

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 614**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 6/18 (2006.01)

H01M 6/40 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01)

C23C 16/455 (2006.01)

H01M 10/04 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2008** **PCT/NO2008/000468**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2009** **WO09084966**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2008** **E 08866667 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017** **EP 2225407**

54 Título: **Formación de una estructura que comprende litio sobre un sustrato por ALD**

30 Prioridad:

28.12.2007 NO 20076696

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.10.2017

73 Titular/es:

**UNIVERSITETET I OSLO (100.0%)
BOKS 1072 BLINDERN
0316 OSLO, NO**

72 Inventor/es:

**NILSEN, OLA;
FJELLVÅG, HELMER;
ALNES, MARI ENDRESEN;
AALTONEN, TITTA y
PUTKONEN, MATTI**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 638 614 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Formación de una estructura que comprende litio sobre un sustrato por ALD

- 5 La presente invención se refiere a un método para formación de una capa de superficie que comprende litio sobre un sustrato.

En los últimos años ha habido un gran énfasis en mejorar métodos para la formación de capas de material delgados sobre sustratos de diferentes tipos con el fin de producir entre otras cosas electrolitos. Ha sido una meta durante mucho tiempo producir capas lo más delgadas como sea posible, así como capas libres de defectos de materiales que comprenden litio sobre un sustrato en una forma controlada. Ha sido de particular interés para la aplicación en tecnología de baterías. Sin embargo, los métodos descritos anteriormente son complicados y costosos, y subsiste la gran necesidad de métodos de producción mejores y más económicos. La ALD (deposición de capa atómica, también conocida como deposición de vapor químico de capa atómica, ALCVD o epitaxia de capa atómica ALE) presenta todas las propiedades necesarias para la formación de capas de película delgada sobre un sustrato, sin embargo, se ha pensado que nos era posible utilizar técnicas ALD para compuestos que solo tengan un único ligando tal como litio. Se ha considerado que los compuestos de un único ligando posiblemente no se pueden depositar utilizando un método ALD, ya que un único ligando de litio reaccionaría con la superficie de tal manera que no se autolimitaría el mecanismo de crecimiento para evitar crecimiento adicional de acuerdo con el principio ALD. Esto se ha probado empíricamente que es falso ya que se muestra en la presente solicitud que describe un método para la formación de capas de película delgada que comprenden litio de sobre un sustrato.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO ALD

25 El ALD también conocido como deposición de vapor químico de capa atómica, ALCVD, o epitaxia de capa atómica, ALE, es una técnica de deposición de película delgada que se basa en alternar las reacciones de autoterminación gas a superficie. Esta película se forma por pulsación secuencial de dos o más reactivos, utilizando purga con gas inerte entre los pulsos precursores para evitar las reacciones de fase de gas. Operado bajo condiciones ideales este proceso asegura la saturación de todas las superficies con precursores para cada pulso precursor aplicado. El crecimiento de la película por lo tanto dependerá de la densidad de saturación del precursor implicado durante un pulso. A diferencia de la mayoría de otras técnicas de deposición y crecimiento de cristales, el crecimiento, en el caso ideal no depende de la distribución de los precursores o la velocidad de formación de las etapas de crecimiento sobre las cristalitas que forman la película. El crecimiento de esta manera sigue un tipo algo diferente de dinámicas y asegura incluso crecimiento en todas las superficies expuestas para cada pulso.

TÉCNICA ANTECEDENTE

Existe un gran número de solicitudes de patente que describen diversos aspectos de deposición de Li de capa delgada; sin embargo, la mayoría pertenecen a métodos de deposición diferentes tales como deposición por láser pulsado, pulverización catódica y similares. Estos métodos presentan diferentes problemas a los que se les debe encontrar soluciones, por ejemplo, la deposición láser y la pulverización catódica pueden ser perjudiciales para el sustrato debido al alto impacto de energía del método depositado sobre el sustrato. Adicionalmente estos métodos son difíciles de controlar en una forma adecuada en dichas aplicaciones en los que el control del espesor de capa es de vital importancia y los métodos pueden probar dificultad de aplicación. Adicionalmente existe la dificultad de proporcionar una capa libre de agujeros o libre de defectos que se desea en muchas aplicaciones industriales. Dichas aplicaciones pueden ser una barrera electrónica entre otros materiales o capas de tal manera que no existe fuga eléctrica a través de la barrera o en algunas aplicaciones no hay contacto físico entre las capas que uno desea separar. Mediante las técnicas de deposición de láser o pulverización catódica es muy difícil asegurar que la superficie completa está cubierta y pueda resultar una película defectuosa. Un área en la que es especialmente importante proporcionar capas libres de defectos es en la tecnología de baterías en el que las capas que comprenden litio se tienen que separar mediante electrolitos permitiendo el paso de iones de litio, pero en el que no se debe hacer contacto eléctrico ni físico entre las capas para evitar una reducción irreversible en la eficiencia de la batería. Las capas deben preferiblemente ser tan delgadas como sea posible para proporcionar por lo menos resistencia al paso de los iones, y de esta manera el control de capa es de la mayor importancia.

55 P. Fragnaul et al. en J. Power Sources 54,362 1995 propone un método CVD para la deposición de películas delgadas de los materiales de cátodos activos LiCoO_2 y LiMn_2O_4 mediante técnicas químicas. Se describe la deposición de vapor químico de baja presión como exitoso en preparar fácilmente LiCoO_2 a temperaturas que varían de 450 a 650°C; sin embargo, con el fin de preparar LiMn_2O_4 de fase Espinela se requieren temperaturas mayores de 600°C. No se hace mención para el uso de tecnología ALD o ALE.

El documento WO00/25378 otorgado a Menachem et al describe un método para formar una batería en la que se utilizan técnicas CVD para formar una barrera de electrolito en una batería Li de estado sólido. Sin embargo, el CVD difiere ampliamente del ALD en que el CVD y el MOCVD no son reacciones autolimitantes como es el ALD, y de esta manera son mas más difíciles de controlar. También existen problemas porque la temperatura de reacción se debe monitorizar muy de cerca, y porque pueden ocurrir reacciones laterales indeseables mientras se realiza la

deposición. En contraste el ALD propone una reacción autolimitante simple en el que una monocapa del compuesto deseado se puede depositar sobre un sustrato, y el que cada reacción de formación de capa es autocontrolada.

