

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01G 9/28

H01G 4/40

H01G 9/155



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02806123.3

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1639816A

[22] 申请日 2002.10.21 [21] 申请号 02806123.3

[30] 优先权

[32] 2001.10.22 [33] FR [31] 01/13568

[86] 国际申请 PCT/FR2002/003588 2002.10.21

[87] 国际公布 WO2003/036670 法 2003.5.1

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.8

[71] 申请人 原子能委员会

地址 法国巴黎

[72] 发明人 拉斐尔·萨洛特

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

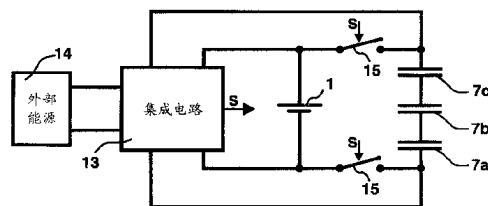
代理人 陶凤波 侯宇

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称 薄膜型快速再充电的能量储存装置

[57] 摘要

本发明公开了一种快速充电能量储存装置，该装置因为将一个微型电池(1)和至少一个连接在集成电路(13)的两个接头之间的微型高能电容(7)结合而具有足够的容量。用一集成电路控制从外部能源(14)对微型高能电容进行快速充电(少于1秒)。所述微型高能电容与微型电池并联连接，从而在以后需要时对微型电池再充电。微型电池可提供足够的能量，而微型高能电容的再充电速度很快，它适合于所设想的不同用途(灵活卡片、灵活标识、微型系统的供电设备等)。所述微型电池(1)和微型高能电容(7)最好形成在同一基底上，它们或并列，或叠置。串联连接的几个微型高能电容(7a, 7b, 7c)能提供对微型电池充电的足够的电压。



1. 一种能量储存装置，该装置包括一个电池和至少一个高能电容，其特征在于：所述电池和高能电容分别由做成薄膜型的一个微型电池（1）和一个微型高能电容（7）构成，将所述微型高能电容（7）连接在一个包括用于监控至少一个常开电子开关（15）闭合的组件(S)的充电控制电路（13）的两个接头之间，从而将所述微型高能电容(7)和微型电池(1)并联连接，以便由微型高能电容(7)对所述微型电池再充电。
2. 根据权利要求1所述的装置,其特征在于：所述充电控制电路（13）由微型电池（1）供电。
3. 根据权利要求1和2之一所述的装置,其特征在于：该装置包括多个串接在充电控制电路（13）的接头之间的微型高能电容(7a,7b,7c)，当开关（5）闭合时，由所述微型高能电容(7a,7b,7c)形成的串接电路与微型电池并联连接。
4. 根据权利要求1-3之一所述的装置,其特征在于：所述微型电池(1)包括一个设置在第一和第二电极（4，6）之间的固体电解质（5），以及分别与所述第一和第二电极连接的第一和第二电流收集极（3a,3b），所述微型高能电容(7)由分别构成底部电流收集极（8）、底部电极（9）、固体电解质（10）、上部电极（11）和上部电流收集极（12）的各薄层叠置而成。
5. 根据权利要求4所述的装置,其特征在于：所述微型电池和微型高能电容的固体电解质（5，10）由相同材料构成。
6. 根据权利要求1-5之一所述的装置,其特征在于：所述微型电池(1)和微型高能电容（7）形成在同一个绝缘基底（2）上。
7. 根据权利要求6所述的装置,其特征在于：所述微型电池和微型高能电容并排形成在所述基底上。
8. 根据权利要求6所述的装置,其特征在于：将所述微型电池和微型高能电容叠置。
9. 根据权利要求8所述的装置,其特征在于：该装置还包括一个位于所述微型电池的负电极（6）和叠置在其上的微型高能电容（7a）的底部收集极（8a）之间的绝缘层（16）。
10. 根据权利要求9所述的装置,其特征在于：所述绝缘层（16）用与

