x は 0 以上 0.4 以下、y は 0.1 以上 0.4 以下、z は 0.02 以上 0.3 以下である。

【 0 0 2 6 】

カソード層又は結晶材料は、任意で、コバルト酸リチウム、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物、リン酸鉄リチウム、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物、リチウムチタン酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムニオブ酸化物、リチウムバナジウム酸化物からなる群より選択される。

【 0 0 2 7 】

カソード層又は結晶材料は、任意で、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNbO_2$ 、Li

50

VO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 LiFePO_4 、 LiNiCoAlO_2 、及び $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ からなる群より選択される。

【0028】

プラズマを発生させるために使用される電力の、ターゲットにおけるバイアスに関する電力に対する比率は、1：1以上であってもよいし、任意で7：2以下であってもよく、任意で3：2以下である。出願人は、そのような比率が、堆積させた材料をアニールする必要がない結晶材料の堆積に有益であるかもしれないことを見いだした。

【0029】

プラズマ内の実際の電力は、プラズマを発生させるために使用される電力より小さくてもよい。これに関連して、プラズマ発生効率（ $[\text{プラズマ内の実際の電力} / \text{プラズマを発生させるために使用される電力}] \times 100$ ）は、通常、50%から85%であってもよいし、通常、約50%であってもよい。

10

【0030】

本方法の定常状態（システムに供給される電気エネルギーが、誤差の範囲内で、システムにより消費されるエネルギーと同一である）での実行中に、 $(P_p * E_{PT}) / (P_T * E_{PP})$ 比は、1より大きくてもよく、任意で1から4の範囲内、場合によっては1から3の範囲内、ある実施形態では1と2の間であってもよく、ここで、 P_p = プラズマエネルギーの平均使用量（ワット）、 P_T = ターゲットにおけるバイアスに関する電力、 E_{PP} はプラズマ発生効率の尺度である比（ < 1 ）、 E_{PT} は一つ又は複数のターゲットへの電気エネルギー供給効率の尺度である比（ < 1 ）である。プラズマ発生効率 E_{PP} は、 $[\text{プラズマ内の実際の電力}] / [\text{プラズマを発生させるために使用される電力}]$ で計算され得る。

20

【0031】

ターゲットへの電気エネルギーの供給効率 E_{PT} は、 $[\text{運ばれる実際の電力}] / [\text{使用される電力}]$ で計算され得る。通常の設定では、 $E_{PT} = 1$ と仮定してもよい。 $E_{PT} = 0.9$ が好ましい。

【0032】

本方法の定常状態での実行中に、正規化された電力比率パラメータ PRP_N （ここで、 $PRP_N = N * P_p / P_T$ で、 N は正規化因子であり、 $1.2 < N < 2$ を満たしてもよく、単に $N = 1.7$ であってもよい）は、1よりも大きくてもよく、任意で1から4の範囲内で、場合によっては1から3の範囲内で、ある実施形態では1と2の間であってもよい。本方法の定常状態での実行中に、電力比率パラメータ PRP （ここで、 $PRP = P_p / P_T$ ）は、0.5より大きくてもよく、任意で0.5から2の範囲内で、場合によっては0.6から1.5の範囲内で、ある実施形態では0.6と1の間であってもよい。

30

【0033】

ターゲットからスパッタされた材料は、任意で、基板上に堆積させる前に遠隔生成プラズマを通過してもよい。

【0034】

遠隔生成プラズマは、高エネルギーであってもよい。

【0035】

遠隔生成プラズマは、高密度であってもよい。これに関連して、プラズマが少なくとも 10^{11} cm^{-3} のイオン密度を有してもよい。

40

【0036】

ターゲットの電圧バイアスに関する電力密度は、任意で 1 W cm^{-2} より大きく、任意で最大 100 W cm^{-2} である。

【0037】

結晶層又はカソード層は、基板の表面から実質的にエピタキシャルに成長してもよい。

【0038】

基板上に堆積させる材料は、任意で層状であり、該層は、任意で、実質的に基板に平行である。

【0039】

50

基板に堆積させる結晶材料は、任意で、菱面体晶構造又は六方晶構造を含む。カソード層又は結晶材料が、例えば LiCoO_2 などのリチウム含有材料を含む場合、堆積させた LiCoO_2 の結晶構造は、任意で

$R\bar{3}m$ 空間群

である。

【0040】

$R\bar{3}m$ 空間群

の構造は、層状酸化物構造である。この構造は、 $Fd\bar{3}m$ 空間群の構造を有する LiCoO_2 の低エネルギー構造に比べて、使用可能容量が高く、充放電が高速であるなどの多くの利点がある。

$R\bar{3}m$ 空間群

は、リチウムのインターカレーション及びデインターカレーションにおける高い可逆性及びより少ない構造変化により、典型的な電池アプリケーションにおいて、より良い性能を有すると考えられている。それゆえ、

$R\bar{3}m$ 空間群

の結晶性 LiCoO_2 は、固体電池アプリケーションに好まれる。

【0041】

本方法の堆積部分の間、結晶は、任意で、基板の表面から実質的にエピタキシャルに成長してもよい。

【0042】

エピタキシャル成長は、リチウムイオンが、より容易にインターカレーション及びデインターカレーションすることを可能にするため、好ましい。結晶は、任意で、実質的に基板に平行な (101) 及び (110) 面で配列する。堆積させた材料の少なくとも一部又は任意で全部が、六方晶構造であってもよい。

【0043】

基板は、柔軟な基板を含んでもよい。本発明の方法を、PETやPENなどの一以上のポリマーを含む基板のような柔軟な基板を用いて、有利に使用してもよい。

【0044】

本方法は、カソード材料を、基板の第一の部分上に堆積させることを含んでもよい。本方法は、基板を移動させること、及びスパッタされた材料を基板の第二の部分上に堆積させることを含んでもよく、それによってカソード材料を基板の第二の部分上に形成する。

【0045】

これは、カソードの比較的広い領域を、かなり高速で製造することを容易にする。

【0046】

基板は、シート又はウェブを含んでもよく、或いはシート状又はウェブ状であってもよいし、任意で、細長いシート又は細長いウェブを含んでもよく、或いは細長いシート状又は細長いウェブ状であってもよい。そのようなシート又はウェブを、ロール形式又は積層形式で準備してもよい。基板を、ロールとして準備するのが好ましい。これは、単純かつ

10

20

30

40

50

安全な基板の貯蔵及び操作を容易にする。

【0047】

基板を、(任意でシート状の)基板の移動を容易にするために、移動可能なように取り付けてもよい。基板をロールツーロール配置で取り付けてもよい。プラズマ堆積プロセスの上流で、基板をローラー又はドラム上に保持してもよい。プラズマ堆積プロセスの下流で、基板をローラー又はドラム上に保持してもよい。これは、単純かつ迅速に基板の柔軟なシートを操作することを容易にする。シャッターを設けて、基板の一部を遠隔生成プラズマに曝すことを可能にしてもよい。

【0048】

ロールツーロール配置の使用は、多くの利点がある。これは、基板の第一の部分、続いて基板の第二の部分などで一連の堆積が行われても、高い材料スループットを促進し、大きいカソード領域を、一つの大きい基板上に堆積させることを可能にする。ロールツーロール処理の主な利点の一つは、真空を破壊することなく多くの堆積を起こせることである。これは、新しい基板を装填するために、堆積後にチャンバーを真空から大気圧に戻す必要があるシステムに比べて、時間とエネルギーの両方を節約する。

10

【0049】

プラズマ堆積プロセスは、任意でチャンバー内で行われる。基板を運ぶための上流のドラム又はローラーは、チャンバーの内側に位置してもよいし、又は外側に位置してもよい。基板を運ぶための下流のドラム又はローラーは、チャンバーの内側に位置してもよいし、又は外側に位置してもよい。

20

【0050】

上流のローラー又はドラムと下流のローラー又はドラムの間を通るとき、基板は、任意でどの時点においても、温度補正された降伏強度を超えないかもしれない。ロールツーロール処理装置は、様々なロール、ローラー及びドラムを通して基板を供給するときに、基板に張力をかける必要があるため、これは重要である。基板がポリマーを含む場合、ポリマーが温まると、降伏強度が低下し始め得る。ポリマーの温度が過度に上昇すると、ポリマーがロールツーロール装置を通過するときに変形し始め得る。これは、ゆがみ、詰まり、一様でない基板上への堆積につながる可能性がある。基板の温度は、プラズマ堆積プロセス中に、又は上流のローラー若しくはドラムと下流のローラー若しくはドラムの間を通過するときに、どの時点でも、200度を超えないことが好ましい。

30

【0051】

基板は、50 μm 以下の厚さでもよく、任意で20 μm 以下の厚さ、任意で10 μm 以下の厚さ、任意で5 μm 以下の厚さ、及び任意で1.6 μm 以下の厚さを有してもよい。アニールの使用は、通常、基板を比較的高温に曝す。これは、基板に熱損傷を引き起こす可能性があり、及び/又は基板の操作を困難にし得る。それゆえ、薄い基板に材料を堆積させられることは有益である。

【0052】

基板は、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)やポリエチレンナフタレート(PEN)などの有機ポリマーのようなポリマーを含んでもよい。ポリマーは、任意で基板の支持部をもたらしてもよい。

40

【0053】

スパッタされた材料を基板上に堆積させ、それによって結晶性カソード層又は結晶層を形成することは、スパッタされた材料を基板の第一の部分上に堆積させることを含んでもよい。本方法は、任意で、スパッタされた材料を、基板の第一の部分上に堆積させること、基板を移動させること、及びスパッタされた材料を、基板の第二の部分上に堆積させることを含んでもよい。基板を、任意で一以上のローラーによる所定の経路に沿って、任意で移動させてもよい。

【0054】

カソード層又は結晶層を堆積させる間の基板の温度は、任意で500以下、任意で300以下、任意で200以下、任意で150以下、任意で120以下、及び任意

50

で100以下である。本発明の方法は、低温で行われてもよく、高温で使用できないかもしれない基板及び他の材料の使用を促進する。さらに、より高温での基板の操作は、より困難になり得る。

【0055】

材料を堆積させる表面とは反対の表面上で測定して、1秒間の平均を取った、面積が 1 cm^2 の基板材料の任意の所与の正方形で到達する最高温度は、どの時点でも、500以下であってもよく、任意で300以下であってもよく、任意で200以下であってもよく、任意で150以下であってもよく、任意で120以下であってもよく、及び任意で100以下であってもよい。

【0056】

本方法は、第一のターゲット及び第二のターゲットを準備することを含んでもよい。第一のターゲットのターゲット材料及び第二のターゲットのターゲット材料は、任意で異なってもよい。基板に対する第一のターゲットの方向と第二のターゲットの方向は、互いに異なってもよい。

【0057】

本方法は、第一のターゲットをプラズマに曝し、第二のターゲットをプラズマに曝し、それによって第一のターゲット及び第二のターゲットから材料をスパッタすることを含んでもよい。基板を、第一のターゲット及び第二のターゲットからスパッタされた材料に曝してもよい。第一のターゲットからの材料のスパッタリングは、第一のターゲットアセンブリから基板への粒子の軌跡に対応する第一のブルームを発生させ得る。第二のターゲットからの材料のスパッタリングは、第二のターゲットアセンブリから基板への粒子の軌跡に対応する第二のブルームを発生させ得る。第一のブルームと第二のブルームは基板で集中してもよく、それによって任意で結晶層又はカソード層を形成する。第一のターゲット及び第二のターゲットのうちの一つにおいて、第一のターゲット及び第二のターゲットの他方よりも多くのプラズマエネルギーを受け取り得るように、第一のターゲット及び第二のターゲットを構成してもよい。これは、第一のターゲット又は第二のターゲットの材料をスパッタするのに必要なエネルギーが、第一のターゲット又は第二のターゲットの他方をスパッタするのに必要なエネルギーよりも大きい場合に有益であり得る。例えば、第一のターゲットがリチウム元素を含み、第二のターゲットがコバルトを含む場合、コバルトのほうがリチウムよりもターゲットからスパッタするのにエネルギーを必要とするため、第二のターゲットが第一のターゲットよりも多くプラズマエネルギーを受け取るように、第一のターゲット及び第二のターゲットを構成してもよい。

【0058】

本方法は、プラズマの電子密度分布の形状が、誤差の範囲内で、プラズマの大部分の幅にわたって取られる任意の所与の断面が同じになるように、磁場及び/又は電場を使用して、プラズマを包含すること及び形作ることを含んでもよい。誤差は、任意で最大30%、任意で最大20%、任意で最大10%、及び任意で最大5%であってもよい。

【0059】

プラズマの電子密度分布の形状は、任意で誤差の範囲内で同一である。これは、可視のグローがプラズマの幅に沿って実質的に同一であると、視覚検査を用いて試験できる。プラズマは、ブランケット状であってもよい。これに関連して、可視プラズマ雲の幅及び長さは、それぞれ厚さより少なくとも五倍大きくなってよい。

【0060】

プラズマの発生を、基板の幅に平行な方向に延びる少なくとも一つのアンテナによって実行してもよい。プラズマの発生を、プラズマの両側で距離 L 離れ、各アンテナの長さが W である一組のアンテナを使用して実行してもよい。プラズマの厚さ(可視スペクトルにおけるグローの最大の広がり又はプラズマ内の自由電子の90%を覆う L 及び W の両方に実質的に垂直な方向で測定される最大距離のいずれかにより定義される)。

【0061】

第一のターゲット又は第二のターゲットが、第一のターゲット及び第二のターゲットの

10

20

30

40

50

他方よりプラズマに接近していてもよい。そのような配置は、第一のターゲット又は第二のターゲットが、第一のターゲット及び第二のターゲットの他方よりも多くのエネルギーを受け取することを促進し得る。

【 0 0 6 2 】

第一のターゲット及び第二のターゲットは、プラズマの幅の大部分にわたって取られる任意の所与の断面に関し、第一のターゲット及び第二のターゲットの他方と比べて、水平に対して異なるように曲げられてもよい。そのような配置は、第一のターゲット又は第二のターゲットが、第一のターゲット及び第二のターゲットの他方よりも多くのプラズマエネルギーを受け取することを促進し得る。

