

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-521827

(P2017-521827A)

(43) 公表日 平成29年8月3日 (2017. 8. 3)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 2/02 (2006. 01)	H O 1 M 2/02 K	5 H O 1 1
H O 1 M 2/08 (2006. 01)	H O 1 M 2/08 K	5 H O 2 9
H O 1 M 2/04 (2006. 01)	H O 1 M 2/04 Z	
H O 1 M 10/0585 (2010. 01)	H O 1 M 10/0585	
H O 1 M 10/052 (2010. 01)	H O 1 M 10/052	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2016-575011 (P2016-575011)	(71) 出願人	504299782 ショット アクチエンゲゼルシャフト S c h o t t A G ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベルクシュトラーセ 10 H a t t e n b e r g s t r . 1 0 , D - 5 5 1 2 2 M a i n z , G e r m a n y
(86) (22) 出願日	平成27年6月23日 (2015. 6. 23)	(74) 代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ ンハルト
(85) 翻訳文提出日	平成29年2月20日 (2017. 2. 20)	(74) 代理人	100098501 弁理士 森田 拓
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/064069	(74) 代理人	100116403 弁理士 前川 純一
(87) 国際公開番号	W02015/197597		
(87) 国際公開日	平成27年12月30日 (2015. 12. 30)		
(31) 優先権主張番号	102014008934. 7		
(32) 優先日	平成26年6月23日 (2014. 6. 23)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	102014010735. 3		
(32) 優先日	平成26年7月23日 (2014. 7. 23)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	102015103857. 9		
(32) 優先日	平成27年3月16日 (2015. 3. 16)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流体含分が少なく、寿命が向上した薄膜バッテリー

(57) 【要約】

本発明は、流体含分が少なく、寿命が向上した薄膜バッテリーに関し、ここでその流体含分は最大2000 ppm、好ましくは最大500 ppm、特に好ましくは最大200 ppm、及び極めて特に好ましくは最大50 ppmであり、さらに、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料、並びにそのような薄膜バッテリーの製造方法に関する。

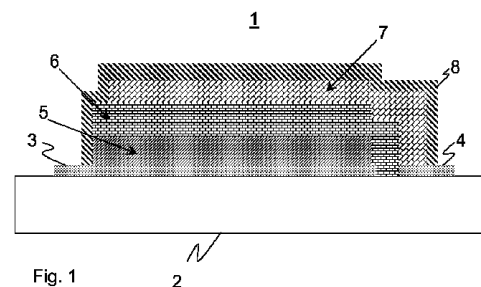


Fig. 1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高い寿命を有する薄膜バッテリー、特にリチウム系薄膜バッテリーであって、ここで寿命は、以下の特徴のうち少なくとも 1 つによって特定されている：

・前記薄膜バッテリーが、少なくとも 5 0 0 0 サイクル、好ましくは少なくとも 1 0 0 0 0 サイクル、特に好ましくは少なくとも 1 5 0 0 0 サイクルというサイクル強度を有し、ここで 1 つのサイクルは、前記薄膜バッテリーの充放電工程を含み、サイクル強度とは、使用不能にならずに、前記薄膜バッテリーに対して最低限実施可能なサイクル数を言い、
・電気エネルギーがバッテリーにもはや蓄えられない、又は電気エネルギーをバッテリーから取り出すことができないという前記薄膜バッテリーの使用不能にならずに、前記薄膜

10

バッテリーは、標準雰囲気下で、少なくとも 1 年、好ましくは少なくとも 2 年、特に好ましくは少なくとも 5 年、貯蔵可能であり、並びに
・前記薄膜バッテリーが、少なくとも 5 0 0 0 時間、好ましくは少なくとも 1 0 0 0 0 時間という持続稼働強度を有し、ここで持続稼働強度とは、バッテリーから能動的に電気エネルギーを取り出す、又は能動的に電気エネルギーをバッテリーに供給する時間を言い、ここで、前記薄膜バッテリーはさらに、僅かな流体含分を有し、ここで流体とは、液状、及び／又は気体状の物質、並びにそれらの化学的、及び物理的な吸着体、及び／又はそれらの誘導体を言い、ここでこの流体の合計含分は、前記薄膜バッテリーの質量に対して 2 0 0 0 p p m 以下、好ましくは 5 0 0 p p m 以下、特に好ましくは 2 0 0 p p m 以下、極めて特に好ましくは 5 0 p p m 以下であり、ここで前記薄膜バッテリーはさらに、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料から成る要素を少なくとも 1 つ有する、前記薄膜バッテリー。

20

【請求項 2】

請求項 1 に記載の薄膜バッテリーにおいて、前記流体が、 H_2O 、 O_2 、 N_2 、 CO_2 、及び／又はハロゲン化水素、及び／又はこれらの化学的及び／又は物理的な吸着体及び／又は誘導体を含有する、前記薄膜バッテリー。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の薄膜バッテリーにおいて、

前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料が、流体含分、特に H_2O 含分を、2 質量%未満、好ましくは 0.5 質量%未満、特に好ましくは 0.2 質量%未満、極めて特に好ましくは 0.05 質量%未満、含有し、ここで流体含分にはまた、前記材料の化学構造内部で結合した流体物質、例えば結晶水、若しくは水和物、若しくは OH 基の形態の物質も含まれる、前記薄膜バッテリー。

30

【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、

前記薄膜バッテリーがさらに、少なくとも 1 つの封入部を有し、ここで該封入部は、前記薄膜バッテリーの少なくとも 1 つの機能層の少なくとも 1 つの界面を、少なくとも部分的に密閉する、前記薄膜バッテリー。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の薄膜バッテリーにおいて、

前記少なくとも 1 つの封入部が少なくとも部分的に、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の形で形成されている、前記薄膜バッテリー。

40

【請求項 6】

請求項 4 又は 5 に記載の薄膜バッテリーにおいて、

前記少なくとも 1 つの封入部が少なくとも部分的に、有機材料及び／又は半有機材料の形で形成されている、前記薄膜バッテリー。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、

前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料が、 $10^{-3} g / (m^2 \cdot d)$ 未満、好ましくは $10^{-5} g / (m^2 \cdot d)$ 未満、特に好ましくは $10^{-6} g / (m$

50

²・d) 未満という流体に対する透過度を有する、前記薄膜バッテリー。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、
前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料がさらに、350℃の温度、周波数 50 Hz の交流で、 $1.0 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 超という比電気抵抗を有する、前記薄膜バッテリー。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、
前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料が、少なくとも 300℃、好ましくは少なくとも 400℃、特に好ましくは少なくとも 500℃、極めて特に好ましくは少なくとも 600℃という最大負荷温度 θ_{Max} を有する、前記薄膜バッテリー。

10

【請求項 10】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、
前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料が、 $2.0 \cdot 10^{-6} / \text{K} \sim 10 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ 、好ましくは $2.5 \cdot 10^{-6} / \text{K} \sim 9.5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ 、特に好ましくは $3.0 \cdot 10^{-6} / \text{K} \sim 9.5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ という範囲の線熱膨張係数 α を有する、前記薄膜バッテリー。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、
前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料が、網目構造形成剤、並びに分離箇所形成剤を含有し、ここで前記分離箇所形成剤と、前記網目構造形成剤との物質質量比の値は、0.25 以下、好ましくは 0.2 以下、特に好ましくは 0.015 ~ 0.16 である、前記薄膜バッテリー。

20

【請求項 12】

請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、
前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料が、等方性に形成されている、前記薄膜バッテリー。

【請求項 13】

請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、
前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料が、非晶質で形成されている、前記薄膜バッテリー。

30

【請求項 14】

請求項 13 に記載の薄膜バッテリーにおいて、
前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料が、ガラスである、前記薄膜バッテリー。

【請求項 15】

請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、
前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料が、基板として、及び／又はスーパーストレートとして存在する、前記薄膜バッテリー。

40

【請求項 16】

請求項 15 に記載の薄膜バッテリーにおいて、
前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料が、熔融法とそれに続いた付形によって得られ、ここで前記材料は好ましくは、帯状物、又は板として形成されており、ここで前記付形は、インラインで熱間成形として、例えばフロート法、オーバーフローフュージョン法、若しくはダウンドロー法で、又はオフラインで、事前に冷却したガラス状成形体をリドロウ法において別個に加熱することにより行う、前記薄膜バッテリー。

【請求項 17】

請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、

50

前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料が、層として存在する、前記薄膜バッテリー。

【請求項 18】

請求項 17 に記載の薄膜バッテリーにおいて、

前記層が、蒸着法、好ましくは電子ビーム蒸着法によって得られる、前記薄膜バッテリー。

【請求項 19】

請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、

前記バッテリーがさらに、流体のためのゲッターを少なくとも 1 つ有する、前記薄膜バッテリー。

【請求項 20】

請求項 19 に記載の薄膜バッテリーにおいて、

前記ゲッターが、流体と非溶解性、又は非常に難溶性の化合物を形成する反応材料及び／又は犠牲材料として形成されている、前記薄膜バッテリー。

【請求項 21】

請求項 19 又は 20 に記載の薄膜バッテリーにおいて、

前記ゲッターが、金属、例えば卑金属、好ましくはアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属、又は金属、例えばアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の混合物若しくは合金、及び／又は吸着剤を含有する、前記薄膜バッテリー。

