

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 288**

51 Int. Cl.:

**C23C 14/00** (2006.01)

**C23C 14/06** (2006.01)

**C23C 14/08** (2006.01)

**C23C 14/24** (2006.01)

**H01M 10/0562** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.01.2015 PCT/GB2015/050015**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2015 WO15104540**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2015 E 15700152 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 3092323**

54 Título: **Método de deposición de vapor para preparar compuestos amorfos que contienen litio**

30 Prioridad:

**08.01.2014 GB 201400274**

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

**19.02.2018**

73 Titular/es:

**ILIKA TECHNOLOGIES LIMITED (50.0%)  
Kenneth Dibben House Enterprise Road,  
University of Southampton Science Park  
Chilworth, Southampton, Hampshire SO16 7NS,  
GB y  
TOYOTA MOTOR CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HAYDEN, BRIAN ELLIOTT;  
SMITH, DUNCAN CLIFFORD ALAN;  
LEE, CHRISTOPHER EDWARD;  
ANASTASOPOULOS, ALEXANDROS;  
YADA, CHIHIRO;  
PERKINS, LAURA MARY y  
LAUGHMAN, DAVID MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 655 288 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

Método de deposición de vapor para preparar compuestos amorfos que contienen litio

## 5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un método para preparar compuestos amorfos que contienen litio, particularmente óxidos y oxinitruros, mediante deposición de vapor.

10 La deposición de materiales en forma de película delgada es de gran interés debido a las numerosas aplicaciones de películas delgadas, y se conocen diversas técnicas de deposición. Algunas de las técnicas son más o menos adecuadas para materiales particulares, y la calidad, composición y propiedades de la película delgada producida normalmente depende en gran medida del proceso utilizado para su formación. En consecuencia, mucha investigación se dedica al desarrollo de procesos de deposición que pueden producir películas delgadas apropiadas para aplicaciones específicas.

15 Una aplicación importante de materiales de película delgada es en celdas o baterías de película delgada de estado sólido, como las celdas de iones de litio. Dichas baterías se componen de al menos tres componentes. Dos electrodos activos (el ánodo y el cátodo) están separados por un electrolito. Cada uno de estos componentes está formado como una película delgada, depositada secuencialmente sobre un sustrato de soporte. También se pueden proporcionar componentes adicionales tales como colectores de corriente, modificadores de interfaz y encapsulaciones. En la fabricación, los componentes pueden depositarse en el orden de colector de corriente del cátodo, cátodo, electrolito, ánodo, colector de corriente del ánodo y encapsulación, por ejemplo.

20 En el ejemplo de iones de litio, el ánodo y el cátodo son capaces de almacenar litio de manera reversible. Otros requisitos de los materiales de ánodo y cátodo son altas capacidades de almacenamiento volumétrico y gravimétrico que se pueden lograr a partir de una baja masa y volumen de material, mientras que el número de iones de litio almacenados por unidad debe ser lo más alto posible. Los materiales también deberían exhibir una conducción electrónica e iónica aceptable para que los iones y los electrones se puedan mover a través de los electrodos durante la carga de la batería y el proceso de descarga.

25 De lo contrario, el ánodo, el cátodo y el electrolito requieren diferentes propiedades. El cátodo debe presentar una intercalación de litio reversible a altos potenciales, mientras que el ánodo debe presentar una intercalación de litio reversible a bajos potenciales.

30 El electrolito separa físicamente el ánodo y el cátodo, por lo que debe tener una conductividad eléctrica extremadamente baja para evitar el cortocircuito de la batería. Sin embargo, para permitir propiedades de carga y descarga razonables, la conductividad iónica del material debe ser lo más alta posible. Además, el material debe ser estable durante el proceso de ciclado y no reaccionar con el cátodo o el ánodo.

35 Un desafío importante en el desarrollo de baterías de estado sólido ha sido la identificación de electrolitos sólidos con una conductividad iónica suficientemente alta, baja conductividad electrónica, bajo estrés mecánico resultante del ciclado electroquímico requerido y métodos de producción de alto rendimiento reproducibles.

40 Tanto los materiales cristalinos como los no cristalinos (amorfos) se han considerado como electrolitos. Materiales cristalinos tales como el titanato de lantano y litio (LLTO), tio-LISICON™,  $(Li_{1+x}Al_x(Ti,Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12})$  tipo NASICON, y  $Li_{10}GeP_2S_{12}$  generalmente muestran una excelente conductividad iónica (por ejemplo, hasta  $1,2 \times 10^{-2} S cm^{-1}$  en el caso del  $Li_{10}GeP_2S_{12}$ ) por lo que parecen ser buenos candidatos para electrolitos. Sin embargo, estos materiales presentan problemas cuando se aplican a sistemas de baterías. En el caso de los óxidos (LLTO, tio-LISICON y tipo NASICON), los metales de transición dentro del electrolito son propensos a la reducción, lo que hace que el material presente conductividad electrónica y, por lo tanto, cortocircuite la batería. Los sistemas de sulfuro, tales como  $Li_{10}GeP_2S_{12}$ , presentan conductividades extremadamente altas, pero son propensos a la descomposición cuando se exponen al aire y al agua, lo que provoca la liberación de  $H_2S$  tóxico y un deterioro en el rendimiento. Además, tanto los electrolitos cristalinos de óxido como de sulfuro requieren temperaturas de procesamiento extremadamente altas. Por estas razones, los electrolitos cristalinos no se han utilizado en sistemas comerciales de baterías de película delgada.

45 Los electrolitos amorfos, tales como el oxinitruro de fósforo y litio (LiPON), el silicato de litio y los borosilicatos de litio muestran niveles mucho más bajos de conductividad iónica. Aunque la conductividad óptima de estos materiales es aproximadamente dos órdenes de magnitud menor que la de los materiales cristalinos, se ha determinado que es aceptable si el electrolito tiene menos de  $1 \times 10^{-6} m$  de espesor (Julien, C. M.; Nazri, G. A., Capítulo 1. Design and Optimisation of Solid State Batteries. In Solid State Batteries: Materials Design and Optimization, 1994). El LiPON tiene una conductividad iónica aceptable de  $3 \times 10^{-6} S cm^{-1}$  y se ha demostrado que es estable al aire y cuando se usa un ciclo contra el litio. Por estas razones, junto con su facilidad de fabricación, ha sido ampliamente adoptado en la primera generación de baterías de estado sólido (Bates, J. B.; Gruzalski, G. R.; Dudney, N. J.; Luck, C. F.; Yu, X., Rechargeable Thin Film Lithium Batteries. Oak Ridge National Lab and Solid State Ionics 1993; Bates, J. B.; Dudney,

N. J.; Neudecker, B.; Gruzalski, G. R.; Luck, C. F. Thin Film Battery and Method for Making Same, patente de EE. UU. n.º 5.338.625). La naturaleza amorfa de estos electrolitos es crítica para su rendimiento; el LiPON cristalino tiene una conductividad iónica siete órdenes de magnitud menor que el material amorfo. Sin embargo, el LiPON amorfo cristalizará a temperaturas más bajas que las que normalmente se necesitan para el recocido de materiales de cátodo como LMO ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , óxido de manganeso y litio) y LMNO ( $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ , óxido de manganeso, litio y níquel) usando técnicas de síntesis convencionales, complicando de ese modo la fabricación de una batería de película delgada que comprende estos materiales.

Por lo tanto, los electrolitos amorfos son de gran interés. Una alternativa al LiPON es el borosilicato de litio amorfo. Se han producido materiales de borosilicato de litio amorfo con conductividad iónica comparable a LiPON, pero por métodos que requieren enfriamiento rápido (Tatsumisago, M.; Machida, N.; Minami, T., Mixed Anion Effect in Conductivity of Rapidly Quenched  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{—Li}_3\text{BO}_3$  Glasses. *Yogyo-Kyokai-Shi* 1987, 95, (2), 197-201). Este método sintético da lugar a 'espadines' irregulares de vidrio, que no son adecuados para el procesamiento en baterías de película delgada. Se ha intentado la síntesis por bombardeo iónico de composiciones similares en películas delgadas, pero éstas no tuvieron éxito, dando como resultado materiales con conductividades significativamente reducidas en comparación con el vidrio templado rápidamente (Machida, N.; Tatsumisago, M.; Minami, T., Preparation of amorphous films in the systems  $\text{Li}_2\text{O}_2\text{—SiO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{O—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  by RF-sputtering and their ionic conductivity. *Yogyo-Kyokai-Shi* 1987, 95, (1), 135-7).

Hasta la fecha se han propuesto muchos métodos de deposición de película delgada diferentes, que adolecen de una serie de inconvenientes. Las rutas sintéticas para películas delgadas, a las que generalmente se hace referencia usando el término genérico de "deposición física de vapor" incluyen deposición por láser pulsado, evaporación instantánea, bombardeo iónico y evaporación térmica, siendo el método más extendido el bombardeo iónico. En este método, un objetivo de una composición particular se somete a bombardeo iónico usando plasma formado sobre el objetivo; el vapor resultante se condensa sobre un sustrato, formando así la película delgada. El bombardeo iónico implica la deposición de materiales directamente de un objetivo. El producto del bombardeo iónico varía y puede incluir dímeros, trímeros o partículas de orden superior.

La velocidad de deposición, la composición, la morfología, la cristalinidad y el rendimiento de las películas finas sometidas a bombardeo iónico se determinan mediante una relación compleja con los parámetros de bombardeo iónico utilizada. El electrolito más utilizado, LiPON, se sintetiza ampliamente utilizando un objetivo de fosfato de litio sometido a bombardeo iónico en un plasma de nitrógeno. A pesar de que el sistema es relativamente simple y de mucha investigación, aún existe cierto desacuerdo sobre el efecto de los parámetros de bombardeo (potencia y presión de  $\text{N}_2$ ) sobre el rendimiento de LiPON como electrolito de estado sólido. En parte esto se debe a la confusión de los parámetros de deposición con características de la película. Por ejemplo, se sabe que la modificación de la presión de nitrógeno dentro del sistema de bombardeo iónico altera la relación de N:P, pero la relación Li:P se cambia adicionalmente (Hu, Z.; Xie, K.; Wei, D.; Ullah, N., Influence of sputtering pressure on the structure and ionic conductivity of thin film amorphous electrolyte. *Journal of Materials Science* 2011, 46, (23), 7588-7593). En otro ejemplo, modificar solo la potencia de origen mientras se mantiene una presión de nitrógeno fija da como resultado una relación Li:P relativamente fija, un cambio en la relación N:P pero también un cambio en la tasa de deposición (Choi, C. H.; Cho, W. I.; Cho, B. W.; Kim, H. S.; Yoon, Y. S.; Tak, Y. S., Radio-Frequency Magnetron Sputtering Power Effect on the Ionic Conductivities of Lipon Films. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2002, 5, (1), A14-A17). Por lo tanto, es muy difícil alterar los parámetros individuales de la película depositada (por ejemplo, concentración de un solo elemento, velocidad de deposición o cristalinidad) sin afectar otras propiedades de la película. Esto hace que la optimización de la película y, por lo tanto, de las propiedades de la batería sean extremadamente difíciles.