【 0 0 6 3 】

第一のターゲット及び第二のターゲットのうち一つ又はその両方は、平面であってもよい。

【 0 0 6 4 】

プラズマの幅の大部分にわたって取られる任意の所与の断面に対して、第二のターゲットアセンブリの一つ又は複数のターゲットは、第一のターゲットアセンブリの一つ又は複数のターゲットと実質的に同量の材料をプラズマにあてる。

【 0 0 6 5 】

一以上のターゲットは、任意で基板と向かい合う。そのような配置は、プラズマを離れて発生させるときに効果的である。

【 0 0 6 6 】

基板は、任意で集電層を備える。集電層は、不活性金属などの導電材料を含んでもよい。集電層は、白金であってもよい。集電層は、表面積を増加させる改質構造を有してもよい。また、集電層は、アノードとして働いてもよい。カソード材料 ($LiCoO_2$ など) を、集電層上に堆積させてもよい。基板には、集電層の直下に、付着促進層を設けてもよい。

【 0 0 6 7 】

(作動距離と作動圧力)

ターゲットと基板の間の作動距離は、システムの理論的な平均自由行程の $+ / - 50\%$ 以内であってもよい。

【 0 0 6 8 】

理論に拘束されることを望むものではないが、作動距離は、基板に堆積させるときのスパッタされた材料の「吸着原子」エネルギーに影響を与えると考えられている。作動距離がシステムの平均自由行程よりも長い場合、基板に到達する前にスパッタフラックス中のイオンが衝突する可能性が高くなり、比較的低い吸着原子エネルギーになると考えられる。反対に、作動距離がシステムの平均自由行程よりも短い場合、吸着原子エネルギーは比較的高くなる。

【 0 0 6 9 】

平均自由行程の定義は、プラズマ中のイオンの衝突から衝突までの平均距離である。平均自由行程は、(作動距離により変化する) 相互作用体積と (作動圧力により変化する) 単位体積当たりの分子の数に基づいて計算する。

【 0 0 7 0 】

作動距離は、任意で 3.0 cm 以上、任意で 4.0 cm 以上、及び任意で 5.0 cm 以上である。作動距離は、任意で 20 cm 以下、任意で 15 cm 以下、及び任意で 13 cm 以下である。作動距離は、任意で 4.0 cm から 13 cm 、任意で 6.0 cm から 10 cm 、及び任意で 8.0 cm から 9.0 cm であってもよい。

【 0 0 7 1 】

作動圧力は、 0.00065 mBar から 0.01 mBar であってもよく、任意で 0.001 mBar から 0.007 mBar であってもよい。この範囲内のより高い作動圧力であると、より高い堆積速度になり得る。これは、より高い作動圧力が、ターゲットの表面上でのより多くのプロセスイオン (通常 Ar^+) の衝突をもたらすためであり、それ

10

20

30

40

50

ゆえ、材料がより高い割合でターゲットからスパッタされる。

【 0 0 7 2 】

作動距離が 8 . 0 c m から 9 . 0 c m であるとき、例えば 0 . 0 0 1 m B a r から 0 . 0 0 6 5 m B a r の作動圧力を使用すると、得られる結晶サイズの範囲がより狭くなり得る。結晶サイズは、1 4 n m から 2 5 n m になり得る。これは、それらのパラメーターの範囲内で、狭く、予測可能な薄膜範囲の膜の形成が可能であることの証拠である。

【 0 0 7 3 】

(粗さ)

カソード層を堆積させる表面は、 X_S 又はこれより小さい表面粗さを有してもよく、ここで $X_S = 100 \text{ nm}$ であって、カソード層は、 $0.01 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ の厚さ及び X_{10} 以下の表面粗さを有してもよく、ここで X_{10} は F と X_S の積と等しく、 F は 1 から 2 の範囲の係数である。

【 0 0 7 4 】

X_S は、基板の厚さの 10 % 以下であってもよい。基板の厚さと X_S の積は、 10^5 nm^2 以下であってもよい。

【 0 0 7 5 】

基板、任意でポリマー基板には、埋設粒子が設けられていてもよく、すべての埋設粒子はポリマー材料内又はポリマー材料上にあり、基板の表面粗さに寄与するそれらの大部分は、 X_S の 10 % から 125 % のメジアン径を有する。

【 0 0 7 6 】

代わりに、基板、任意でポリマー基板には、埋設粒子が設けられていてもよく、すべての埋設粒子はポリマー材料内又はポリマー材料上にあり、基板の表面粗さに寄与するそれらの大部分は、 X_S の 150 % 以下のメジアン径を有する。

【 0 0 7 7 】

本方法は、スパッタ堆積を使用して基板に材料を堆積させ、 $0.01 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ の厚さ及び X_S の 150 % 以下の表面粗さを有するさらなる層を形成するステップを含んでもよく、任意で結晶層の材料の組成は、さらなる層の材料の組成と異なる。

【 0 0 7 8 】

本方法は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む第一のターゲットから基板の表面又は基板によって支持される表面に、材料をプラズマスパッタすることであって、少なくとも第一のターゲットから表面への粒子の軌跡に対応する第一のプルームが存在することと、遷移金属(コバルトなど)を含む第二のターゲットから表面に材料をプラズマスパッタすることであって、少なくとも第二のターゲットから表面への粒子の軌跡に対応する第二のプルームが存在することと、を含んでもよく、ここで、第一のターゲットが第二のターゲットと非平行に配置され、第一のプルームと第二のプルームが、基板の表面又は基板によって支持される表面に最も近い領域で集中し、結晶層が、前記領域で表面上に形成される。

【 0 0 7 9 】

第二のターゲットよりも第一のターゲットで、より多くのプラズマエネルギーを受け取ってもよい。

【 0 0 8 0 】

第一のターゲットが、第一の方向で基板に向かって面していてもよいし、第二のターゲットが、第二の方向で基板に向かって面していてもよく、第一の方向と第二の方向は基板に向かって集中する。

【 0 0 8 1 】

第一のターゲットの表面の中心から延び、第一の方向に平行な概念線は、断面において、第二のターゲットの表面の中心から延び、第二の方向に平行な概念線と、ターゲットのいずれか一方よりも基板に近い位置で交差してもよい。

【 0 0 8 2 】

交差の位置は、ターゲットのいずれか一方から基板までの最短距離の半分より基板に近

10

20

30

40

50

くてもよい。

【0083】

基板、第一のターゲット及び第二のターゲットのうち少なくとも一つは、任意で結晶層が表面上に形成されているときに移動していてもよい。

【0084】

基板は、第一のプルーム及び第二のプルームが集中する領域で、曲率半径を有してもよく、ターゲットが、曲率半径の中心の周囲で周辺に配置される。

【0085】

本発明の第三の態様によると、固体電池ハーフセルを形成する方法が提供され、該方法は、

本発明の第一の態様の方法に従って、結晶層を形成すること、又は本発明の第二の方法に従って、カソード層を形成すること、及び

固体電池セルに適した電解質材料を、カソード層又は結晶層上に堆積させること、を含む。

【0086】

電解質は、任意で、LiPON（オキシ窒化リン酸リチウム）などのセラミック材料である。本発明は、ターゲット材料（ Li_3PO_4 など）を含む一以上のターゲットから離れたプラズマを発生させることと、一つ又は複数のプラズマターゲットをプラズマに曝し、それによって、任意で反応性ガス（窒素など）を含む反応性大気中で、スパッタされた材料を一つ又は複数のターゲットから発生させ、それによりセラミック材料（LiPONなど）を電池カソード上に形成することと、を含む。

【0087】

代わりに、電解質はポリマーを含む。この場合において、本方法は、ポリマーを前記電池カソード上に堆積させることを含んでもよい。代わりに又は加えて、本方法は、前駆体を前記電池カソード上に堆積させること、及びポリマーを前駆体から形成することを含んでもよい。

【0088】

本方法は、セラミック電池電解質材料上に集電層を堆積させることを含んでもよい。

【0089】

本発明の第四の態様によると、固体電池セルを形成する方法が提供され、該方法は、本発明の第三の態様に従って、固体電池ハーフセルを形成することと、

固体電池セルに適したアノード材料を、電解質材料上に接触させることと、を含む。

【0090】

アノード形成材料は、導電材料を含んでもよい。アノード形成材料は、リチウム合金又はリチウムや銅などの金属を含んでもよい。

【0091】

本発明の第五の態様によると、固体電池を形成する方法が提供され、該方法は、

固体電池のカソード層を形成することと、

電解質材料を、カソード層又は結晶層上に堆積させることと、

アノード材料を、電解質材料上に堆積させることと、を繰り返し行うことを含み、

固体電池のカソード層を形成する少なくとも一つのステップは、本発明の第二の態様に従う方法を含む。

【0092】

本発明の第六の態様によると、本発明の第一の態様の方法に従って作製された層を備える基板が提供される。

【0093】

本発明の第七の態様によると、固体電池の結晶性カソード層を備える基板が提供され、該カソード層は、本発明の第二の態様の方法に従って作製される。

【0094】

本発明の第八の態様によると、本発明の第三の方法に従って作製された固体電池ハーフ

10

20

30

40

50

セルが提供される。

【0095】

本発明の第九の態様によると、本発明の第四の態様の方法に従って作製された固体電池セルが提供される。

【0096】

本発明の第十の態様によると、本発明の第五の態様の方法に従って作製された固体電池が提供される。

【0097】

本発明のある態様に関して説明した特徴を、本発明の他の態様に組み込んでよいことを当然のことながら理解されたい。例えば、本発明の方法を、本発明の装置に関して説明した特徴のいずれかに組み込んでよく、その逆もまた同様である。

10

【図面の簡単な説明】

【0098】

本発明の実施形態を、単なる例として、以下に簡潔に要約した添付の概略図を参照しつつ説明する。

【図1a】第1の例に従って使用されるプラズマ堆積チャンバーの概略側面図である。

【図1b】第1の例に従って電池カソードを製造する方法のステップを示す。

【図1c】様々なポリマー基板材料の断面の概略図である。

【図1d】様々なポリマー基板材料の断面の概略図である。

【図1e】様々なポリマー基板材料の断面の概略図である。

20

【図1f】様々なポリマー基板材料の断面の概略図である。

【図1g】様々なポリマー基板材料の断面の概略図である。

【図1h】様々なポリマー基板材料の断面の概略図である。

【図2a】第2の例の方法に従って使用されるプラズマ堆積チャンバーの概略側面図である。

【図2b】第2の例の方法に従って作製した電池カソードの第一のサンプルのX線回折(XRD)スペクトルである。

【図2c】図2bのXRDデータが得られた電池カソードのラマンスペクトルである。

【図2d】第2の例の方法に従って作製した電池カソードの第二のサンプルのXRDスペクトルである。

30

【図2e】図2dのXRDデータが得られた電池カソードのラマンスペクトルである。

【図3a】第3の例に従う方法で使用されるプラズマ堆積チャンバーの概略側面図である。

【図3b】図3aに示されるプラズマ堆積チャンバーの概略平面図である。

【図3c】図3a及び3bで示されるプラズマ堆積チャンバーのさらなる概略側面図である。

【図3d】エネルギーの関数として、コバルト及びリチウムのスパッタ収率を比較するグラフである。

【図3e】第4の例に従う方法で使用されるプラズマ堆積チャンバーの概略側面図である。

【図4a】第2の例の方法に従って作製した第一のサンプルに関する電池カソードの断面走査型電子顕微鏡写真である。

40

【図4b】第2の例の方法に従って作製した第二のサンプルに関する電池カソードの走査型電子顕微鏡写真の鳥瞰図である。

【図5a】第5の例の方法を使用して作製した第一のサンプルに関する電池カソードの概略横断面図である。

【図5b】第5の例の方法を使用して作製した第二のサンプルに関する電池カソードの概略横断面図である。

【図5c】第5の例に従って電池カソードーフセルを製造する方法のステップを示す。

【図6】第6の例に従って電池セルを作製する方法の例の概略図である。

【図7a】第7の例に従って固体薄膜電池を製造する方法の例の概略図である。

【図7b】第7の例の第一のサンプルに従う固体薄膜電池の概略横断面図である。

50

【図 7 c】第 7 の例の第二のサンプルに従って作製した固体薄膜電池サンプルの概略横断面図である。

【図 8 a】第 8 の例に従って層状酸化物材料を堆積させるように構成された遠隔プラズマ堆積システムの最適な作動距離を決定する方法の概略図である。

【図 8 b】図 8 a の方法の一部として収集した多数の X 線回折スペクトルを示しており、ここで、特性評価技術は X 線回折であり、特有の特徴は、層状酸化物構造に関する特性 X 線回折ピークである。

【図 9 a】本発明の第 1 の例に従って形成された膜サンプルの顕微鏡写真である。

【図 9 b】図 9 a で示される膜から得られた X 線回折スペクトルである。

【図 10 a】第 9 の例に従って層状酸化物材料を堆積させるように構成された遠隔プラズマ堆積システムの最適な作動圧力を決定する方法の例の概略図である。

10

【図 10 b】図 10 a に関して説明した方法の一部として収集した二つの X 線回折スペクトルを示しており、ここで、特性評価技術が X 線回折であって、特有の特徴は、層状酸化物構造に関する特性 X 線回折ピークである。

【図 11 a】第 10 の例に従って層状酸化物材料の結晶サイズを決定する方法のステップの例である。

【図 11 b】16 cm の作動距離について、第 10 の例に従って異なる作動圧力における結晶サイズを決定する方法を示すグラフであり、第 1 の例に従って堆積させた複数の膜の結晶サイズを示している。

【図 11 c】8.5 cm の作動距離について、第 10 の例に従って異なる作動圧力における結晶サイズを決定する方法を示すグラフであり、第 1 の例に従って堆積させた複数の膜の結晶サイズを示している。