【請求項 22】

寿命が向上した薄膜バッテリー用の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料であって、

前記材料は、2 質量%未満、好ましくは 0.5 質量%未満、特に好ましくは 0.2 質量%未満、極めて特に好ましくは 0.05 質量%未満という流体含分、特に H_2O 含分を有し、ここで前記流体含分にはまた、前記材料の化学構造内部で結合した流体物質、例えば結晶水、若しくは水和物、若しくは OH 基の形態の物質も含まれ、ここで前記流体含分は、熱分析により、特に示差熱分析、又は熱重量分析、又は示差走査熱量測定により特定されており、ここで前記材料はさらにその構造内に、酸素配位多面体の網目構造形成元素から形成される、角で連結された構造の構成単位の網目構造、特に一般式 $[XO_4]$ の角で連結された四面体の網目構造を有し、前記式中、X は、少なくともケイ素、及び／又はアルミニウムを含み、ここで前記材料は、その構造内にさらに、分離箇所形成剤として働く元素を含有し、ここでさらに、分離箇所形成元素と、網目構造形成元素との物質量比の値は、0.25 以下、好ましくは 0.2 以下、特に好ましくは 0.015 ~ 0.16 である、前記材料。

【請求項 23】

請求項 22 に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料がさらに、等方性に形成されている、前記材料。

【請求項 24】

請求項 22 又は 23 に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料の内部構造が、三次元的に連結した密な網目構造として、実質的に不規則な、前記材料を形成する配位多面体の、非長距離秩序の連結が存在するように形成されている、前記材料。

【請求項 25】

請求項 22 から 24 までのいずれか 1 項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料が、7 質量%以下、好ましくは 5.2 質量%以下、特に好ましくは 2.5 質量%以下、極めて特に好ましくは 0.5 質量%以下、最も好ましくは 0.2 質量%以下という Li_2O 含分を有し、ここで Li_2O 含分は少なくとも 0.1 質量%であり、ここでさら

10

20

30

40

50

に、リチウムの濃度は、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の断面にわたって変化してよい、前記材料。

【請求項 26】

請求項 22 から 25 までのいずれか 1 項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、 $10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 未満、好ましくは $< 10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 未満、特に好ましくは $< 10^{-6} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 未満という流体に対する透過度を有する、前記材料。

【請求項 27】

請求項 22 から 26 までのいずれか 1 項に記載の、無機の、流体不含、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、少なくとも 300°C 、好ましくは少なくとも 400°C 、特に好ましくは少なくとも 500°C 、極めて特に好ましくは少なくとも 600°C という最大負荷温度 θ_{Max} を有する、前記材料。

【請求項 28】

請求項 22 から 27 までのいずれか 1 項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、 350°C の温度、周波数 50 Hz の交流で、 $1.0 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 超という比電気抵抗を有する、前記材料。

【請求項 29】

請求項 22 から 28 までのいずれか 1 項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、 $2.0 \cdot 10^{-6} / \text{K} \sim 10 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ 、好ましくは $2.5 \cdot 10^{-6} / \text{K} \sim 9.5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ 、特に好ましくは $3.0 \cdot 10^{-6} / \text{K} \sim 9.5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ という範囲の線熱膨張係数 α を有する、前記材料。

【請求項 30】

請求項 22 から 29 までのいずれか 1 項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料が、溶融工程とそれに続いた熱間成形、例えばフロート法、ダウンドロー法、若しくはオーバーフローフュージョン法、又はこれらの方法の組み合わせで、又は事前に付形した成形体の加熱及びリドローによって得られ、ここで前記材料は、付形プロセスの終了後、板状成形体として存在する、前記材料。

【請求項 31】

請求項 22 から 30 までのいずれか 1 項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料が、付形の後、又は付形の間にさらに、流体低減されて形成されており、ここで流体低減は、特に最大 500°C での温度処理、及び／又は前記材料の表面の火炎処理によって達成される、前記材料。

【請求項 32】

請求項 22 から 31 までのいずれか 1 項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、 2 mm 未満、好ましくは 1 mm 未満、特に好ましくは $500 \mu\text{m}$ 未満、極めて特に好ましくは $200 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは最大 $100 \mu\text{m}$ という厚さを有する、前記材料。

【請求項 33】

請求項 22 から 29 までのいずれか 1 項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料が層として存在する、前記材料。

【請求項 34】

請求項 33 に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、蒸着法、好ましくは電子ビーム蒸着法によって得られる、前記材料。

【請求項 35】

寿命が向上した薄膜バッテリー、特にリチウム系薄膜バッテリーの製造方法であって、少なくとも以下の工程：

10

20

30

40

50

・流体含分、特に H_2O 含分を、2質量%未満、好ましくは0.5質量%未満、特に好ましくは0.2質量%未満、極めて特に好ましくは0.05質量%未満有する基板を用意する工程、ここで前記流体含分にはまた、材料の化学構造内部で結合された流体物質、例えば結晶水、又は水和物、又はOH基の形の物質も含まれ、

・前記薄膜バッテリーの機能層を施与する工程、並びに

・前記薄膜バッテリーの機能層の封入部を少なくとも1つ、施与する工程、ここで前記封入部は、少なくとも部分的に、前記薄膜バッテリーの少なくとも1つの機能層の少なくとも1つの界面を密閉する、を含む、前記製造方法。

【請求項36】

10

請求項35に記載の製造方法において、

前記基板、及び／又は前記薄膜バッテリーの少なくとも1つの封入部が少なくとも部分的に、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料として形成されている、前記製造方法。

【請求項37】

請求項35又は36に記載の製造方法において、

無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料が、板状成形体の形で基板として存在し、ここで前記基板は、流体不含を達成するために、付形の間、又は付形後に温度処理、特に500℃未満での温度処理、及び／又は火炎処理に供し、ここで前記温度処理は、好ましくは前記薄膜バッテリーの少なくとも1つの機能層の熱的な後処理の間に行う、前記製造方法。

20

【請求項38】

請求項35から37までのいずれか1項に記載の製造方法において、

さらに流体用のゲッター材料、例えば金属、好ましくは卑金属、例えばアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の形態の、及び／又は金属の混合物及び合金の形態のゲッター材料が形成されているか、又はゲッター材料を吸収剤の形で、前記基板上に施与する、前記製造方法。

【請求項39】

請求項38に記載の製造方法において、

前記ゲッター材料を、流体低減プロセスを実施する前、特に温度処理の前に施与し、ここで前記ゲッター材料を、流体低減プロセスの実施後に除去する、前記製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、流体含分が少なく、またそれにより寿命が向上した薄膜バッテリー、特にリチウム系薄膜バッテリーに関する。

【0002】

背景技術

マイクロ電子部材、特に電気エネルギー用の小型化された蓄電素子は、例えばいわゆるスマートカードのために、ますます重要になっている。

40

【0003】

ここで特にリチウム系薄膜バッテリーは、一連の特に好ましい特性、例えば重量の軽さ、及び高い出力密度を有する。ただし今もなお、寿命、サイクル安定性、すなわち充放電サイクルを行える回数に関して、また一般的にその寿命に関して、明らかな問題が存在する。その理由は、リチウムが単体の形で（これは例えばアノード帯電型リチウム系バッテリー若しくは蓄電池であり得る）非常に低い還元電位を有することに、求めることができる。また、リチウム系バッテリー若しくはリチウム系蓄電池のその他の活性バッテリー材料も、劣化反応に対して非常に抵抗力が無い。そこで通常、電気エネルギーのためのリチウム系蓄電素子におけるアノード材料としては、単体の、若しくは金属のリチウムではなく、その耐久性が改善された材料（例えば黒鉛）を使用し、リチウム内に単体材料として

50

(すなわち、酸価数が0)、挿入することができる。しかしながらまたこの材料は、高い反応性を有する。その他のリチウム系バッテリー材料はさらに、高い吸湿性を有する(すなわち、水を引き寄せる作用がある)。

【0004】

よってリチウムと化合可能な多様な化合物が原因で、リチウム含有材料と、流体とが接触することにより非常に容易に、不所望の化合物が形成されることがあり、この化合物はサイクルで行われる蓄電のため、また電気エネルギーの放出のためにはもはや利用できず、相応してリチウム系バッテリー若しくはリチウム系蓄電池の蓄電容量を低下させる。ここでこれは例えば、炭酸リチウム、 Li_2CO_3 、水酸化リチウム、 LiOH 、又はその他の難溶性化合物であってよく、これらの中でリチウムイオン若しくは原子は、強固に結合されており、このため電荷輸送のためには、もはや利用できない。加えて、このリチウム化合物のほとんどはさらに、流体(例えば H_2O 、 CO_2 、 N_2)と結合する特性を有し、これによって流体との厄介な反応により、蓄電池又はバッテリーの蓄電容量が低下するばかりか、ここでも同様に、別のリチウムとの反応につながるさらになお別の流体と結合し、このため総じて、1種の自己強化プロセスが起こる。

10

【0005】

ここで、このような不所望な反応の低減、場合によってはそれどころか、完全な回避というテーマは、電気エネルギー用の改善されたりリチウム系蓄電素子の製造にとって中心的な問題であり、そのため文献では、これについての解決策の手掛かりが極めて多数、論じられている。

20

【0006】

例えば米国特許出願公開第2004/0018424号明細書(US 2004/0018424 A1)は、ポリイミド製の基板を有する、再充電可能なリチウム系薄膜電池を記載している。ポリイミド基板を特別に乾燥させるのだが、ここではまずポリイミドをアセトン中に置き、ここでポリイミド中で結合された、又はポリイミドに吸収された水の少なくとも一部が、交換される。引き続き、熱による乾燥工程が行われる。さらに薄膜電池はなお、透過バリアとして働き、また電池材料を劣化から保護するとされるパリレンからのトップコートも備える。ただし、こうして得られる基材材料からはそれでも、水が完全には除去されておらず、それどころかむしろ、水含分の低下につながるだけである。さらに、重合性封入材料はたいいてい、殊に特に敏感な適用のためには、流体に対して不十分なバリア作用しか有していない。