La deposición de láser pulsado (PLD) comparte muchas propiedades con el bombardeo iónico, debido al uso de un objetivo de composición única y altas energías. Los mecanismos de control son intrincados como con el bombardeo iónico, por ejemplo, la fluencia del láser puede afectar tanto la velocidad de deposición como a la absorción de nitrógeno al depositar LiPON. Al igual que con el bombardeo iónico, esta ruta también produce muestras bastas. Se ha observado que la morfología de la superficie de las películas de LiPON preparadas por PLD es muy áspera, con formación de partículas y gotas (Zhao, S.; Fu, Z.; Qin, Q., A solid-state electrolyte lithium phosphorus oxynitride film prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* 2002, 415, (1-2), 108-113).

La deposición de películas delgadas a partir de fuentes de evaporación térmica es posible usando fuentes de compuestos, y se ha demostrado para materiales tales como LMO ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , óxido de manganeso de litio) y  $\text{B}_2\text{O}_3\text{—Li}_2\text{O}$  (Julien, C. M.; Nazri, G. A., Capítulo 4. Materials for electrolyte: Thin Films. In *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*, 1994). En este caso, las energías de las partículas son mucho más bajas que las encontradas en el bombardeo iónico. Sin embargo, los problemas tales como la variación en la composición entre la fuente y la película delgada resultante son comunes a todas las rutas que comienzan con los objetivos de evaporación de compuestos (bombardeo iónico, PLD). Además, se ha observado que una vez más existe una relación entre la temperatura del sustrato y la composición de la película depositada dando como resultado dificultades para optimizar el rendimiento del material debido a una confusión de parámetros.

Una alternativa es la evaporación térmica directamente de los elementos, pero esto es poco común. Julien y Nazri (referencia anterior) aluden a un intento de sintetizar  $B_2O_3-xLi_2O-yLi_nX$  ( $X = I, Cl, SO_4$  y  $n = 1, 2$ ) directamente de los elementos, pero no hay resultados reportados y los autores comentan que "las dificultades para implementar esta técnica siguen siendo la mejora del bombeo de oxígeno, evitar la alta reactividad de oxígeno con las partes calentadas del sistema y poner a disposición una fuente monoatómica de oxígeno para mejorar las reacciones de oxígeno en la superficie"

Sin embargo, los presentes inventores han demostrado previamente la síntesis de materiales que contienen fósforo directamente a partir de los elementos constituyentes (documentos WO2013/011326, WO2013/011327). Sin embargo, una complejidad en este proceso es el uso de una oblea para descomponer el fósforo para permitir la formación de fosfatos. Se describe la síntesis de cátodo (fosfato de hierro y litio - ejemplo 5, fosfato de manganeso y litio - ejemplo 7) y materiales electrolíticos ( $Li_3PO_4$  - ejemplo 1 y nitrógeno dopado  $Li_3PO_4$  - ejemplo 6). Los materiales depositados son amorfos; el recocido se usa para cristalizar los materiales del cátodo. Aunque este trabajo demuestra dos de los tres bloques de construcción básicos para producir una celda de película delgada, no muestra una celda operativa. Además, las conductividades iónicas demostradas en este trabajo son demasiado bajas para permitir que una celda funcione correctamente a temperatura ambiente. Es ampliamente conocido que se requiere una conductividad de  $1 \times 10^{-6} S cm^{-1}$  a temperatura ambiente para un rendimiento satisfactorio, pero esto no se demostró.

Los esfuerzos necesarios para superar estas muchas dificultades en los diversos procesos de deposición y las complejidades involucradas en el desarrollo de nuevos materiales suponen que la gran mayoría de las baterías de película delgada se limitan a usar LiPON como electrolito, depositado como una película delgada por bombardeo iónico. Claramente, son deseables métodos mejorados para fabricar películas delgadas de otros materiales electrolíticos, de modo que se pueda desarrollar y mejorar la tecnología de la batería de película delgada.

El trabajo previo de los inventores (documentos WO2013/011326, WO2013/011327) que muestra la deposición de películas delgadas de materiales de fosfato a partir de elementos constituyentes sugiere que la técnica podría ser posible para otros materiales, tales como el borosilicato de litio. Sin embargo, se ha encontrado que seguir el método descrito para los fosfatos mientras se usan los elementos constituyentes del borosilicato de litio no produce la película delgada deseada. Los elementos no pueden reaccionar sobre el sustrato de la manera esperada a partir del trabajo del fosfato para que no se cree el compuesto requerido. El uso de oxígeno molecular en lugar de oxígeno atómico supera este problema, sin embargo, la fase de interés del borosilicato de litio generalmente solo se logra cuando la temperatura del sustrato es razonablemente baja. Por ejemplo, la deposición de borosilicato de litio sobre un sustrato con una capa de platino y la utilización de oxígeno molecular a temperaturas elevadas da como resultado la formación de  $LiPt_7$  cristalino, una fase no deseada. Además, los espectros Raman de los materiales depositados a temperaturas elevadas no exhiben las bandas asociadas con la fase de interés del borosilicato de litio. Además, el borosilicato de litio amorfo resultante cristalizará cuando se someta a las temperaturas elevadas requeridas para producir y procesar otros componentes de una batería, o si la batería se va a utilizar a alta temperatura, destruyendo así sus cualidades electrolíticas.

#### Sumario de la invención

Por consiguiente, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un método de deposición de vapor para preparar un compuesto amorfo de óxido u oxinitruro que contiene litio que no contiene fósforo, el método que comprende: proporcionar una fuente de vapor de cada elemento componente del compuesto, en el que las fuentes de vapor comprenden al menos una fuente de litio, una fuente de oxígeno y una fuente o fuentes de uno o más elementos formadores de vidrio; calentar un sustrato hasta sustancialmente  $180^\circ C$  o superior; y co-depositar los elementos componentes de las fuentes de vapor sobre el sustrato calentado en el que los elementos componentes reaccionan sobre el sustrato para formar el compuesto amorfo.

Esto proporciona un método muy simple para formar compuestos de óxido y oxinitruro que contienen litio, en el que los compuestos producidos son amorfos y, por lo tanto, adecuados para aplicaciones tales como electrolitos de baterías de película delgada. La deposición de cada elemento componente directamente desde su propia fuente de vapor permite un control estricto del flujo de cada elemento de modo que la estequiometría del compuesto depositado se puede adaptar con precisión.

En algunas realizaciones, el sustrato puede calentarse entre sustancialmente  $180^\circ C$  y  $350^\circ C$ . Evitar temperaturas de sustrato excesivas puede reducir el riesgo de cristalización del compuesto, y también puede mejorar la composición química ya que las temperaturas más altas pueden conducir a una reducción de la deposición de uno o más de los elementos compuestos.

Para producir compuestos de oxinitruro, las fuentes de vapor además pueden comprender una fuente de nitrógeno, de modo que el compuesto amorfo es un compuesto de oxinitruro que contiene litio que no contiene fósforo. La fuente de nitrógeno puede ser un suministro separado de nitrógeno, o puede disponerse para suministrar nitrógeno en un suministro de gas de la fuente de oxígeno para proporcionar una fuente mixta de vapor de oxígeno y nitrógeno.

5 La fuente de vapor de oxígeno puede ser una fuente de vapor de oxígeno atómico, como una fuente de ozono o una fuente de plasma, aunque no se excluyen otras fuentes de oxígeno. El oxígeno atómico es ventajoso cuando se requieren otros elementos componentes en el compuesto en un alto estado de oxidación. Cuando el compuesto amorfo es un compuesto de oxinitruro que contiene litio que no contiene fósforo y la fuente de oxígeno es una fuente de plasma, el método puede comprender la introducción de nitrógeno en una alimentación de la fuente de plasma para proporcionar un plasma mixto de oxígeno y nitrógeno para la co-deposición sobre el sustrato calentado.

10 La fuente o fuentes de uno o más elementos formadores de vidrio pueden comprender una fuente de boro y una fuente de silicio, de modo que el compuesto amorfo es borosilicato de litio. Este material es de particular interés como electrolito de batería, y las muestras producidas de acuerdo con las realizaciones de la invención muestran propiedades de conductividad iónica favorables que indican que es posible el uso como electrolito.

15 Las fuentes de vapor además pueden comprender una fuente de nitrógeno, de modo que el compuesto amorfo es borosilicato de litio dopado con nitrógeno. El dopaje con nitrógeno puede mejorar la conductividad iónica para proporcionar una operación mejorada como electrolito. Para lograr el dopado, la fuente de vapor de oxígeno puede comprender una fuente de plasma con el nitrógeno introducido en una alimentación de la fuente de plasma para proporcionar un plasma mixto de oxígeno y nitrógeno para la co-deposición sobre el sustrato calentado.

20 Para formar borosilicato de litio dopado y no dopado, el método puede comprender calentar el sustrato a entre 180 °C y 275 °C, y más en particular a sustancialmente 225 °C.

25 La invención es aplicable a otros vidrios ricos en litio. En otras realizaciones, el compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo que no contiene fósforo es un silicato de litio, un silicato de oxinitruro de litio, un borato de litio o un borato de oxinitruro de litio. La fuente o fuentes de uno o más elementos formadores de vidrio pueden comprender fuentes de uno o más de boro, silicio, germanio, aluminio, arsénico y antimonio.

30 La co-deposición de los elementos componentes sobre el sustrato calentado puede comprender la co-deposición de los elementos componentes directamente sobre una superficie del sustrato calentado. Como alternativa, la co-deposición de los elementos componentes sobre el sustrato calentado puede comprender depositar conjuntamente los elementos componentes sobre una o más capas soportadas sobre el sustrato. Por lo tanto, el método es flexible, y permite que se forme un compuesto como una muestra separada, o como una capa dentro de una estructura estratificada tal como un dispositivo de película delgada.

35 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un método para fabricar una batería, que comprende depositar un electrolito de la batería como una capa de compuesto amorfo de óxido u oxinitruro que contiene litio que no contiene fósforo usando un método de deposición de vapor según el primer aspecto de la invención.

40 Otros aspectos de la divulgación están dirigidos a una batería que comprende un electrolito en forma de una capa de compuesto amorfo de óxido u oxinitruro que contiene litio que no contiene fósforo depositado utilizando un método de deposición de vapor de acuerdo con el primer aspecto de la invención, y un dispositivo electrónico que comprende una batería que tiene un electrolito en forma de una capa de compuesto amorfo de óxido u oxinitruro que contiene litio que no contiene fósforo depositado usando un método de deposición de vapor según el primer aspecto de la invención.

45 Un aspecto adicional de la divulgación se refiere a una muestra de óxido amorfo que contiene litio o un compuesto de oxinitruro que no contiene fósforo depositado sobre un sustrato usando un método de deposición de vapor de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

50 Otro aspecto adicional de la divulgación se refiere a una capa de película delgada de borosilicato de litio dopado con nitrógeno. La capa de película delgada se puede depositar sobre la superficie de un sustrato, o sobre una o más capas soportadas sobre un sustrato, por ejemplo.

55 Un aspecto adicional de la invención se refiere a un método de deposición de vapor para preparar un compuesto amorfo de óxido u oxinitruro que contiene litio que no contiene fósforo, el método que comprende: proporcionar una fuente de vapor de cada elemento componente del compuesto, en el que las fuentes de vapor comprenden al menos una fuente de litio, una fuente de oxígeno molecular y fuente o fuentes de uno o más elementos formadores de vidrio; proporcionar un sustrato a una temperatura por debajo de sustancialmente 100 °C; y co-depositar los elementos componentes de las fuentes de vapor sobre el sustrato en el que los elementos componentes reaccionan sobre el sustrato para formar el compuesto amorfo. El sustrato puede calentarse entre sustancialmente 18 °C y 30 °C, por ejemplo hasta sustancialmente 25 °C.

