

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 10/04 (2006.01)

H01M 10/36 (2006.01)

专利号 ZL 200480033546.1

[45] 授权公告日 2009年1月7日

[11] 授权公告号 CN 100449849C

[22] 申请日 2004.11.4

[21] 申请号 200480033546.1

[30] 优先权

[32] 2003.11.14 [33] FR [31] 0313324

[86] 国际申请 PCT/FR2004/002841 2004.11.4

[87] 国际公布 WO2005/050755 法 2005.6.2

[85] 进入国家阶段日期 2006.5.15

[73] 专利权人 原子能委员会

地址 法国巴黎

[72] 发明人 斯蒂法妮·罗奇

弗雷德里克·盖拉德

马克·普利桑尼尔 拉斐尔·萨洛特

[56] 参考文献

US5326652A 1994.7.5

US6025094A 2000.2.15

US5561004A 1996.10.1

WO 02/47187A1 2002.6.13

US2003/0175585A1 2003.9.18

JP59-226472A 1984.12.19

US6280875B1 2001.8.28

US6168884B1 2001.1.2

Thin - Film rechargeable lithium batteries.

J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R.

Gruzalski, B. S. Kwak, Xiaohua Yu, R. A. Zuhr.

Journal of Power Sources, Vol. 54 No. 1. 1995

审查员 于子江

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 李晓舒 魏晓刚

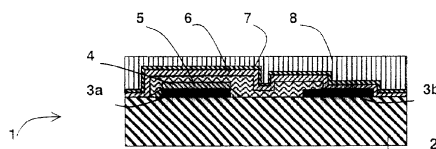
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称

设置有保护性包封层的锂微电池及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及锂微电池(1)，其包括基板(2)，该基板上布置有至少一个堆叠，所述堆叠包括阴极(4)、含锂的电解质(5)和由金属锂构成的阳极(6)。包括至少第一和第二分开的叠层(7、8)的保护性包封层覆盖所述堆叠从而保护所述堆叠免于任何外部污染。布置在整个阳极(4)上的所述第一层(7)包括相对于锂化学不活泼且选自氢化非晶硅碳化物、氢化非晶硅碳氧化物、氢化非晶碳、氟化非晶碳和氢化非晶硅的至少一种材料。所述第二层(8)包括选自氢化非晶硅碳氮化物、氢化非晶硅氮化物和氟化非晶碳的材料。



1. 一种锂微电池，包括：基板（2），其上布置至少一个堆叠，所述堆叠顺序包括阴极（4）、含锂的电解质（5）以及由金属锂制成的阳极（6）；保护性包封层，其覆盖所述堆叠从而保护所述堆叠免于任何外部污染并且至少包括彼此不同且相互层叠的第一和第二层（7、8），微电池（1）的特征在于沉积在整个所述阳极（4）上的所述第一层（7）包括相对于锂化学不活泼的至少一种材料，所述材料选自氢化非晶硅碳化物、氢化非晶硅碳氧化物、氢化非晶碳、氟化非晶碳和氢化非晶硅，所述第二层（8）包括选自氢化非晶硅碳氮化物、氢化非晶硅氮化物和氟化非晶碳的材料。

2. 如权利要求1所述的微电池，其特征在于中间层（9）布置在所述第一和第二层（7、8）之间，所述中间层（9）包括选自磷掺杂的硅氧化物、氢化非晶碳和氟化非晶碳的材料。