30

【0007】

米国特許出願公開第2004/0029311(US 2004/0029311 A1)は、封入された電気化学的蓄電素子を記載しており、ここでは多層積層体が、電気化学的蓄電素子の機能層の上にプレスされる。ここで多層積層体は、金属層を有することができる。さらに、蓄電池の下部層と接触して存在する層は、接着性材料からなり、こうして積層体と下部構造との持続的な接触が保証される。ただし通常は、このような積層体は剥離(つまり層の剥がれ)に対して耐性が無い。さらに、有機接着材料自体が、電池の機能材料に腐食的な影響を与える危険性がある。

【0008】

米国特許出願公開第2006/0216589号明細書(US 2006/0216589 A1)はさらに、基板上に様々な機能層が施与されている薄膜バッテリーを記載している。この薄膜バッテリーはさらに、被膜の表面と機能層の表面との間に溝が生じるように、機能層の表面から間隔を空けて施与されている被膜を有する。このバッテリーはさらに、基板と被覆との間にある有機ポリマーに基づく封止若しくは封入によって、環境の影響から保護されている。ここでこの溝は、バッテリーの各充放電サイクルにおいて生じ得るバッテリーの機能層の厚さの変動又は熱による膨張を均一にするために、役立つ。ここでは、このような溝は自然に流体で満たされてしまい、このため流体とバッテリー材料との反応が進行し得るという欠点がある。さらに、ポリマー封入材料は通常、流体(例えば水)に対する透過度が、約 $1\text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ である。これは、このような封止ポリマーのたいいていの適用にと

40

50

って、確かに充分ではあるものの、高出力領域における適用、つまり例えば小型化された電氣的部材、例えば薄膜系リチウムイオンバッテリー、又はリチウムイオン蓄電池の場合、出力性能の限界に突き当たる。

【0009】

さらに米国特許出願公開第2008/0003492号明細書(US 2008/0003492 A1)は、リチウムイオンバッテリー用の気密封入を記載している。ここでこれは、基板と、基板上に施与されて覆われたスーパーストレートとの間に施与されている封入部(つまり同等のものは例えば、密閉部、又はバリア特性を有する多層積層体の形)からなる。ここでも既にさらに先に論じた問題、つまり一方では有機密閉材料の高すぎる透過度と、他方では機能性材料との接触における多層材料からの剥離リスクが生じる。

10

【0010】

米国特許出願公開第2008/0213664号明細書(US 2008/0213664 A1)は、基板材料を加熱するバッテリーの製造方法を記載している。このようにして、表面の不純物のみならず、さらにまた、基板内で化学結合した水、例えば結晶水も除去されるのが望ましい。ここで基板材料の加熱は、第一の層により基板材料を被覆する前に行うことができ、またバッテリーの機能層、リチウムイオンバッテリーの場合には例えばリチウムコバルト酸化物を熱により加熱する間にも、行うことができる。基板内で結合した水(つまり例えば結晶水)を加熱するため、ここでは通常、数百℃の温度が必要となる。よって例えば、結晶水の放出は雲母の場合には通常、500℃以上の温度で行われる。このようにして確かに、例えば雲母系のバッテリー中における流体含分を明らかに低下させることができるものの、それでもなお、まさに層状珪酸塩(その結晶構造内に中空空間を有するか、又は結晶形成層の各層の間にイオン、又は吸収剤を挿入することができる)の場合、完全な流体不含性は達成できない。これは、結晶水が雲母の構成要素であること、及びその完全な駆逐が、結晶構造の崩壊につながることで、ひいては基板の機械的な安定性の損失につながりかねない場合に、より当てはまる。

20

【0011】

米国特許出願公開第2008/0263855号明細書(US 2008/0263855 A1)、並びに米国特許出願公開第2009/0057136号明細書(US 2009/0057136 A1)はそれぞれ同様に、基板(この基板が、流体、特に水を減少させるために加熱される)上でのバッテリーの製造方法を記載しており、ここでこの加熱は、実質的に米国特許出願公開第2008/0213664(US 2008/0213664 A1)記載された方法に相当する。

30

【0012】

米国特許出願公開第2009/0214899号明細書(US 2009/0214899 A1)は、薄膜バッテリーの機能層を保護するために、金属封止部を記載しており、ここでこの封止部は層として形成されており、機能層の少なくとも一部は、特にその端部も、覆われている。第一の封止に加えて、通常はたいてい、残りの、第一の封止層によってなおも覆われていない機能層を保護する、複数の別のさらなる封止部がある。これらもまた金属からなり、また電氣的に接触していてもよい。

【0013】

米国特許出願公開第2010/0190051号明細書(US 2010/0190051 A1)は、薄膜バッテリー用のバリア層を記載している。これは、スズ化合物、例えば酸化スズ、リン酸スズ、又はフルオロリン酸スズから成っていてよく、またガラス、例えばカルコゲン化合物ガラス、テルライトガラス、又はホウ酸ガラスから形成されていてよい。ここでこの層は、薄膜バッテリーの層を封入し、層が空気若しくは湿度にさらされることを防止するか、又はそれどころか完全に回避する。ここでは確かに、これらの層が良好なバリア作用を有することが十分に可能であるが、ここで特にガラス材料は、それ自体が周辺の影響に対して非常に耐性が無い。よって例えば、カルコゲン化合物ガラスは、空気に対して安定的でなく、崩壊してしまう。よってこれらの層材料は、通常的环境条件で貯蔵すべきバッテリーにおける使用には適していない。

40

【0014】

50

米国特許第 5 3 3 8 6 2 5 号明細書 (US 5,338,625) は、リチウム系薄膜バッテリー用の基板として、ガラス基板を記載している。ただし、ここでその水含分、又はその透過の影響については、何ら言及されていない。

【0015】

米国特許第 6 2 1 4 0 6 1 号明細書 (US 6,214,061 B1) は、リチウム電極用の保護を記載している。これは、非晶質若しくはガラス状で形成されていてよい保護層から成るが、ここで同時に、活性バッテリー材料（つまりこの場合にはリチウム）に対してイオン伝導性であるのが望ましく、ここでこの層は常に、被覆法によって作製され、 $5\mu\text{m}$ よりも薄い。ここでリチウム金属、及び塗布された保護層から成るこの系は、封入電極と呼ばれ、これによりリチウム電極は流体（例えばまた窒素）との接触時に、すぐには劣化しない。ただし、通常は保護層の十分なバリア作用が、標準的な雰囲気条件下で存在しない。それと言うのも、技術的な適用に十分な伝導性を有するリチウムイオン伝導性ガラスは、通常それ自体が、例えば水、又は酸素との劣化反応に対して非常に耐性が無いからである。

【0016】

米国特許第 6 3 8 7 5 6 3 号明細書 (US 6,387,563 B1) は、薄膜バッテリー用の保護層を記載しており、ここでこの保護層は、エポキシベースの系、及びガラス層から成る。ここでエポキシ層は、後に施与されるガラス層のための接着層として働き、このガラス層は通常、薄いガラス板から成る。ここでエポキシ層は、ガラス層全体にわたって硬化されていてよい。当初可塑性のエポキシ樹脂を用いることにより、ここでバッテリー内における「ガスポケット」の形成、ひいてはバッテリー材料との反応も十分に回避できる。ただし、ここでもまず液状材料との直接接触が存在することが欠点であり、このことは、反応性流体（例えば O_2 、又は H_2O ）よりもやや少ない程度であったとしても、同様にバッテリー材料の劣化につながりかねない。

【0017】

米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 0 9 8 5 3 2 号明細書 (2013/0098532 A1) は、封入バッテリーの非常によく似た実施形態を記載している。ここではさらにまた、基板の加熱を行うことができる。この封入は、有機化合物（その上に「キャップ」若しくはスーパーストレートを施与する）から成る。バッテリーにおいて溝が残っているか、又は有機封入材料はまた、薄膜バッテリーの層構造を完全に取り囲むように施与されていてよい。

【0018】

米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 2 6 0 2 3 0 号明細書 (US 2013/0260230 A1) は、基板上でのバッテリーの製造方法を記載している。ここでも、基板を加熱し得ることが記載されている。さらに封入部が、バッテリー構造の周囲に施与される。スーパーストレートは有機封入媒体によって、構造全体に結合され、これを閉鎖している。

【0019】

さらに国際公開第 2 0 1 4 / 0 6 2 6 7 6 号 (WO 2014/062676 A1) は、熱膨張係数が $7\sim 10\text{ ppm/K}$ であるガラス基板の使用を記載している。このガラス基板の流体含分に関する記述、又はその透過特性に関する記述は、なされていない。この文献は、バッテリーを封止するためにむしろ、層構造上に載せる様々な層、特に金属製の保護層を記載している。

【0020】

米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 4 0 2 1 1 号明細書 (US 2012/040211 A) は、リチウムイオンバッテリー用の基板として使用可能なガラスフィルムを記載している。このガラスフィルムは、水透過度が $1\text{ g/m}^2\cdot\text{d}$ 未満であり、酸素透過度が、 $1\text{ cc/m}^2\cdot\text{d}$ である。ただしこのような値はそれでもなお非常に高く、封入するための通常のポリマーの尺度にある。さらに、ガラスフィルムの流体含分について、何ら記載されていない。

【0021】

このように従来技術は、特にリチウム系薄膜バッテリー、又はそのような蓄電池のために、薄膜バッテリー若しくは薄膜蓄電池の劣化を回避するための多種多様な手法を示している。ここで上記全てのきっかけは、一定の利点を有するが、別の側面では、重大な欠点