60 De este modo, es posible producir un compuesto amorfo de óxido u oxinitruro que contiene litio a temperaturas más bajas mediante el uso de oxígeno molecular. Este enfoque puede ser de interés si se sabe que la exposición futura a altas temperaturas (que puede causar la cristalización) no supone una preocupación.

65

Un aspecto adicional de la divulgación se refiere a una muestra de un compuesto amorfo de óxido u oxinitruro que contiene litio que no contiene fósforo depositado sobre un sustrato usando un método de deposición de vapor de acuerdo con el aspecto adicional.

#### 5 Breve descripción de los dibujos

Para una mejor comprensión de la invención y para mostrar cómo se puede llevar a cabo la misma, ahora se hace referencia a modo de ejemplo a los dibujos adjuntos en los que:

- 10 La Figura 1 muestra una representación esquemática de un ejemplo de aparato adecuado para implementar un método de acuerdo con las realizaciones de la invención;
- La Figura 2 muestra los espectros Raman de muestras de material depositado de acuerdo con un método de la técnica anterior y un método de acuerdo con una realización de la invención;
- 15 La Figura 3 muestra una medida de difracción de rayos X de una muestra de borosilicato de litio depositada mediante un método de acuerdo con una realización de la invención;
- La Figura 4 muestra un espectro de impedancia de una muestra de borosilicato de litio depositada mediante un método de acuerdo con una realización de la invención;
- La Figura 5 muestra una medida de difracción de rayos X de una muestra de borosilicato de litio dopado con nitrógeno depositado mediante un método de acuerdo con una realización de la invención;
- 20 La Figura 6 muestra un espectro de impedancia de una muestra de borosilicato de litio dopado con nitrógeno depositado mediante un método de acuerdo con una realización de la invención;
- La Figura 7 muestra una vista en sección transversal esquemática de una batería de película delgada de ejemplo de estructura convencional;
- La Figura 8 muestra un gráfico de tensión y corriente frente al tiempo para ciclos de carga/descarga de una batería de película delgada que tiene un electrolito de borosilicato de litio depositado mediante un método de acuerdo con una realización de la invención; y
- 25 La Figura 9 muestra un gráfico de medidas de la capacidad de descarga de la misma batería.

#### Descripción detallada

30 La presente invención proporciona un método para formar muestras, que incluyen películas delgadas de óxido amorfo que contiene litio y compuestos de oxinitruro sin fósforo, mediante deposición de vapor. Cada elemento componente del compuesto se proporciona por separado como un vapor de una fuente respectiva, y los vapores del elemento componente se co-depositan sobre un sustrato común calentado. Los elementos componentes reaccionan sobre el sustrato para formar el compuesto.

En el contexto de esta descripción, el término "elemento" significa "elemento de la tabla periódica". Los compuestos formados de acuerdo con la invención comprenden elementos componentes que incluyen litio (Li) y oxígeno (O) en el caso de compuestos de óxido y litio (Li), oxígeno (O) y nitrógeno (N) en el caso de compuestos de oxinitruro. Adicionalmente, uno o más de los elementos componentes comprenden elementos formadores de vidrio. Otros elementos componentes dependerán del compuesto particular que se esté formando, pero en todos los casos, cada elemento en el compuesto se proporciona por separado en forma de vapor (o combinado en un vapor mixto o plasma si corresponde), y cada vapor se deposita en un sustrato común.

45 También en el contexto de esta divulgación, el término "compuesto de óxido que contiene litio" significa "un compuesto que contiene litio, oxígeno y uno o más de otros elementos", y el término "compuesto de oxinitruro que contiene litio" significa "un compuesto que contiene litio, oxígeno, nitrógeno y uno o más de otros elementos", en el que "un compuesto" es "una sustancia o material formado por la combinación de dos o más elementos en proporciones fijas por una reacción química".

50 En el contexto de esta divulgación, el término "amorfo" significa "un sólido que no es cristalino", es decir, que no tiene un orden de largo alcance en su red. Se ha encontrado que, según los métodos de la presente invención, un compuesto deseado puede depositarse en forma amorfa si uno o más de los elementos componentes a partir de los cuales se deposita el compuesto es un elemento formador de vidrio. Ejemplos de elementos formadores de vidrio incluyen boro (B), silicio (Si), germanio (Ge), aluminio (Al), arsénico (As) y antimonio (Sb) (Varshneya, A. K., Fundamentals of Inorganic Glasses, Academic Press, página 33).

La Figura 1 muestra una representación esquemática de un ejemplo de aparato 10 adecuado para implementar un método de realización de la invención. La deposición se lleva a cabo dentro de un sistema de vacío 12, que puede ser un sistema de ultra alto vacío. Un sustrato 14 de un material deseado (dependiendo del propósito pretendido del compuesto amorfo depositado) se monta dentro del sistema 12 de vacío, y se calienta por encima de temperatura ambiente usando un calentador 16. La temperatura se analiza más adelante. También dentro del sistema de vacío hay una pluralidad de fuentes de vapor, una fuente para cada uno de los elementos componentes en el compuesto de película delgada deseado. Una primera fuente de vapor 18 comprende una fuente de oxígeno atómico, tal como una fuente de plasma de oxígeno. Una segunda fuente de vapor 20 comprende una fuente de vapor de litio. Una tercera fuente de vapor 22 comprende una fuente de vapor de un elemento formador de vidrio. La cuarta fuente de

vapor 24 comprende una fuente de cualquier otro elemento componente del compuesto deseado. Opcionalmente puede incluirse cualquier cantidad de otras fuentes de vapor (como 26, 28, que se muestra en transparencia) dependiendo del número de elementos comprendidos en el material compuesto de interés. Por ejemplo, si el compuesto es un compuesto de oxinitruro, una de las fuentes de vapor puede ser una fuente de nitrógeno. Como alternativa, en un caso en el que se proporciona oxígeno a partir de una fuente de plasma, el nitrógeno puede introducirse a través de la fuente de plasma para crear un plasma mixto de nitrógeno-oxígeno. Sin embargo, ninguna de las fuentes de vapor proporciona fósforo.

La naturaleza de cada fuente de vapor dependerá del elemento que suministre, y también la cantidad de control requerido sobre la tasa de suministro o flujo. Una fuente puede ser una fuente de plasma, por ejemplo, particularmente en el caso de la fuente de vapor de oxígeno. Una fuente de plasma suministra oxígeno en fase plasmática, es decir, un flujo de átomos, radicales e iones de oxígeno. La fuente puede ser una fuente de plasma de radiofrecuencia (RF), por ejemplo. El oxígeno atómico es ventajoso cuando se depositan compuestos que comprenden elementos en altos estados de oxidación. El oxígeno puede proporcionarse como alternativa usando una fuente de ozono. También se puede usar una fuente de plasma tal como una fuente de plasma de RF para liberar el vapor de componente de nitrógeno, si se va a formar un compuesto de oxinitruro.

Los evaporadores de haz de electrones y las celdas de Knudsen (K-Cells) son otros ejemplos de fuentes de vapor; estos son adecuados para materiales con bajas presiones parciales. En ambos casos, el material se mantiene en un crisol y se calienta para generar un flujo de material. Una celda de Knudsen utiliza una serie de filamentos de calentamiento alrededor del crisol, mientras que en un evaporador de haz de electrones el calentamiento se logra mediante el uso de imanes para dirigir un haz de electrones de alta energía sobre el material.

Otros ejemplos de fuentes de vapor son las celdas de efusión y las fuentes de craqueo. Sin embargo, las realizaciones de la invención eliminan cualquier necesidad de agrietamiento y, por lo tanto, evitan la complejidad inherente al uso de dichas fuentes. Otras fuentes de vapor alternativas serán evidentes para la persona experta.

Durante el proceso de deposición, se libera un flujo controlado de cada elemento componente desde su respectiva fuente de vapor 18-28 sobre el sustrato calentado 14, en el que los diversos elementos se co-depositan. Los elementos reaccionan sobre el sustrato 14 para formar una capa de película delgada 29 del compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo.

La reacción de los elementos componentes para formar el compuesto se produce en la superficie del sustrato en lugar de en la fase de vapor antes de la deposición sobre el sustrato. Si bien no se desea estar sujeto a ninguna teoría, se cree que cada elemento componente en forma de vapor colisiona y se adhiere a la superficie del sustrato calentado, en el que los átomos de cada elemento son móviles en la superficie y pueden reaccionar entre sí para formar el compuesto de óxido u oxinitruro.

Realizar el proceso al vacío garantiza que la trayectoria libre media de las partículas en fase de vapor (distancia media recorrida antes de la colisión con otra partícula) que viaja en el vacío desde sus respectivas fuentes sea largo, de modo que la posibilidad de colisiones entre partículas antes de la deposición sobre el sustrato está minimizado. Ventajosamente, por lo tanto, la distancia desde las fuentes al sustrato está dispuesta para que sea menor que la trayectoria libre media para aumentar la posibilidad de que las partículas lleguen al sustrato sin colisionar, evitando de este modo las interacciones en fase de vapor. La reacción de los elementos componentes por lo tanto se limita a la superficie del sustrato calentado y se mejora la calidad del material compuesto de película delgada.

Una ventaja significativa de la invención es que la deposición de los constituyentes del compuesto directamente desde los elementos permite el control directo de la composición del compuesto a través de las velocidades de deposición de los elementos componentes. El flujo de cada elemento puede controlarse independientemente mediante el funcionamiento apropiado de su fuente de vapor respectiva de modo que la composición química del compuesto depositado se puede adaptar de acuerdo con los requisitos exigentes, si así se desea. Por lo tanto, es posible el control directo de la estequiometría del compuesto depositado controlando el flujo, y por consiguiente la tasa de deposición, de cada elemento componente.

Además, la deposición directamente de los elementos componentes elimina la necesidad de objetivos o precursores de bombardeo iónico, y se pueden incorporar elementos adicionales directamente sin necesidad de preparar nuevos objetivos de deposición. Además, permite la deposición de películas lisas densas con superficies no dañadas. Las fuentes de vapor tales como las ejemplificadas anteriormente producen partículas de energía más bajas que las producidas por bombardeo iónico; esta energía más baja evita la formación de agregados y reduce la rugosidad superficial de la película delgada depositada, que también es un problema con la deposición de láser pulsado.

Es importante destacar que la invención permite la formación de compuestos amorfos ricos en litio. La naturaleza amorfa hace que los compuestos sean adecuados para su uso como electrolitos en baterías de película delgada. En condiciones sintéticas convencionales para muestras de película tanto en masa como delgada, se sabe que estos compuestos cristalizan, lo que perjudica su rendimiento como electrolitos. La presente invención, por tanto, es beneficiosa al ofrecer una técnica para fabricar electrolitos de película fina a base de litio.