所述微型电池和微型高能电容的固体电解质(5, 10)相同的材料制成。

11. 根据权利要求8-10之一所述的装置,其特征在于:所述微型高能电容的固体电解质薄层(10a,10b和10c)构成一个几乎将叠置件的所有侧面全部盖住的电绝缘体。

5

薄膜型快速再充电的能量储存装置

5 技术领域

本发明涉及一种包括一个电池 (battery) 和至少一个高能电容 (supercapacitor) 的能量储存装置。

背景技术

- 10 在美国专利 6117585 号、6187061 号和作者 A.Rufer 的题为“将高能电容与电池结合起来提供电能”(“Le Supercondensateur et la batterie se marient pour fournir de l'énergie”) (Electronique, CEP Communication, Paris n^o100, February 2000) 的文章中详细地公开了包括一个高能电容和一个与之并联的电池的混合储存装置。这类装置结合这两个部件的优点,特别是能够
- 15 将大量能量储存起来,同时还具有大量可用的瞬间能量。但是,这些装置没有一个能被集成在一个芯片中。

此外,例如文献 WO-A-9848467 公开了一种薄膜型微型锂电池,其厚度为 7 μ m 到 30 μ m 之间(最好约为 15 μ m),这种电池通过化学蒸镀(CVD)或物理蒸镀(PVD)形成。

- 20 通常经过几分钟充电后可完成对微型电池的再充电过程。但是,在既需要尽可能快地再充电、同时又有足够能量(energy capacity)的大量应用中[灵活卡(smart card)、灵活标识(smart label)、微型系统的供电设备等],微型电池的充电时间会妨碍它们的使用。一种集成在一用于银行交易的灵活卡中的能量储存装置例如必须能够在少于 1 秒的时间内完成再充电。

25

发明内容

本发明要解决的技术问题是提供一种不存在所述缺陷的能量储存装置,具体地说,所提供的储存装置在不减少能量的同时能够快速进行再充电,而且该装置还能集成在一个芯片中。

- 30 本发明的所述问题可通过后附的权利要求书所描述的装置实现,具体地说,可通过一个分别由一个呈薄膜形状的微型电池和一个呈薄膜形状的

微型高能电容构成的电池和高能电容的装置实现，将所述微型高能电容连接在一个充电控制电路的两个接头之间，该电路包括能够控制至少一个常开电子开关闭合的组件，使所述微型高能电容和微型电池并联连接，由微型高能电容对微型电池再充电。

- 5 根据本发明的一改进结构，可以将所述微型电池和微型高能电容或者并列或者叠置在同一绝缘基底上。

附图说明

通过下面对本发明的仅作为非限定性例子并体现在附图中的具体实施方式10 方式的描述将能更加清楚地理解其它优点和特征。附图中：

图 1 是可以用于本发明的能量储存装置中的微型电池的具体实施方式的剖面图；

图 2 是可以用于本发明的能量储存装置中的微型高能电容的具体实施方式的剖面图；

- 15 图 3 示出了本发明装置的微型电池和微型高能电容之间的连接情况；

图 4 和 5 分别是本发明装置的第一实施方式的顶视图和沿 A-A 线剖切的剖视图；

图 6 和 7 分别是本发明装置的第二实施方式的顶视图和沿 B-B 线剖切的剖视图。

20

具体实施方式

微型电池的工作原理基于在微型电池中嵌入或脱嵌碱金属离子或质子，最好是来自金属锂电极的锂离子 Li^+ 。在图 1 中，在一绝缘基底 2 上由用 CVD 或 PVD 得到的叠置的多层薄层形成所述微型电池，这些薄层分别25 构成两个电流收集极 3a 和 3b、一正电极 4、一固体电解质 5、一负电极 6 以及可能时还有一个密封件（未示出）。