、例えばコストのかかるさらなる方法工程（温度調整の形で）、又は封入のためにポリマーを使用することによる不十分なバッテリー効果、又はバリア層の剥離の危険性と結びついている。よって、寿命が向上した薄膜バッテリー、特にリチウム系薄膜バッテリーを製造するために容易に使用可能な材料に対する需要が、存在する。

【0022】

発明の課題

本発明は、寿命が向上し、また流体、特に腐蝕及び／又は劣化作用をもたらす流体の含分が低い、薄膜バッテリーを提供することを課題とする。本発明のさらなる態様は、流体含分が低い基板材料の提供、また流体含分が低く、寿命が向上した薄膜バッテリーの製造方法に関する。

10

【0023】

発明の概要

本発明による課題は、請求項1に記載の薄膜バッテリー、請求項22に記載の無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料、並びに請求項35に記載の、流体含分が少なく、寿命が向上した薄膜バッテリーの製造方法により解決される。好ましい態様は、それぞれの従属請求項に見られる。

【0024】

ここで本発明の範囲において「バッテリー」、及び「再充電可能なバッテリー」、並びに「蓄電池」は、同義で使用する。よって本発明の薄膜バッテリーは、再充電可能なバッテリーである。

20

【0025】

本発明の薄膜バッテリーは特に、リチウム系薄膜バッテリーである。このような薄膜バッテリーは通常、基板（この上に特定の順序で様々な機能層、例えばカソード及びアノード用の集電体、カソード層、電解質、並びに場合によってはアノードを設ける）、並びにまたさらなる層、例えば周囲環境による劣化から保護するために、バッテリーを封入するための層を有する。バッテリーのこのような構造は例えば、米国特許出願公開第2004/0018424号明細書（US 2004/0018424 A1）に記載されており、ここでバッテリーの正確な設計は、その型式や製造元によって異なっている。

【0026】

本発明の薄膜バッテリー、特にリチウム系薄膜バッテリーは、高い寿命を有し、ここでこのようなバッテリーの寿命は、様々なやり方で特定できる。

30

【0027】

よって、例えば再充電可能な薄膜バッテリーにとっては、いわゆるサイクル強度が特に重要になる。ここでサイクル強度とは、バッテリーについて規定の使用で、つまりいわゆる過放電などを回避しながら、バッテリーが使用不能になることなく、可能になる実施可能な充放電工程の回数を意味する。ここでバッテリーが使用不能になるとは、バッテリーにもはやエネルギーを供給できない、又はバッテリーからエネルギーを取り出すことができない、又はバッテリーの蓄電容量が、当初蓄電容量の80%未満に低下しているということである。ここで1つのサイクルは、それぞれ1回の充填工程、及び／又は放電工程を含む。

40

【0028】

さらにまた、周囲条件又は「標準雰囲気」下での、すなわち、温度及び湿度を制御していないところでのバッテリーの貯蔵性が重要になる。ここで薄膜バッテリーは、その空間的な広がりやが僅かなため、皮下適用でも使用できる。

【0029】

薄膜バッテリーの貯蔵、及びサイクル強度に加えてさらにまた、いわゆる持続稼働強度が重要である。これは、バッテリーから実際に能動的にエネルギーを取り出せる時間、若しくはバッテリーに能動的にエネルギーを供給できる時間を意味する。

【0030】

本発明の薄膜バッテリーは、以下の特徴のうち少なくとも1つが満たされているように

50

、寿命が向上している：

- ・そのサイクル強度は、少なくとも5000サイクル、好ましくは少なくとも10000サイクル、及び特に好ましくは少なくとも15000サイクルである。

- ・標準的な、すなわち制御していない、特に温度及び／又は湿度の観点で制御されていない周囲において、少なくとも1年、好ましくは少なくとも2年、特に好ましくは少なくとも5年、貯蔵可能である、又は

- ・持続稼働強度は、少なくとも5000時間、好ましくは少なくとも10000時間である。

【0031】

さらに、本発明の薄膜バッテリーは、流体含分が少ない。ここで流体としては、本発明の範囲において、液状、及び／又は気体状の物質を言い、またその化学的又は物理的な吸着体、及び／又はそれらの誘導体を言う。ここで本発明において誘導体とは、固体状で存在するものの、例えば熱の供給により、またそれにより生じる誘導体の分解によって、容易に再度流体の形態へと移行可能な流体の化合物と理解される。

【0032】

ここで流体とは例えば、液状の形態での水、若しくは水蒸気としての水、又は吸着体の形で化学的若しくは物理的に結合した表面水として存在するもの、又は例えば結晶水として、本発明の意味合いにおいて誘導体としての構造中に固体状で存在するものである。同様にCO₂は、気体状、又は吸着されて存在することができ、特にLiOHに吸着されて、又は炭酸塩の形で存在し得る。

【0033】

本発明による薄膜バッテリーの合計含分は、薄膜バッテリーの質量に対して、2000ppm以下、好ましくは500ppm以下、特に好ましくは200ppm以下、極めて特に好ましくは50ppm以下である。ここで対象、例えば薄膜バッテリー、又はこのように流体含分が低い材料は、本発明の範囲においてまた、実質的に流体不含とも言う。

【0034】

さらに、本発明の薄膜バッテリーは、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料から成る要素を少なくとも1つ有する。

【0035】

本発明の1つの実施形態によれば流体は、H₂O、O₂、N₂、CO₂、及び／又は水素ハロゲン化物、及び／又はこれらの化学的、及び／又は物理的な吸着体、及び／又はこれらの誘導体を含む。

【0036】

本発明のさらなる実施形態によれば、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料は、流体含分、特にH₂O含分が、2質量%未満、好ましくは0.5質量%未満、特に好ましくは0.2質量%未満、並びに極めて特に好ましくは0.05質量%未満であり、ここで流体含分にはまた、材料の化学構造内部で結合された流体物質、例えば結晶水、又は水和物、又はOH基の形の物質も含まれる。

【0037】

ここで無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の流体含分は、熱分析によって、例えば示差熱分析によって、又は熱重量分析によって、又は示差走査熱量測定によって、特定する。

【0038】

本発明のさらなる実施形態において、薄膜バッテリーはさらに、少なくとも1つの封入部を有し、ここでこの封入部は、薄膜バッテリーの少なくとも1つの機能層の少なくとも1つの界面を、少なくとも部分的に密封する。ここでバッテリーの機能層とは、バッテリーにおける電気エネルギー充電工程及び放電工程に能動的に、例えばカソード、アノードとして、又は電子伝導性機能、またはイオン伝導性機能の形で関与している層であると理解される。

【0039】

ここで好ましくは、少なくとも1つの封入部が、少なくとも部分的に無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の形で形成されている。

【0040】

さらに封入部は、ただしまた、少なくとも部分的に有機及び／又は半有機材料の形で、例えば官能性有機基を有するSiO₂ゲルからのハイブリッド材料として、形成されている。

【0041】

ここで無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の本発明による材料は、流体、特に水に対する透過度が、 $10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 未満、好ましくは $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 未満、特に好ましくは $10^{-6} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 未満である。

10

【0042】

本発明のさらなる態様において、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の本発明による材料はさらに、比電気抵抗が350℃の温度、周波数50Hzの交流で $1.0 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 超である。

【0043】

無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の本発明による材料は好ましくは、最大負荷温度 θ_{Max} が、少なくとも300℃、好ましくは少なくとも400℃、特に好ましくは少なくとも500℃、極めて特に好ましくは少なくとも600℃であることによって特徴付けられる。ここで最大負荷温度とは、材料の機能適性が（例えばその機械的安定性の形で）、なおも完全に保証されている温度、又はなおも有意な変換反応が起こらない温度を言う。ここで最大負荷温度は、化合物にとって、（例えば複数の、またガス状の成分への分解により）材料の有意な分解につながる温度、又はそれ自体の融点、又は軟化温度であり得る。ガラス状の材料である限り、ここで最大負荷温度としては通常、 T_g が採用される。ここでいわゆる転移温度、又はガラス転移温度 T_g は、5K／分の加熱速度で測定した場合、膨張曲線の両方の弧における接線の交点によって測定されている。これは、ISO 7884-8、若しくはDIN 52324による測定に相当する。

20

【0044】

本発明のさらなる実施形態において、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の本発明による材料は、線熱膨張係数 α が、 $2.0 \cdot 10^{-6} / \text{K} \sim 10 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ の範囲、好ましくは $2.5 \cdot 10^{-6} / \text{K} \sim 9.5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ の範囲、特に好ましくは $3.0 \cdot 10^{-6} / \text{K} \sim 9.5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ の範囲にある。ここで線熱膨張係数 α は、特に記載の無い限り、20～300℃の範囲を意味する。 α 、及び $\alpha_{20 \sim 300}$ という記載は、本発明の範囲において、同義で使用する。記載した値は、ISO 7991に従って統計的な測定で特定されている、標準的な平均熱膨張係数である。

30

【0045】

無機の、ケイ素含有、特にシリケートの、実質的に流体不含の本発明による材料は好ましくは、網目構造形成剤、及び分離箇所形成剤を含有し、ここで分離箇所形成剤と、網目構造形成剤との物質質量比の値は、0.25以下、好ましくは0.2以下、特に好ましくは0.015～0.16である。ここで網目構造形成剤とは、酸素と配位多面体を形成する元素を言い、ここでこの配位多面体が相互に連結し、大きい、場合によってはそれどころか無限のマクロ分子へとまとまることができる。これに対して分離箇所形成剤とは、各配位多面体の間の結合を中断させ、重合度の減少につながる元素を言う。ここで分離箇所形成剤として働くのは例えば、アルカリ金属、及び／又はアルカリ土類金属であり、網目構造形成剤としては例えば、アルミニウム、及び／又はホウ素、及び／又はケイ素が考慮される。