3. 如权利要求2所述的微电池，其特征在于在所述磷掺杂的硅氧化物中掺杂的磷在重量上小于或等于10%。

4. 如权利要求1所述的微电池，其特征在于所述第一和第二层（7、8）形成基础堆叠，所述保护性包封层包括至少两个基础堆叠的叠置。

5. 如权利要求1所述的微电池，其特征在于所述保护性包封层被氢化非晶碳或氟化非晶碳的最后层（10）覆盖。

6. 如权利要求1所述的微电池，其特征在于所述第一和第二层（7、8）中的每个具有约1微米的厚度。

7. 如权利要求2所述的微电池，其特征在于所述中间层（9）具有约1微米的厚度。

8. 如权利要求5所述的微电池，其特征在于所述最后层（10）具有约1微米的厚度。

9. 一种制造根据权利要求1至8的任一项所述的锂微电池（1）的方法，包括在基板（2）上顺序沉积：

- 至少一个堆叠，所述堆叠包括阴极（4）、含锂的电解质（5）和由金属锂制成的阳极（6），

- 以及保护性包封层，其覆盖所述堆叠从而保护所述堆叠免于外部污染并且至少包括彼此不同且相互层叠的第一和第二层（7、8），

所述制造方法的特征在于该方法包括以低于或等于 150℃ 的沉积温度通过等离子体增强化学气相沉积在整个所述阳极 (6) 上顺序沉积所述第一和第二层 (7、8)。

10. 如权利要求 9 所述的制造锂微电池 (1) 的方法, 其特征在于该方法包括在所述第二层 (8) 的沉积之前, 通过等离子体增强化学气相沉积以低于或等于 150℃ 的沉积温度沉积中间层 (9), 所述中间层 (9) 包括选自磷掺杂的硅氧化物、氢化非晶碳和氟化非晶碳的材料。

11. 如权利要求 9 所述的制造锂微电池 (1) 的方法, 其特征在于该方法包括通过等离子体增强化学气相沉积以低于或等于 150℃ 的沉积温度在所述第二层 (8) 上沉积氢化非晶碳或氟化非晶碳的最后层 (10)。

## 设置有保护性包封层的锂微电池及其制造方法

### 技术领域

本发明涉及包括基板和保护性包封层(protective envelope)的锂微电池,该基板上布置至少一个堆叠,所述堆叠顺序包括阴极、含有锂的电解质(electrolyte)以及由金属锂制成的阳极,所述保护性包封层包括覆盖所述堆叠从而保护其免于任何外部污染的至少第一和第二不同的叠层(superposed layer)。

本发明还涉及制造这样的锂微电池的方法,包括在基板上顺序沉积:

- 至少一个堆叠,包括阴极、含有锂的电解质以及由金属锂制成的阳极;
- 以及保护性包封层,包括覆盖所述堆叠从而保护其免于外部污染的至少第一和第二不同的叠层。

### 背景技术

已知氧、氮、二氧化碳和湿气渗透到包括金属锂阳极和锂化合物(lithiated compound)基电解质的微电池中对电池的运行是有害的。为防止锂微电池的锂化元素以及尤其是阳极的锂与外界环境接触,公知地在微电池上布置一层或更多保护层从而密封微电池并保护其不受气体和湿气影响。

例如,文献 WO-A1-0247187 描述了一种锂电池,其包括基板,所述基板上顺序布置有电流收集器(current collector)、阴极、电解质、阳极、完全覆盖该阳极的电流收集器以及特别防热的保护性包封层。所述保护性包封层通过在整个电流收集器上沉积两叠置的薄层而形成。在环氧树脂层沉积在整个堆叠上之前以及在通过紫外线照射曝光之前,在约 210°C 进行热退火,并且树脂退火在约 260°C 进行。两薄层由电介质材料例如氧化铝、二氧化硅、硅氮化物、硅碳化物、或氧化钽制成,这些材料通过溅镀沉积。该两层也可由金刚石或类金刚石碳(DLC)制成并且优选地通过等离子体增强化学气相沉积(PECVD)来沉积。这样的包封层保护电池免于热、气体和液体影响,但其制造时间长且要求苛刻,并且需要在大于 200°C 的温度的两次退火。然而在大于 200°C 的温度的退火仅对于包括由锂化材料制成的阳极的电池是可

接受的。实际上不能使用具有锂阳极的电池，锂阳极在大于 200℃ 的温度会被损坏。

为避免高温退火，文献 US5561004 提出用屏蔽物覆盖锂阳极，该屏蔽物可由陶瓷、金属或聚对二甲苯® (parylene®) 的层或层的组合来形成。然而，这些材料具有当进行电池的密封时使电池不能处于压力之下的硬度和厚度。

## 发明内容

本发明的一个目的是提供包括保护性包封层的锂微电池，其克服了上面指出的缺点并且特别地使锂微电池能够在包括集成电路的基板上且优选地利用公知技术工艺被制造。

根据本发明，该目的通过这样的事实来实现，即沉积在整个阳极上的第一层包括相对于锂化学不活泼的至少一种材料，所述材料选自氢化非晶硅碳化物、氢化非晶硅碳氧化物、氢化非晶碳、氟化非晶碳和氢化非晶硅，第二层包括选自氢化非晶硅碳氮化物或氢化非晶硅氮化物的材料。