微型电池 1 的各元件可以用不同的材料制成：

—金属电流收集极 3a 和 3b 例如可以是铂（Pt）、铬（Cr）、金（Au）或钛（Ti）基。

- 30 —正电极 4 可以由 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 CuS 、 CuS_2 、 WO_yS_z 、 TiO_yS_z 、 V_2O_5 或 V_3O_8 和这些钒氧化物及金属硫化物的锂化形成物构成。根

据选择的材料，为了提高薄膜的晶化和它们的嵌入特性，可能需要进行加热退火。不过，某些非结晶材料，特别是钛的硫氧化物不需要进行退火，因为它们可以嵌入大量锂离子。

5 一作为优良离子导体和电绝缘体的固体电解质 5 可以由以氧化硼、氧化锂或锂盐为基的玻璃材料形成。

一负电极 6 可以由加热蒸发淀积的金属锂、以锂为基的金属合金或用 SiTON, SnN_x, InN_x, SnO₂ 等的嵌入化合物形成。

10 一可能时采用密封件的目的是为了保护环境免受外部环境影响，更具体地说，避免其受潮。这种密封件可以用陶瓷、聚合物（六甲双硅氧烷、聚对亚苯基二甲基、环氧树脂）、金属或这些不同材料的重叠层形成。

根据所用的材料，微型电池的工作电压为 2V 和 4V 之间，单位面积的容量约为 100 μ Ah/cm²。用所述制造工艺可获得所要求的各种形状和面积，但是，微型电池的再充电过程通常仍需充电几分钟之后完成。

15 另外，在试验所内用与微型电池相同的工艺将微型高能电容做成薄膜形式。如图 2 所示，通过在一个优选由硅构成的绝缘基底 2 上叠置多个薄层形成所述微型高能电容，这些薄层分别构成底部电流收集极 8，底部电极 9，固体电解质 10，上部电极 11 和上部电流收集极 12。如果需要，可以用与微型电池相同的方法增加一个密封件（未示出），不过构成微型高能电容 7 的各部件没有锂对空气敏感。

20 可以用不同的材料制成微型高能电容元件 7。电极 9 和 11 可以以碳为基也可以以金属氧化物例如 RuO₂, IrO₂, TaO₂ 或 MnO₂ 为基。固体电解质 10 可以是与微型电池的电解质同一类型的玻璃电解质。

利用绝缘硅基底 2，例如可以顺序依照下面五步沉积步骤形成微型高能电容 7:

25 一在第一步骤中，用射频阴极溅射法通过沉积例如一层厚度为 0.2 \pm 0.1 μ m 的铂层形成底部电流收集极 8。

一在第二步骤中，在室温下通过在氩和氧的混合物（Ar/O₂）中进行活性射频阴极溅射（reactive radiofrequency cathode sputtering），例如用金属钌靶制成由氧化钌（RuO₂）构成的底部电极 9。形成的该层厚度例如为 30 1.5 \pm 0.5 μ m。

一在第三步骤中，形成一层例如厚度为 1.2 \pm 0.4 μ m 的薄层，该薄层构成

固体电解质 10。这是一种 Lipon 形式的传导性玻璃 ($\text{Li}_3\text{PO}_{2.5}\text{N}_{0.3}$)，在氮分压下，用 Li_3PO_4 或 $0.75(\text{Li}_2\text{O}) - 0.25(\text{P}_2\text{O}_5)$ 靶进行阴极溅射得到该传导性玻璃。

一在第四步骤中，用与第二步骤中的制造底部电极 9 相同的方法制造
5 例如由氧化钌 (RuO_2) 构成的上部电极 11。

一在第五步骤中，用与第一步骤中的制造底部电流收集极 8 相同的方法形成例如由铂构成的上部电流收集极 12。

由此得到的微型高能电容 7 可以有约为 $10\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 的单位面积容量，可以用小于 1 秒的时间、一般在几百微秒的范围内实现满载。该微型高能
10 电容单位面积容量小、又承受非常频繁的再充电，所以在大量应用中不能将其用作能源。