40

【0046】

ここで無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の本発明による材料は、その構造内に好ましくは、酸素配位多面体の網目構造形成元素から形成される、角で連結された構造の構成単位、特に一般式 $[\text{XO}_4]$ の角で連結された四面体の網目構造を有し、ここでXは、少なくともケイ素及び／又はアルミニウムを含む。

50

【0047】

ここでまさに配位多面体の多数の連結可能性によって、このように形成された固体の構造内において比較的大きな、例えば流体の挿入に適した中空空間が生じる。そこで例えば、雲母若しくは層状珪酸塩は一般的に、その結晶構造内に層を有し、この層内では、配位多面体（この場合、酸素により配位されて四面体になったケイ素）が、六角のリング状に配置されており、その中心に流体を挿入することができる。さらに、層状珪酸塩の層の間に、さらなる化合物を挿入することができる。層状珪酸塩のこの大きな収容力はまた、膨潤性と呼ばれることもあり、例えば適切に有機基を加えることによって、多様に工業的に利用されるが、流体不含であることが必要となる場合には、欠点となる。

【0048】

しかしながらまた、別のより稠密なケイ素含有、特にケイ酸塩の材料、例えばガーネット構造を有するケイ酸塩もまた、その構造において優先方位を有し、これは例えば、巨視的には分離可能性として、又は特定の材料に対する好ましい透過性の形態でも、示すことができる。よってガーネット構造の場合、ケイ酸塩は流路（これを通じて、適切な化学組成物の場合、例えばイオンを移動させることができる）を有することが知られている。これは、いわゆるLLZO材料の場合に利用され、ここでこれはリチウム、ランタン、ジルコン、及び酸素から構成される材料であり（ここで、ジルコンの一部はまた、ニオブ、又はタンタル、又は類似の元素によって置き換えられていてよい）、特に高いリチウムイオン伝導性を有する。

【0049】

このような優先方位と、これに掛かる流体に対する透過の危険性、及び／又は貯蔵性を回避するため、本発明の好ましい実施形態によれば、等方性で形成されている。等方性とは、その特性があらゆる空間方向において、同じように形成されている材料を言う。

【0050】

ここで好ましい実施形態において、本発明による無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料は、非晶質で形成されている。

【0051】

これは好ましくは、ガラスである。

【0052】

本発明のさらなる実施形態によれば、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料は、本発明による薄膜バッテリーにおける基板として、及び／又はスーパーストレートとして、理解できる。

【0053】

ここで「基板」とは、後続の構造物のための下地（これは本来の薄膜バッテリーを形成する）を言い、スーパーストレートとは、例えば薄膜バッテリーの完成した被覆に施与された被覆に施与された被膜を言う。

【0054】

ここで本発明の範囲においてスーパーストレートとは、基板としてではなく、つまりさらなる改良物又は構造物を設けるための下地としてではなく、置かれた要素（例えば被膜）、又はカバーガラスとして、使用する場合、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料と理解される。ここでスーパーストレートは同様にそれ自体を、スーパーストレートとしての、例えばカバーガラスとしての使用前に、別途のプロセスに掛けられていてよく、その一方で基板の機能を、この別個のプロセスのために担うことができ、例えば構造物又は構造を有することができ、例えば光学的透過性の選択的な調整のための光学的なコーティングを有することができる。

【0055】

ここでスーパーストレートは本発明の範囲において、基板と同じ材料から、つまり、基板と同一の化学組成で形成されてよい。これは例えば、基板及びスーパーストレートが、熱応力を回避するために、できるだけ同じ熱膨張係数を有するのが望ましい場合に、利点である。

10

20

30

40

50

【0056】

ただしまた、基板及びスーパーストレートが、適切に異なる材料から成っていることも可能である。例えばスーパーストレートが単に、流体の漏出に対する拡散バリアとして使用される場合、つまり例えば光学的若しくは化学的な特性がそれほど重要でない場合には、価格面で有利な材料、例えば比較的厚いガラス（ソーダ石灰ガラスの組成を有するもの、また別の、例えば光学的コーティングが無いもの）を使用することができる。

【0057】

流体の漏出に対して十分な拡散バリアを保証するためにはさらに、基板とスーパーストレートとの間に封入部が必要となる。このような側方バリアは例えば、適切なポリマーによって行うことができる。さらにまた特に、特別に高い拡散バリアが必要、又は望ましい場合には、このようなバリアを、低融点ガラス（Glaslot）の使用によって作製することもできる。さらにはまた、このような低融点ガラスを熱膨張の観点で適切に調整することもできる。例えば基板及びスーパーストレートの熱膨張係数が異なっていれば、低融点ガラスの熱膨張係数が平均値を取るように、この熱膨張係数を選択することができる。さらに、低融点ガラスの熱膨張係数は通常、関連する蓄電素子の活性成分に対して調整されていてよい。

【0058】

ここで好ましくは、基板もスーパーストレートも、同じ無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料から形成されている。

【0059】

無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の本発明による材料を、本発明による薄膜バッテリーにおいて、基板として、及び／又はスーパーストレートとして使用する場合、本発明の実施形態によれば、これは溶融プロセスと、これに続く付形によって得られ、ここでこの材料は好ましくは、帯状、又は板状、例えば帯状ガラス、又はガラス板として形成されており、ここで付形は、熱間成形プロセスとしてインラインで、例えばフロート法、オーバーフローフュージョン法、又はダウンドロー法で行うか、又はオフラインで事前に冷却したガラス状成形体をリドロロー法で別個に加熱することにより、行う。

【0060】

ただしまた、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の、本発明による薄膜バッテリーの材料は、代替的に、又はさらに、層として存在することもできる。

【0061】

本発明の好ましい実施形態によれば、材料が層として存在する場合、これは蒸着工程によって、好ましくは電子ビーム蒸着工程によって得られる。

【0062】

本発明のさらなる実施形態によれば、本発明による薄膜バッテリーはさらに、少なくとも1つの流体ゲッターを有する。ここでゲッターとは、それ自体流体と結合可能な材料を言う。

【0063】

ここでこのゲッターは好ましくは、流体により非溶解性、又は非常に難溶性の化合物を形成する反応材料及び／又は犠牲材料として形成されている。

【0064】

ここで本発明のさらなる実施形態において、このゲッターは金属、例えば卑金属、好ましくはアルカリ金属、若しくはアルカリ土類金属、又は金属（例えばアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属）の混合物若しくは合金、及び／又は吸着剤を含有する。ここで吸着剤とは、流体と吸着により結合可能な材料を言う。

【0065】

電気化学的エネルギー蓄積体のための流体ゲッターは確かに、基本的には新しくない。そこで例えば、国際公開第2014/016039号（WO 2014/016039 A1）は、化合物V1（これはフッ素含有化合物V2とともに、非揮発性、非気体状のフッ素結合性化合物V3を形成可能である）を記載している。

【0066】

米国特許出願公開第2012/0050942号明細書(US 2012/0050942 A1)は、HF又は水素と結合可能な材料を記載している。

【0067】

ここでこれら2つの文献に共通しているのは、ここで液体電解質(すなわち、溶媒、並びに導電性塩から成るもの)を利用するリチウム系システムに関係していることである。水又は水素がエネルギー蓄積体に到達すると、フッ化水素HFが形成され、これは例えばバッテリーの膨張、最悪の場合にはバッテリーカバーが機械的に使用不能になること(危険な物質の流出と結びついている)につながりかねない。このことは加えてさらに、非溶解性リチウム化合物(例えばLiF)の形成につながりかねず、これによりシステムから電気的なエネルギー蓄積にとって重要な元素が取り去られてしまう。

10

【0068】

このHF及び/又は水素ゲッターに対して、これとは反対に本発明によるゲッター材料はむしろ、別の流体、例えば水の他に酸素及び/又は窒素も吸着されるように形成されている。上記ゲッター材料にとって有効なメカニズムはさらに、本発明の対象である純粋な固体バッテリーでは有効ではないことがある。ここではむしろ、従来技術に記載された反応の進行に必要な重要な成分が欠けている。特にフッ素は、このような固体バッテリーにおいて存在せず、このためHFゲッターリングは示されていない。

【0069】

本発明の好ましい実施態様によれば、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の本発明による材料は、2mm未満、好ましくは1mm未満、特に好ましくは500µm未満、極めて特に好ましくは200µm以下、最も好ましくは最大100µmという厚さを有する。

20

【0070】

本発明の特に好ましい実施形態では、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料は、一定量のリチウムを有する。このことは特に、本発明による薄膜バッテリーがリチウム系薄膜バッテリーである場合に、利点となる。材料の流体不含性を達成するための手法のいずれかを行う場合(すなわち例えば温度処理)、これは機能層の施与後に初めて行い(例えば機能層の温度処理の間)、これによってバッテリーは、例えば電気的なエネルギー蓄積性能の点で向上した性能を有し、このようなりチウム含分は特に有利である。

30

【0071】

ここでLi₂O含分は、7.0質量%以下、好ましくは5.2質量%以下、又は特に好ましくは2.5質量%以下、極めて特に好ましくは0.5質量%以下、最も好ましくは0.2質量%以下であり、ここでLi₂O含分は少なくとも0.1質量%である。