根据本发明的进展，中间层布置在该第一和第二层之间，所述中间层包括选自磷掺杂的硅氧化物、氢化非晶碳和氟化非晶碳的材料。

根据一优选实施例，第一和第二层形成基础堆叠 (elementary stack)，所述保护性包封层包括至少两个基础堆叠的叠置。

本发明的另一目的是提供一种易于实现且与微电子技术相容的制造这样的微电池的方法。

根据本发明，该方法包括通过等离子体增强化学气相沉积以低于或等于 150℃ 的沉积温度在整个阳极上顺序沉积第一和第二层。

根据本发明的进展，该方法包括在第二层的沉积之前，通过等离子体增强化学气相沉积以低于或等于 150℃ 的沉积温度沉积中间层，所述中间层包括选自磷掺杂的硅氧化物、氢化非晶碳和氟化非晶碳的材料。

## 附图说明

通过下面对仅作为非限制性示例给出并示于附图中的特定实施例的描述，本发明的其它优点和特征将变得更加清楚明显，附图中：

图 1 是根据本发明的微电池的特定实施例的剖视示意图；

图 2 至 5 以剖视图示意性示出根据本发明的微电池的供选实施例。

### 具体实施方式

如图 1 所示，锂微电池 1 包括基板 2，其上以薄层的形式顺序布置：

- 第一和第二电流收集器 3a 和 3b，第一电流收集器 3a 完全被阴极 4 覆盖，
- 电解质 5，其包括锂化合物例如锂磷氮氧化物，更广泛地公知为 LiPON，沉积电解质 5 从而覆盖阴极 4、分隔第一和第二电流收集器 3a 和 3b 的部分基板 2 以及部分第二收集器 3b，
- 阳极 6，其由金属锂制成从而与基板 2、电解质 5 和第二电流收集器 3b 的未被覆盖部分接触。

阴极 4、电解质 5 和阳极 6 形成被称为电极-膜-电极或“EME”的堆叠。为了保护该堆叠以及特别是金属锂阳极 6 免于任何外部污染并且尤其是免于大气中包含的气体的影响和免于湿气的影响，在整个阳极 4 上沉积包括至少第一和第二不同的叠层 7 和 8 的保护性包封层，从而通过形成封套而完全覆盖所述堆叠。第一层 7 因此沉积在整个阳极 6 上且然后被第二层 8 覆盖。第一和第二层 7 和 8 具有约 1 微米的平均厚度。

第一层 7 包括相对于锂化学不活泼的至少一种材料从而不损坏阳极 6。因此，第一层 7 的材料选自：

- 氢化非晶硅碳化物，其具有通式  $\text{SiC}_x\text{H}_z$  (其中  $0 < x < 1$ ) 或  $\text{SiC}_x:\text{H}$ ，
- 氢化非晶硅碳氧化物，其具有通式  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  或  $\text{SiO}_x\text{C}_y:\text{H}$ ，其中  $0 < x < 2$  且  $0 < y < 1$ ，
- 氢化非晶碳，通式为  $\text{CH}_z$  或  $\text{C}:\text{H}$ ，
- 氟化非晶碳，通式为  $\text{CF}_z$  或  $\text{C}:\text{F}$ ，
- 以及氢化非晶硅，通式为  $\text{SiH}_z$  或  $\text{Si}:\text{H}$ 。

第一和第二层不同，第二层包括选自通式为  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$  或  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$  (其中  $0 < x \leq 1$  且  $0 < y \leq 1.33$ ) 的氢化非晶硅碳氮化物、通式为  $\text{SiN}_x\text{H}_z$  或  $\text{SiN}_x:\text{H}$  (其中  $0 < x \leq 1.33$ ) 的氢化非晶硅氮化物、以及通式为  $\text{CF}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) 或  $\text{C}:\text{F}$  的氟化非晶碳的材料。因此，当第二层包括氟化非晶碳时，第一层优选包括选自  $\text{SiC}_x\text{H}_z$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  ( $0 < x < 2$  且  $0 < y < 1$ )、 $\text{CH}_z$  和  $\text{SiH}_z$  的材料；而当第一层包括氢化非晶碳时，第二层优选包括选自  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$  ( $0 < x \leq 1$  且  $0 < y \leq 1.33$ ) 和  $\text{SiN}_x\text{H}_z$  或  $\text{SiN}_x:\text{H}$  ( $0 < x \leq 1.33$ ) 的材料。