20

【図 12】本発明の第 11 の例に従って基板上に材料を堆積させる方法の概略図である。

【図 13】第 12 の例に従って電子デバイスの部品を製造する方法の例の概略図である。

【図 14】本発明の第 13 の例に従って電子デバイスの部品を製造する方法の例の概略図である。

【図 15】本発明の第 14 の例に従って発光ダイオード (LED) を製造する方法の例の概略図である。

【図 16】本発明の第 15 の例に従って永久磁石を製造する方法の例の概略図である。

【図 17】本発明の第 16 の例に従って酸化インジウムスズ (ITO) の層を備える電子デバイスを製造する方法の例の概略図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0099】

図 1 a は、第一の例に従って基板に (結晶) 材料を堆積させる方法で使用されるプラズマ堆積プロセス装置の概略側面図である。この方法は、通常、参照数字 1001 によって与えられ、図 1 b で概略的に示されており、一以上のターゲットから離れたプラズマを発生させること 1002 と、ターゲット材料が一以上のターゲットからスパッタされるように、一つ又は複数のプラズマターゲットをプラズマに曝すこと 1003 と、スパッタされた材料が基板の第一の部分に堆積するように、基板の第一の部分にスパッタされた材料に曝すこと 1004 とを含み、それによって基板の第一の部分に結晶材料を形成する。(結晶) 材料を基板に堆積させる方法は、電池カソードを製造する方法の一部として実行してもよい。

40

【0100】

この例の結晶材料は、 ABO_2 の形をとる。本例において、 ABO_2 材料は、層状酸化物構造をとる。本例では、 ABO_2 材料は $LiCoO_2$ である。しかし、本例の方法は、幅広い ABO_2 材料で効果を有することが示されている。他の例では、 ABO_2 材料の構造は、(ここでは非特異的な化学量論で説明する) 以下の化合物: $LiCoO$ 、 $LiCoAlO$ 、 $LiNiCoAlO$ 、 $LiMnO$ 、 $LiNiMnO$ 、 $LiNiMnCoO$ 、 $LiNiO$ 及び $LiNiCoO$ のうち少なくとも一種を含む。これらの材料は、電池カソードを製造するための有力な候補である。当業者は、化学量論が異なってもよいことが分かる

50

だろう。

【0101】

この例において、 ABO_2 材料は $LiCoO_2$ であり、厚さおおよそ1ミクロンの層として堆積させる。他の例において、 ABO_2 材料は、厚さおおよそ5ミクロンの層として堆積させる。他のさらなる例において、 ABO_2 材料は、厚さおおよそ10ミクロンの層として堆積させる。

【0102】

図1aを参照すると、プラズマ堆積プロセス装置が、通常、参照数字100によって与えられ、該プラズマ堆積プロセス装置は、ターゲット104を備えるプラズマターゲットアセンブリ102、遠隔プラズマ発生器106、遠隔プラズマ発生器106によって発生させたプラズマを閉じ込めるための一連の電磁石108、ターゲット電力供給装置110、遠隔プラズマ源電力供給装置112、及びハウジング114を備える。遠隔プラズマ発生器106は、二組の無線周波数(RF)アンテナ116を備える。ハウジング114は、真空排気口120を備え、該真空排気口120は、ハウジング114により画定されるチャンバー122を排気できるようにチャンバーの外側に位置する一連の真空ポンプに接続される。また、ハウジング114には、一以上の気体をチャンバー122に導入するための気体供給装置(図示せず)につながれ得る気体注入口124が設けられている。他の例において、気体注入口124は、ターゲットアセンブリ102の表面より上に位置してもよい。図1aから分かるように、プラズマは、ターゲット104から離れて発生する。

【0103】

この例において、ターゲット104は、材料 $LiCoO_2$ を含む。簡潔には、十分な低圧に達するまでチャンバー122が排気される。電力供給装置112によって供給される電力は、プラズマを発生させる遠隔プラズマ発生器106に電力を供給するために使用される。プラズマがターゲット104と相互作用するように電力がターゲット104に印加され、ターゲットから $LiCoO_2$ がスパッタされて、基板128上に生じる。本例において、基板128がポリマーシートを含み、該ポリマーシートは、注入口130を經由してハウジング114に導入され、排出口132を經由してハウジング114の外に出る。電動ローラー134は、基板128の移動を助けるために使用される。 $LiCoO_2$ は、結晶(アモルファスでない)材料として基板128上に堆積する。

【0104】

装置100は、基板128にスパッタされた材料が堆積するのを制限するために、シャッター136も備え、ドラムを冷却するために、インプット138も備える。シャッター136は、基板128の一部をスパッタされた材料に曝すことが可能である。

【0105】

上述のとおり、電動ローラー134は、基板128のプラズマ堆積装置100内への移動及び基板128のプラズマ堆積装置100外への移動を助けるために使用される。電動ローラー134は、ロールツーロール基板操作装置(図示せず)の一部であり、該ロールツーロール基板操作装置は、少なくとも上流でプラズマ堆積装置100の第一の貯蔵ローラーを備え、下流でプラズマ堆積装置100の第二の貯蔵ローラーを備える。ロールツーロール基板操作装置は、この例で使用されるポリマー基板のような薄く、柔軟な基板の操作、貯蔵及び移動に便利な手段である。そのようなロールツーロールシステムは、他の多くの利点がある。これは、基板の第一の部分、続いて基板の第二の部分などにおける一連の堆積を通して、高い材料スループットを可能にし、一つの基板上に広いカソード領域を堆積させることを可能にする。さらに、そのようなロールツーロール処理は、真空を破壊せずに多くの堆積を起こすことができる。これは、新しい基板を装填するために、堆積後、チャンバーを真空から大気圧まで戻す必要があるシステムに比べて、時間及びエネルギーの両方を節約できる。他の例において、シートツーシート処理が、ロールツーロール処理の代わりに使用され、ここで、基板には支持部材が設けられている。代わりに、比較的平たいシートで操作され、貯蔵される個別のシートで、基板を供給してもよい。材料を基板上に堆積させるため、基板は平面状であってもよい。これは、基板が個別のシート状で準

10

20

30

40

50

備され、ロールに運ばれたり、ロールから運ばれたりしない場合であり得る。シートは、より高い構造剛性を有する運搬装置上にそれぞれ取り付けられていてもよい。これは、ローラー上に保持される基板フィルムの場合よりも、より薄い基板を使用できるようにし得る。基板は、犠牲基板であってもよい。材料の一つ又は複数の層の前に、基板を除去してもよい。電子製品パッケージ、部品又は他の最終製品に結晶層又は結晶層の一部を組み込む前に、基板の一部又は全部を除去してもよい。例えば、結晶材料の層が、基板から離脱してもよい。ベース基板と結晶材料の間に他の介在材料の層が存在してもよい。この層は、結晶材料と共に離脱してもよく、又はベース基板から結晶材料の分離の助けとなってもよい。レーザーベースのリフトオフ技術を使用してもよい。基板は、レーザーアブレーションを使用するプロセスによって除去してもよい。

10

【0106】

同様の技術が、従来技術で説明されている。例えばKR20130029488では、電池層を収集するために犠牲基板及びレーザー光線を使用することを含む電池を作製する方法が説明されている。他の例においては、十分高い製品スループットが可能ならば、他の適切な処理形式が使用される。

【0107】

ポリマー基板128は、システムを通して移動するとき張力がかかっており、例えば処理の少なくとも一部の間、少なくとも0.001Nの張力に耐えている。ポリマーは、ロールツーロール装置を通して送られるとき、引張応力下でも変形しないほど頑丈である。この例において、ポリマーは、ポリエチレンテレフタレート(PET)であり、基板128は、1ミクロン以下の厚さを有し、複数の例においては、厚さは0.9ミクロンである。基板128は、集電層でプレコートされ、該集電層は不活性金属から成る。この例において、集電層として使用される不活性金属は、白金である。PET膜の降伏強度は、ロールツーロール輸送装置の圧力下で基板がへこまないか又は塑性変形しないほど十分強い。他の例において使用される不活性金属は、代わりに金、イリジウム、銅、アルミニウム又はニッケルであってもよい。

20

【0108】

これはより高いエネルギー密度を持つ電池の製造を容易にするため、そのような薄いポリマー基板を使用することは有益である。他の例において、高い電池密度及び堆積後の操作が容易になるように、十分薄く、柔軟な様式で製造できるならば、重合体でない材料が使用される。

30

【0109】

しかしながら、プラズマ堆積プロセスとその後の製造プロセスは、そのような薄い層を用いる仕組みによって課される技術的な課題がある。

【0110】

基板128がプレコートされる前に、基板128は、(a)(例えば、保持されているポリマー膜をドラムからほどくのに必要な力を増大させる)静電気力に起因する望ましくない影響を低減するのに十分大きくなるように、また、(b)基板に材料を堆積させるとき、粗さにより問題が生じないほど十分小さくなるように、注意深く設計される表面粗さを有する。この例において、表面粗さは、約50nmに設計する。この例において、基板の厚さ(0.9ミクロン)と表面粗さの積が $4.5 \times 10^4 \text{ nm}^2$ であり、それゆえ、 10^5 nm^2 未満及び $5 \times 10^4 \text{ nm}^2$ 未満であることに注意されたい。薄膜の取り扱いを容易にするために必要とされる粗さは、厚さの減少に伴って増加することが分かっている。一般的に、より薄い基板(すなわち、10ミクロン未満、特に1ミクロン未満)の取り扱い性を向上させるために必要とされる粗さは、基板の厚さが減少すると、増加することが分かっている。

40

【0111】

図1cは、約1ミクロンの厚さで、粗さをもたらす埋設粒子を有する典型的な薄膜ポリマーを示している(正確な縮尺ではない)。粒子によりもたらされる表面の特徴である粗さは、少なくとも90nm、場合によっては90nmより大きい。これは、予想される特

50

定の例では粗すぎる（しかし、他の例では許容され得る）。

【0112】

図1dは、所望の粗さを達成できる一つの状態を示している（正確な縮尺ではない）。ポリスチレンの球状粒子は、基板の粗さに寄与する球状粒子の少なくとも90%が、粒子の半以下の体積で特定の基板表面からはみ出るように、基板材料に埋め込まれる。粒子は、約90nmの直径を有する。それゆえ、基板の表面粗さに寄与する埋設粒子の大部分は、基板の表面粗さの約180%のメジアン径を有する。他の例において、球状埋設粒子は、酸化ケイ素などの異なる材料から作られる。

【0113】

図1eは、所望の粗さを達成することができる代わりにの状態を示している（正確な縮尺ではない）。ポリスチレンの球状埋設粒子は、基板の粗さに寄与する球状埋設粒子の少なくとも90%が、粒子の体積の半分より多く特定の基板表面からはみ出るように、基板の材料の表面上に存在する。図1eの例で使用される粒子は、図1dの例で使用される粒子よりも小さい。

10

【0114】

図1d及び1eのような例は、製造環境において薄い基板上に結晶材料として良質の膜を堆積させることができる。埋設粒子が存在する利益を保ちつつ、そのような粒子の位置及びサイズ分布を注意深く制御することだけで、潜在的な不利益を回避又は減少させることができる。図1fから1hは、基板表面上に結晶材料の層が形成された後の図1cから1eで示した基板に対応する断面図を概略的に示している。金属集電体の中間層は、図1fから1hから省略されている。図1c及び1fで示される基板の粗さは、問題が生じるようなものである。ある埋設粒子152によって引き起こされる影響を及ぼすはみ出しは、シャドーイング及び競合する結晶成長を引き起こし、図1fで対照的な影154を用いて概略的に示されている。相反する方向に配列している競合する結晶成長は、最終製品の性能に影響を与える層の不連続性を増加させる。また、堆積させる材料の層の、基板からの層間剥離の可能性に驚くほど深刻な影響がある。これは、局所的な凹凸のある範囲が小さい中央の平たい表面から遠く離れて突き出ているいくつかの埋設粒子に近い領域において（図1fで空間156により概略的に示される）、堆積させる層と下地基板の間の接触不良の結果として生じ得る。その一方で、そのような問題が生じることは、図1g及び1hでは見られない。基板上に堆積させた材料の表面の粗さは、およそ50nmである。

20

30

【0115】

基板の粗さは、表面形状測定装置を用いて測定できる。この器具は、固定針を有する。測定される表面が針の下で移動し、針のふれで表面プロファイルを測定し、該表面プロファイルから様々な粗さのパラメーターを計算する。

【0116】

粗さは、「非接触」方法を使用して測定することもできる。粗さを測定するのに適した装置は、「Omniscan MicroXAM 5000B 3d」であり、該装置は、光位相シフト干渉を使用して表面プロファイルを測定する。

【0117】

【数1】

40

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|$$

の公式を使用して、粗さRaが計算でき、滑らかな表面からの逸脱yは、n個のデータ点について測定される。

【0118】

【数2】

50

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |Z(x,y)| dx dy$$

の公式を使用して、 x 方向及び y 方向に延びる面積 A の表面粗さ S_a が計算でき、 Z は数学的に完全に滑らかな表面からの逸脱である。

【0119】

本例において、平均表面粗さは、非接触方法で測定している。

【0120】

遠隔生成プラズマは、電力供給装置 112 によってアンテナ 116 に供給される電力により生み出される。それゆえ、プラズマを発生させる電力に関する測定可能な電力が存在する。プラズマは、ターゲット 104 に電氣的にバイアスがかかることによってターゲットに向かって加速され、結果的に関係する電流が流れる。それゆえ、ターゲット 104 におけるバイアスに関する電力が存在する。この例において、プラズマを発生させるために使用される電力の、ターゲットにおけるバイアスに関する電力に対する比率は、1 : 1 より大きく、任意で 1.0 : 1.0 より大きい。この例において、プラズマ発生源の電力効率が 50% になるという仮定のもとに比率を計算することに注意されたい。ターゲットにおけるバイアスに関する電力は、 1 W cm^{-2} 以上である。