【0072】

本発明による薄膜バッテリーは、少なくとも以下の工程を含む方法によって製造できる：

- ・流体含分、特にH₂O含分を、2質量%未満、好ましくは0.5質量%未満、特に好ましくは0.2質量%未満、極めて特に好ましくは0.05質量%未満有する基板を用意する工程、ここで流体含分にはまた、材料の化学構造内部で結合された流体物質、例えば結晶水、又は水和物、又はOH基の形の物質も含まれ、
- ・薄膜バッテリーの機能層を施与する工程、並びに
- ・薄膜バッテリーの機能層の封入部を少なくとも1つ、施与する工程、ここでこの封入部は、少なくとも部分的に、薄膜バッテリーの少なくとも1つの機能層の少なくとも1つの界面を密閉する。

40

【0073】

ここで本発明のさらなる実施形態において、基板、及び/又は薄膜バッテリーの少なくとも1つの封入部は、少なくとも部分的に、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料として形成されている。

50

【0074】

ここで本発明の好ましい実施形態において、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料は、板状成形体の形で存在し、ここで基板は、流体不含を達成するために、付形の間、又は付形後にも温度処理、特に500℃未満での温度処理、及び／又は火炎処理に供し、ここでこの温度処理は、好ましくは薄膜バッテリーの機能層のうち少なくとも1つを熱的に後処理する間に、行う。

【0075】

本発明のさらなる実施形態ではさらに、流体用のゲッター材料、例えば金属形態、好ましくは卑金属形態、例えばアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の形態の、及び／又は金属の混合物及び合金の形態のゲッター材料が形成されているか、又は吸収剤の形態でのゲッター材料を、基板に施与する。

10

【0076】

本発明のさらなる実施形態において、ここでゲッター材料は、流体低減プロセスを実施する前に、つまり例えば温度処理の前に施与し、ゲッター材料はその実施後に除去する。

【0077】

実施例：

以下の表には、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の例示的な組成が、幾つか示されている。

【0078】

実施例1

20

無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の組成はさらに、例示的に以下の組成により質量%で示されている：

【化1】

SiO ₂	30 ~ 85
B ₂ O ₃	3 ~ 20
Al ₂ O ₃	0 ~ 15
Na ₂ O	3 ~ 15
K ₂ O	3 ~ 15
ZnO	0 ~ 12
TiO ₂	0,5 ~ 10
CaO	0 ~ 0,1

30

【0079】

実施例2

無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の別の組成はさらに、例示的に以下の組成により質量%で示されている：

40

【化 2】

SiO ₂	58 ~ 65
B ₂ O ₃	6 ~ 10, 5
Al ₂ O ₃	14 ~ 25
MgO	0 ~ 3
CaO	0 ~ 9
BaO	0 ~ 8, 好ましくは 3 ~ 8
ZnO	0 ~ 2,

10

ここでMgO、CaO、及びBaOの含分の合計は、8～18質量%の範囲にあることが特徴的である。

【0080】

実施例 3

また、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の別の組成はさらに、例示的に以下の組成により質量%で示されている：

【化 3】

SiO ₂	55 ~ 75
Na ₂ O	0 ~ 15
K ₂ O	0 ~ 14, 好ましくは 2 ~ 14
Al ₂ O ₃	0 ~ 15
MgO	0 ~ 4
CaO	3 ~ 12
BaO	0 ~ 15
ZnO	0 ~ 5
TiO ₂	0 ~ 2

20

30

【0081】

実施例 4

また、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の別の組成はさらに、例示的に以下の組成により質量%で示されている：

【化 4】

SiO ₂	61
B ₂ O ₃	10
Al ₂ O ₃	18
MgO	2, 8
CaO	4, 8
BaO	3, 3

40

【0082】

この組成では、以下のような特性が得られる：

50

$\alpha_{(20 \sim 300)} \quad 3.2 \cdot 10^{-6} / K$
 $T_g \quad 717^\circ C$
 密度 $2.43 \text{ g} / \text{cm}^3$ 。

【0083】

実施例 5

また無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の別の組成はさらに、例示的に以下の組成により質量%で示されている：

【化 5】

SiO ₂	64,0	10
B ₂ O ₃	8,3	
Al ₂ O ₃	4,0	
Na ₂ O	6,5	
K ₂ O	7,0	
ZnO	5,5	
TiO ₂	4,0	
Sb ₂ O ₃	0,6	20
Cl ⁻	0,1	

【0084】

この組成では、以下のような特性が得られる：

$\alpha_{(20 \sim 300)} \quad 7.2 \cdot 10^{-6} / K$
 $T_g \quad 557^\circ C$
 密度 $2.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 。

【0085】

実施例 6

さらなる別個の板状要素は例示的に、以下の組成によって質量%で示されている：

30

【化 6】

SiO ₂	69 +/- 5	
Na ₂ O	8 +/- 2	
K ₂ O	8 +/- 2	
CaO	7 +/- 2	
BaO	2 +/- 2	
ZnO	4 +/- 2	40
TiO ₂	1 +/- 1	

【0086】

この組成では、以下のような特性が得られる：

$\alpha_{(20 \sim 300)} \quad 9.4 \cdot 10^{-6} / K$
 $T_g \quad 533^\circ C$
 密度 $2.55 \text{ g} / \text{cm}^3$ 。

【0087】

実施例 7

また、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の別の組成はさ

50

らに、例示的に以下の組成により質量％で示されている：

【化 7】

SiO ₂	80 +/- 5
B ₂ O ₃	13 +/- 5
Al ₂ O ₃	2,5 +/- 2
Na ₂ O	3,5 +/- 2
K ₂ O	1 +/- 1

10

【0088】

この組成では、以下のような特性が得られる：

$$\alpha_{(20 \sim 300)} = 3.25 \cdot 10^{-6} / \text{K}$$

$$T_g = 525^\circ\text{C}$$

$$\text{密度} = 2.2 \text{ g} / \text{cm}^3。$$

【0089】

実施例 8

また、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の別の組成はさらに、例示的に以下の組成により質量％で示されている：

【化 8】

SiO ₂	62,3
Al ₂ O ₃	16,7
Na ₂ O	11,8
K ₂ O	3,8
MgO	3,7
ZrO ₂	0,1
CeO ₂	0,1
TiO ₂	0,8
As ₂ O ₃	0,7

20

30

【0090】

この組成では、以下のような特性が得られる：

$$\alpha_{(20 \sim 300)} = 8.6 \cdot 10^{-6} / \text{K}$$

$$T_g = 607^\circ\text{C}$$

$$\text{密度} = 2.4 \text{ g} / \text{cm}^3。$$

【0091】

実施例 9

また、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の別の組成はさらに、例示的に以下の組成により質量％で示されている：

40

【化 9】

SiO ₂	62,2
Al ₂ O ₃	18,1
B ₂ O ₃	0,2
P ₂ O ₅	0,1
Li ₂ O	5,2
Na ₂ O	9,7
K ₂ O	0,1
CaO	0,6
SrO	0,1
ZnO	0,1
ZrO ₂	3,6

10

【0092】

この組成では、以下のような特性が得られる：

20

$\alpha_{(20 \sim 300)} \quad 8.5 \cdot 10^{-6} / K$

$T_g \quad 505^\circ C$

密度 $2.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 。

【0093】

実施例 10

また、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含有の材料の別の組成はさらに、例示的に以下の組成により質量%で示されている：

【化 10】

SiO ₂	52
Al ₂ O ₃	17
Na ₂ O	12
K ₂ O	4
MgO	4
CaO	6
ZnO	3,5
ZrO ₂	1,5

30

40

【0094】

この組成では、以下のような特性が得られる：

$\alpha_{(20 \sim 300)} \quad 9.7 \cdot 10^{-6} / K$

$T_g \quad 556^\circ C$

密度 $2.6 \text{ g} / \text{cm}^3$ 。

【0095】

実施例 11

また、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含有の材料の別の組成はさらに、例示的に以下の組成により質量%で示されている：

50

【化 1 1】

SiO ₂	62
Al ₂ O ₃	17
Na ₂ O	13
K ₂ O	3,5
MgO	3,5
CaO	0,3
SnO ₂	0,1
TiO ₂	0,6

10

【0 0 9 6】

この組成では、以下のような特性が得られる：

$$\alpha_{(20 \sim 300)} = 8 \cdot 3 \cdot 10^{-6} / \text{K}$$

$$T_g = 623^\circ\text{C}$$

$$\text{密度} = 2.4 \text{ g} / \text{cm}^3。$$

20

【0 0 9 7】

実施例 1 2

また、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含有の材料の別の組成はさらに、例示的に以下の組成により質量％で示されている：

【化 1 2】

SiO ₂	61,1
Al ₂ O ₃	19,6
B ₂ O ₃	4,5
Na ₂ O	12,1
K ₂ O	0,9
MgO	1,2
CaO	0,1
SnO ₂	0,2
CeO ₂	0,3

30

【0 0 9 8】

この組成では、以下のような特性が得られる：

$$\alpha_{(20 \sim 300)} = 8 \cdot 9 \cdot 10^{-6} / \text{K}$$

$$T_g = 600^\circ\text{C}$$

$$\text{密度} = 2.4 \text{ g} / \text{cm}^3。$$

40

【0 0 9 9】

実施例 1 3

また、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含有の材料の別の組成はさらに、例示的に以下の組成により質量％で示されている：

【化 1 3】

SiO ₂	50 ~ 65	
Al ₂ O ₃	15 ~ 20	
B ₂ O ₃	0 ~ 6	
Li ₂ O	0 ~ 6	
Na ₂ O	8 ~ 15	
K ₂ O	0 ~ 5	10
MgO	0 ~ 5	
CaO	0 ~ 7, 好ましくは 0 ~ 1	
ZnO	0 ~ 4, 好ましくは 0 ~ 1	
ZrO ₂	0 ~ 4	
TiO ₂	0 ~ 1, 好ましくは実質的に TiO ₂ 不含	