El documento US20070026309 otorgado a Notten et al describe un método para formar una batería sólida en la que el ánodo y el cátodo se separan mediante un electrolito. Existe una descripción de la capa de electrolito que es un electrolito que comprende litio en el que dicho electrolito que comprende litio se deposita mediante deposición de vapor físico (PVD), deposición de vapor químico (CVD), y/o deposición de vapor atómico (AVD). Sin embargo, no se hace mención de cómo se va a realizar esto, y la lista secuencial de métodos alternativos para la producción de electrolitos es simplemente una lista de métodos de deposición de fase de gas conocidos. No se ha encontrado mención de los autores citando una metodología ALD como se describe en la presente invención en cualquier parte en la técnica. Por el contrario, los autores mismos han propuesto solamente en el documento WO2006092747 el uso de MOCVD en la producción de capas Li, esta es una clara indicación de que los inventores de hecho no han utilizado la metodología ALD para producir las capas Li. Si los autores hubieran propuesto el uso de ALD en la producción de capas que comprende Li, como expertos en las técnicas habrían reconocido los aspectos beneficiosos del método como tal y lo habrían propuesto utilizando ALD en lugar de MOCVD. Los documentos EP06710932/WO2006056963 otorgados a los mismos autores son variaciones en el mismo tema de la invención anterior.

El documento US 6,818,517 describe el uso de una técnica ALD para capa de óxido de metal y menciona una serie considerable de metales. No hay ejemplo que divulgue cómo se puede lograr la deposición de Li o La.

El documento US 2004/0043149 divulga la deposición de silicatos de metal o fosfatos utilizando CVD y ALD.

BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

La invención descrita en lo sucesivo busca superar por lo menos algunos de los inconvenientes de la técnica anterior y comprende un método para la formación de una capa que comprende Li sobre un sustrato mediante deposición de capa atómica que comprende las siguientes etapas:

- a) proporcionar un sustrato en una cámara de reacción en la que dicha cámara de reacción se dispone para reacciones de gas a superficie,
 - b) pulsar un precursor de litio a través de dicha cámara de reacción,
 - c) hacer reaccionar dicho precursor de litio con por lo menos una superficie de dicho sustrato,
 - d) purgar dicha cámara de reacción
 - d1) al enviar un gas de purga a través de dicha cámara de reacción para purgar la cámara de reacción o
 - d2) al evacuar dicha cámara, y
 - e) repetir las etapas b) a d) un número de veces deseado en orden para la formación de una capa de película delgada de un material que comprende litio sobre dicho por lo menos una superficie de dicho sustrato,
- en el que el precursor de litio se selecciona de entre litio 2,2,6,6-tetrametilheptano-3,5-dionato, alcóxido de litio, alquilo de litio, compuestos de litio cíclicos, dicitohexamida de litio y compuestos bimetálicos o multimetálicos.

Realizaciones ventajosas adicionales de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes adjuntas aquí.

En una realización del método de acuerdo con la presente invención cada etapa del proceso se repite independientemente un número de veces deseado.

En otra realización del método de acuerdo con la presente invención se repiten las etapas b) a d) con precursores de litio seleccionados independientemente en la etapa b).

En un aspecto, la presente invención proporciona un método en el que adicionalmente a las etapas descritas, se pulsa un precursor que comprende lantano y titanio a través de la cámara de reacción de tal manera que la secuencia de reacción resultante comprende:

- a) proporcionar un sustrato en una cámara de reacción en el que dicha cámara de reacción se dispone para reacciones de gas a superficie,
- b) pulsar un precursor de lantano a través de dicha cámara de reacción,

- c) hacer reaccionar dicho precursor de lantano con dicha por lo menos una superficie de dicho sustrato,
d) purgar dicha cámara de reacción
- 5 d1) al enviar un gas de purga a través de dicha cámara de reacción para purgar la cámara de reacción o
d2) al evacuar dicha cámara, y
- 10 e) pulsar un precursor de oxígeno a través de dicha cámara de reacción,
f) hacer reaccionar dicho precursor de oxígeno con dichos por lo menos una superficie de dicho sustrato,
g) purgar dicha cámara de reacción
- 15 g1) al enviar un gas de purga a través de dicha cámara de reacción para purgar la cámara de reacción o
g2) al evacuar dicha cámara,
- 20 h) pulsar un precursor de litio a través de dicha cámara de reacción,
i) hacer reaccionar dicho precursor de litio con una capa de superficie del sustrato,
j) purgar dicha cámara de reacción
- 25 j1) al enviar un gas de purga a través de dicha cámara de reacción para purgar la cámara de reacción o
j2) al evacuar dicha cámara,
- 30 k) pulsar un precursor de oxígeno a través de dicha cámara de reacción,
l) hacer reaccionar dicho precursor de oxígeno con dicha por lo menos una superficie de dicho sustrato,
m) purgar dicha cámara de reacción
- 35 m1) al enviar un gas de purga a través de dicha cámara de reacción para la purga de la cámara de reacción o
m2) al evacuar dicha cámara,
- 40 n) pulsar un precursor de titanio a través de dicha cámara de reacción,
o) hacer reaccionar dicho precursor de titanio con dicha por lo menos una superficie de dicho sustrato,
p) purgar dicha cámara de reacción
- 45 p1) al enviar un gas de purga a través de dicha cámara de reacción para la purga de la cámara de reacción,
p2) o al evacuar dicha cámara,
- 50 q) pulsar un precursor de oxígeno a través de dicha cámara de reacción,
r) hacer reaccionar dicho precursor de oxígeno con dicha por lo menos una superficie de dicho sustrato,
s) purgar dicha cámara de reacción
- 55 s1) al enviar un gas de purga a través de dicha cámara de reacción para la purga de la cámara de reacción,
s2) o al evacuar dicha cámara,
- 60 t) repetir las etapas b) a s) una serie de veces deseada en orden para la formación de una capa de película delgada de un material que comprende litio, lantano y titanio sobre dicho por lo menos una superficie de dicho sustrato.
- En una realización del método de acuerdo con la presente invención cada etapa del proceso se repite independientemente una serie de veces deseada. En aun otra realización de los grupos de las etapas b) a g), h) a m) y/o n) a s) cada una se puede repetir independientemente una serie de veces deseada antes de continuar con el resto de las etapas.
- 65

En otro aspecto de la presente invención se proporciona un método que puede resultar en un electrolito que no comprende o comprende un número limitado de agujeros. Cuando se aplica en baterías este método producirá una menor de eficiencia con el tiempo.