【0121】

さらなる例において、プラズマを発生させるために使用される電力の、ターゲットにおけるバイアスに関する電力に対する比率は、1 : 1 より大きく、7 : 2 以下であり、任意で 7.0 : 2.0 以下である。他のさらなる例において、ターゲットにおけるバイアスに関する電力は、1 : 1 より大きく、3 : 2 以下であり、任意で 3.0 : 2.0 以下である。いくつかの例において、プラズマ発生源の電力効率は、80% とされる。いくつかの例では、ターゲットにおけるバイアスに関する電力は、 10 W cm^{-2} である。他のさらなる例において、ターゲットにおけるバイアスに関する電力は、 100 W cm^{-2} である。他のさらなる例では、ターゲットにおけるバイアスに関する電力は、 800 W cm^{-2} である。他の例においては、プラズマ発生源の効率が異なってもよく、電力比率も異なってもよい。

【0122】

LiCoO_2 膜を基板に堆積させるとき、 LiCoO_2 の結晶膜を形成する。基板に生じる結晶構造は、

$R\bar{3}m$ 空間群

である。この構造は、層状酸化物構造である。この構造は、 $Fd\bar{3}m$ 空間群の構造を有する LiCoO_2 の低エネルギー構造と比較して、利用可能な容量が大きく、充電及び放電が高速であるなどの多くの利益がある。

$R\bar{3}m$ 空間群

の結晶性の LiCoO_2 は、しばしば固体電池アプリケーションのために好まれる。

【0123】

プラズマ堆積プロセスを通して、基板 128 の温度は、ポリマー基板 128 の分解点を超えない。さらに、基板の温度は、ポリマー基板がロールツーロール処理装置からかかる圧力下で変形しないように、温度調節されたポリマー基板の降伏強度を十分に高いままに保つよう、堆積プロセスを通して十分に低い。

【 0 1 2 4 】

遠隔プラズマ発生器 1 0 6 から作り出される閉じ込められたプラズマの全体的な形状は、図 1 a において破線 B で示される。一連の電磁石 1 0 8 は、所望の形状 / 体積にプラズマを閉じ込めるために使用される。

【 0 1 2 5 】

この第 1 の例において、基板 1 2 8 は、注入口 1 3 0 でチャンバーに供給され、排出口 1 3 2 でチャンバーから排出されるが、代替りの配置も可能であることに注意されたい。例えば上流のロール又はシャッター 1 3 6 の他の貯蔵場所が、プロセスチャンバー 1 2 2 の内側にあってもよい。下流のロール又はシャッター 1 3 6 の他の貯蔵場所が、プロセスチャンバー 1 2 2 の内側にあってもよいし、或いはプロセスチャンバー 1 2 2 の内側で格納できる。

10

【 0 1 2 6 】

加えて、プラズマ源に電力を供給する手段 1 1 2 は、R F 型、(直流) D C 型又はパルス D C 型であってもよい。理想的には、プラズマの活性温度が低くなり、プラズマ内の種の方向性のある運動量が堆積システムの障害とならないように、プラズマ源は誘導結合プラズマ源又はヘリコン源である。

【 0 1 2 7 】

この第一の例において、ターゲットアセンブリ 1 0 2 は、一つのターゲット 1 0 4 のみを備える。このターゲットは $LiCoO_2$ から作られている。例えばリチウム元素の別個の領域、コバルト元素の別個の領域、酸化リチウムの別個の領域、酸化コバルトの別個の領域、 $LiCo$ 合金の別個の領域、 $LiCoO_2$ の別個の領域又はそれらの任意の組み合わせを含む代替りの及び / 又は複数のターゲットアセンブリを使用してもよいことを理解されたい。他の例において、 ABO_2 材料は $LiCoO_2$ でなくてもよい。それらの例において、一つ又は複数のターゲットアセンブリは、A の別個の領域、B の別個の領域、A 及び / 又は B を含む化合物の別個の領域、並びに / 或いは ABO_2 を含む別個の領域を含む。

20

【 0 1 2 8 】

誤解を避けるために、ターゲットアセンブリ 1 0 3 のターゲット 1 0 4 は、単独で材料の素として働き、R F 電力供給装置、D C 電力供給装置又はパルス D C 電力供給装置から電力が印加されるときにカソードとして機能しない。

30

【 0 1 2 9 】

この例において、システムの作動圧力は、 0.0050 mBar である。システムの理論的な平均自由行程は、おおよそ 10 cm である。理論的な平均自由行程は、プラズマ内におけるイオンの衝突から衝突までの平均距離である。ターゲット 1 0 4 と基板 1 2 8 の間の作動距離は、おおよそ 8.5 cm である。それゆえ、作動距離は、システムの理論的な平均自由行程のおおよそ 85% である。

【 0 1 3 0 】

この例において、作動圧力は、層状酸化物構造の結晶材料が生じない下限より高いが、観測可能な損傷が基板に生じる上限より低い。作動距離は、層状酸化物構造の結晶材料が生じない上限より短い、堆積のエネルギーが基板に観測可能な損傷を生じさせたり、好ましくない酸化状態を生じさせたりする下限より長い。

40

【 0 1 3 1 】

この例における膜上に生じる結晶の平均結晶サイズは、約 20 nm である。他の例において、膜上に生じる結晶の平均結晶サイズは、約 50 nm である。

【 0 1 3 2 】

代替りの例において、システムの作動圧力は、 0.0020 mBar である。システムの理論的な平均自由行程は、おおよそ 12 cm である。ターゲット 1 0 4 と基板 1 2 8 の間の作動距離は、おおよそ 9 cm である。それゆえ、この作動距離は、システムの理論的な平均自由行程のおおよそ 75% である。

【 0 1 3 3 】

50

代わりの例において、システムの作動圧力は、0.0065 mBarである。システムの理論的な平均自由行程は、おおよそ15 cmである。ターゲット104と基板128の間の作動距離は、おおよそ7.5 cmである。それゆえ、この作動距離は、システムの理論的な平均自由行程のおおよそ50%である。

【0134】

第2の方法例は、図2aで示される装置を使用する。図1aの装置と図2aの装置の主な違いを説明する。図2aは、第一の例であった柔軟な基板128の代わりに、堅い平面のガラス基板228を使用することを示している。さらに、この例ではドラムが存在しない。ガラス基板の厚さは、ミリメートルのオーダーである。この例では単一のターゲット204を使用する。温度標識ステッカーを、カソード材料を堆積させるスライドガラスの面とは反対の面に取り付けた。温度標識ステッカーは、プラズマ堆積プロセスの間、基板228が270以上の温度になるかどうかを示すように設定される。堆積後、ステッカーは、堆積プロセスの間、基板が270以上の温度にならなかったことを示した。プラズマの全体形状は、図2aにおいて破線B'で囲まれた領域により示される。

10

【0135】

表1は、第2の例に従って製造し、得られた電池カソード例の性質を示す。

【表1】

例の識別名	ターゲット組成	測定した膜組成 (At%)			プラズマ源電力 (W)	スパッタリング電力 (W)	プロセス圧力 (mBar)	Arプロセス流量 (SCCM)	膜厚 (nm)	膜粗さ Sa (nm)	堆積時間 (min)
		O	Co	Li							
サンプル1	LiCoO ₂	56	21	23	1800	500	3.90e-03	52	910	51.8	100
サンプル2	LiCoO ₂	55	21	24	1800	800	3.90e-03	52	915	106	100

20

表1 堆積パラメータの機能としてのLiCoO₂カソード膜の性質

【0136】

上の表1において、膜の元素組成は、MAGCISイオン銃が付いたThermo Fisher K-alpha分光計を使用して、X線光電子分光法により決定した。引用した組成は、約10のレベルで、膜で測定した深さプロファイリングから得た。プラズマ源電力は、プラズマを発生させるために供給される電力である。スパッタリング電力は、ターゲット204に印加される電力である。プロセス圧力は、チャンバー内の圧力である。膜厚と膜粗さの測定値は、Omniscan MicroXAM 5000b 3d光学プロファイラを使用して、堆積後に得た。マスクされた端でのステップ高と粗さの測定値を約400ミクロンx500ミクロンのサンプル領域から得たため、膜厚を堆積後に測定した。

30

【0137】

図2bは、サンプル1の電池カソードのX線回折(XRD)スペクトルを示している。膜の構造は、ニッケルでフィルタしたCuK線(λ = 1.5406 Å)で回折装置(Rigaku-Smartlab)を使用して、X線回折により特徴付けた。回折パターンは、10° < 2θ < 80°の範囲で、5°の固定した入射角を使用して室温で得た。データは、0.04°/stepの分解能及び0.5s/stepのカウント時間のステップスキャンを使用して収集した。おおよそ37°のピークは、基板表面に平行に実質的に配向した結晶の(101)面に関係する。おおよそ66°のピークは、(110)面が基板に平行であるように実質的に配向する結晶に関係する。おおよそ55°のピークは、ガラス基板に関係し、LiCoO₂の結晶構造を決定するために、無視する必要がある。

40

【0138】

Fd3m空間群に関係する余分な反射光がないことは、堆積させたLiCoO₂が

R $\bar{3}$ m空間群

50

であるという初期標識となる。

【0139】

(003)面に関するピークもとりわけ存在しない。これは、(003)面が基板表面に平行になるように、極めて少ない結晶が配向していることを示唆する。このように極めて少ない結晶が配向していることは有益である。詳細な説明は本願の範囲を超えるが、簡潔には、(003)面が基板に平行になるように配列するのとは対照的に、(101)面及び(110)面が基板に平行になるようにより高比率の結晶が配列すると、イオン移動の見かけの抵抗がより低くなるため、カソードの使用可能容量が増加する。結晶は、結晶の長手方向軸が基板の法線であるように生じている。言い換えると、結晶がエピタキシャル成長で生じている。

10

【0140】

出願人は、プラズマを発生させるために使用される電力の、ターゲットのバイアスに関する電力に対する比率が1:1より大きいと、ほとんどの場合、結晶材料が堆積することを見いだした。サンプル1では、比率が1800:500(3.6:1)であり、サンプル2では、1800:800(9:4)である。この例において、プラズマ発生源の電力効率が50%であると仮定して比率を計算していることに注意されたい。

【0141】

比較例では、プラズマ源電力を1kW、ターゲットへのバイアスに関する電力を1kWとして実験を繰り返した。堆積した材料は、実質的にアモルファスであった。比較例の膜のカソードとしての性能を、電解質(この場合ではLiPON)及びアノード金属をカソード層上に堆積させ、それによって固体電池を作製することにより調査した。電池の充放電特性を調査したところ、カソードの比容量は約10mAh/gで不十分であることが分かった。サンプル1及びサンプル2で生じたような結晶性LiCoO₂を使用して類似の電池を作製した場合、通常のカソード比容量は約120mAh/gであり、充放電特性がはるかに優れていた。

20

【0142】

図2cは、サンプル1の電池カソードのラマンスペクトルを示している。膜の結合環境は、ラマン分光法によって特徴づけられている。532nm励起を使用したJY Horiba LabRAM ARAMISイメージング共焦点ラマン顕微鏡を使用して、ラマンスペクトルを収集した。600cm⁻¹における強く鋭いピークは、ピークの鋭さの非物質的な特質に起因する特異なピークであると考えてよい。487cm⁻¹で観測された強い特性ピークは、LiCoO₂の

30

R₃m空間群

の結晶構造に関係することが、当該技術分野で周知である。

【0143】

図2dは、サンプル2のカソードの(サンプル1と同じ方法で収集した)XRDスペクトルを示している。示されているスペクトルは、図2bで示されるスペクトルと同様である。しかし、図2dにおいて、およそ66°のピークの相対強度が、37°のピークの相対強度よりはるかに強くなっている。これは、サンプル2について、基板に平行な(110)面を有する結晶の数が、基板に平行な(101)面を有する結晶の数より多いことを示す。これは、薄膜のイオンチャネルが基板に垂直に配向し、カソードの結晶構造内から、格子間位置からのイオンのインターカレーション及びデインターカレーションが容易になることを意味するため、有益である。これは、カソードの使用可能容量及び充電速度を向上させる。図2eは、サンプル2のカソードのラマンスペクトルであり、図2cに適用した同一のコメントを図2eに適用する。

40

【0144】

図3aから3cは、第3の例によるプラズマスパッタリングを使用して、表面に結晶材

50

料の層を製造する方法の他の例を使用する代わりに装置例を示している。使用される装置及び製造の方法は、第 1 の例に関して説明した装置と同様である。ここでは、大きな相違のみ説明する。同一の部分は、同一の下二桁の参照数字で表示する。例えば、図 3 a の回転ドラム 3 3 4 は、図 1 a の回転ドラム 1 3 4 と同一である。図 3 a の装置は、回転ドラム 3 3 4 を備え、該回転ドラム 3 3 4 上で、ポリマー基板 3 2 8 が、プロセスチャンパー 3 2 2 (明確にするために、チャンパーの壁は省略している) によって画定される領域内で支持される。ターゲットアセンブリ 3 0 2 は、複数のターゲットを備える。リチウム元素で構成される第一のターゲット 3 0 4 及びコバルト元素で構成される複数のターゲット 3 0 3 (ここでは、第二のターゲットと称する) が存在する。ターゲットは、基板 3 2 8 から約 1 0 c m の作動距離 (作動距離は最も短いそれらの間の隔りである) ですべて配置される。ドラム 3 3 4 に面する各ターゲット 3 0 3、3 0 4 の表面は、平らである (平面である)。ドラム 3 3 4 の半径は、作動距離よりもかなり大きい (説明の目的のため、図で示されているドラム 3 3 4 のサイズは、現実のものより比較的小さい)。ターゲット 3 0 3、3 0 4 は、ドラム 3 3 4 の円周の周りで周辺に配置される。装置は、スパッタされた材料が基板 3 2 8 に堆積するのを制限するために、シャッター 3 3 6 も備える。

10

【 0 1 4 5 】

アルゴンイオンと電子から成るプラズマは、二つの一定間隔で離れた電動アンテナ 3 1 6 を用いて発生させる。プラズマは、二組の電磁石 3 0 8 により制御される磁場によって閉じ込められ及び集められ、各組は、アンテナ 3 1 6 のうちの一つ及びシステムによって発生させた電場に近接して配置される。プラズマの全体の形状 (図 3 c でプラズマ雲 B により非常に概略的な方法で示されている 9 0 % 最高濃度) は、プラズマ雲の長さ及び幅が厚さよりもはるかに大きい点でブランケット状である。プラズマの幅は、アンテナ 3 1 6 の長さによって部分的に制御する。二組のアンテナ 3 1 6 は、プラズマの長さに相当する距離だけ離れている。プラズマの長さ及び幅は、それぞれ基板の長さ及び幅と同一の一般的な方向である。