Una característica de la invención es el calentamiento del sustrato. El trabajo anterior de los inventores (documentos WO2013/011326, WO2013/011327) que muestra la síntesis de materiales de película delgada que contienen fósforo amorfo mediante la deposición directa de los elementos constituyentes sobre un sustrato a temperatura ambiente sugirió que la técnica podría ser posible para otros materiales, por ejemplo, vidrios ricos en litio. Un candidato de interés fue el borosilicato de litio, debido a su idoneidad como electrolito cuando está en forma amorfa. Sin embargo, el uso del método conocido para fosfatos con los elementos componentes del borosilicato de litio no produjo la película delgada deseada. En las condiciones descritas en los documentos WO2013/011326 y WO2013/011327, los elementos componentes no reaccionan sobre el sustrato de la manera esperada y no se crea el compuesto requerido. Se encontró una solución al reemplazar el oxígeno atómico por oxígeno molecular; aunque esto produjo el borosilicato de litio amorfo deseado a temperaturas relativamente bajas, el material amorfo cristalizará posteriormente a las temperaturas más altas usadas en otras etapas de fabricación y procesamiento de la batería, o si la batería se usa a alta temperatura. También existe el riesgo de agrietamiento de la película depositada durante el ciclo de temperatura posterior. Las muestras depositadas a temperatura elevada en presencia de oxígeno molecular no se formaron en la fase requerida.

El cambio de estado de amorfo a cristalino a altas temperaturas es bien conocido, y se emplea deliberadamente en el proceso de recocido para fabricar materiales cristalinos mediante el calentamiento de materiales amorfos. Por lo tanto, se entiende que convencionalmente deberían evitarse altas temperaturas en entornos en los que un material necesita retener un carácter amorfo.

En consecuencia, es un resultado sorprendente e inesperado que las muestras de óxidos y oxinitruros que contienen litio amorfo se puedan fabricar con éxito depositando elementos componentes de fase de vapor directamente sobre un sustrato que se ha calentado. Se esperaría que el calentamiento hiciera que el compuesto depositado fuera cristalino, pero de acuerdo con la presente invención, este no es el caso. Se ha encontrado que el calentamiento del sustrato a aproximadamente 180 °C o superior cuando uno o más de los elementos componentes es un elemento formador de vidrio crea las condiciones necesarias para que los elementos componentes reaccionen con éxito sobre la superficie del sustrato para formar el compuesto, pero no provoca que el compuesto cristalice. Se forman compuestos amorfos estables y de buena calidad con propiedades útiles.

#### Resultados experimentales

Considérese el borosilicato de litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{BO}_3$ ) como un ejemplo de compuesto de óxido que contiene litio. De acuerdo con las realizaciones de la invención, este material se forma a partir de los elementos componentes litio, oxígeno y dos elementos formadores de vidrio, boro y silicio. Se fabricaron varias muestras de borosilicato de litio a un intervalo de temperaturas del sustrato usando deposición de vapor de estos elementos componentes de acuerdo con las realizaciones descritas anteriormente, y se caracterizaron usando espectroscopía Raman para determinar su estructura y propiedades. Las deposiciones se llevaron a cabo en un sistema de deposición física de vapor (PVD) que se ha descrito previamente en la bibliografía (Guerin, S. y Hayden, BE, Journal of Combinatorial Chemistry 8, 2006, páginas 66-73). Excluyendo la temperatura, todas las muestras se depositaron en condiciones idénticas, utilizando una fuente de plasma de oxígeno como fuente de oxígeno atómico. Los materiales de óxido, silicato de litio y borato de litio, requieren los estados de oxidación más altos tanto de silicio como de boro (4+ y 3+ respectivamente), y el uso de oxígeno atómico en lugar de oxígeno molecular por lo tanto elimina la etapa de disociación requerida para romper  $\text{O}_2$  a 2O y proporciona una especie altamente reactiva para oxidar el silicio y el boro en sus estados de oxidación más altos, como se requiere en los materiales de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ . El litio fue depositado desde una fuente de celdas de Knudsen. Tanto el silicio como el boro se depositaron de fuentes de pistolas de electrones (E-Gun).

El trabajo inicial se llevó a cabo sin calentamiento (temperatura ambiente, dando una temperatura del sustrato de 29 °C) debido a que el estado amorfo era la forma deseada del material y se esperaba que el calentamiento produjera la cristalización del material, dando como resultado un deterioro de la conductividad iónica. Sin embargo, la deposición llevada a cabo usando incluso el mayor flujo de oxígeno atómico a temperatura ambiente no dio como resultado el material de interés. La falta de la reacción química requerida significaba que no se formaba borosilicato de litio sobre el sustrato.

Sorprendentemente, se descubrió que se formaba el borosilicato de litio amorfo cuando el sustrato se calentó, dando como resultado un material con la estructura requerida y que exhibía una alta conductividad iónica adecuada para su uso como electrolito. A continuación se investigó el efecto de las diferentes temperaturas del sustrato durante la deposición. La medición de los espectros Raman permitió la monitorización de las fracciones de silicato y borato en función de la temperatura de deposición, permitiendo determinar la composición de la película delgada.

La Tabla 1 resume los resultados de estos estudios, en los que el borosilicato de litio se considera como un sistema ternario de Li-B-Si-O. No se observaron enlaces B-O o Si-O dentro de las muestras depositadas a temperaturas entre 29 °C y 150 °C, lo que indica que no se formó borosilicato de litio. Se observó que los materiales depositados entre 200 °C y 275 °C exhibían los restos de silicato y borato deseados (Si-O y B-O). Se observó un cambio menor en la composición (proporción de los diversos elementos componentes: litio, oxígeno, boro y silicio) a 275 °C debido a la pérdida de litio a esta temperatura elevada.

Temperatura/°C	Composición	B-O	Si-O
29	-	No observado	No observado
50-150	Ningún cambio	No observado	No observado
150	Ningún cambio	No observado	No observado
200	Ningún cambio	Piro-borato, orto- borato, anillo de borato	dímero de $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ , cadena de $\text{SiO}_3^-$ , hoja de $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$
225	Ningún cambio	Piro-borato, orto- borato, anillo de borato	dímero de $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ , cadena de $\text{SiO}_3^-$ , hoja de $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$
275	Pérdida menor de Li (<5 en %)	Piro-borato, orto- borato, anillo de borato	dímero de $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ , cadena de $\text{SiO}_3^-$ , hoja de $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$

Tabla 1

5 Los resultados de la Tabla 1 demuestran que una temperatura del sustrato de 150 °C o inferior no produce una película delgada de borosilicato de litio, mientras que una temperatura del sustrato de 200 °C o superior permite la formación de borosilicato de litio. A partir de estas y otras medidas, los inventores han concluido que calentar el sustrato a una temperatura de aproximadamente 180 °C o superior es suficiente para permitir que se produzca la reacción química requerida sobre la superficie del sustrato de modo que se forme el compuesto amorfo deseado. Con respecto a un límite de temperatura superior, sin ajustar las fuentes en este ejemplo, no sería deseable aumentar la temperatura del sustrato por encima de aproximadamente 275 °C debido a la pérdida de litio. Sin embargo, debido al uso de fuentes separadas para los elementos metálicos, la tasa de la fuente de litio podría aumentar para permitir la deposición de material con la composición correcta a temperaturas superiores a 275 °C. El límite superior de temperatura es la temperatura a la que se cristaliza, y se produciría una disminución concurrente en la conductividad iónica. Sería viable una temperatura del sustrato de hasta aproximadamente 350 °C, ya que esto evitará la cristalización al mismo tiempo que permite compensar la pérdida de litio mediante el ajuste de la fuente. Se espera que el intervalo de temperatura de 180 °C a 350 °C sea aplicable a todos los compuestos de óxido y oxinitruro que contienen litio y elementos formadores de vidrio, de modo que la presente invención proporciona una manera confiable y simple de producir muestras amorfas de estos materiales.

20 La Figura 2 muestra los espectros Raman de  $\text{Li}_{0,78}\text{B}_{0,11}\text{Si}_{0,11}$  ( $\pm 1$  en %) depositado a temperatura ambiente (29 °C) y a 225 °C, representados como intensidad contra el número de onda. La línea 30 muestra el espectro a 29 °C y la línea 32 muestra el espectro a 225 °C. A partir de estos, se puede ver que el material depositado a temperatura ambiente no contiene los restos de interés (no se observan bandas en la región). El material depositado a 225 °C presenta bandas que pueden asignarse tanto a los restos de borato como de silicato de interés.

25 Además, se realizaron mediciones de impedancia en los materiales depositados a 29 °C y a 225 °C. No fue posible determinar la conductividad iónica de los materiales depositados a 29 °C, ya que el material no mostró conductividad iónica. Esto es consistente con la formación despreciable de restos de silicato y borato. Por el contrario, el material depositado a 225 °C exhibió un claro proceso de conducción iónica, con un valor de conductividad de  $3,2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ . La observación de este nivel de conductividad confirma que se ha producido el material de interés, borosilicato de litio, a temperatura elevada y que no ha cristalizado debido al calentamiento del material durante la deposición. Si el material se hubiera desvitrificado, la conductividad iónica se reduciría en varios órdenes de magnitud. La difracción de rayos X de este material confirmó que no se había producido la cristalización.

35 Por lo tanto, se obtiene el resultado inesperado de que puede formarse una película delgada amorfa de un compuesto de óxido que contiene litio sobre un sustrato calentado.

#### Caracterización adicional del borosilicato de litio amorfo

40 Como se describe, las películas delgadas de borosilicato de litio se prepararon a temperaturas elevadas, que incluyen 225 °C. Contrariamente a las expectativas basadas en la comprensión de que el calentamiento provoca la cristalización, se observó que estas películas delgadas eran amorfas.

45 La Figura 3 muestra los resultados de las mediciones de difracción de rayos X realizadas para investigar la estructura cristalina del borosilicato de litio. Como puede verse, el gráfico de difracción de rayos X no muestra picos claros que surgen del borosilicato de litio. Más bien, los picos mostrados son atribuibles a los materiales en el sustrato Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt que soporta la película delgada de borosilicato de litio. La Figura 3 incluye patrones de referencia de Pt y TiO<sub>2</sub> (marcados respectivamente con "!" y "\*\*"), indicando que surgen los picos observados a partir del sustrato en lugar de la película delgada. La ausencia de picos atribuibles al borosilicato de litio indica que el material depositado es amorfo.

Para analizar más en profundidad las muestras de borosilicatos de litio, se realizaron mediciones de impedancia a temperatura ambiente para determinar la conductividad iónica.

La Figura 4 muestra los resultados de las medidas de impedancia, como un espectro de impedancia de una muestra de borosilicato de litio depositada a una temperatura de sustrato de 225 °C. La composición química de esta película fue  $\text{Li}_{0,77}\text{B}_{0,18}\text{Si}_{0,05}$ . A partir de estas mediciones, se determinó que la conductividad iónica era de  $3,2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ . Esto hace que el material sea adecuado para su uso como electrolito en una batería de iones de litio, y es comparable a la conductividad iónica del material electrolítico de película fina más habitualmente utilizado en la actualidad, el LiPON ( $3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ).

#### Resultados experimentales adicionales

La fabricación descrita anteriormente de borosilicato de litio se modificó para demostrar su flexibilidad y aplicabilidad a la producción de otros compuestos de óxido y oxinitruro que contienen litio. El borosilicato de litio dopado con nitrógeno se produjo mediante la introducción de nitrógeno en la alimentación de gas a la fuente de plasma de oxígeno, para proporcionar un flujo mixto de oxígeno y nitrógeno. El litio, el boro y el silicio se proporcionaron como se ha descrito previamente, y la temperatura del sustrato fue de 225 °C. Un intervalo de temperaturas del sustrato similar al demostrado para el borosilicato de litio sin dopar también es aplicable a los materiales dopados con nitrógeno, es decir, aproximadamente 180 °C a aproximadamente 350 °C, con el intervalo más estrecho de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 275 °C, que es probable que produzca material de calidad de una manera simple, por ejemplo sin la necesidad de ajustar la pérdida de litio.