【0 1 0 0】

さらにガラス中には、P₂O₅、S r O、B a Oが0～1質量%、また清澄剤のS n O₂ 20
、C e O₂、又はA s₂O₃、又はその他の清澄剤が0～1質量%、含まれていてよい。

【0 1 0 1】

実施例 1 4

また、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の別の組成はさ
らに、例示的に以下の組成により質量%で示されている：

【化 1 4】

SiO ₂	58 ~ 65	
B ₂ O ₃	6 ~ 10, 5	
Al ₂ O ₃	14 ~ 25	30
MgO	0 ~ 5	
CaO	0 ~ 9	
BaO	0 ~ 8	
SrO	0 ~ 8	
ZnO	0 ~ 2	

【0 1 0 2】

40

実施例 1 5

また、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の別の組成はさ
らに、例示的に以下の組成により質量%で示されている：

【化 1 5】

SiO ₂	59,7
Al ₂ O ₃	17,1
B ₂ O ₃	7,8
MgO	3,4
CaO	4,2
SrO	7,7
BaO	0,1

10

【0 1 0 3】

この組成では、以下のような特性が得られる：

$$\alpha_{(20 \sim 300)} \quad 3.8 \cdot 10^{-6} / K$$

$$T_g \quad 719^\circ C$$

$$\text{密度} \quad 2.51 \text{ g} / \text{cm}^3。$$

【0 1 0 4】

実施例 1 6

また、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の別の組成はさらに、例示的に以下の組成により質量%で示されている： 20

【化 1 6】

SiO ₂	59,6
Al ₂ O ₃	15,1
B ₂ O ₃	9,7
CaO	5,4
SrO	6,0
BaO	2,3
ZnO	0,5
Sb ₂ O ₃	0,4
As ₂ O ₃	0,7

30

【0 1 0 5】

この組成では、以下のような特性が得られる：

$$\alpha_{(20 \sim 300)} \quad 3.8 \cdot 10^{-6} / K$$

$$\text{密度} \quad 2.5 \text{ g} / \text{cm}^3。$$

40

【0 1 0 6】

実施例 1 7

また、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の別の組成はさらに、例示的に以下の組成により質量%で示されている：

【化 17】

SiO ₂	58,8
Al ₂ O ₃	14,6
B ₂ O ₃	10,3
MgO	1,2
CaO	4,7
SrO	3,8
BaO	5,7
Sb ₂ O ₃	0,2
As ₂ O ₃	0,7

10

【0107】

この組成では、以下のような特性が得られる：

$$\alpha_{(20 \sim 300)} \quad 3.73 \cdot 10^{-6} / \text{K}$$

$$T_g \quad 705^\circ\text{C}$$

$$\text{密度} \quad 2.49 \text{ g} / \text{cm}^3。$$

20

【0108】

実施例 18

また、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含有の材料の別の組成はさらに、例示的に以下の組成により質量％で示されている：

【化 18】

SiO ₂	62,5
B ₂ O ₃	10,3
Al ₂ O ₃	17,5
MgO	1,4
CaO	7,6
SrO	0,7

30

【0109】

この組成では、以下のような特性が得られる：

$$\alpha_{(20 \sim 300)} \quad 3.2 \text{ ppm} / \text{K}$$

$$\text{密度} \quad 2.38 \text{ g} / \text{cm}^3。$$

【0110】

40

実施例 19

また、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含有の材料の別の組成はさらに、例示的に以下の組成により質量％で示されている：

【化 1 9】

SiO ₂	55 ~ 75	
Na ₂ O	0 ~ 15	
K ₂ O	0 ~ 14	
Al ₂ O ₃	0 ~ 15	
MgO	0 ~ 4	
CaO	3 ~ 12	10
BaO	0 ~ 15	
ZnO	0 ~ 5	

【0 1 1 1】

実施例 2 0

また、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含有の材料の別の組成はさらに、例示的に以下の組成により質量%で示されている：

【化 2 0】

SiO ₂	74,3	20
Na ₂ O	13,2	
K ₂ O	0,3	
Al ₂ O ₃	1,3	
MgO	0,2	
CaO	10,7	

【0 1 1 2】

この組成では、以下のような特性が得られる：

$$\alpha_{(20 \sim 300)} = 9.0 \text{ ppm/K}$$

$$T_g = 573^\circ\text{C}.$$

【0 1 1 3】

実施例 2 1

また、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含有の材料の別の組成はさらに、例示的に以下の組成により質量%で示されている：

【化 2 1】

SiO ₂	72,8	
Na ₂ O	13,9	40
K ₂ O	0,1	
Al ₂ O ₃	0,2	
MgO	4,0	
CaO	9,0	

【0 1 1 4】

この組成では、以下のような特性が得られる：

$$\alpha_{(20 \sim 300)} = 9.5 \text{ ppm/K}$$

T_g 564℃。

【0115】

実施例22

【化22】

SiO_2	60,7
Al_2O_3	16,9
Na_2O	12,2
K_2O	4,1
MgO	3,9
ZrO_2	1,5
SnO_2	0,4
CeO_2	0,3

10

【0116】

実施例23

無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の別の組成はさらに、
例示的に以下の組成により質量%で示されている：

20

【化23】

SiO_2	84,1
B_2O_3	11,0
R_2O	3,3
Al_2O_3	0,5,

ここで R_2O は、材料中に存在するアルカリ金属イオンの合計を意味し、さらに好ましくは Na_2O 、 Li_2O 、及び K_2O を含有する。

30

【0117】

上記全ての実施例において、特に記載の無い限り、選択的に清澄剤（例えば SnO_2 、 CeO_2 、 As_2O_3 、 Cl^- 、 F^- 、硫酸塩）が0～1質量%、含まれていてよい。

【0118】

さらに、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料には、材料の強度を向上させる特別な処理が施されていることもあり得る。この材料がガラスであれば、このような処理は特に強化、例えば熱による及び／又は化学的な強化、特に化学的な強化である。

【0119】

ここでガラスの化学的な強化は、交換浴におけるイオン交換によって得られる。強化ガラスを使用する場合、これは電氣的な蓄積系の機能層の施与前に、化学的な強化を有することを特徴とし、イオン交換層 L_{DOL} の厚さが少なくとも10 μm 、好ましくは少なくとも15 μm 、及び最も好ましくは少なくとも25 μm 、並びにガラスの表面における圧縮応力(σ_{CS})が、好適には少なくとも100MPa、好適には少なくとも200MPa、特に好適には少なくとも300MPa、極めて特に好ましくは480MPa、又はそれより高いことを特徴とする。

40

【0120】

電氣的な蓄積系の機能層の施与及び後処理の間、工程条件によっては、基板として使用するガラスの応力状態の変化が起こりうる。ここで意外なことに、ここでガラスのプレス

50

トレスはゼロになることはなく、むしろガラス内には残留応力が保たれ、これによって基板として使用するガラスの強度全体が、従来の、非強化型ガラスに比して、向上している。

【0121】

完成したエネルギー蓄積体において基板として存在するガラスは、ここで少なくとも部分的に、化学的に強化されたガラスとして存在することを特徴とし、ここで化学的な強化は少なくとも部分的に、交換浴におけるイオン交換によって、また後続の熱負荷によって特徴付けられ、イオン交換層 (L_{DOL}) の厚さは、少なくとも $10\mu m$ 、好ましくは少なくとも $15\mu m$ 、最も好ましくは少なくとも $25\mu m$ であり、またガラス表面 (σ_{CS}) における圧縮応力は、少なくとも $100MPa$ 、好ましくは少なくとも $200MPa$ 、特に好ましくは少なくとも $300MPa$ 、極めて特に好ましくは $480MPa$ 、又はそれより高く、ここで熱負荷前のイオン交換層の厚さは、熱負荷後のイオン交換層の厚さよりも小さく、熱負荷前のガラス表面における圧縮応力は、熱負荷後のガラス表面の圧縮応力よりも大きい。

【0122】

本発明の実施形態において、ガラスの化学的な強化は、リチウムイオンが含まれている交換浴で得られる。よって例えばまた、様々なアルカリ金属イオン、例えばカリウム、及び僅少～極僅少のリチウム割合を有する交換浴もあり得る。段階的なプロセス、例えばカリウムとの交換、及びリチウム含有浴による迅速なさらなる交換を行うことができる。

【0123】

さらには、 Li_2O 含分が組成物中に含まれていないのであれば、不可避の痕跡量の割合を超える有意な Li_2O 含分が含まれているように、説明した実施例を変形することができる。このような割合は、 0.1 質量%以上という Li_2O 含分から、もたらされる。

【0124】

ここで板状の別個の要素の組成物による変性は、場合によっては存在する他のアルカリ金属酸化物を、板状の別個の要素の組成物において割合に応じて低下させるように行うことができ、これによって残りの成分の含分は、アルカリ金属酸化物に対して同じであるか、又は Li_2O は付加的に、残りの成分に加えられ、これによってその割合が相応して低下する。

【0125】

Li_2O が板状の別個の要素に含有されている場合、その割合は少なくとも 0.1 質量%であり、さらには 7.0 質量%未満、好ましくは 5.2 質量%未満、特に好ましくは 2.5 質量%未満、極めて特に好ましくは 0.5 質量%未満、最も好ましくは 0.2 質量%未満、特に好ましくは 0.1 質量%未満である。