本发明的快速再充电的能量储存装置因为将一个微型电池 1 和至少一个微型高能电容 7 结合而具有足够的容量。所述微型电池 1 提供足够大能量，而微型高能电容 7 的再充电速度很快，从而可适用于各种设想的用途
15 (灵活卡片、灵活标识、微型系统的供电设备等)。因此，在需要时，微型高能电容能对微型电池 1 进行再充电。微型电池或微型高能电容的厚度比使用液体电解质的小型电池或小型高能电容的厚度小 10 到 30 倍，这样就可以将本发明的储存装置集成到一个芯片中。

在图 3 所示的具体实施方式中，所述能量储存装置包括一个微型电池 1
20 和三个微型高能电容 7a,7b 和 7c。将这三个微型高能电容 7a,7b 和 7c 串接在集成电路 13 的两个接头之间。由电源接头供电且与微型电池 1 相连的集成电路 13 监控外界能源 14 对微型高能电容的快速 (少于 1 秒) 再充电。可以用任意公知方法进行这种再充电，例如，将包括集成电路 13 和本发明的能量储存装置的灵活卡片插到一个读出器中，利用接触或射频进行再充
25 电。随后，所述集成电路 13 通过一个控制信号 S 控制至少一个常开电子开关 15 闭合，使微型电池 1 与由三个微型高能电容形成的串联电路并联连接，从而在需要时对微型电池进行再充电 (例如几分钟)。几个微型高能电容的串联连接可以获得足以对微型电池 1 进行充电的电压。

最好将所述微型电池 1 和微型高能电容 7 形成在同一基底 2 上，或将
30 它们并排设置 (图 4 和 5)，或将它们叠置 (图 6 和 7)。基底 2 最好还支撑集成电路 13 和电子开关 15。可以用同类薄膜沉积技术制造微型电池和微型

高能电容。所述微型电池 1 和微型高能电容 7 的电流收集极最好用相同材料制成，固体电解质也用相同材料制成，这样可以减少加工时间。

在图 4 和 5 所示的第一实施方式中，微型电池和微型高能电容在基底 2 上并排布置，这样就能同时制成微型电池薄层和微型高能电容薄层，但需要的表面积比图 6 和 7 所示的、微型电池和微型高能电容叠置的第二实施方式的表面积大。

在所示的第一实施方式中，微型电池 1 和三个微型高能电容 7a,7b 和 7c 在表面积为 9cm^2 的绝缘硅基底 2 上并排布置。用 Pt/TiOS/Lipon/Li 叠层构成微型电池 1。其平均工作电压约为 2V，容量为 $400\mu\text{Ah}$ 。每一个电压约为 1V、容量为 $15\mu\text{Ah}$ 的微型高能电容由一 Pt/RuO₂/Lipon/RuO₂ 叠层构成。将三个微型高能电容串联可以实现约 3V 的电压，这种电压对于微型电池满负荷再充电是必需的。

可以顺序依照下面七步沉积步骤形成微型电池和三个微型高能电容：

一在第一步骤中，如图 4 所示，通过射频阴极溅射一厚度为 $0.2\pm 0.1\mu\text{m}$ 的铂 (Pt) 层，在基底 2 上并排形成微型电池的电流收集极 3a 和 3b 以及三个微型高能电容的底部电流收集极 8a,8b 和 8c。

一在第二步骤中，在室温下通过在氩和氧的混合物 (Ar/O₂) 中进行活性射频阴极溅射，用金属钌靶制成微型高能电容的由氧化钌 (RuO₂) 构成的底部电极 9a,9b 和 9c。形成的该层厚度例如为 $1.5\pm 0.5\mu\text{m}$ 。