- 5 Los métodos de la invención pueden proporcionar materiales sensores mejorados para sensores con el fin de medir la concentración de iones álcali en líquidos.

10 Los métodos de la invención pueden proporcionar películas delgadas LiNbO_3 mejoradas. Debido a sus propiedades no lineales, piezoeléctricas, fotoelásticas, y electro ópticas únicas, el niobato de litio se utiliza ampliamente en una variedad de dispositivos acusto-ópticos activos e integrados.

15 Los métodos de la invención también pueden proporcionar tantalato de litio mejorado que presenta propiedades piezoeléctricas, piroeléctricos, electroópticas únicas combinadas con buena estabilidad mecánica y química y, amplio rango de transparencia y alto umbral al daño óptico. Esto hace al LiTaO_3 apto para numerosas aplicaciones, que incluyen moduladores electroópticos, detectores piroeléctricos, guía onda ópticos y sustratos SAW, transductores piezoeléctricos etcétera.

20 Las figuras solo están destinadas para propósitos de ilustración y no se deben interpretar de ninguna forma que limite la invención:

La figura 1 es una representación del índice de deposición de Li_2CO_3 como una función de la temperatura de deposición para una realización de la invención.

25 La figura 2 es una representación del índice de crecimiento como una función de la relación de pulso de ciclos precursores, en comparación con los índices de deposición de procesos binarios de acuerdo con una realización de la invención. Subsiste una deposición alterna de compuestos Li y La.

30 La figura 3 es una representación del cambio de composición de películas que contienen Li-La como una función de la relación de pulso de cada uno de los precursores Li y La de acuerdo con una realización de la invención.

La figura 4 es un crecimiento promedio por ciclo de películas LLT como una función del tiempo de pulso $\text{Li}(\text{t-OBu})$.

REALIZACIONES DE LA INVENCION

35 La presente invención se describirá en lo sucesivo con referencia a las figuras, tablas y ejemplos adjuntos.

40 La presente invención divulga un método para la producción de capas de película delgada que comprende litio, mediante deposición de capa atómica (en lo sucesivo ALD) en el que se tiene que proporcionar un sustrato mediante una capa libre de defectos preferiblemente delgada de un compuesto que comprende litio. El método comprende pulsar un precursor de litio en una cámara de reacción en el que se dispone un sustrato que se va a suministrar con una capa que comprende litio. Si se requiere, se pulsa gas de purga inerte a través de la cámara de reacción después de cada pulso de precursor que comprende litio, o después de cada secuencia de pulsos de precursor de litio, o incluso concurrentemente con el precursor. Alternativamente se pueden realizar diversos pulsos de purga entre cada pulso precursor de litio. En algunos casos la purga de la cámara se puede realizar simplemente al evacuar la cámara. Con cada ciclo de pulso de precursor de litio, se dispondrá una capa de material que comprende litio sobre el sustrato, de tal manera que se depositara materia que contiene litio en una forma de capa por capa sobre la superficie del sustrato de acuerdo con el principio ALD.

50 El efecto principal y sorprendente de la invención es que ha sido posible probar depositar una capa de litio sobre un sustrato que utiliza ALD a pesar del hecho de que se proporcionan metales de litio y otros alcalinos con un único ligando en la fase gaseosa para reacción. Por lo tanto, se ha considerado que los metales alcalinos no serían adecuados para los métodos ALD como el ligando sobre el precursor Li que experimentaría reacciones con sitios activos sobre la superficie y formara parte de una especie volátil y no tomara parte en un mecanismo de auto obstaculización. En esta forma la superficie se terminaría mediante átomos Li que son significativamente más pequeños que sus contrapartes aniónicas y se adsorberían fácilmente en la película y no serían capaces de producir una capa de terminación adecuada para evitar reacciones adicionales sobre las contrapartes aniónicas de la superficie de película. Ahora se ha demostrado empíricamente que es incorrecto, lo que es sorprendente y contraviene un prejuicio de la técnica.

60 De acuerdo con la presente invención se proporciona un método nuevo para aplicar una película delgada que comprende un metal alcalino sobre una superficie mediante el uso de la técnica ALD.

65 Con el fin de activación de la superficie entre cada ciclo de deposición puede en una realización de la invención ser necesario incluir introducir un precursor de oxígeno en el ciclo para incorporar grupos funcionales de oxígeno sobre la superficie después de cada deposición. Cualquier precursor de oxígeno adecuado, tal como por ejemplo agua, O_3 o cualquier otro compuesto gaseoso que comprenda oxígeno puede servir para los propósitos como será evidente

para el experto en la técnica. Este precursor que contiene oxígeno se denomina frecuentemente como el oxidante en la literatura, incluso aunque puede no ser clara la reacción redox que tiene lugar en la formación principal de la película. El precursor de oxígeno puede ser pulsado en la cámara de reacción en una forma que asemeja a aquella del pulso del material precursor. Una ilustración del índice de deposición de Li por ciclo de deposición de acuerdo con una realización de la invención sobre un sustrato con oxidación intercedente mediante O₃ se da en la figura 1.

La deposición depende de la temperatura, la deposición a mayores temperaturas es menos efectiva que a menores temperaturas. Aunque se prefiere primero pulsar la fase de metal a través de la cámara de reacción para deposición sobre el sustrato, en algunos casos puede ser preferible pulsar dicho precursor que comprende oxígeno antes de pulsar el precursor que comprende metal a través de la cámara. La forma precisa de pulsar puede variar, como métodos ALD, y variaciones de los mismos, tal como se sabe.