通常表示为  $\text{EH}_z$  或  $\text{E:H}$  的氢化元素 E、或者通常表示为  $\text{E}'\text{F}_z$  或  $\text{E':F}$  的氟化元素 E'，意味着当进行元素 E 或 E' 的薄层的沉积时，源自含有氢或氟的前体气体 (precursor gas) 的比例 z 的氢或氟与元素 E 或 E' 结合从而形成含有氢或氟的非晶元素 E 或 E'。

这样的保护性包封层用作阳极 6 与外部环境之间的阻挡层从而将阳极 6 与大气中的气体例如氮、氧和二氧化碳隔离，且还与湿气隔离。因为第一层直接与阳极 6 接触，其相对于阳极的锂是化学和物理上不活泼的，这能够使阳极 6 不被损坏，并且其对于气体是不可渗透的。另外，因为第二层 7 包括氮，所以其对于湿气是不可渗透的。最终，第一和第二层 7 和 8 表现出非常好的机械性能例如它们的硬度，其大于 2GPa，而旋涂的聚合物具有小于 1GPa 的硬度，以及它们的弹性，使很薄的层能被沉积而不破裂。这样的硬度尤其能使微电池处于压力下而不被损坏，并且使微电子领域通常使用的技术能被实施。

因此，图 1 所示的锂微电池 1 优选通过用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 以低于或等于  $150^\circ\text{C}$  的沉积温度在整个阳极 6 上顺序沉积第一和第二层来制造。EME 堆叠和电流收集器可在低温下通过物理气相沉积 (PVD) 方法或通过喷涂 (spraying) 来制造。因此，在低温下进行薄层的沉积使锂微电池和锂微电池布置于其上的基板不受损坏。由于该类型的低温沉积，然后可以例如便宜地将锂微电池集成在包括集成电路的基板上而不必粘着它们，且同时保持集成电路的质量。

在设计来增加保护性包封层的效率的第一供选实施例中，与第一和第二层不同的中间层 9 可布置在第一和第二层 7 和 8 之间，如图 2 所示。中间层包括选自以优选低于或等于 10% 的重量比例掺杂磷的硅氧化物、氢化非晶碳和氟化非晶碳的材料。通过捕获钠或钾类型的移动电荷，掺磷的硅氧化物提高了第一和第二层 7 和 8 的保护性能。中间层 9 也能够在第二层的沉积之前，以低于或等于  $150^\circ\text{C}$  的沉积温度通过 PECVD 实现。中间层 9 优选具有约 1 微米的平均厚度。

锂微电池 1 还可包括氢化非晶碳或氟化非晶碳的最后层 (final layer)，覆盖保护性包封层的第二层 7，该最后层与第二层 7 不同。因此，在图 3 中，锂微电池 1，例如图 2 所示的锂微电池，包括布置在第二层 7 上的最后层 10。最后层 10 呈现非常大的疏水特性，其增强了第二层 7 的热屏蔽作用。最后

层 10 还可以在低于或等于 150°C 的沉积温度通过 PECVD 实现。最后层 10 具有约 1 微米的平均厚度。

在第二供选实施例中，第一和第二层 7 和 8 可形成重复的基础堆叠，于是保护性包封层包括至少两个基础堆叠的叠置。因此，在图 4 中，保护性包封层包括两个第一层 7 和两个第二层 8 的交替。在图 5 所示的供选实施例中，保护性包封层包括两个基础堆叠的叠置，每个基础堆叠包括在该基础堆叠的第一和第二层 7 和 8 之间布置的中间层 9。