20

【 0 1 4 6 】

プラズマ源は、ターゲットから離れて配置され、それゆえ、遠隔生成プラズマと考えてよい。システムの理論的な平均自由行程 (すなわち、プラズマ内のイオンの衝突から衝突までの平均距離) は約 1 2 c m であり、粒子の大部分が、プラズマ内の任意のアルゴンイオンと衝突せずにターゲットから基板まで移動することを意味する。

30

【 0 1 4 7 】

図 3 a は、ドラム 3 3 4 上を移動する基板の一部を示す部分的な概略断面図であり、ターゲット 3 0 3、3 0 4 から基板に移動する粒子の軌跡を概略的に示している。それゆえ、第一のターゲット 3 0 4 から基板 3 2 8 の表面までの粒子の軌跡に対応する第一のブルーム、及び第二のターゲット 3 0 3 から基板 3 2 8 の表面までの粒子の軌跡に対応する第二のブルームが存在する。第一のブルームは、斑点領域で示され、各第二のブルームは、濃い灰色の領域で示されている。第一のブルームと第二のブルームが、基板に近接する領域で集中することが図 3 a から分かるだろう。第一のターゲット 3 0 4 は、(この例において、ターゲット 3 0 4 の表面の中心から延びる概念的な線により画定される) 第一の方向で基板に向かって面しており、図 3 a で示されるように、左の隣接する第二のターゲット 3 0 3 は、(この例において、ターゲット 3 0 3 の表面の中心から延びる概念的な線により画定される) 第二の方向で基板に向かって面している。第一の方向及び第二の方向は、基板に向かって集中しており、基板を少し過ぎた位置 (位置は基板を約 3 c m 過ぎた位置である) で交差する。酸素ガスを、制御された速度で、導入口 3 2 5 を通ってプロセスチャンパー 3 2 2 に供給する。基板はドラムの回転とともに移動するが、ターゲットは固定されている。他の例において、不活性のスパッタリングガスが、気体注入口 (ここでは図示していないが、図 1 a で示されるものと実質的に同一の形状である) を通って導入される。

40

【 0 1 4 8 】

チャンパーに導入する酸素の量は、酸化リチウム及び酸化コバルトの相異なる領域がタ

50

ターゲット304、303中にある場合、いくつかの他の例において減らしてもよく、そのようなターゲットの酸素含有量は、いくつかの例において、追加の酸素ガスをチャンバ322に導入する必要が全く必要ないほど高くてもよい。

【0149】

図3bは、ドラムからターゲットに向かって見た図である。図3cは、第一のターゲット304、第二のターゲット303及びドラム334上の基板328の切断面を含む断面図である。

【0150】

図3c(断面図)において、第一のターゲット304が、各第二のターゲット303に対して曲げられていることが分かるだろう。

10

【0151】

この方法の実行において、発生させたプラズマは、第一のターゲット及び第二のターゲットから基板に材料をスパッタするために使用される。

【0152】

図3dで示されるように、リチウム元素材料は、所与のエネルギーで表面に到達したイオン当たりの生成した原子として測定されるスパッタ収率が、コバルトよりも低い(10keVで半分より小さい)。これに伴い、第一のターゲットに印加される(負)電位は、第二のターゲットに印加される電位よりも大きいマグニチュードを有する。また、第一のターゲットのプラズマに曝される表面積は、第二のターゲットの面積の和よりもわずかに大きい。それによって、基板の各ユニットに到達するイオン化されたLi原子の数は、基板の各ユニットに到達するイオン化されたCo原子の数と実質的に同一である。プラズマからの電子と同様に、イオン化された酸素原子も存在する。遠隔プラズマによって可能になる高エネルギー粒子は、六方晶の結晶構造を有する結晶性LiCoO₂材料を、原位置で基板の表面上に形成することを可能にする。

20

【0153】

プラズマからのより多数の高エネルギー粒子が、(第二のターゲットの両方の表面積全体にわたる合計の)第二のターゲット303よりも(ターゲットの表面積全体にわたる)第一のターゲット304に到達する。

【0154】

図3eは、第4の例に従う装置のさらなる例の概略断面図を示しており、図3aから3cで示される断面図と同様であるが、該断面図において、ターゲットが移動し、ドラム334の周囲で組になって配置される。各組のターゲット(すなわち各アセンブリ302)は、ドラム上の基板に非常に近い位置に向かって面するように、角度を付けて配置される。各組302は、リチウム元素の第一のターゲット304及びコバルト元素の第二のターゲット303を備える。ターゲットは、基板から約15cmの作動距離で全て配置され、作動距離は、それらの間の最小の隔たりである。システムの理論的な平均自由行程(つまり、プラズマ中のイオンの衝突から衝突までの平均距離)は約20cmである。各組のターゲット(302)に対して、使用中に、第一のターゲット(304)からの粒子の第一のブルーム及び第二のターゲット(303)からの粒子の第二のブルームが存在し、該ブルームは、基板に近接する領域で集中する。メインドラム334の回転中心は、ターゲットの回転中心でもある。ターゲットは、回転中心の周りで、ドラムよりも遅い角速度で移動する。回転の原理で、ターゲットがプラズマの外に移動したときに、ターゲットを取り換えてもよく、それゆえ、移動する基板上に絶え間なく材料を堆積させることを可能にする。

30

40

【0155】

第2の例に従って作製した電池カソードの例を、図4a、4b及び5aを参照して説明する。基板428、528は、集電層429、529を含み、この場合において集電層はプラチナの層であって、前記集電層上にLiCoO₂の層442、542を堆積させる。他の例において、別の不活性金属を集電層として使用し、例えば金、イリジウム、銅、アルミニウム又はニッケルを使用する。他のさらなる例においては、集電層は炭素ベースであってもよい。いくつかの例において、集電層は表面改質され、いくつかの例で、集電層

50

は棒状構造を含む。

【0156】

図4a(膜を堆積させた第一のサンプルの断面図)及び図4b(膜を堆積させた第二のサンプルの鳥瞰図)の走査型電子顕微鏡(SEM)写真で示されるように、両サンプルのLiCoO₂膜層442、542は、実際は多結晶である。図4a、4b及び5aの電池カソードは、第3の例の方法又は第4の例の方法に従って作製することもできる。

【0157】

第5の例に従ってカソードーフセルを作製する方法を、図5a(第一のサンプル)、図5b(第二のサンプル)及び図5cを参照して説明する。通常、参照数字3001で説明されるこの方法は、基板(この例において、集電層529を含む)に電池カソード材料542を堆積させること3002と、前記電池カソード材料542に電池電解質材料544を堆積させること3003とを含む。この例において、電解質544として堆積させる材料は、オキシ窒化リン酸リチウム(LiPON)である。他の例において、堆積させる材料は、別の適した電解質材料である。本発明の第5の例のいくつかのサンプル(第二のサンプルなど)において、ーフセルが電極材料544を含んでもよく、第5の例の他のサンプルにおいて、ーフセルが電極材料544を含まなくてもよい(第一のサンプルなど)。

10

【0158】

この例においては、遠隔生成プラズマを使用して、第1の例、第2の例、第3の例又は第4の例におけるABO₂材料と実質的に同一の方法で、LiPONを堆積させる。しかしながら、この例において、使用するターゲット材料はLi₃PO₄であり、反応性窒素雰囲気中で堆積が起こる。他の例においては、ターゲットアセンブリが、リチウムの区別可能な領域及び/又はリン含有化合物、リチウム元素、又は酸化リチウムの区別可能な領域を有する多数のターゲットを含んでもよい。他の例において、堆積は、さらに反応性酸素雰囲気中で起こる。

20

【0159】

第6の例に従って固体電池セルを作製する方法の例を、図6を参照して説明する。この方法は、一般的に参照数字5001によって与えられ、該方法は、(例えば図5b及び5cに関して上記で説明した)第5の例に従ってカソードーフセルを作製すること5002、及び前記カソードーフセルをアノードと接触させること5003を含む。この例においては、遠隔プラズマスパッタリング、マグネトロンスパッタリング、CVDなどの便利な方法で、アノードを堆積させる。他の例においては、熱蒸着、eビーム蒸着、パルスレーザー堆積又は簡単なDCスパッタリングによって、アノードを堆積させる。

30

【0160】

第7の例に従って固体電池を作製する方法の例を、図7aを参照して説明する。この方法は、一般的に参照数字6001によって与えられ、該方法は、固体薄膜電池の複数のカソードーフセルを作製すること6002と、固体薄膜電池の複数のアノードーフセルを作製すること6003と、前記カソードーフセル及びアノードーフセルを互いに接触させること6004とを含み、それによって少なくとも一つの電池を形成する。本発明の第7の例の第一のサンプルによってこのように作製した電池を、図7bで概略的に示している。図7bを参照すると、628及び628'は基板材料であり、629及び629'は集電層であり、642はカソード材料であって、この場合においてカソード材料はLiCoO₂であり、644はLiPONであって、電解質及びアノードの両方として働く。

40

【0161】

代わりに、他の例において、集電体材料はアノード材料として働く。代わりに、本発明の第7の例の第二のサンプルにおいて、さらにアノード材料を堆積させてもよい。これは、図7cにおいて概略的に示されている。図7cを参照すると、628及び628'は基板材料であり、629及び629'は集電層であり、642はカソード材料であって、この場合ではLiCoO₂であり、644はLiPONであって、電解質として働き、646は適切なアノード材料である。

50

【 0 1 6 2 】

第 8 の例に従って層状酸化物材料を堆積させるために構成される遠隔プラズマ堆積システムに最適な作動距離を決定する方法の例を、図 8 a を参照して説明する。この方法は、通常、数字 7 0 0 1 によって説明され、

- ・ 作動距離の範囲を選択すること 7 0 0 2 であって、前記範囲内の作動距離がシステムの理論的な平均自由行程の + / - 5 0 % であることと、
- ・ 多数の試験試料について、選択した範囲内の異なる作動距離で、第 1 の例による材料を堆積させる方法を、各試料に対して実行すること 7 0 0 3 と、
- ・ 堆積が起こった後、各試験試料上で層状酸化物構造の特有の特徴を決定できる特性評価技術を実行すること 7 0 0 4 と、
- ・ 前記特有の性質が存在する試料を識別すること 7 0 0 5 と、
- ・ それらの試料から（正規化された）前記特性ピークの強度が最も高い試料を選択すること 7 0 0 6、及び続いて、前記試験試料の堆積の間に使用した作動距離に対するシステムの作動距離を選択すること 7 0 0 7 と、を含む。

10

【 0 1 6 3 】

この第 8 の例において、使用する特性評価技術は X 線回折であり、特有の性質は一つの回折ピーク又は一連の回折ピークである。図 8 b には、異なる作動距離で堆積させた膜の記録された多数の X 線回折パターンが示されている。一番上の回折パターンから一番下の回折パターンは、それぞれ作動距離が、5 c m (7 3 1)、8 c m (7 3 3)、1 2 c m (7 3 5) 及び 1 5 c m (7 3 7) である。図から分かるように、8 c m の作動距離が、1 9 度 2 (六方晶の LiCoO_2 に必要なピーク位置 7 3 9 の一つであり、この特定のピークは立方晶構造の LiCoO_2 又はスピネル構造の LiCoO_2 では存在しない) で最も高い強度のピーク 7 3 3 を示している。それゆえ、この例においては、8 c m を作動距離として選択する。他の例においては、X 線回折と異なる他の特性評価技術を使用してもよい。5 c m の作動距離について測定した回折パターン 7 3 1 の強度は、8 c m の作動距離の回折パターン 7 3 3 よりも 1 9 度 2 における強度が低い。1 2 c m の作動距離について収集した回折パターン 7 3 5 及び 1 5 c m の作動距離について収集した回折パターン 7 3 7 は、1 9 度 2 における六方晶 LiCoO_2 の特性ピークを全く示していない。

20

【 0 1 6 4 】

いくつかの例において、この方法の試験試料は、多数の試験試料についての平均値に置き換えられ、該試験試料は、多数の試験試料を含み、第 1 の例の方法が、同一の作動距離で多数回実行され、平均値が取られている。いくつかの例において、この方法は、システムを操作するために最適な作動距離を見いだせるように多数回実行してもよい。

30

【 0 1 6 5 】

図 9 a は、第 8 の例の方法を実行する間に、第 1 の例に従って形成されたサンプルを示しており、また、図 9 a は、作動距離が短すぎる場合の堆積によって生じる（望ましくない酸化物を有する）損傷した基板表面を示している。この例において、作動距離は 5 c m であり、堆積した材料は LiCoO_2 であった。図から分かるように、結晶が基板表面全体にわたって生じておらず、基板が変形していることが分かる。加えて、 Co(II)O の領域、すなわち望ましくない酸化コバルトの相が、この作動距離で基板上に生じることがわかる。これは、図 9 b で示されるスペクトルによって確認でき、図 9 b は、六方晶の LiCoO_2 の（2 の五つの値 8 3 9 で特定される）ピークに加えて、作動距離が 5 c m であるサンプルについて得られる回折パターン 8 3 1 で検出される（2 の二つの値 8 4 3 で特定される） Co(II)O の相に関係するピークを示している。六方晶の LiCoO_2 と Co(II)O の相の両方を含む構造改良モデル 8 3 1 ' は、8 3 1 の収集した回折パターンから得た。回折パターン 8 3 1 と改良モデル 8 3 1 ' の差は、差分線 8 4 1 によって示されている。それゆえ、第 8 の例の方法の間、過度に短い作動距離は、最適な作動距離として選択されない。