一在第三步骤中，在微型电池的第一电流收集极 3a 上形成一层厚度为 $1.5\pm 0.5\mu\text{m}$ 的薄层，该薄层构成由钛的硫氧化物 (TiO_{0.2}S_{1.4}) 制成的正电极 4。在室温下，通过在氩和硫化氢的混合物 (Ar/H₂S) 中进行活性射频阴极溅射，由金属钛 (Ti) 靶得到该薄层。

一在第四步骤中，形成一层厚度为 $1.2\pm 0.4\mu\text{m}$ 的薄层，该薄层构成微型电池的固体电解质 5 和各微型高能电容的固体电解质 10。这是一种 Lipon 形式的传导性玻璃 (Li₃PO_{2.5}N_{0.3})，在氮分压下，用 Li₃PO₄ 或 $0.75(\text{Li}_2\text{O}) - 0.25(\text{P}_2\text{O}_5)$ 靶进行活性阴极溅射得到所述传导性玻璃。

一在第五步骤中，用与第二步骤中的制造底部电极相同的方法制造由氧化钌 (RuO₂) 构成的三个微型高能电容的上部电极 11a,11b 和 11c。

一在第六步骤中，在一个 450°C 的坩埚里加热金属锂，利用焦尔效应进行第二次真空蒸发，形成一层厚度为 $5\pm 2\mu\text{m}$ 的锂 (Li) 薄层，该薄层构

成微型电池的负电极 6。

一在第七步骤中，用与第一步骤中的制造底部电流收集极相同的方法形成由铂构成的微型高能电容的上部电流收集极 12a,12b 和 12c。图 5 示出的是第七步骤结束时得到的三个微型高能电容的剖视图。在该实施方式中，
5 上部收集极 12a 和 12b 分别与相邻微型高能电容的收集极 8b 和 8c 接触，因而在第七步骤中自动将三个微型高能电容串接。

可用任何合适的方法，通过电子开关 15 按顺序将所述微型电池和多个微型高能电容之间进行连接，并将它们连接到集成电路 13 上。最好利用密封件，例如通过依次沉积聚合物薄层和金属薄层来保护整个装置免受外部
10 环境侵蚀。

可以将第二步骤和第三步骤顺序颠倒。同样，也可分别将第五步骤和第六步骤以及第六步骤和第七步骤的顺序颠倒。

在所示的第二实施方式中，微型电池 1 和三个微型高能电容 7a,7b 和 7c 被叠置在表面积为 8cm^2 的绝缘硅基底 2 上。所用的材料与第一实施方式中
15 的一样。叠置将使微型电池和各个微型高能电容的可利用面积增加，从而使它们的能量增加。因此可以得到容量为 $800\mu\text{Ah}$ 的微型电池和一组容量为 $80\mu\text{Ah}$ 的微型高能电容。从另一方面来讲，所需要的沉积步骤更多。

可以顺序依照十八步沉积步骤形成微型电池和三个微型高能电容，各不同薄层的特性与第一实施方式的各薄层特性相同：

20 一通过叠置铂薄层（第一步骤）、TiOS 薄层（第二步骤）、Lipon 薄层（第三步骤）和锂薄层（第四步骤）依次形成微型电池的电流收集极 3a 和 3b，正电极 4，电解质 5 和负电极 6。

一在第五步骤中，在微型高能电容形成以前在微型电池上形成一层电绝缘层 16。在一个优选实施方式中，用一层由 Lipon 制成的固体电解质薄
25 层形成该绝缘层 16。

一然后用叠置法按顺序在绝缘层 16 上形成上述三个微型高能电容。第一微型高能电容 7a 的上部收集极 12a 也构成第二微型高能电容 7b 的底部收集极。同样，第二微型高能电容 7b 的上部收集极 12b 也构成第三微型高能电容 7c 的底部收集极。因此这三个微型高能电容自动串接。