La Figura 5 muestra una gráfica de difracción de rayos X medida de la película delgada de borosilicato de litio dopado con nitrógeno resultante. Los picos en el gráfico (marcados con un "!") son atribuibles al platino en el sustrato AIOPt. La ausencia de otros picos indica que la muestra era amorfa y carecía de estructura cristalina.

La Figura 6 muestra un espectro de impedancia de la película delgada de borosilicato de litio dopado con nitrógeno, que tenía una composición de  $\text{Li}_{0,78}\text{B}_{0,06}\text{Si}_{0,16}$ . A partir de esta medición, se determina que la conductividad iónica es  $7,76 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ . Estos resultados demuestran la flexibilidad de este proceso, que permite fácilmente el dopaje exitoso de borosilicato de litio amorfo con nitrógeno. El dopaje demuestra una clara mejora en la conductividad iónica del compuesto desde  $3,2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  hasta  $7,76 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ . Esto mejora el rendimiento del material significativamente más allá de lo mostrado anteriormente para el material de electrolito LiPON y por lo tanto proporciona un medio simple y efectivo para mejorar el rendimiento de una batería de estado sólido.

#### Demostración de una batería de funcionamiento

La naturaleza amorfa del borosilicato de litio no impurificado y dopado y las altas conductividades iónicas que lo acompañan indican que estas películas delgadas son muy adecuadas para su uso como electrolito en una batería de película delgada. Se crearon varias baterías de película delgada usando el proceso de deposición de vapor descrito y se caracterizaron por mostrar una funcionalidad completa.

La Figura 7 muestra una vista en sección transversal esquemática de un ejemplo de una batería de película delgada o celda de iones de litio de la estructura típica. Dichas baterías comprenden una serie de capas, normalmente formadas por uno o más depósitos u otros procesos de fabricación. Un sustrato 42 soporta las diversas capas. En orden a partir del sustrato, estos son un colector de corriente del cátodo 44, un cátodo 46, un electrolito 48, un ánodo 50 y un colector de corriente del ánodo 52. Se forma una capa de encapsulación protectora 54 sobre todas las capas. También son posibles otras estructuras de batería, por ejemplo, las posiciones del ánodo y del cátodo pueden invertirse, y la capa de encapsulación puede omitirse.

Las muestras que incluyen las capas de cátodo, electrolito y ánodo se fabricaron en experimentos para demostrar una celda en funcionamiento. En este ejemplo, las deposiciones de las tres películas constitutivas de la batería de película delgada (cátodo, electrolito y ánodo) se llevaron a cabo dentro de un sistema de ultra alto vacío sobre sustratos de zafiro recubiertos con  $\text{TiO}_2$  (10 nm) y Pt (100 nm) (sustrato AIOPt, de Mir Enterprises). Para el cátodo, se sintetizó una película delgada de óxido de litio y manganeso (LMO) a partir de fuentes de litio, manganeso y oxígeno. El manganeso y el litio se depositaron desde las celdas de Knudsen, mientras que el oxígeno fue proporcionado por una fuente de átomos de plasma. La deposición se llevó a cabo durante 7620 segundos, dando una película delgada de espesor uniforme de 300 nm. La temperatura del sustrato se mantuvo a 350 °C para proporcionar un material cristalino. Al final de la deposición de LMO, los obturadores de la fuente de litio y manganeso se cerraron para bloquear el flujo de estos elementos. El sustrato se enfrió de 350 °C a 225 °C durante un período de 360 segundos, tiempo durante el cual continuó la exposición al flujo de oxígeno atómico.

El electrolito era una película delgada de borosilicato de litio, de acuerdo con las realizaciones de la invención. Se sintetizó usando fuentes de litio, boro, silicio y oxígeno. En cuanto al cátodo, el litio fue depositado desde una celda de Knudsen y la fuente de plasma proporcionó oxígeno atómico. El boro y el silicio se depositaron de los evaporadores de haz de electrones. El sustrato se mantuvo a 225 °C durante la deposición del electrolito, que continuó durante 14400 segundos para dar una película delgada de un espesor de 800 nm. Sin embargo, este

proceso es meramente ejemplar y podría depositarse una capa de electrolito de borosilicato de litio amorfo para una batería utilizando fuentes alternativas para los diversos elementos componentes, y a otras temperaturas y para otros tiempos, como se ha descrito anteriormente.

5 A continuación, se colocó una máscara física en frente de la muestra para definir baterías discretas de  $1 \times 1$  mm, sin retirar la muestra del vacío. Esto requirió menos de 600 segundos. A continuación, se depositó un ánodo de óxido de estaño usando una fuente de celda de Knudsen y la fuente de plasma de oxígeno atómico, en el transcurso de 180 segundos. El espesor de la capa de ánodo resultante se estimó en 9,6 nm (en base a las mediciones de calibración). Finalmente, se añadió una capa de níquel de 100 nm como colector de corriente superior utilizando una segunda máscara con aberturas de  $1,5 \times 15$  mm, nuevamente con la muestra restante en el vacío. Por lo tanto, se produjo una batería de película delgada de LMO/LBSiO/SnO<sub>2</sub>.

15 Las mediciones de difracción de rayos X confirmaron que el cátodo de LMO depositado a 350 °C era cristalino, y que el electrolito de borosilicato de litio depositado a 225 °C era amorfo, como se esperaba de acuerdo con la invención.

20 Obsérvese que aunque en este ejemplo cada una de las capas de cátodo, electrolito y ánodo se fabricaron usando deposición de vapor de los elementos componentes sobre un sustrato calentado, las capas de cátodo y ánodo podrían fabricarse mediante cualquier proceso de fabricación de película delgada conveniente y apropiado, según se prefiera. También se podrían usar otros materiales de cátodo y ánodo, fabricados según se desee.

25 Para probar el funcionamiento de la celda, el contacto se realizó mediante dos sondas de clavija dentro de una campana. Las mediciones de carga y descarga se llevaron a cabo utilizando un instrumento de corriente constante y tensión constante (CC/CV).

30 Las Figuras 8 y 9 muestran los resultados de estas medidas. La Figura 8 muestra una gráfica de voltaje y corriente frente al tiempo para los primeros ciclos de carga/descarga. La curva 56 muestra el potencial de la celda, y la curva 58 muestra la corriente. La Figura 9 muestra medidas de la capacidad de descarga durante los primeros 50 ciclos. La celda demostró un máximo en capacidad durante los primeros 10 ciclos, con la capacidad de estabilización después de 20 ciclos. Se observó una capacidad de descarga máxima de 0,077 mA h en el ciclo 2 (que corresponde a  $25,4 \text{ mA h cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ ). Esto corresponde al 83 % de la capacidad teórica, en base a un sistema de ánodo limitado. Después de 20 ciclos, se observó que la capacidad caía a 0,015 mA h ( $4,9 \text{ mA h cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ ), que corresponde al 33 % de la capacidad teórica, en base a un sistema de ánodo limitado. Se observó que la capacidad se estabiliza en este nivel y, tras otros 29 ciclos, se observó que la capacidad era de 0,016 mA h.

35 Se cree que esta es la primera demostración presentada de una batería de película delgada totalmente funcional en la que todas las capas de cátodo, electrolito y ánodo se depositaron como capas de película delgada directamente desde los elementos componentes.

#### 40 Temperatura

45 Como se ha descrito anteriormente, de acuerdo con la invención, el sustrato se calienta por encima de aproximadamente 180 °C, y posiblemente en el intervalo de 180 °C a 350 °C. La temperatura real seleccionada en la práctica dependerá de varios factores. El intervalo bastante amplio de temperaturas operativas disponibles según la invención es atractivo, ya que facilita la adaptación de la temperatura del sustrato a las temperaturas requeridas para otras etapas de procesamiento en un proceso de fabricación. Por ejemplo, podría elegirse una temperatura igual o similar a las temperaturas requeridas para otras etapas en un proceso, como la deposición del cátodo, para minimizar los ajustes. Para un dispositivo que incluye un cátodo cristalino u otra capa, podría preferirse una temperatura hacia la parte superior del intervalo. Por otra parte, las temperaturas del sustrato en el extremo inferior del intervalo pueden ser atractivas si a uno le interesa reducir el uso de energía y, por lo tanto, los costes de producción. Por lo tanto, hay libertad cuando se seleccionan los parámetros operativos para implementar la invención, y la temperatura puede elegirse para ajustarse mejor a otros requisitos. De acuerdo con las circunstancias puede elegirse una temperatura desde el extremo inferior del intervalo, por ejemplo desde 180 °C hasta 250 °C o 275 °C, o desde el medio del intervalo, por ejemplo desde 200 °C hasta 300 °C, o desde el la parte superior del intervalo, por ejemplo de 250 °C a 350 °C.

#### 55 Materiales adicionales

60 Hasta ahora, se ha descrito la fabricación de borosilicato de litio amorfo y borosilicato de litio dopado con nitrógeno. Sin embargo, la invención no se limita a estos materiales, y el proceso de deposición de los elementos componentes directamente sobre un sustrato calentado es aplicable a la producción de otros compuestos de óxido y oxinitruro que contienen litio. Otros ejemplos incluyen silicatos de litio y boratos de litio, y otros compuestos que contienen elementos formadores de vidrio que incluyen boro, silicio, germanio, aluminio, arsénico y antimonio. Se puede esperar que los óxidos y oxinitruros amorfos se puedan preparar por métodos de acuerdo con la invención, ya que se puede esperar que la química de los óxidos binarios sea muy similar a la de los vidrios de óxido ternario/oxinitruro.

## Sustratos

Los resultados experimentales presentados en este documento se refieren a películas delgadas depositadas sobre sustratos de zafiro revestidos de titanio y platino y sustratos de silicio revestidos de titanio y platino. Sin embargo, si se prefiere se pueden usar otros sustratos. Otros ejemplos adecuados incluyen cuarzo, sílice, vidrio, zafiro y sustratos metálicos que incluyen láminas, pero la persona experta también entenderá que serán adecuados otros materiales de sustrato. Los requisitos para el sustrato son que se proporcione una superficie de deposición adecuada y que pueda soportar el calentamiento requerido; de lo contrario, el material de sustrato se puede seleccionar como se desee con referencia a la aplicación a la que se va a poner el compuesto depositado.

Además, las realizaciones de la invención son igualmente aplicables a la deposición de los elementos componentes directamente sobre la superficie del sustrato, y sobre una o más capas previamente depositadas o fabricadas de otro modo sobre el sustrato. Esto es evidente a partir de los resultados experimentales discutidos anteriormente, en el que las películas de borosilicato de litio se depositaron sobre sustratos calentados por lo demás vacíos, y sobre una capa de cátodo de LMO al fabricar una batería de muestra. Por lo tanto, la referencia en esta solicitud a "un sustrato", "deposición sobre un sustrato", "co-deposición sobre un sustrato" y similar se aplica igualmente a "un sustrato que soporta una o más capas prefabricadas", "deposición sobre una capa o capas previamente fabricadas sobre un sustrato", "co-deposición sobre una capa o capas previamente fabricadas sobre un sustrato" y similares.