40

【 0 1 6 6 】

第 9 の例に従って層状酸化物材料の堆積させるために構成される遠隔プラズマ堆積シス

50

テムの作動圧力の最適な範囲を決定する方法の例を、図10aを参照して説明する。この方法は、通常、数表示8001によって説明され、該方法は、

- ・ 0.00065 mBarから0.01 mBar（任意で、0.001 mBarから0.007 mBar）で、作動圧力の初期範囲を選択すること8002と、
- ・ 多数の試験試料について、選択した範囲内の異なる作動圧力で第1の例に従って材料を堆積させる方法を、各試料に対して実行すること8003と、
- ・ 堆積が起こった後、各試験試料上で、層状酸化物構造の特有の性質を決定できる特性評価技術を実行すること8004と、
- ・ 層状酸化物材料の特有の特徴を表す試験試料のグループから、最も低い作動圧力で堆積させた試験試料を選択すること8005、及びこの作動圧力を範囲の下限として設定すること8006と、
- ・ 観測可能な基板への損傷の兆候を示さない試験試料のグループから、最も高い作動圧力で堆積させた試験試料を選択すること8007、及びこの作動圧力を範囲の上限として設定すること8008と、を含む。

【0167】

この第9の例において、使用する特性評価技術はX線回折であり、特有の特徴は、層状酸化物材料の特性X線回折ピークを含む特徴である。図10bは、ある作動圧力より低いと、この特有の特徴が存在しないことを示すX線スペクトル例を示している。この例において、0.0046 mBarで堆積させたサンプルのパターン947中の19度2におけるピークの存在は、六方晶の結晶相の形成につながり、0.0012 mBarで堆積させたサンプルのパターン945は、ピークが存在しないことによって示されるように、六方晶の結晶相の形成につながらない。他の例において、特性評価技術は、X線回折ではなく他のものを使用してもよい。

【0168】

さらなる例において、この方法の試験試料は、多数の試験試料についての平均値と置き換えられ、該試験試料は、第1の例の方法が、同一の作動圧力で多数回実行され、平均を取られている、多数の試験試料を含む。

【0169】

いくつかの例において、この方法は、所望の範囲内でシステムの最適な作動圧力を選択することも含む。この例において、最適な作動圧力は、最も速い堆積をもたらす範囲内の作動圧力である。

【0170】

第10の例に従って層状酸化物材料の堆積させるための結晶サイズを決定する方法の例を、図11aを参照して説明する。この方法は、通常、数表示9001によって説明され、該方法は、

- ・ 0.00065 mBarと0.01 mBarから作動圧力の初期範囲を選択すること9002と、
- ・ 多数の試験試料について、選択した範囲内の異なる作動圧力で、第1の例による材料を堆積させる方法を、各試料に対して実行すること9003と、
- ・ 堆積が起こった後、各試験試料の各膜の結晶サイズを決定できる特性評価技術を実行すること9004と、を含む。

【0171】

作動圧力を選択される範囲は、例えば0.001 mBarから0.007 mBarであってもよい。

【0172】

図11bは、所与の範囲の作動圧力で第10の例の方法を実行した後、16 cmの作動距離について、0.001 mBarと0.0065 mBarの間の異なる作動圧力で、第1の例に従って堆積させた多数の膜で生じる結晶サイズの範囲が、図11cと比べると比較的広いことを示すグラフである。

【0173】

10

20

30

40

50

図 1 1 c は、所与の範囲の作動圧力で第 1 0 の例の方法を実行した後、8.5 cm の作動距離について、0.001 mBar と 0.0065 mBar の異なる作動圧力で、第 1 の例に従って堆積させた多数の膜で生じる結晶子のサイズの範囲が、図 1 1 b と比べると比較的狭いことを示すグラフである。

【0174】

結晶サイズの狭い分布を有することは、工業規模で堆積させる膜の結晶サイズを、予測可能かつ繰り返し可能にするため、有益である。

【0175】

第 1 1 の例に従って基板上に材料を堆積させる方法の例を、図 1 2 を参照して説明する。この方法は、通常、数表示 1 1 0 1 によって説明され、該方法の例は、

- ・ プラズマスパッタリングに適した一つ又は複数のプラズマターゲットから離れたプラズマを発生させること 1 1 0 2 と、
- ・ 一つ又は複数のプラズマターゲットをプラズマに曝すこと 1 1 0 3 であって、それによって一つ又は複数のターゲットからスパッタされた材料を発生させることと、
- ・ 基板の第一の部分上にスパッタされた材料を堆積させること 1 1 0 4 と、を含む。

【0176】

第 1 1 の例により説明するように、基板上に材料を堆積させる方法は、この例においては、ターゲット材料は任意の材料であってもよいが、第 1 の例の堆積のすべての特徴を含む。この例において、ターゲット材料は結晶構造であるが、他の例において、堆積させる材料は半結晶構造又はアモルファスであってもよい。

【0177】

第 1 2 の例も示されており、第 1 2 の例は、基板を備える電子デバイスの部品を製造する方法に関し、図 1 3 を参照して説明する。この方法は、通常、数表示 1 2 0 1 によって説明され、第 1 1 の例で説明したような方法を使用して、基板に材料を堆積させること 1 2 0 2 を含む。この例における第 1 1 の例の方法は、多層膜を堆積させるために、複数回実行する 1 2 0 3。この例において、多層膜のうち少なくともいくつかは、半導体層であってもよい。この例では、それゆえ、この方法は、半導体デバイス及びその一部を製造する方法である。この例においては、電子デバイスを製造するために、隣接する層を、異なるパラメータ及び/又は各層の堆積に使用される異なるターゲット材料で堆積させる。他の例においては、複数の材料の層の多層膜を、実質的に同一のターゲット材料及びパラメータで堆積させる。

【0178】

この例において、基板は一つの間接層を含み、該中間層は、任意で集電層として働いてもよい。他の例においては、より多くの間接層が存在し、堆積ステップ中の付着に役立つ。いくつかの他の例において、中間層は存在しない。基板への間接層の堆積を、第 1 1 の例で説明した方法に従って実行する。他の例において、基板への間接層の堆積を、スパッタリング、熱蒸着、電子ビーム蒸着、パルスレーザー堆積、又は他の薄膜堆積技術などの他の適切な堆積技術により実行する。

【0179】

この例において、本方法は、材料の第一の半導体層を堆積させることを含む。この例では、第一の半導体層を、材料の中間層の上に堆積させる。他の例においては、第一の半導体層を、基板上に直接堆積させる。この例では、第一の半導体層はケイ素を含む。他の例において、第一の半導体層はアルミニウムを含み、さらなるいくつかの例では、窒化ガリウムを含む。材料の半導体層が窒化ガリウムである例において、反応性窒素雰囲気下で堆積が起こる。この例では、材料の第一の半導体層を n 型にドーピングする。これは、この例において、リン含有化合物を含むターゲットをスパッタすることによって得られる。他の例において、これは、ヒ素、アンチモン、ビスマス又はリチウムなどの異なるドーパントを使用することによって得られる。さらなるいくつかの例において、材料の半導体層を、ホウ素、アルミニウム、ガリウム又はインジウムなどのドーパントによって p 型にドーピングする。さらなる例では、材料の半導体層はドーピングされず、真性半導体である。それらの例の

10

20

30

40

50

いくつかにおいて、ドーパント材料を、スパッタされ得る材料として導入せず、代わりに、ドーパントが半導体層の表面に拡散するように、堆積後に気体として導入する。

【0180】

この例において、本方法は、材料の第一の半導体層の上に材料の第二の半導体層を堆積させることを含む。他の例においては、材料の第二の半導体層を、基板上又は（存在する場合）中間層上に直接堆積させる。この例において、材料の第二の半導体層は、真性半導体である。この例では、材料の第二の半導体層は窒化ガリウムである。さらなる例において、材料の第二の半導体層を、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス又はリチウムなどのドーパントでn型にドーピングする。いくつかのさらなる例において、材料の第二の半導体層を、ホウ素、アルミニウム、ガリウム又はインジウムなどのドーパントでp型にドーピングする。それらの例のいくつかでは、ドーパント材料を、スパッタされ得るターゲットとして導入せず、代わりに、ドーパントが半導体層の表面で拡散するように、堆積後に気体として導入する。

10

【0181】

この例において、本方法は、材料の第三の半導体層を堆積させることを含む。この例では、第三の半導体層を、材料の第二の半導体層の上に堆積させる。他の例においては、第三の半導体層を、第一の半導体層、第二の半導体層、中間層又は基板上に直接堆積させる。この例では、第三の半導体層はケイ素を含む。他の例において、第三の半導体層はアルミニウムを含み、さらなるいくつかの例においては、窒化ガリウムを含む。半導体層の材料が窒化ガリウムであるいくつかの例において、反応性窒素雰囲気下で堆積が起こる。この例では、材料の第三の半導体層をp型にドーピングする。この例において、これは、ホウ素含有化合物を含むターゲットをスパッタすることによって得られる。他の例において、これは、アルミニウム、ガリウム又はインジウムなどの異なるドーパントを使用することによって得られる。いくつかのさらなる例において、材料の第三の半導体層を、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス又はリチウムなどのドーパントでn型にドーピングする。さらなる例では、材料の第三の半導体層は、ドーピングされず、真性半導体である。それらの例のいくつかにおいて、ドーパント材料を、スパッタされ得るターゲットとして導入せず、代わりに、ドーパントが半導体層の表面で拡散するように、堆積後に気体として導入する。

20

【0182】

それゆえ、この例の方法を、p-n接合又はp-i-n接合を形成するために使用してもよい。

30

【0183】

この例において、さらなるドーパントを、今まで説明した半導体層のいくつかに導入しない。いくつかの例では、ゲルマニウムを、第一の層、第二の層及び/又は第三の層にドーパントとして導入する。ゲルマニウムは、電子デバイスのバンドギャップを変化させ、材料の各半導体層の力学的性質を向上させる。いくつかの例において、窒素を、材料の第一の層、第二の層及び/又は第三の層にドーパントとして導入する。窒素は、形成される半導体層の力学的性質を向上させるために使用される。

【0184】

第13の例も示されており、該第13の例は、イットリウムアルミニウムガーネット（YAG）の結晶層を製造する方法に関係し、図14を参照して説明する。この方法は、通常、数表示1301により説明され、第11の例で説明した方法を使用すること1302を含み、YAGは、少なくとも一種のf-ブロック遷移金属でドーピングされる1303。

40

【0185】

この例において、ドーパント材料は、ランタノイドである。

【0186】

この例において、ドーパント材料は、ネオジムを含む。他の例において、ドーパント材料は、ネオジムに加えてクロム及びセリウムを含む。この例では、材料の結晶層は、1.0モル%のネオジムを含む。また、いくつかの例において、材料は、0.5モル%のセリウムを含む。

50

【 0 1 8 7 】

他のさらなる例において、ドーパント材料はエルビウムを含む。この例において、ドーパント材料はターゲットとして提供され、第 1 1 の例で説明したようにスパッタされる。このさらなる例の材料の結晶層は、4 0 モル%のエルビウムを含む。一例では、材料の結晶層は、5 5 %のエルビウムを含む。

【 0 1 8 8 】

他のさらなる例において、ドーパント材料はイッテルビウムを含む。それらの例のうち一つにおいて、材料の結晶層は 1 5 モル%のイッテルビウムを含む。

【 0 1 8 9 】

他のさらなる例において、ドーパント材料はツリウムを含む。さらなる例では、ドーパント材料はジスプロシウムを含む。さらなる例では、ドーパント材料はサマリウムを含む。さらなる例では、ドーパント材料はテルビウムを含む。

10

【 0 1 9 0 】

他のさらなる例において、ドーパント材料はセリウムを含む。ドーパント材料がセリウムを含むいくつかの例では、ドーパント材料はガドリニウムも含む。

【 0 1 9 1 】

いくつかの例においては、一つ又は複数のターゲットの相異なる領域として供給するドーパント材料の代わりに、結晶材料の層の堆積後、ドーパント材料を気体として供給することによって、結晶材料の層に拡散するように、少なくとも部分的にドーパント材料を導入する。

20

【 0 1 9 2 】

第 1 4 の例によると、発光ダイオードを製造する方法が示されており、該方法は、図 1 5 を参照して説明する。この方法は、通常、数表示 1 4 0 1 によって説明され、第 1 2 の例による方法を実行すること 1 4 0 2 と、その後又はそのときに、第 1 3 の例による方法を実行すること 1 4 0 3 と、を含み、第 1 3 の例の方法の間に使用されるドーパントはセリウムを含む 1 4 0 4 。この例において、セリウムドーピング Y A G の層は、LED でシンチレーターとして使用される。

【 0 1 9 3 】

第 1 2 及び 1 3 の例による方法を、同一のプロセスチャンバー内で実行してもよい。

【 0 1 9 4 】

第 1 5 の例によると、永久磁石を製造する方法が示されており、該方法を、図 1 6 を参照して説明する。この方法は、通常、数表示 1 5 0 1 によって説明され、第 1 1 の例による方法を実行すること 1 5 0 2 を含み、準備する一つ又は複数のターゲットの相異なる領域が、ネオジム、鉄、ホウ素及びジスプロシウムを含み 1 5 0 3 、この方法は、材料の層が永久磁石になるように膜を処理すること 1 5 0 4 を含む。

30

【 0 1 9 5 】

この例において、材料の最終層は、6 . 0 モル%のジスプロシウムを含む。さらなる例において、ジスプロシウムのモル%は、6 . 0 モル%より小さい。

【 0 1 9 6 】

本方法が提供する高いターゲット利用率は、ジスプロシウムなどの希少な元素から電子デバイスを作るときに有益である。ジスプロシウムを、限られた地球存在度の中で利用できる、高いターゲット利用率の堆積システムは、材料の損失をより少なくする。

40

【 0 1 9 7 】

第 1 6 の例によると、酸化インジウムスズ (I T O) の層を製造する方法が示されており、図 1 7 を参照して説明する。この方法は、通常、数表示 1 6 0 1 によって説明され、第 1 1 の例による方法を実行すること 1 6 0 2 を含み、準備する複数のターゲットの相異なる領域が、インジウムとスズを含む 1 6 0 3 。堆積 1 6 0 4 で、材料の透明な結晶層を基板上に直接形成する方法で、I T O の層を堆積させる。他の例においては、複合ターゲットを使用し、該複合ターゲットは、インジウムとスズを両方含む。他のさらなる例において、複合ターゲットは、インジウムとスズの酸化物を含む。それゆえ、使用するターゲ