30 ●通过叠置构成底部电流收集极 8a 的铂薄层（第 6 步骤）、构成底部电极 9a 的 RuO_2 薄层（第七步骤）、构成固体电解质 10a 的 Lipon 薄层（第八

步骤)、构成上部电极 11a 的 RuO_2 薄层(第九步骤)和构成上部电流收集极 12a 的铂薄层(步骤 10)形成第一微型高能电容 7a。

•然后在构成其底部电流收集极的电流收集极 12a 上叠置构成底部电极 9b 的 RuO_2 薄层(第十一步骤)、构成固体电解质 10b 的 Lipon 薄层(第十二步骤)、构成上部电极 11b 的 RuO_2 薄层(第十三步骤)和构成上部电流收集极 12b 的铂薄层(第十四步骤)形成第二微型高能电容 7b。

•再在构成其底部电流收集极的电流收集极 12b 上叠置构成底部电极 9c 的 RuO_2 薄层(第十五步骤)、构成固体电解质 10c 的 Lipon 薄层(第十六步骤)、构成上部电极 11c 的 RuO_2 薄层(第十七步骤)和构成上部电流收集极 12c 的铂薄层(第十八步骤)形成第三微型高能电容 7c。

图 6 和图 7 分别为这种储存装置的顶视图和剖视图。分别在第六、第十、第十四和第十八步骤中形成的电流收集极 8a,12a,12b 和 12c 均在一侧包括一个凸出区 17, 该凸出区构成微型高能电容的偏置输出接头。将电流收集极 8a 和 12c 的凸出区 17 与集成电路 13 相连, 并通过电子开关 15 连接到微型电池上。电流收集极 12b 和 12c 的凸出区 17 并不是必需的, 但如果需要中间电压的话, 就可以采用这些凸出区。

如果装置只包括一个将第三微型高能电容 7c 的上部电流收集极 12c 与微型电池的电流收集极 3a 相连的电子开关 15, 则可以省去绝缘层 16。此时直接将第一微型高能电容 7a 的底部电流收集极 8a 与微型电池的负电极 6 接触。

如图 7 所示, 固体电解质薄层 10a、10b、和 10c 可以将除微型高能电容的电流收集极的凸出区 17 以及微型电池的电流收集极 3a 和 3b 的一部分以外的所述所有薄层盖住, 以便按次序进行连接。因此它们就可以构成覆盖几乎所有叠层侧面的电绝缘件。

在所述两个实施方式中, 储存装置的所有制造步骤均可以在环境温度下进行, 而不需要后续的退火步骤。装置的模件结构, 具体地说, 各部件的表面、串接的微型高能电容的数量以及用于检测微型电池和微型高能电容的工作电压和单位面积容量的设备适合于各种操作, 特别适合于检测电池的能量消耗及再充电频率。