En una realización de la presente invención el método y la película delgada obtenida se caracterizan porque comprenden Li en la forma de óxido de litio, como un único óxido junto con uno o más de otros metales u óxidos de metal que forman una película delgada de óxido de Li-metal o junto con carbonato que forma carbonato de litio. En el que la película delgada puede tener una estructura de capas.

La temperatura de deposición se debe ajustar de tal manera que ocurra deposición en el mejor índice posible, sin embargo, como es evidente, la temperatura no debe ser muy alta de tal manera que el sustrato se dañe o descomponga en forma notable el precursor. La figura 1 ilustra el uso de Li(thd) (2,2,6,6-tetrametilheptano-3,5-dionato de litio) como un precursor de litio. El Li(THD) es estable a aproximadamente 400°C que de esta manera para este precursor define la temperatura de deposición posible más alta. Utilizando otros precursores, se pueden prever mayores o menores temperatura de deposición, dependiendo de las propiedades físico-químicas del precursor y el sustrato. Otros precursores posibles son óxidos de litio es decir Li(t-BuO) (tert-butoxido de litio), alquilos es decir BuLi (litio n-butil), compuestos de litio cíclico es decir LiCp (ciclopentadienilo de litio), dicalohexilamida de litio, y compuestos bimetálicos o multimetálicos tal como compuestos (M, Li) R, en el que M puede ser otro metal de la tabla periódica, en el que R puede ser uno o más fragmentos orgánicos y en el que tanto M como Li se pueden incorporar en la película. La estequiometría de M y Li puede variar dependiendo de la selección de compuestos orgánicos, este último grupo de precursores puede incluir compuestos tales como (Ti, Li), (La, Li), y compuestos orgánicos (Ti, La, Li). Esto evidentemente, abarca una gran serie de posibles precursores que se pueden utilizar, en el que cada uno se puede seleccionar para uso específico sobre un sustrato específico o seleccionado debido a consideraciones económicas, ambientales u otro tipo de consideración. La invención no se limita a un único precursor, y se puede prever el uso de una pluralidad de diferentes precursores.

Una consideración separada se refiere el esquema de pulsación específico que se va a utilizar para pertenecer a la duración de cada pulso y a la secuencia de pulso. Cada secuencia de pulsos se puede variar de acuerdo con la necesidad, sin embargo, la duración del pulso de cada precursor de pulso debe ser tal que exista tiempo suficiente para que la superficie de sustrato completa haya reaccionado con el precursor. Las duraciones de pulso de precursor típicas pueden variar de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 20 segundos, preferiblemente de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 2 segundos, frecuentemente aproximadamente 0.8 segundos. En una forma similar, las duraciones de pulso de purga también se deben adaptar para asegurar que la purga haya sido efectiva. Las duraciones de pulso de purga normales pueden variar de aproximadamente 0.8 a aproximadamente 3 segundos o más incluso hasta 6-12 segundos, pero frecuentemente el pulso de purga tendrá una duración de 1-2 segundos. Las duraciones de pulso de purga pueden variar significativamente dependiendo de qué precursor se ha utilizado, y si ocurre el pulso de purga después de un posible pulso de oxidación como se describió anteriormente. Los tiempos de pulso y purga dependen principalmente de las dinámicas de fluido del sistema de deposición y la temperatura seleccionada del precursor, es decir, su presión de vapor. Una purga de la cámara de reacción se puede llevar a cabo de diferentes formas. La principal importancia de la purga es evitar que existan reacciones indeseables de fase de gas entre diferentes tipos de precursores. Una purga puede consistir de un pulso adicional de un gas inerte capaz de retirar el exceso y los precursores que no han reaccionado del pulso anterior. Una purga puede alternativamente ser llevada a cabo al evacuar la cámara al reducir la presión y de esta forma retirar el exceso y el precursor que no ha reaccionado del pulso anterior. Alternativamente la purga se puede efectuar al utilizar el efecto de barrido de un gas portador que dirige el precursor hacia el sustrato y retira cualquier subproducto. El gas portador se puede utilizar en una forma de pulsos o en forma continua. Algunas reacciones pueden ocurrir con un mínimo de fisiorción de exceso de precursor al sustrato de tal manera que un período de purga puede estar virtualmente ausente. Las mismas consideraciones con respecto a las duraciones de pulso de purga son pertinentes a la duración del pulso de oxidación (precursor que contiene oxígeno), que puede variar de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 2 segundos, preferiblemente de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 1 segundo, frecuentemente aproximadamente 1.2 segundos dependiendo del oxidante. Como es evidente, pulsos más cortos o más largos de cada compuesto específico pueden probar ser necesarios dependiendo de las cinéticas de reacción de superficie como será evidente para el experto en la técnica.

Un ejemplo de una secuencia de formación de pulsos posible puede de esta manera ser:

0.8s/1.2s/1.5S/2.0s precursor de metal/purga/precursor de oxígeno/purga.

Utilizando estos pulsos en una realización de la invención uno alcanza una composición de capa como se describe en la tabla 1 según se mide mediante un método TOF-ERDA (análisis de detección de retroceso elástico y tiempo de vuelo).

5 Tabla 1: Composición de capa en % atómica para un ejemplo de una realización de la invención

Temperatura de deposición	Li	O	C	H	Na	F
185°C	33	49	17	0.22	0.33	0.25
225°C	33	48	18	0.2	0.21	0.29

10 Utilizar Li(thd) como el precursor de metal y O₃ como el oxidante resulta en el índice de deposición como se muestra en la figura 1. La secuencia de pulsación se repite tantas veces como sea necesario con el fin de formar un espesor de capa deseado. El espesor de capa se puede medir mediante cualquier método apropiado o estimado en función de datos empíricos.