50

ットの数は、さらなる例で異なってもよいし、単一のターゲットを使用してもよい。

【0198】

他のさらなる例において、複数のターゲットは、インジウム酸化物又はスズ酸化物を含んでもよい。基板上に酸化インジウムスズを形成するために、複数のターゲットからスパッタされた材料が酸素と反応するように、さらなる例における堆積プロセスは酸素を供給することを含む。

【0199】

第17の例によると、個別に示していないが、光電池を製造する方法が示されている。この例において、本方法は、第15の例で説明したようにITOの堆積をさらに含む。さらなる例では、ITOの層を堆積させない。この例において、半導体材料のn型ドープ層と半導体材料のp型ドープ層の間に、ペロブスカイト材料の層を堆積させることも含む。この場合においては、材料のペロブスカイト層を、説明した第11の例の方法によって堆積させる。さらなる例においては、物理気相成長又は湿式化学手法などの他の適した方法によって堆積させる。さらなる例では、材料のペロブスカイト層を堆積させない。

10

【0200】

代わりの例において、本方法は、第11の例に従って、セレン化銅インジウムガリウムの層を堆積させることを含む。銅、インジウム、ガリウム及びセレン化物は、一つ又は複数のターゲットの相異なる領域として準備する。この例において、銅を、元素ターゲットとして準備し、インジウム、ガリウム及びセレン化物を、酸化物ターゲットとして準備する。さらなる例では、酸化物、元素、化合物又は複合物の複数のターゲットの他の組み合わせを使用する。それゆえ、使用するターゲットの数は、さらなる例において異なってもよいし、単一のターゲットを使用してもよい。

20

【0201】

いくつかの例において、本方法は、第11の例に従って硫化カドミウムの層を堆積させることを含む。この例では、カドミウムと硫化物は、酸化物形態の複数のターゲットの相異なる領域として準備する。酸化物、元素、化合物又は複合物の複数のターゲットの他の組み合わせを、さらなる例で使用する。それゆえ、使用するターゲットの数は、さらなる例において異なってもよいし、単一のターゲットを使用してもよい。

【0202】

いくつかの例において、本方法は、第11の例に従ってテルル化カドミウムの層を堆積させることを含む。カドミウムとテルル化物は、この例において、複数の元素ターゲットの相異なる領域として準備する。他の例において、カドミウム及びテルル化物は、元素、酸化物、複合物又は任意のそれらの組み合わせの一つ又は複数のターゲットの相異なる領域として準備する。それゆえ、使用するターゲットの数は、さらなる例において異なってもよいし、単一のターゲットを使用してもよい。

30

【0203】

前述の説明では、特定の例に関して説明し、図示したが、当業者は、この発明が本明細書では具体的に示されていない多くの異なる変化に適していることを理解するであろう。単なる例として、ある可能な変化の例を説明する。

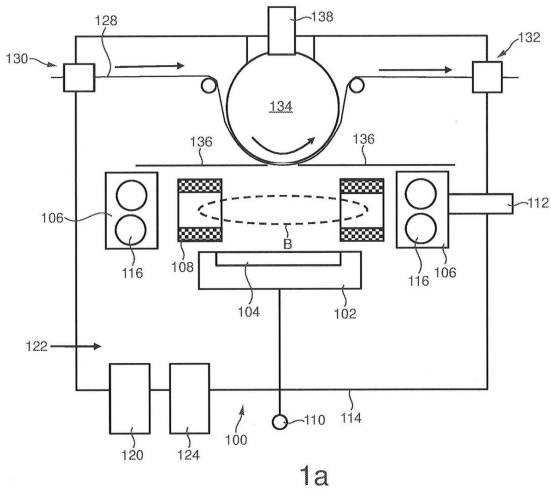
【0204】

前述の説明において、既知の、自明な又は予測可能な均等物を有する整数又は要素が言及される場合、そのような均等物が、個別に示されるように本明細書で組み入れられる。例の正確な範囲を決定するために特許請求の範囲を参照すべきであり、特許請求の範囲は、任意のそのような均等物を含むように解釈されるべきである。また、好ましい、有利な、便利な又は類似のものとして説明されている発明の整数又は特徴は、任意であり、独立請求項の範囲を限定しないことを読者に理解されたい。さらに、そのような任意の整数又は特徴は、発明のいくつかの実施形態では見込まれる利益が望ましくないことがあり、それゆえ、他の実施形態ではなくてもよいことを理解されたい。