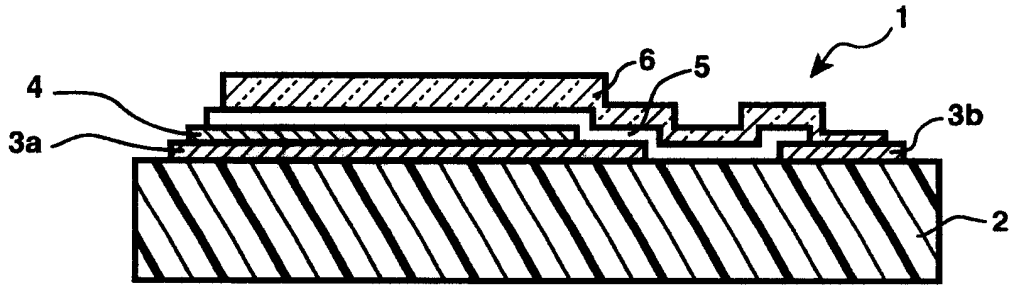


图 1

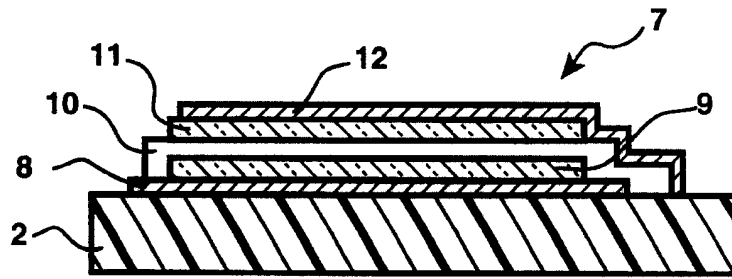


图 2

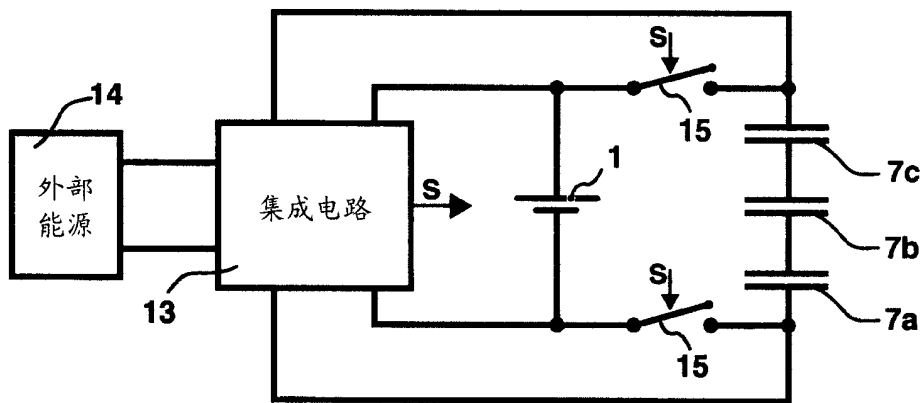


图 3

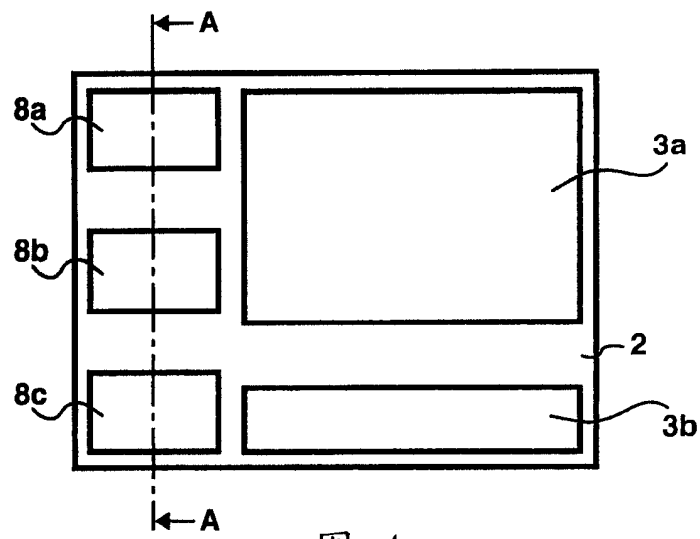