15 Un propósito principal de la invención como tal es producir una capa de electrolitos adecuada para uso en aplicaciones de batería de litio. Como tal se ha considerado ventajosamente proporcionar una capa de electrolitos que comprenda adicionalmente a dicha capa de litio una capa que comprende lantano. De esta manera en una realización de la invención, adicionalmente a los pulsos de precursor que comprende litio se pulsa un precursor que comprende lantano a través de la cámara de reacción para reacción y posterior deposición sobre el sustrato.

20 El litio como tal ha sido de mayor interés en el desarrollo de baterías de película delgada, en particular con respecto a su uso como un ánodo, debido a su muy alta densidad de energía de aproximadamente 3,800 mAh/g y su muy alta conductividad. Sin embargo, la naturaleza reactiva de Li ha necesitado del uso de grandes cantidades de exceso de litio debido a que el Li reacciona normalmente con electrolito que resulta en pérdidas de reacción. Se han concentrado esfuerzos anteriores sobre el uso de electrolitos LiPON (oxinitruro fosforoso de litio), sin embargo, los sistemas Li-La-M-O, en el que M es un metal, pueden presentar conductividad de litio mucho más alta y como tal probarían ser más efectivos que los electrolitos LiPON estudiados anteriormente.

25 De acuerdo con un objeto de la invención es proporcionar un electrolito que comprende una proporción deseada de compuestos Li y La utilizando metodología ALD. Esto resultará en un método de acuerdo con la invención, con lo cual el precursor Li y el precursor La se suministrarán a la cámara de reacción en una secuencia predeterminada de tal manera que se alcanza la composición deseada de la capa. La composición específica puede depender de qué uso se pretende para el electrolito como será evidente para el experto en la técnica. A partir de otros compuestos que se van a depositar sobre el sustrato, las longitudes de pulso pueden variar y depender de las cinéticas de reacción sobre la superficie. La duración del pulso de precursor La puede normalmente variar entre 0.5 a aproximadamente dos segundos, preferiblemente aproximadamente 0.8-1.5 segundos. Un ejemplo del ciclo de deposición puede ser de esta manera:

0.8-1.5s/1.2s/1.5s/2.0s Li(thd)/purga/precursor de oxígeno/purga

0.8-1.5s/1,2s/1.5s/2.0s La(thd)₃/purga/precursor de oxígeno/purga

40 Cualquier precursor La adecuado puede servir como es evidente para el experto en la técnica, en una realización de la invención el precursor La es un compuesto La orgánico-metal. En este ejemplo se hace uso de un precursor de La(thd)₃.

45 La figura 2 muestra una ilustración de la variación del índice de crecimiento de la capa depositada resultante con respecto al porcentaje de los ciclos Li(thd)/O₃. La figura 3 ilustra en forma correspondiente la cantidad relativa de Li depositado sobre el sustrato con respecto al porcentaje de ciclos Li(thd)/O₃.

50 Utilizando una medición TOF-ERDA, se ha encontrado empíricamente que la composición de la capa de cada compuesto varía de acuerdo con la tabla 2 en esta realización de la invención.

Tabla 2: Composición de capa para un ejemplo de una realización de la invención

% de pulsos de Li	La	Li	Relación Li/La	O	C	H	Na	F
16.7	20	3	11.1	61	14	1.4	<0.1	0.4
50	15	9	36.7	58	17	1.5	0.1	0.25

% de pulsos de Li	La	Li	Relación Li/La	O	C	H	Na	F
75	7	22	75.9	54	16	0.6	0.8	0.4
90.9	2	30	94	50	17.5	0.3	0.5	0.33

En una realización de la presente invención incluye incorporar adicionalmente Ti en la estructura obteniendo por lo tanto un compuesto capa Li-La-Ti-O. El Ti se puede incluir mediante un proceso similar al proceso La descrito anteriormente, pero aplicando por ejemplo TiCl_4 como un precursor y H_2O como precursor que comprende oxígeno. Los precursores Ti aplicables incluyen por ejemplo Halogenuros de compuestos metalorgánicos u organometálicos Ti, Ti-Li y Ti. Un ejemplo de un ciclo de deposición puede ser de esta manera:

8s/2s/2s/2.0s Li(t-OBu)/purga/precursor de oxígeno/purga

2s/2s/6s/3.0s La(thd)₃/purga/ precursor de oxígeno /purga

0.5s/1s/2s/2.0s TiCl_4 /purga/ precursor de oxígeno (H_2O)/purga

Esto se ilustra en el ejemplo siguiente.

Las películas delgadas se han depositado utilizando un reactor de F-120 Sat (ASM Mirochemistry) al utilizar La(thd)₃ (thd = 2,2,6,6-Tetrametil-3,5-heptanediona, hecho en casa de acuerdo con el procedimiento descrito en [G. S. Hammond, D. C. Nonhebel y C. H. S. Wu, Inorg. Chem., 2 (1963) 73-76]), TiCl_4 (>99.0%, Fluka), y Li(t-OBu) (t-OBu = tert-butoxido de litio) como precursores metálicos y H_2O (destilado) u ozono como precursores de oxígeno. Los precursores de H_2O y TiCl_4 se mantienen a temperatura ambiente en recipientes fuera del reactor durante las deposiciones. El La (thd)₃ y Li(t-OBu) se subliman a 185°C y 160°C, respectivamente, y se dosifican en la cámara de reacción utilizando válvulas de gas inerte. Se depositan todas las películas sobre sustratos cristalinos sencillos de Si (111) y sustratos de vidrio de cal sosa a una temperatura de reactor de 225°C.

Se produce nitrógeno en casa utilizando un generador Schmidlin Nitrox 3001 (99.999% como $\text{N}_2 + \text{Ar}$) y se utiliza como gas portador y de purga. La presión del reactor durante el crecimiento se mantuvo en ca. 2 mbar al emplear un flujo de gas inerte de 300 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Se produce ozono al cargar 99.999% O_2 (AGA) en un generador de ozono OT-020 de OzoneTechnology, que proporciona una concentración de ozono de 15 vol % de acuerdo con especificaciones. Un flujo de ozono de ca. 500 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ se utiliza durante los pulsos de ozono.