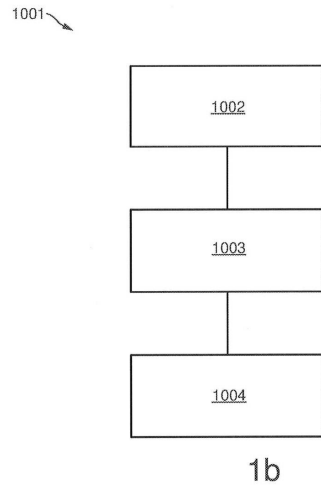
40

【図面】

【図 1 - 1】



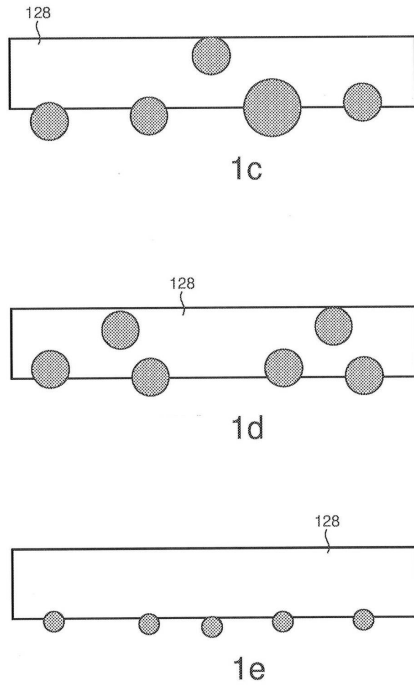
【図 1 - 2】



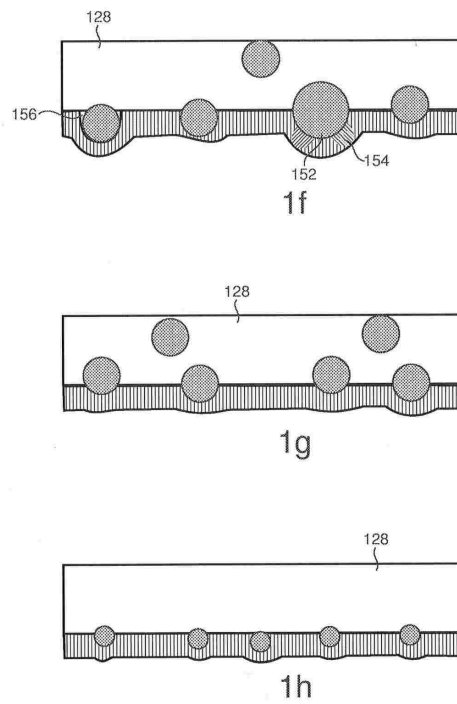
10

20

【図 1 - 3】



【図 1 - 4】

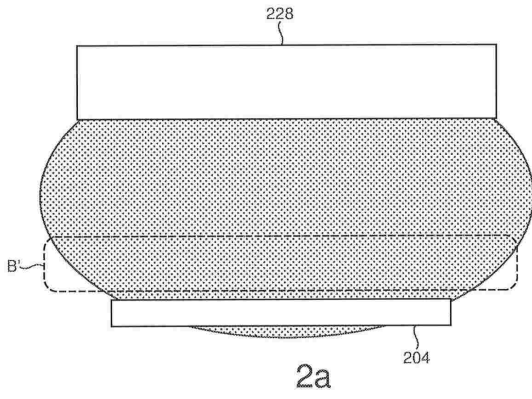


30

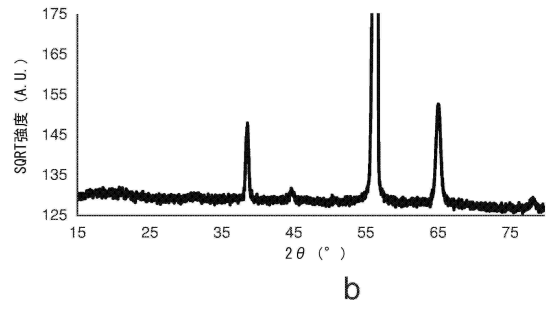
40

50

【図 2 - 1】

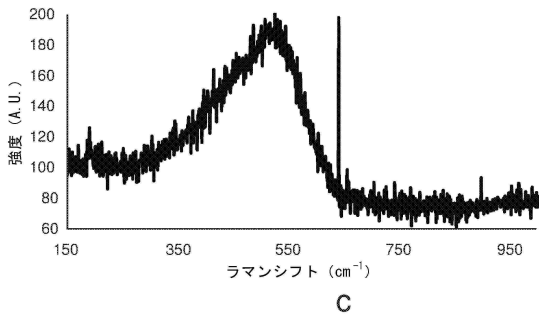


【図 2 - 2】

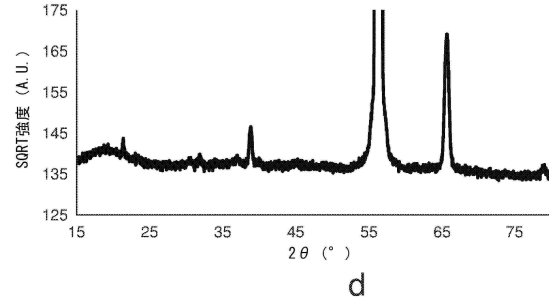


10

【図 2 - 3】



【図 2 - 4】



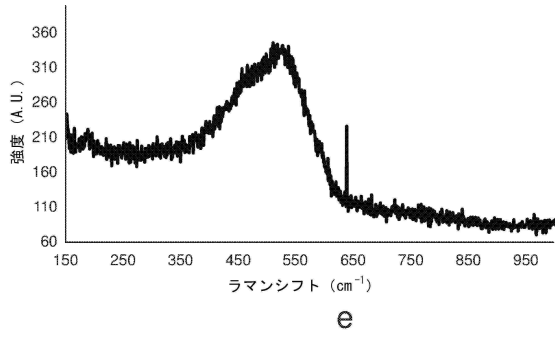
20

30

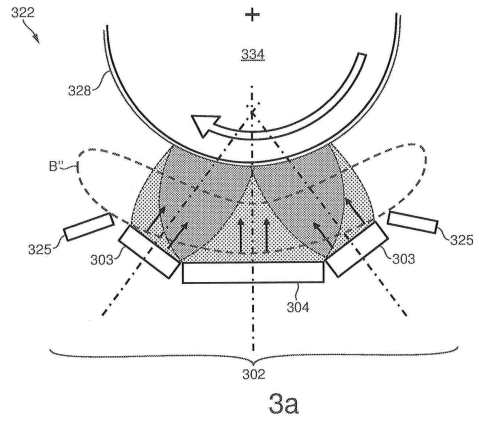
40

50

【図 2 - 5】

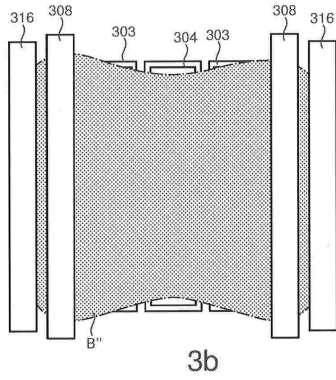


【図 3 - 1】

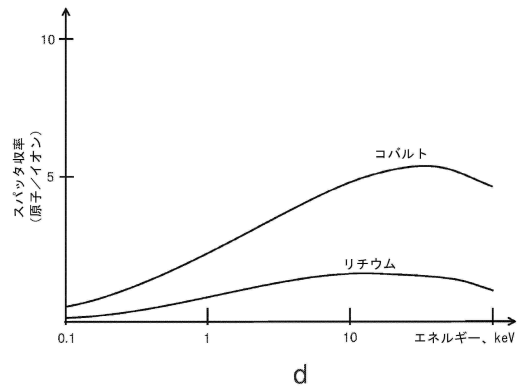


10

【図 3 - 2】

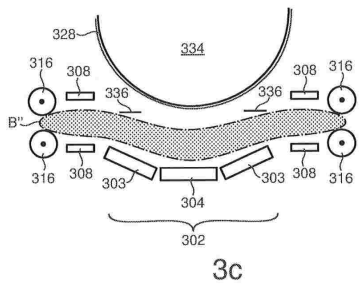


【図 3 - 3】



20

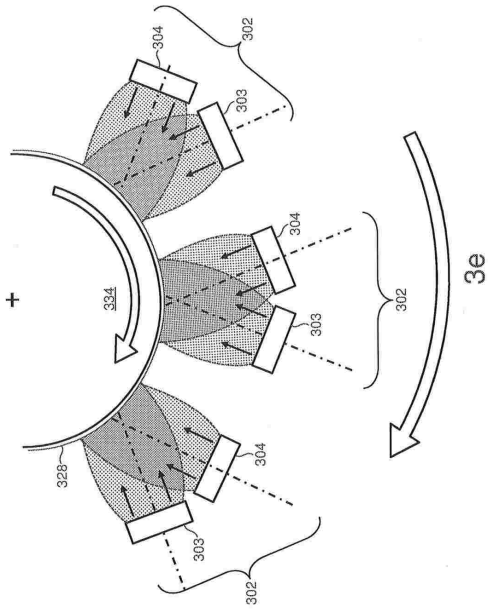
30



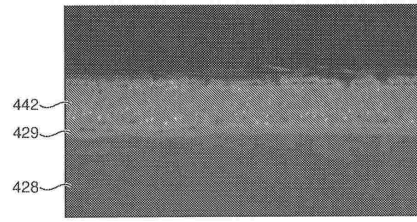
40

50

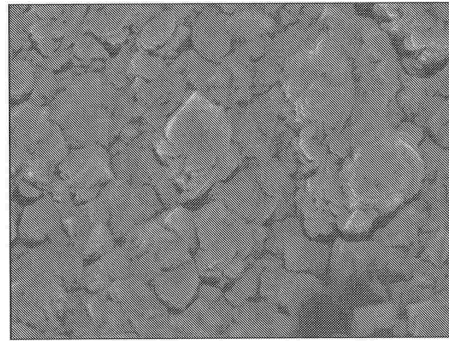
【 図 3 - 4 】



【 図 4 】



4a

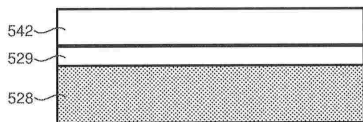


4b

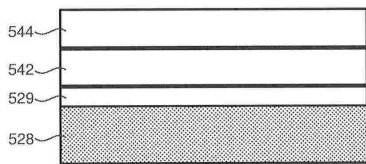
10

20

【 図 5 】

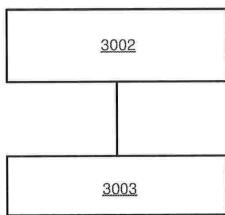


5a



5b

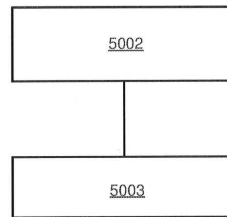
3001



5c

【 図 6 】

5001

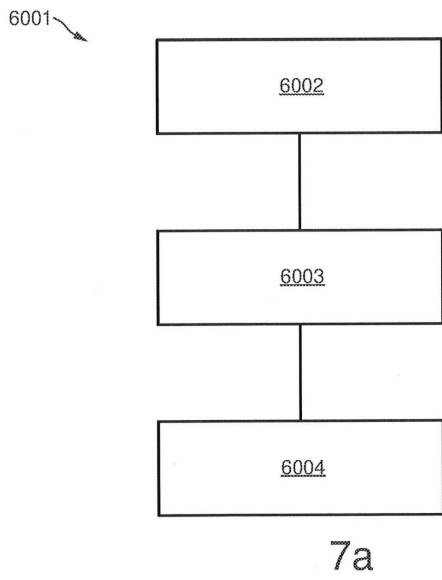


30

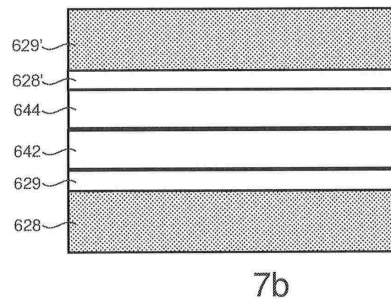
40

50

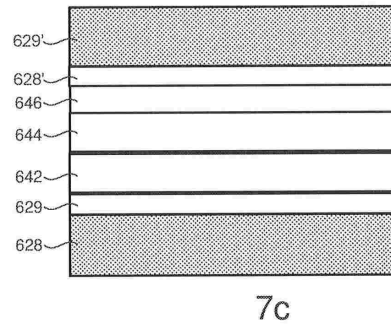
【図 7 - 1】



【図 7 - 2】

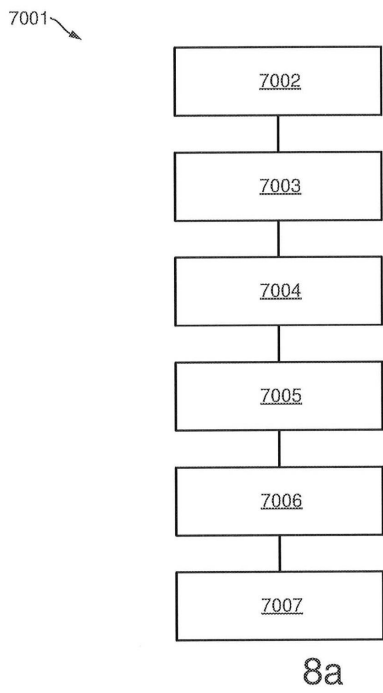


10

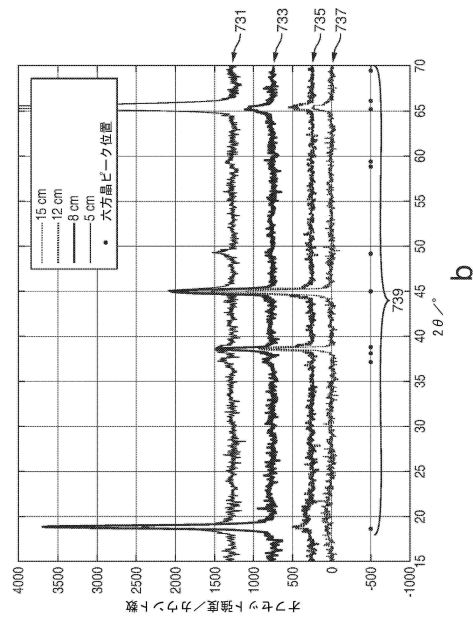


20

【図 8 - 1】



【図 8 - 2】

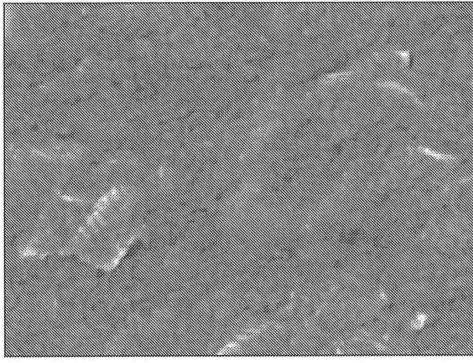


30

40

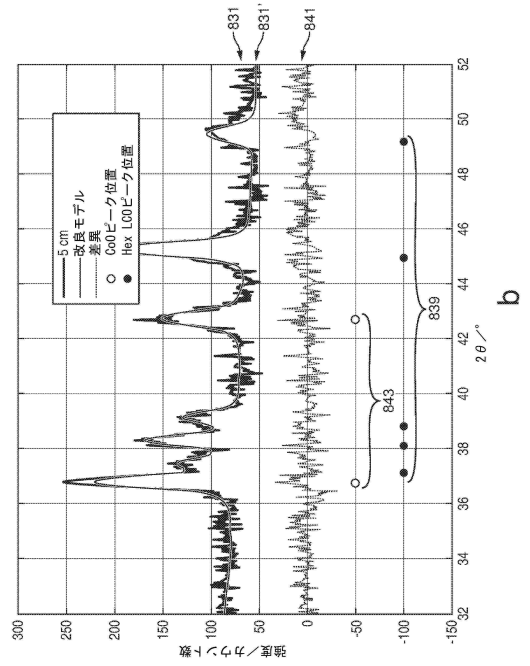
50

【図 9 - 1】



9a

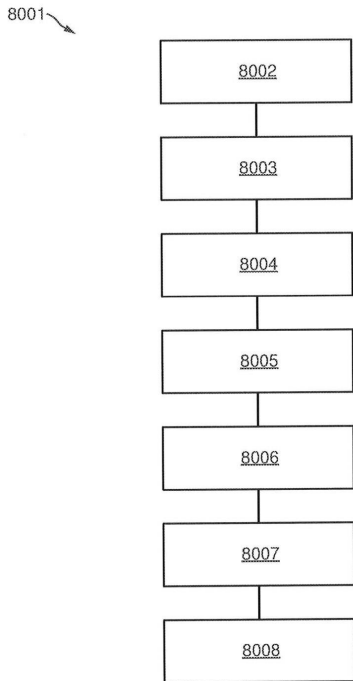
【図 9 - 2】



10

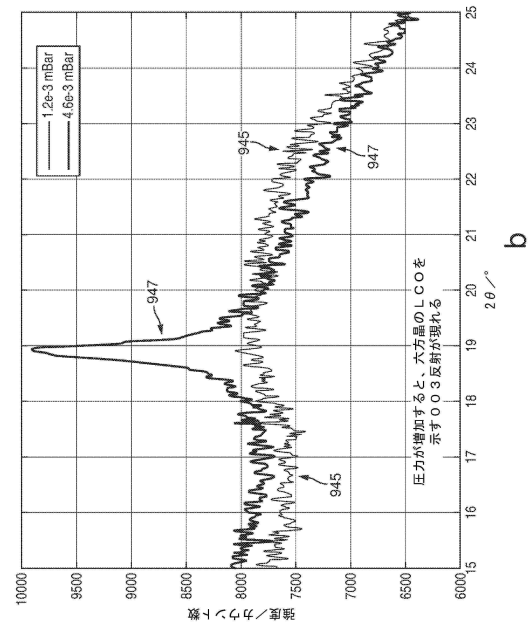
20

【図 10 - 1】



10a

【図 10 - 2】

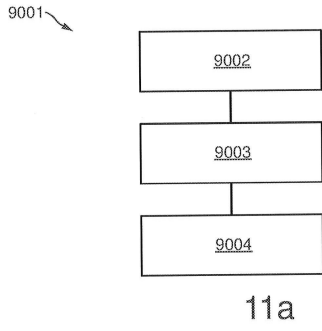


30

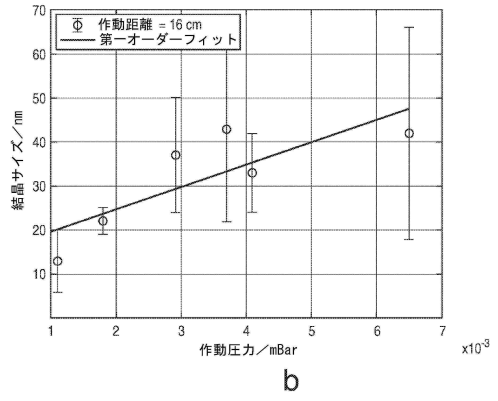
40

50

【図 1 1 - 1】

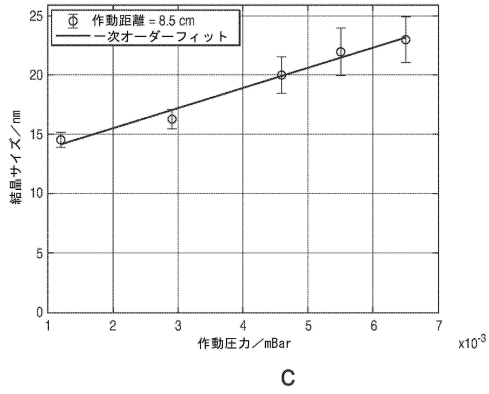


【図 1 1 - 2】

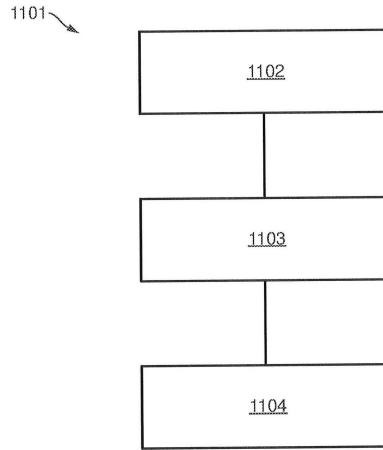


10

【図 1 1 - 3】



【図 1 2】




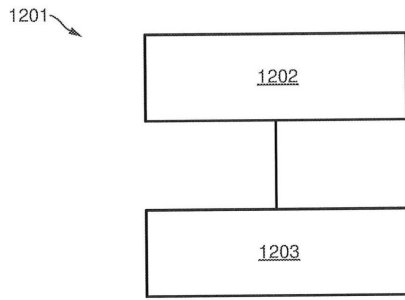
20


30

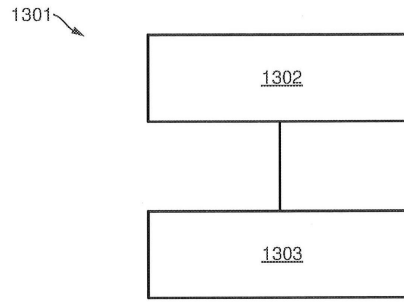
40

50


【 1 3】

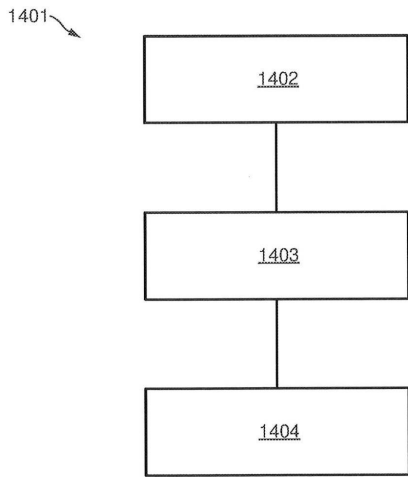



【 1 4】

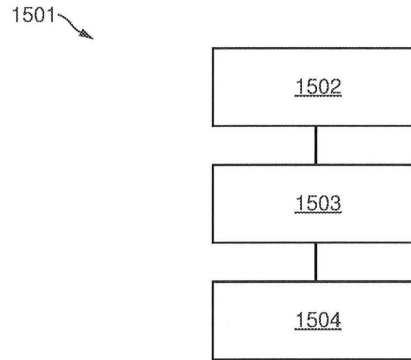


10

【 1 5】



【 1 6】




20

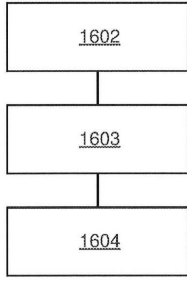
30

40

50

【 1 7】

1601 



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

<i>H 0 1 M</i>	<i>10/052 (2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/052</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/505 (2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/505</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/525 (2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/525</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/485 (2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/485</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/58 (2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/58</i>	
<i>C 2 3 C</i>	<i>14/08 (2006.01)</i>	<i>C 2 3 C</i>	<i>14/08</i>	<i>K</i>
<i>C 2 3 C</i>	<i>14/34 (2006.01)</i>	<i>C 2 3 C</i>	<i>14/34</i>	<i>T</i>

(56)参考文献

特開 2 0 0 7 - 0 0 5 2 1 9 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 1 6 6 6 1 2 (U S , A 1)
 特表 2 0 1 1 - 5 2 1 4 3 3 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 4 8 1 5 7 (U S , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 0 - 1 0 / 3 9
H 0 1 G 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 6
C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8