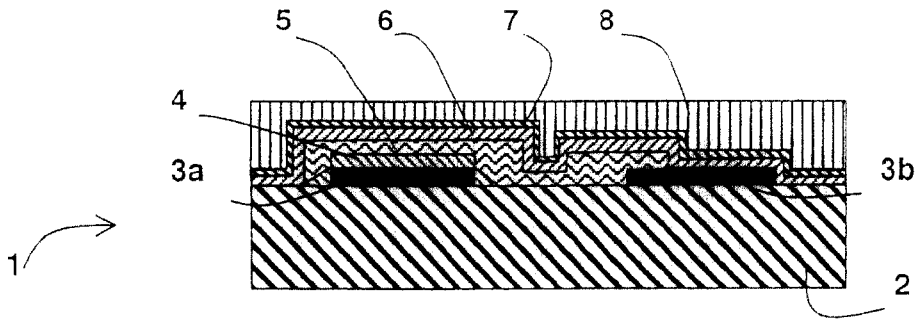


图 1

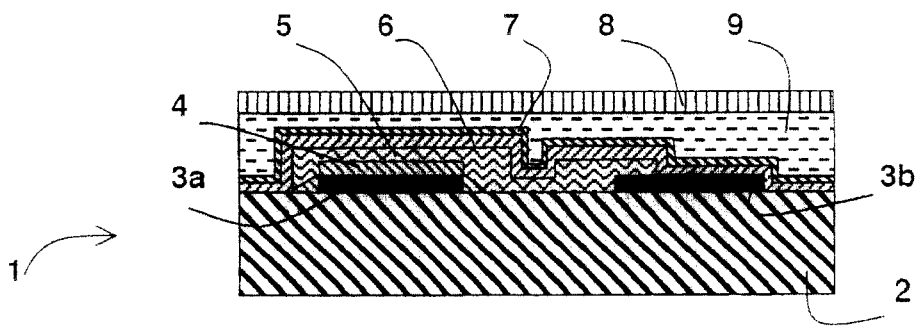


图 2

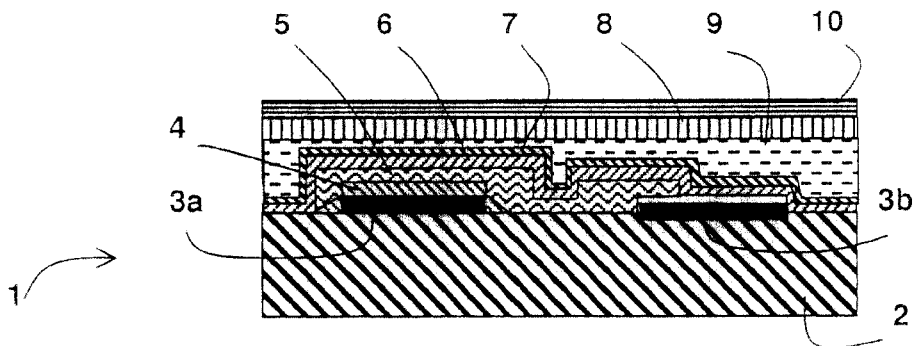


图 3

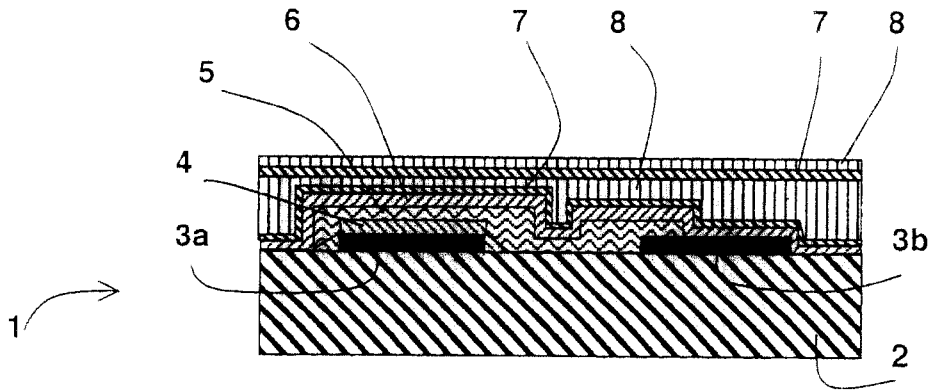


图 4

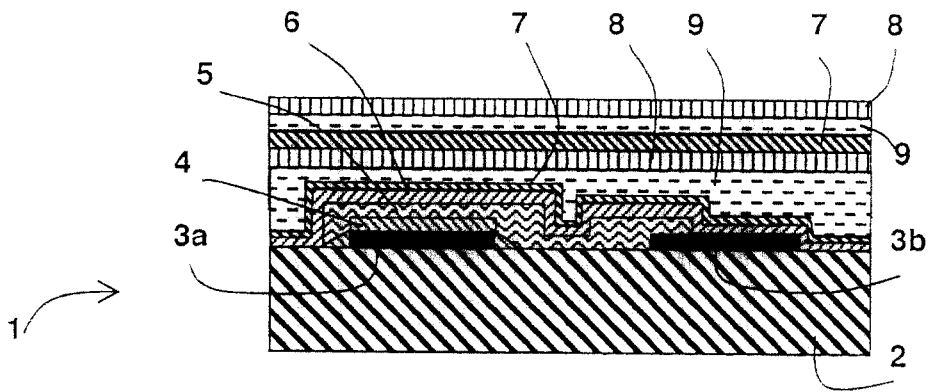


图 5