Las películas delgadas en el sistema La-Li-Ti-O se depositan utilizando una mezcla íntima de los ciclos utilizados para deposición los diferentes óxidos binarios. Estas se denominarán como sub-ciclos. Los parámetros de purga y pulso para deposición de diferentes elementos se proporcionan en la tabla 3 adelante:

Tabla 3: Parámetros de purga y pulso para un ejemplo de una realización de la invención

Elemento	Pulsos	Purgas	Pulsos $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$	Purgas
Ti	0.5	1	2 (H_2O)	2
La	2	2	6 (O_3)	3
Li	8	2	2 (H_2O)	2

Los subciclos se combinan en diferentes relaciones con el fin de controlar la estequiometría del depósito de óxidos de litio-lantano-titanio (LLT).

El orden de los pulsos de los subciclos muestran que tienen un efecto en el crecimiento de la película, se encuentra que el mecanismo de autolimitación cuando se pulsa el compuesto Li después del compuesto La y no después del compuesto Ti. Un tipo de ALD de crecimiento de óxido de lantano, y óxido de titanio, que utiliza La(thd)₃ + ozono y $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ se ha descrito en [M. Nieminen, T. Sajavaara, E. Rauhala, M. Putkonen, and L. Niinistö, J. Mater. Chem., 11 (2001) 2340-2345.] y [J. Aarik et al., J. Cryst. Growth 148: 268 (1995), or J. Aarik, A. Aidla, V. Sammelselg, H. Siimon, T. Uustare, J. Cryst. Growth 169 (1996)496], respectivamente. El efecto del tiempo de pulso de Li(t-OBu) en el crecimiento promedio por ciclo de las películas crece utilizando un esquema de pulsación de sub-ciclos como: 400 x (1xTi + 3xLa + 1xLi) que se muestra en la figura 4. La figura 4 describe un crecimiento promedio por ciclo de películas LLT como una función del tiempo de pulso Li(t-OBu). El índice de crecimiento estabilizado en ca. 0.048 nm/ciclo para películas depositadas utilizando por lo menos un pulso de 8s de Li(t-OBu).

La composición de las películas se analiza mediante TOF-ERDA (análisis de detección por retroceso elástico/tiempo de vuelo) y se estabiliza en ca. $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.30}\text{TiO}_{2.0}$ para películas depositadas con más de 8 s de pulso $\text{Li}(\text{t-OBu})$. Adicionalmente a estos elementos las películas contienen algo de cloro (3.0-3.7 at.%) carbono (1.9 3.0 at.%) e hidrógeno (0.7-2.5 at.%) como impurezas. Análisis realizado por Leila Costelle, Departamento de física, Universidad de Helsinki, Finlandia.

Equivalente a este proceso otros organometálicos, metalorgánicos, o Halogenuros se pueden incluir en la película que contiene Li.

De esta manera existe un alto grado posible de diseñar el electrolito de acuerdo con las necesidades de las tareas. Entre los usos posibles para estos electrolitos se encuentra una barrera de película delgada entre capas Li en una batería de película delgada y es uno de los objetos de la presente invención proporcionar dicho electrolito. Aunque la tecnología de baterías es uno de los usos posibles del método actual, debe ser claro que otros usos posibles del método ALD para depositar capas Li sobre un sustrato se prevén. Aunque se ejemplifico anteriormente para uso en una batería esta no será la única aplicación de la presente invención.

De esta manera la presente invención ha propuesto un método para la formación de capas delgadas que comprende Li sobre un sustrato utilizando un método de ALD.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la formación de una capa que comprende Li sobre un sustrato mediante deposición de capa atómica que comprende las siguientes etapas:
 - a) proporcionar un sustrato en una cámara de reacción en la que dicha cámara de reacción se dispone para reacciones de gas a superficie,
 - b) pulsar un precursor de litio a través de dicha cámara de reacción,
 - c) hacer reaccionar dicho precursor de litio con por lo menos una superficie de dicho sustrato,
 - d) purgar dicha cámara de reacción
 - d1) al enviar un gas de purga a través de dicha cámara de reacción para purgar la cámara de reacción o
 - d2) al evacuar dicha cámara, y
 - e) repetir las etapas b) a d) un número de veces deseado en orden para la formación de una capa de película delgada de un material que comprende litio sobre dicho por lo menos una superficie de dicho sustrato,en el que el precursor de litio se selecciona de entre litio 2,2,6,6-tetrametilheptano-3,5-dionato, alcóxido de litio, alquilos de litio, compuestos de litio cíclicos, dicitohexamida de litio y compuestos bimetálicos o multimetálicos.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que las etapas b) a d) se repiten con precursores de litio seleccionados independientemente en la etapa b).
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el gas de oxidación se pulsa a través de dicha cámara de reacción de tal manera que la secuencia de deposición resultantes comprende:
 - a) proporcionar un sustrato en una cámara de reacción en el que dicha cámara de reacción se dispone para reacciones de gas a superficie,
 - b) pulsar un precursor de lantano a través de dicha cámara de reacción,
 - c) hacer reaccionar dicho precursor de lantano con dicho por lo menos una superficie de dicho sustrato,
 - d) purgar dicha cámara de reacción
 - e) pulsar un precursor de oxígeno a través de dicha cámara de reacción,
 - f) hacer reaccionar dicho precursor de oxígeno con dichos por lo menos una superficie de dicho sustrato,
 - g) purgar dicha cámara de reacción
 - h) repetir las etapas b) a g) un número de veces deseado en orden para la formación de una capa de película delgada de un material que comprende litio sobre dicha por lo menos una superficie de dicho sustrato,en el que la purga de dicha cámara se puede realizar al enviar un gas de purga a través de dicha cámara de reacción para la purga de la cámara de reacción o al evacuar dicha cámara.
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3 en el que adicionalmente a las etapas descritas, se pulsa un precursor que comprende lantano a través de la cámara de reacción de tal manera de que la secuencia resultante de reacción comprende:
 - a) proporcionar un sustrato en una cámara de reacción en el que dicha cámara de reacción se dispone para reacciones de gas a superficie,
 - b) pulsar un precursor de lantano a través de dicha cámara de reacción,
 - c) hacer reaccionar dicho precursor de lantano con dicho por lo menos una superficie de dicho sustrato,
 - d) purgar dicha cámara de reacción
 - e) pulsar un precursor de oxígeno a través de dicha cámara de reacción,