## Aplicaciones

La naturaleza amorfa de los materiales que pueden depositarse de acuerdo con la invención, combinados con las excelentes conductividades iónicas, hacen que los materiales sean adecuados para usar como electrolitos en baterías de película delgada, y se espera que esto sea una aplicación principal. Los métodos de la invención son fácilmente adaptables a la fabricación de componentes de batería dentro de dispositivos tales como sensores, celdas fotovoltaicas y circuitos integrados y similares. Sin embargo, los materiales no están limitados a su uso como electrolitos, y el método se puede usar para depositar capas del compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo para cualquier otra aplicación. Los posibles ejemplos incluyen sensores, separadores de litio, modificadores de interfaz y conductores de iones dentro de dispositivos electrocrómicos.

### Deposición de vapor con oxígeno molecular

Como se ha descrito hasta ahora, se pueden depositar muestras robustas de compuestos de óxido y oxinitruro que contienen litio amorfo a partir de fuentes de vapor de los elementos componentes usando una temperatura de sustrato elevada. Sin embargo, como se ha mencionado, también es posible obtener compuestos amorfos a temperaturas de sustrato más bajas (hasta aproximadamente 100 °C si la fuente de vapor de oxígeno libera oxígeno molecular). Por lo tanto, si se requieren compuestos amorfos que pueden no ser resistentes a la cristalización si se exponen posteriormente a altas temperaturas, se pueden utilizar los métodos de deposición de vapor descritos sin calentar el sustrato, o calentándolo solo en una cantidad modesta, si se usa oxígeno molecular.

Se espera que todas las realizaciones descritas hasta ahora se apliquen por igual a esta realización, con la sustitución de una temperatura de sustrato inferior y la fuente de vapor de oxígeno restringida a oxígeno molecular. Por lo tanto, se pueden usar fuentes de boro y vapor de silicio para producir borosilicato de litio, más una fuente de vapor de nitrógeno para producir borosilicato de litio dopado con nitrógeno. La inclusión de una fuente de nitrógeno es más aplicable en general para producir compuestos de oxinitruro. También se pueden depositar silicatos de litio, silicatos de litio de oxinitruro, boratos de litio y boratos de litio de oxinitruro, al igual que otros óxidos y oxinitruros que contienen litio, por ejemplo que contienen uno o más elementos formadores de vidrio tales como germanio, aluminio, arsénico y antimonio. Los ejemplos de material de sustrato dados previamente también son aplicables, así como las opciones de depositar directamente sobre un sustrato o sobre una o más capas que ya están sobre un sustrato.

Con respecto a la temperatura, las realizaciones que usan oxígeno molecular se pueden realizar convenientemente a temperatura ambiente, eliminando así la necesidad de calentar el sustrato. Por "temperatura ambiente", queremos decir temperaturas en el intervalo de aproximadamente 18 °C a 30 °C, en particular aproximadamente a 25 °C. Sin embargo, también se pueden usar temperaturas fuera de este intervalo, tales como de aproximadamente 10 °C a 20 °C, de aproximadamente 15 °C a 25 °C, no más de aproximadamente 25 °C, y de aproximadamente 20 °C a 30 °C. Además, se pueden usar temperaturas algo más altas, lo que puede ser útil para integrar con otras etapas en un proceso de fabricación. Por lo tanto, la temperatura del sustrato puede ser no más de aproximadamente 30 °C, no más de aproximadamente 50 °C, no más de aproximadamente 70 °C o no más de aproximadamente 100 °C. A temperaturas más altas, no se forma el material correcto. La deposición de borosilicato de litio sobre un sustrato con una capa de platino produce  $\text{LiPt}_7$  cristalino, por ejemplo. El examen de los materiales depositados a temperaturas elevadas usando oxígeno molecular mediante espectroscopía Raman revela que están ausentes las bandas asociadas con la fase de interés del borosilicato de litio. Por lo tanto, la temperatura superior del sustrato para la deposición se selecciona intentando evitar las fases no deseadas de los compuestos de litio que son propensos a producirse a temperaturas más altas y para asegurarse de que se obtenga la fase requerida. Normalmente, una temperatura superior de sustancialmente 100 °C será apropiada para evitar o minimizar las fases no deseadas.

Para implementar estas realizaciones son adecuados aparatos como el que se muestra en la Figura 1 y descritos anteriormente. Sin embargo, la fuente de vapor 18 comprenderá una fuente de oxígeno molecular. El calentador 16 puede incluirse para alcanzar una temperatura de sustrato deseada particular de acuerdo con los ejemplos en el párrafo anterior, o puede omitirse o simplemente no usarse si se considera satisfactoria una "temperatura ambiente" general que no se define específicamente.

#### Referencias

- [1] Julien, C. M.; Nazri, G. A., Chapter 1. Design and Optimisation of Solid State Batteries. In Solid State Batteries: Materials Design and Optimization, 1994
- [2] Bates, J. B.; Gruzalski, G. R.; Dudney, N. J.; Luck, C. F.; Yu, X., Rechargeable Thin Film Lithium Batteries. Oak Ridge National Lab and Solid State Ionics 1993
- [3] Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Neudecker, B.; Gruzalski, G. R.; Luck, C. F. Thin Film Battery and Method for Making Same, Pat. de EE.UU. n.º 5.338.625
- [4] Tatsumisago, M.; Machida, N.; Minami, T., Mixed Anion Effect in Conductivity of Rapidly Quenched Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>—Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Glasses. *Yogyo-Kyokai-Shi* 1987, 95(2), 197-201
- [5] Machida, N.; Tatsumisago, M.; Minami, T., Preparation of amorphous films in the systems Li<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> by RF-sputtering and their ionic conductivity. *Yogyo-Kyokai-Shi* 1987, 95, (1), 135-7
- [6] (Hu, Z.; Xie, K.; Wei, D.; Ullah, N., Influence of sputtering pressure on the structure and ionic conductivity of thin film amorphous electrolyte. *Journal of Materials Science* 2011, 46, (23), 7588-7593
- [7] Choi, C. H.; Cho, W. I.; Cho, B. W.; Kim, H. S.; Yoon, Y. S.; Tak, Y. S., Radio-Frequency Magnetron Sputtering Power Effect on the Ionic Conductivities of Lipon Films. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2002, 5, (1), A14-A17
- [8] Zhao, S.; Fu, Z.; Qin, Q., A solid-state electrolyte lithium phosphorus oxynitride film prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* 2002, 415, (1-2), 108-113
- [9] Julien, C. M.; Nazri, G. A., Chapter 4. Materials for electrolyte: Thin Films. In Solid State Batteries: Materials Design and Optimization, 1994
- [10] WO 2013/011326
- [11] WO 2013/011327
- [12] Varshneya, A. K., Fundamentals of Inorganic Glasses, Academic Press, página 33
- [13] Guerin, S. y Hayden, B. E., *Journal of Combinatorial Chemistry* 8, 2006, páginas 66-73

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de deposición de vapor para preparar un compuesto amorfo de óxido u oxinitruro que contiene litio que no contiene fósforo, en el que un compuesto de óxido que contiene litio es un compuesto que contiene litio, oxígeno y uno o más elementos diferentes y un compuesto de oxinitruro que contiene litio es un compuesto que contiene litio, oxígeno, nitrógeno y uno o más de otros elementos, el método que comprende:
- 10 proporcionar una fuente de vapor de cada elemento componente del compuesto, en el que las fuentes de vapor comprenden al menos una fuente de litio, una fuente de oxígeno atómico y una fuente o fuentes de uno o más elementos formadores de vidrio;  
calentar un sustrato a 180 °C o superior; y  
co-depositar los elementos componentes de las fuentes de vapor sobre el sustrato calentado en el que los elementos componentes reaccionan sobre el sustrato para formar el compuesto amorfo.
- 15 2. Un método de deposición de vapor de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende calentar el sustrato a entre 180 °C y 350 °C.
- 20 3. Un método de deposición de vapor de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que las fuentes de vapor comprenden además una fuente de nitrógeno, y el compuesto amorfo es un compuesto de oxinitruro que contiene litio que no contiene fósforo.
- 25 4. Un método de deposición de vapor de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fuente de vapor de oxígeno atómico comprende una fuente de ozono.
- 30 5. Un método de deposición de vapor de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fuente de vapor de oxígeno atómico comprende una fuente de plasma.
- 35 6. Un método de deposición de vapor de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el compuesto amorfo es un compuesto de oxinitruro que contiene litio que no contiene fósforo, y el método comprende introducir nitrógeno en una alimentación de la fuente de plasma para proporcionar un plasma mixto de oxígeno y nitrógeno para su co-deposición sobre el sustrato calentado.
- 40 7. Un método de deposición de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 4 o 5, en el que la fuente o fuentes de uno o más elementos formadores de vidrio comprenden una fuente de boro y una fuente de silicio, y el compuesto amorfo es borosilicato de litio.
- 45 8. Un método de deposición de vapor de acuerdo con la reivindicación 7, en el que las fuentes de vapor también comprenden una fuente de nitrógeno, y el compuesto amorfo es borosilicato de litio dopado con nitrógeno.
- 50 9. Un método de deposición de vapor de acuerdo con la reivindicación 7 o la reivindicación 8, que comprende calentar el sustrato a entre 180 °C y 275SC.
- 55 10. Un método de deposición de vapor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el óxido amorfo que contiene litio o el compuesto de oxinitruro que no contiene fósforo es un silicato de litio, un silicato de oxinitruro de litio, un borato de litio o un borato de oxinitruro de litio.
- 60 11. Un método de deposición de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la fuente o fuentes de uno o más elementos formadores de vidrio comprenden fuentes de uno o más de boro, silicio, germanio, aluminio, arsénico y antimonio.
- 65 12. Un método de deposición de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la co-deposición de los elementos componentes sobre el sustrato calentado comprende co-depositar los elementos componentes directamente sobre una superficie del sustrato calentado.
13. Un método para fabricar una batería, que comprende depositar un electrolito de la batería como una capa de un compuesto amorfo de óxido u oxinitruro que contiene litio que no contiene fósforo usando un método de deposición de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Un método de deposición de vapor para preparar un compuesto amorfo de óxido u oxinitruro que no contiene fósforo, en el que un compuesto de óxido que contiene litio es un compuesto que contiene litio, oxígeno y uno o más elementos diferentes y un compuesto de oxinitruro que contiene litio es un compuesto que contiene litio, oxígeno, nitrógeno y uno o más de otros elementos, el método que comprende:
- proporcionar una fuente de vapor de cada elemento componente del compuesto, en el que las fuentes de vapor comprenden al menos una fuente de litio, una fuente de oxígeno molecular y fuente o fuentes de uno o más elementos formadores de vidrio;

proporcionar un sustrato a una temperatura por debajo de 100 °C; y  
co-depositar los elementos componentes de las fuentes de vapor sobre el sustrato en el que los elementos  
componentes reaccionan sobre el sustrato para formar el compuesto amorfo.