图 4

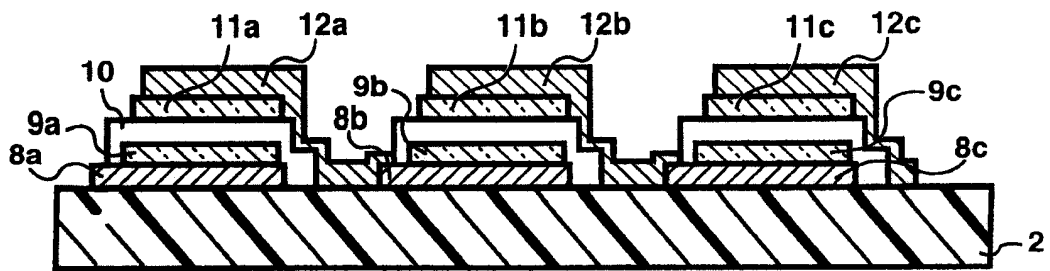


图 5

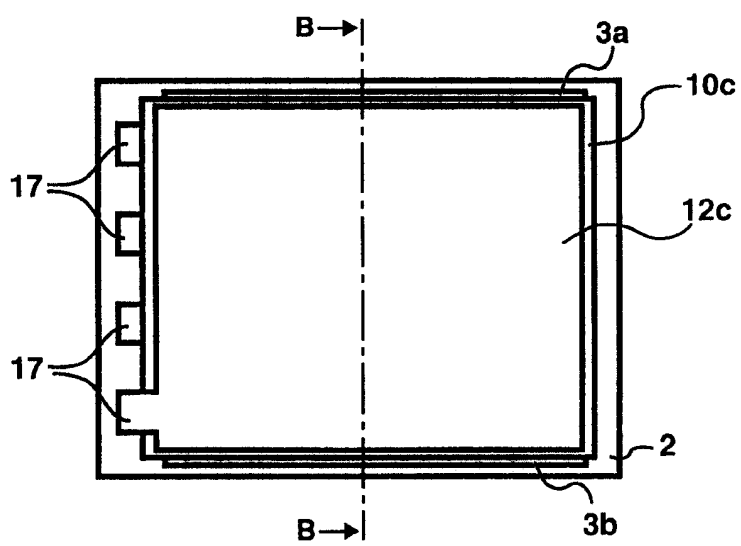


图 6

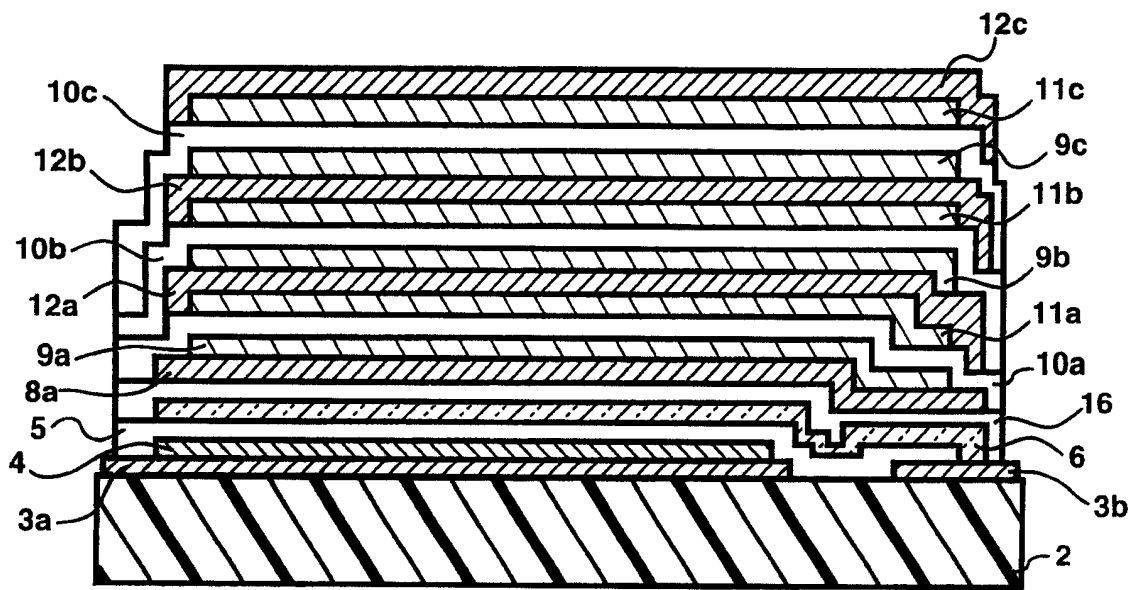


图 7