- f) hacer reaccionar dicho precursor de oxígeno con dichos por lo menos una superficie de dicho sustrato,
g) purgar dicha cámara de reacción
- 5 h) pulsar un precursor de litio a través de dicha cámara de reacción,
i) hacer reaccionar dicho precursor de litio con una capa de superficie del sustrato,
j) purgar dicha cámara de reacción,
- 10 k) pulsar un precursor de oxígeno a través de dicha cámara de reacción,
l) hacer reaccionar dicho precursor de oxígeno con dicha por lo menos una superficie de dicho sustrato,
- 15 m) purgar dicha cámara de reacción,
n) repetir las etapas b) a m) un número de veces deseado en orden para la formación de una capa de película delgada de un material que comprende litio y lantano sobre dicha por lo menos una superficie de dicho sustrato,
- 20 en el que purgar dicha cámara de reacción se puede realizar al enviar un gas de purga a través de dicha cámara de reacción para la purga de la cámara de reacción o al evacuar dicha cámara.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4 en el adicionalmente a las etapas descritas, se pulsa un precursor que comprende titanio a través de la cámara de reacción de tal manera que la secuencia resultante de reacción comprende:
- 25 a) proporcionar un sustrato en una cámara de reacción en el que dicha cámara de reacción se dispone para reacciones de gas a superficie,
b) pulsar un precursor de lantano a través de dicha cámara de reacción,
c) hacer reaccionar dicho precursor de lantano con dicho por lo menos una superficie de dicho sustrato,
d) purgar dicha cámara de reacción
- 35 e) pulsar un precursor de oxígeno a través de dicha cámara de reacción,
f) hacer reaccionar dicho precursor de oxígeno con dichos por lo menos una superficie de dicho sustrato,
g) purgar dicha cámara de reacción
- 40 h) pulsar un precursor de litio a través de dicha cámara de reacción,
i) hacer reaccionar dicho precursor de litio con una capa de superficie del sustrato,
- 45 j) purgar dicha cámara de reacción,
k) pulsar un precursor de oxígeno a través de dicha cámara de reacción,
l) hacer reaccionar dicho precursor de oxígeno con dicha por lo menos una superficie de dicho sustrato,
- 50 m) purgar dicha cámara de reacción,
n) pulsar un precursor de titanio a través de dicha cámara de reacción,
- 55 o) hacer reaccionar dicho precursor de titanio con dicha por lo menos una superficie de dicho sustrato,
p) purgar dicha cámara de reacción,
- 60 q) pulsar un precursor de oxígeno a través de dicha cámara de reacción,
r) hacer reaccionar dicho precursor de oxígeno con dicha por lo menos una superficie de dicho sustrato,
s) purgar dicha cámara de reacción,
- 65

t) repetir las etapas b) a s) un número deseado de veces en orden para la formación de una capa de película delgada de un material que comprende litio, lantano y titanio sobre dicho por lo menos una superficie de dicho sustrato,

5 en el que la purga de dicha cámara se puede realizar al enviar un gas de purga a través de dicha cámara de reacción para la purga de la cámara de reacción al evacuar dicha cámara.

6. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada etapa del proceso se repite independientemente un número deseado de veces.

10 7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los grupos de las etapas b)-g), f)-m) y n)-s) se repiten independientemente respectivamente, una o más veces antes de continuar la secuencia.

15 8. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la película de capa delgada es un óxido o una capa de carbonato o una mezcla de los mismos.

9. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, 6, 7 u 8 para la producción de una película de capa delgada La-Li-Ti-O.

20 10. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para la producción de una batería de película delgada que comprende litio.

11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes para la producción de una película delgada de electrolitos que comprende litio para uso en una batería.