- 5 15. Un método de deposición de vapor de acuerdo con la reivindicación 14, que comprende calentar el sustrato a  
entre 18 °C y 30 °C.
- 10 16. Un método de deposición de vapor de acuerdo con la reivindicación 14 o la reivindicación 15, en el que las  
fuentes de vapor comprenden además una fuente de nitrógeno, y el compuesto amorfo es un compuesto de  
oxinitruro que contiene litio que no contiene fósforo.
- 15 17. Un método de deposición de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que la  
fuente o fuentes de uno o más elementos formadores de vidrio comprenden una fuente de boro y una fuente de  
silicio, y el compuesto amorfo es borosilicato de litio.
- 20 18. Un método de deposición de vapor de acuerdo con la reivindicación 17, en el que las fuentes de vapor también  
comprenden una fuente de nitrógeno, y el compuesto amorfo es borosilicato de litio dopado con nitrógeno.
- 20 19. Un método de deposición de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en el que el  
compuesto amorfo de óxido u oxinitruro que contiene litio que no contiene fósforo es un silicato de litio, un silicato de  
oxinitruro de litio, un borato de litio o un borato de oxinitruro de litio.
- 25 20. Un método de deposición de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, en el que la  
fuente o fuentes de uno o más elementos formadores de vidrio comprende fuentes de uno o más de boro, silicio,  
germanio, aluminio, arsénico y antimonio.