25

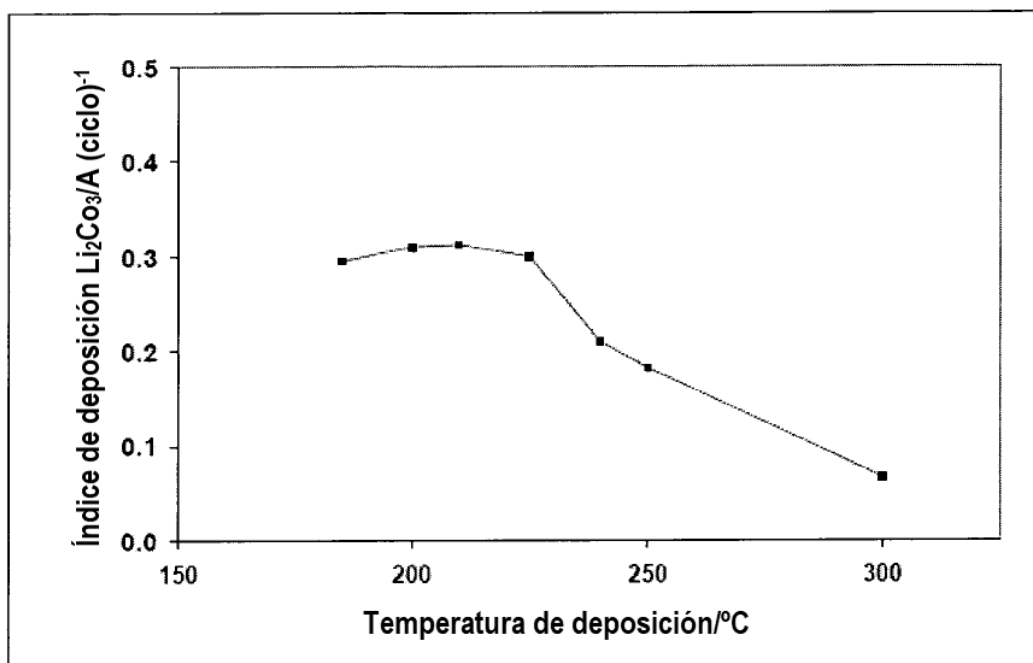


Figura 1

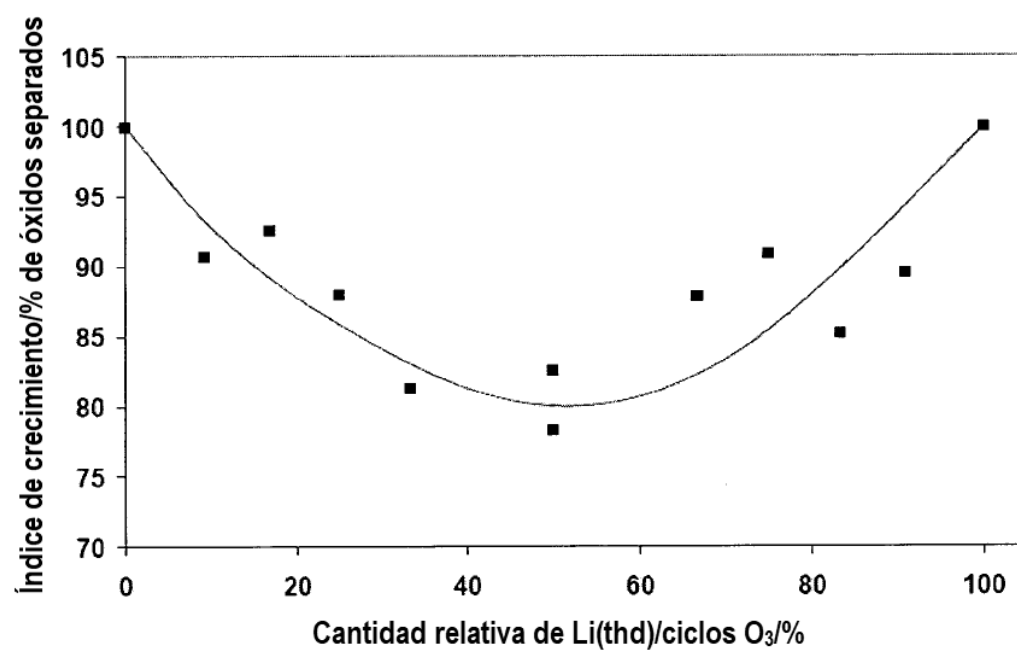


Figura 2

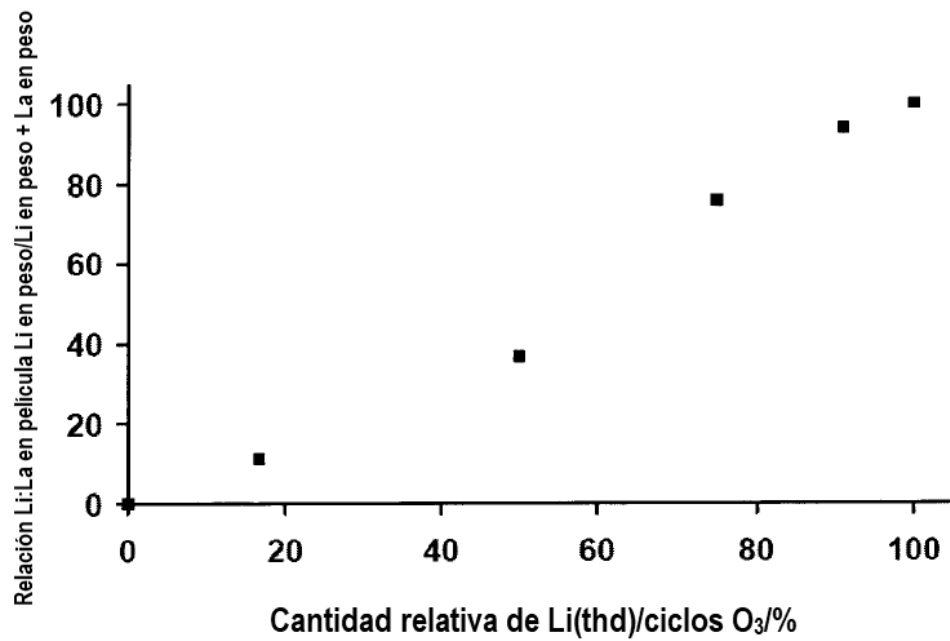


Figura 3

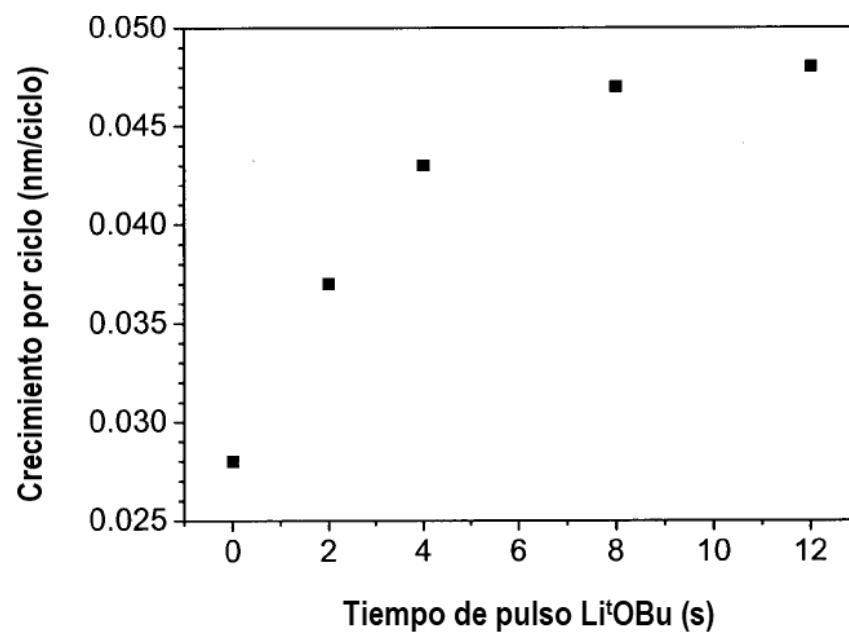


Figura 4