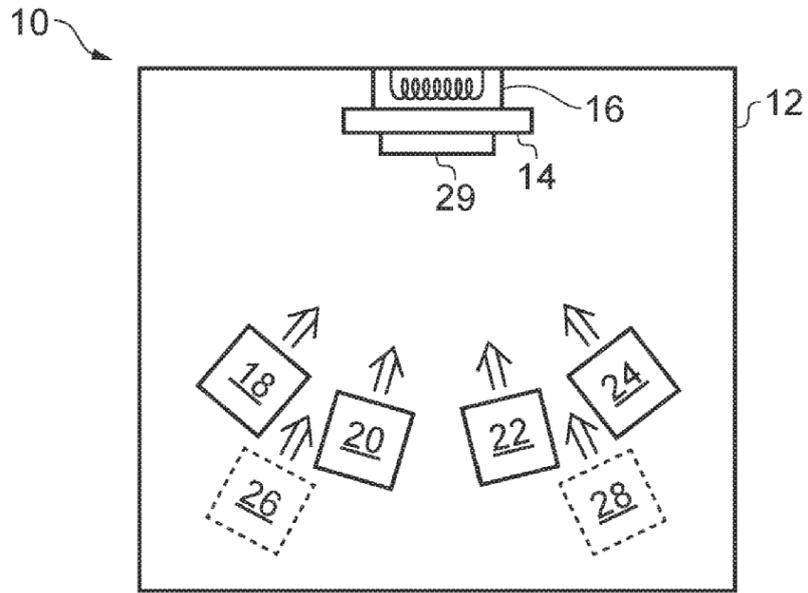


FIG. 1

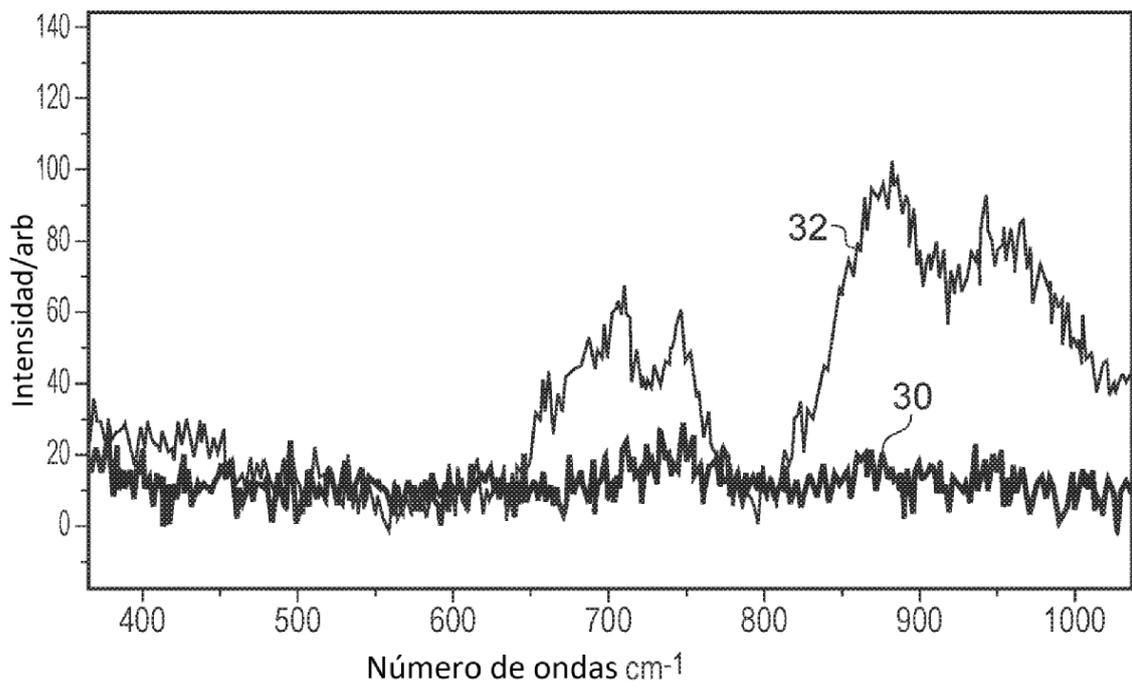


FIG. 2

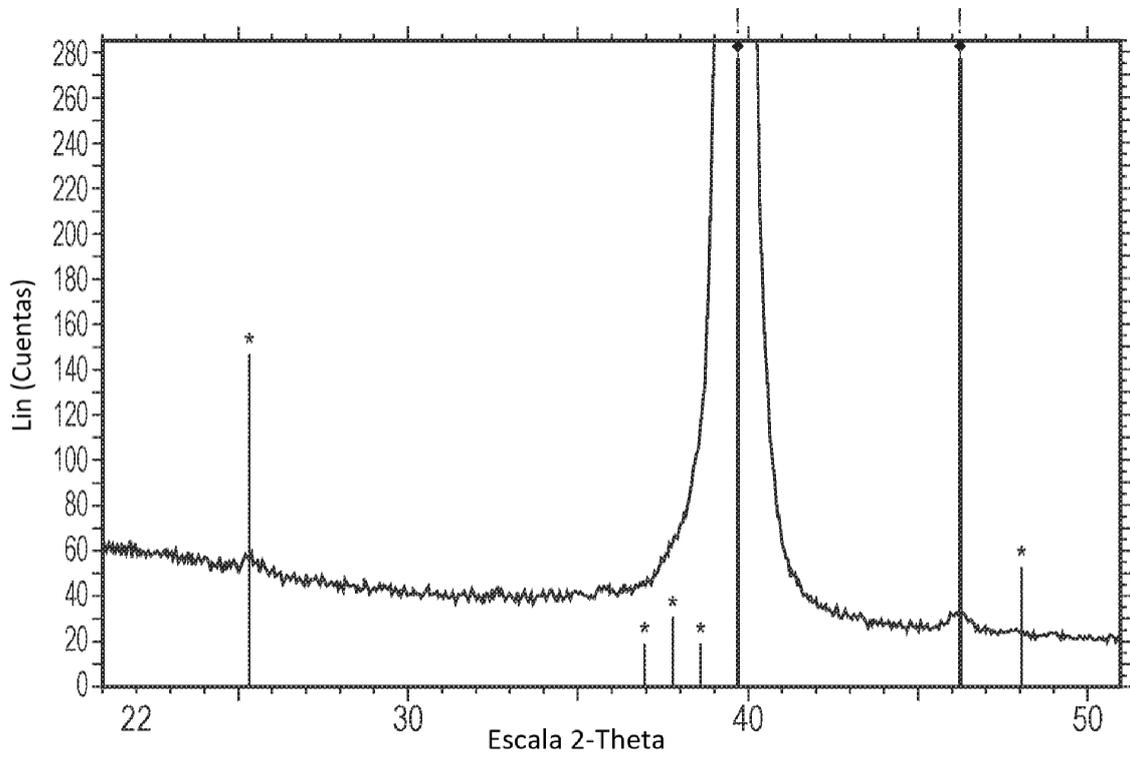


FIG. 3

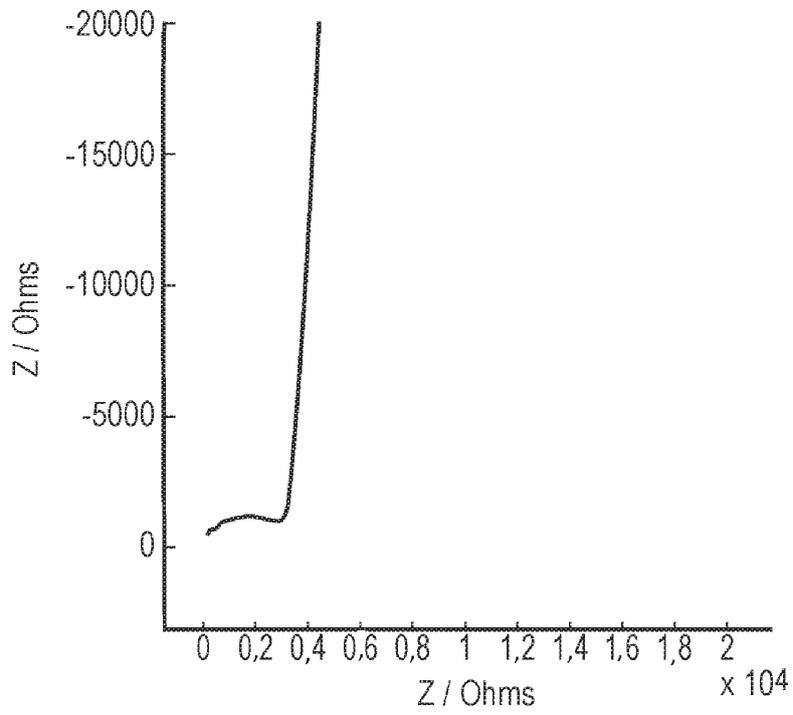


FIG. 4

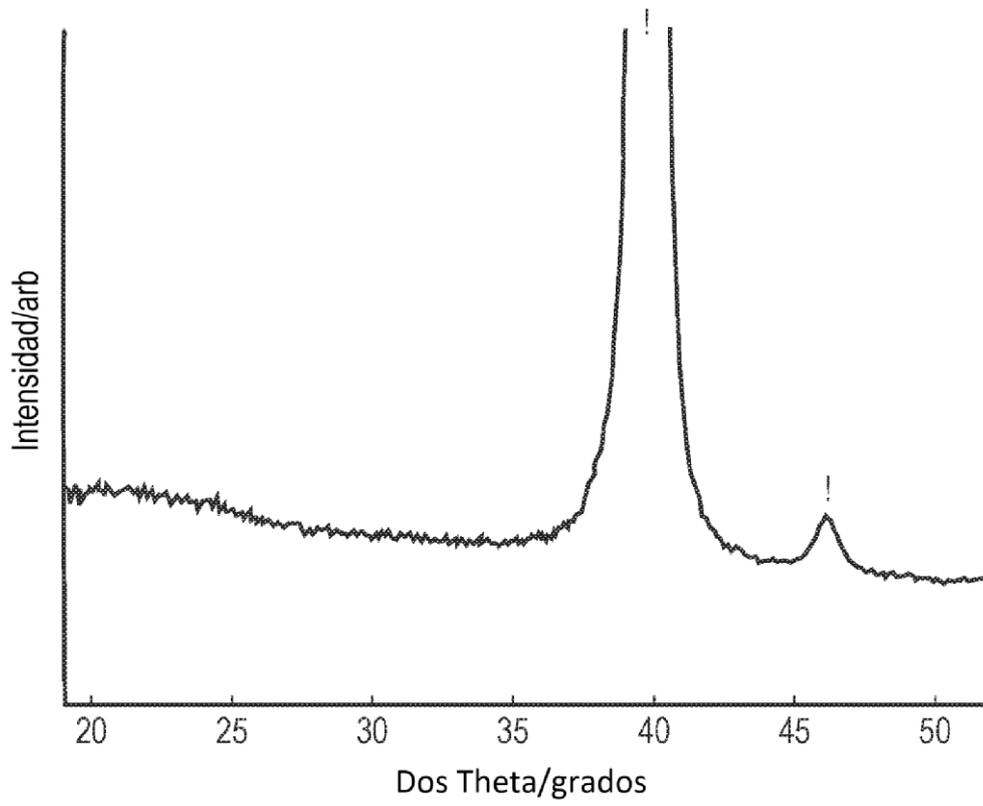


FIG. 5

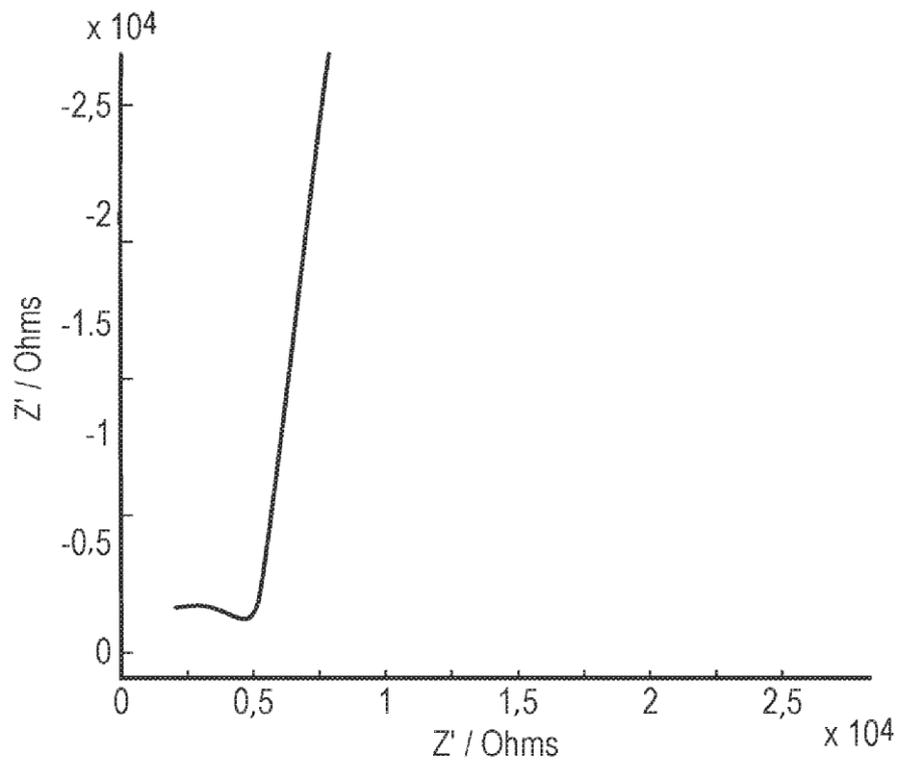


FIG. 6

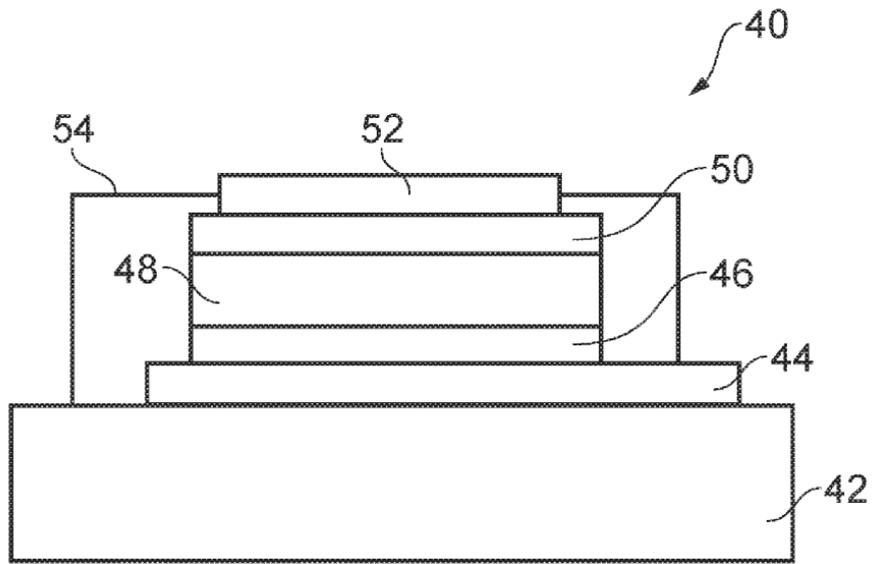


FIG. 7

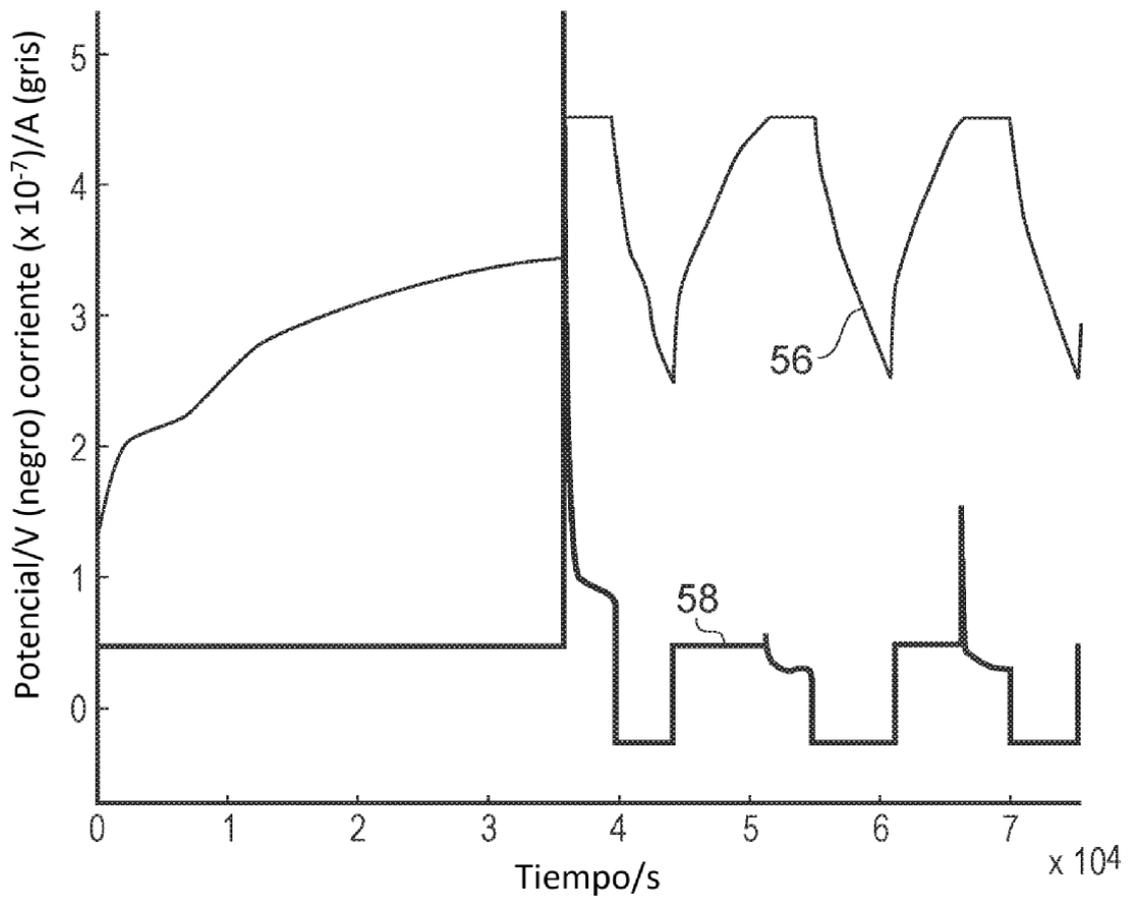


FIG. 8

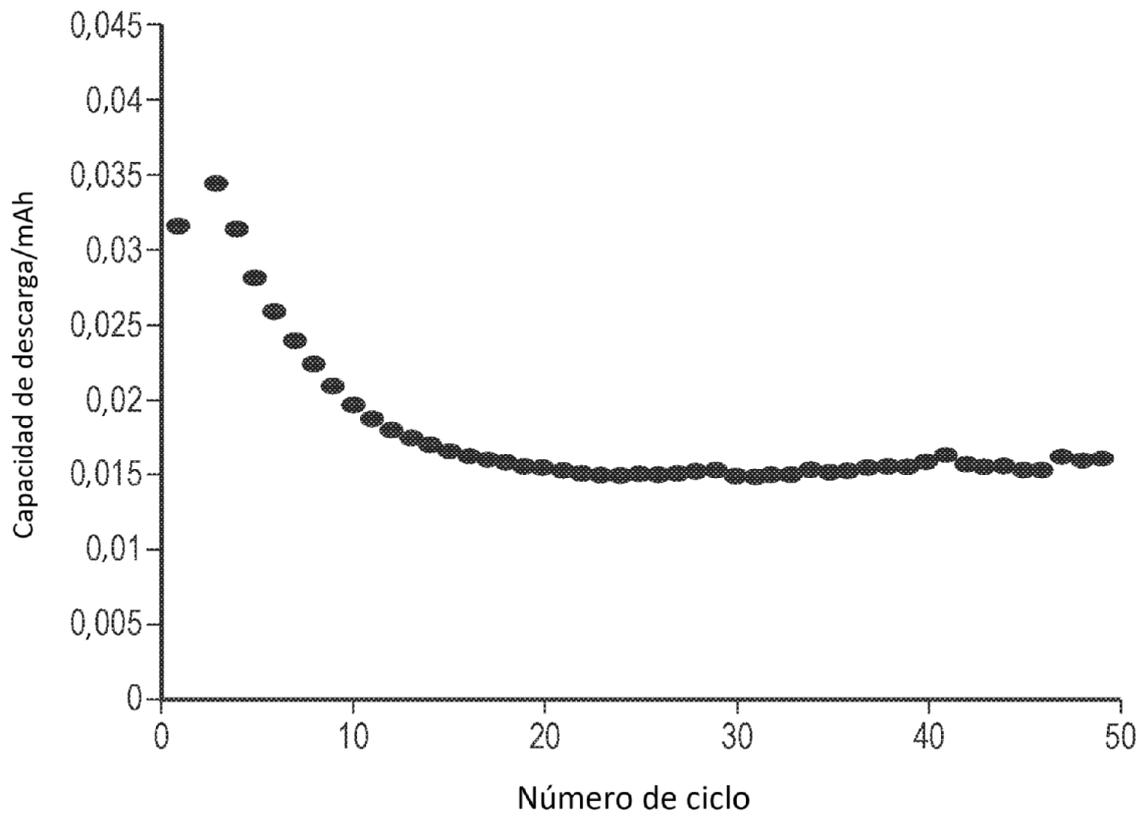


FIG. 9