【図面の簡単な説明】

【0126】

【図1】本発明による薄膜バッテリーの概略的な図を示す。

【図2】本発明によるさらなる薄膜バッテリーの概略的な図を示す。

【図3】本発明による無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の板状構成の概略的な図を示す。

【0127】

ここで図1には、本発明による薄膜バッテリー1が示されている。このバッテリーは、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料から成る基板2を有する。この基板には、一連の異なる層が施与されている。例示的に、また本実施例に制限されることなく、ここで基板2上にはまず、2つの集電体層(3がカソード用、4がアノード用)が設けられている。このような集電体層は通常、厚さが数マイクロメートルであり、金属、例えば銅、白金、アルミニウム、又はチタンから成る。集電体層3を土台として、カソード層5が存在する。薄膜バッテリー1がリチウム系薄膜バッテリーであれば、カソードはリチウム遷移金属化合物、好ましくは酸化リチウムから形成されており、例えば $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、又は $LiFePO_4$ から形成されている。さらに、基板上に、

またカソード層 5 と少なくとも部分的に重なりながら、電解質 6 が設けられており、ここでこの電解質は、リチウム系薄膜バッテリーが存在する場合、たいてい L i P O N (リチウムと、酸素、リン、及び窒素との化合物) である。さらに、バッテリー 1 は、アノード 7 を有し、ここでこれは例えば、リチウム-チタン酸化物であってよく、又は金属リチウムでもあり得る。アノード層 7 は少なくとも部分的に、電解質層 6 と、また集電体層 4 と重なっている。バッテリー 1 はさらに、封入層 8 を有する。

【0128】

ここで少なくとも基板 2 は、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料として形成されており、ここで実質的に流体不含とは、本発明の範囲において、流体を 2 質量%未満、好ましくは 0.5 質量%未満、極めて特に好ましくは 0.2 質量%未満しか有さない材料であると理解される。ここで封入層 8 はまた、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料として形成されていてよい。

10

【0129】

ここで薄膜バッテリー 1 の封入部若しくは封止部とは、本発明の範囲において、バッテリー 1 への流体若しくはその他の腐蝕性材料の攻撃を防止する、又は少なくとも大幅に低減するあらゆる材料と理解される。ここでこのような封入部の特徴は、薄膜バッテリーの少なくとも 1 つの機能層の少なくとも 1 つの界面が少なくとも部分的に、封入部によって封止されているか、若しくは密閉されていることである (例えば材料に覆われることにより)。

【0130】

20

図 2 には、本発明による薄膜バッテリー 1 のさらなる実施形態が図示されている。ここで、薄膜バッテリー 1 の構造は、実質的に図 1 における薄膜バッテリー 1 の構造に相当するが、ただし封入部は異なって形成されている。よってここでは、封入層 8 が薄膜バッテリー 1 の層構造全体を取り囲むように、封入層 8 が形成されている。封入層 8 にはさらに、スーパーストレート 9 が配置されており、これは例えば同様に、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の本発明による材料から形成されていてよい。封入層 8 が有機、若しくは半有機材料から形成されていれば、スーパーストレートは、流体に対するさらなる透過バリアとなる。

【0131】

30

図 3 は、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の本発明による材料の概略図を示し、ここでは板状成形体 10 として形成されている。板状、又は板とは、本発明の範囲において、1 つの空間方向における広がり、他の 2 つの空間方向における広がりよりも最大で半分の大きさである成形体と言う。本発明において帯状物とは、その長さ、その幅、及びその厚さが、以下の関係にある成形体と言う：成形体の長さが、成形体の幅の少なくとも 10 倍超であり、また成形体の厚さの少なくとも 2 倍である。

【符号の説明】

【0132】

1 薄膜バッテリー、 2 基板、 3 カソード用集電体層、 4 アノード用集電体層、 5 カソード、 6 電解質、 7 アノード、 8 封入層、 9 スーパーストレート、 10 板状成形体

40

【図 1】

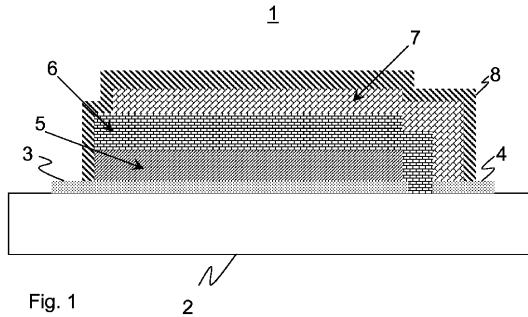


Fig. 1

【図 2】

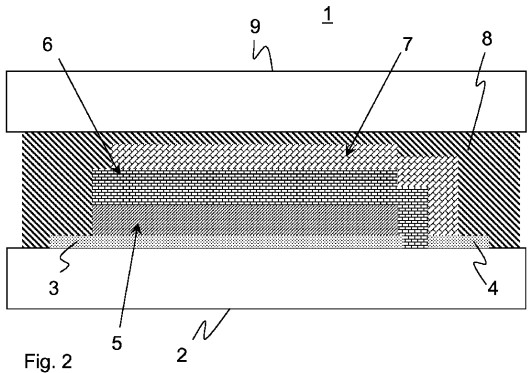


Fig. 2

【図 3】

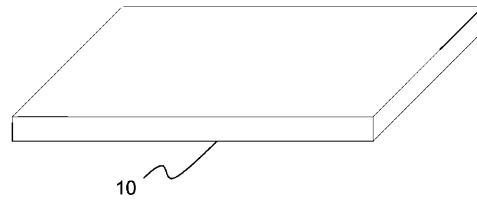


Fig. 3

【手続補正書】

【提出日】平成28年8月28日(2016.8.28)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

請求項 30 から 32 までのいずれか 1 項に記載の製造方法で製造される、高い寿命を有する薄膜バッテリー、特にリチウム系薄膜バッテリーであって、ここで寿命は、以下の特徴のうち少なくとも 1 つによって特定されている：

- ・前記薄膜バッテリーが、少なくとも 5000 サイクル、好ましくは少なくとも 10000 サイクル、特に好ましくは少なくとも 15000 サイクルというサイクル強度を有し、ここで 1 つのサイクルは、前記薄膜バッテリーの充放電工程を含み、サイクル強度とは、使用不能にならずに、前記薄膜バッテリーに対して最低限実施可能なサイクル数を言い、
- ・電気エネルギーがバッテリーにもはや蓄えられない、又は電気エネルギーをバッテリーから取り出すことができないという前記薄膜バッテリーの使用不能にならずに、前記薄膜バッテリーは、標準雰囲気下で、少なくとも 1 年、好ましくは少なくとも 2 年、特に好ましくは少なくとも 5 年、貯蔵可能であり、並びに

- ・前記薄膜バッテリーが、少なくとも 5000 時間、好ましくは少なくとも 10000 時間という持続稼働強度を有し、ここで持続稼働強度とは、バッテリーから能動的に電気エネルギーを取り出す、又は能動的に電気エネルギーをバッテリーに供給する時間を言い、ここで、前記薄膜バッテリーはさらに、僅かな流体含分を有し、ここで流体とは、液状、及び／又は気体状の物質、並びにそれらの化学的、及び物理的な吸着体、及び／又はそれ

らの誘導体を言い、ここでこの流体の合計含分は、前記薄膜バッテリーの質量に対して 2000 ppm 以下、好ましくは 500 ppm 以下、特に好ましくは 200 ppm 以下、極めて特に好ましくは 50 ppm 以下であり、前記流体が、 H_2O 、 O_2 、 N_2 、 CO_2 、及びハロゲン化水素、及びこれらの化学的及び物理的な吸着体、及び非揮発性リチウム化合物、例えば LiF を含有し、ここで前記薄膜バッテリーはさらに、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料から成る要素を少なくとも 1 つ有し、前記材料は流体含分、特に H_2O 含分を、2 質量%未満、好ましくは 0.5 質量%未満、特に好ましくは 0.2 質量%未満、極めて特に好ましくは 0.05 質量%未満、含有し、ここで流体含分にはまた、前記材料の化学構造内部で結合した流体物質、例えば結晶水、若しくは水和物、若しくは OH 基の形態の物質も含まれる、前記薄膜バッテリー。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の薄膜バッテリーにおいて、

前記薄膜バッテリーがさらに、少なくとも 1 つの封入部を有し、ここで該封入部は、前記薄膜バッテリーの少なくとも 1 つの機能層の少なくとも 1 つの界面を、少なくとも部分的に密閉する、前記薄膜バッテリー。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の薄膜バッテリーにおいて、

前記少なくとも 1 つの封入部が少なくとも部分的に、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料の形で形成されている、前記薄膜バッテリー。

【請求項 4】

請求項 2 又は 3 に記載の薄膜バッテリーにおいて、

前記少なくとも 1 つの封入部が少なくとも部分的に、有機材料及び／又は半有機材料の形で形成されている、前記薄膜バッテリー。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、

前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料がさらに、350℃の温度、周波数 50 Hz の交流で、 $1.0 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 超という比電気抵抗を有する、前記薄膜バッテリー。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、

前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、少なくとも 300℃、好ましくは少なくとも 400℃、特に好ましくは少なくとも 500℃、極めて特に好ましくは少なくとも 600℃という最大負荷温度 θ_{Max} を有する、前記薄膜バッテリー。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、

前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、 $2.0 \cdot 10^{-6} / \text{K} \sim 10 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ 、好ましくは $2.5 \cdot 10^{-6} / \text{K} \sim 9.5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ 、特に好ましくは $3.0 \cdot 10^{-6} / \text{K} \sim 9.5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ の範囲という線熱膨張係数 α を有する、前記薄膜バッテリー。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、

前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、網目構造形成剤、並びに分離箇所形成剤を含有し、ここで前記分離箇所形成剤と、前記網目構造形成剤との物質質量比の値は、0.25 以下、好ましくは 0.2 以下、特に好ましくは 0.015～0.16 である、前記薄膜バッテリー。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、

前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、等方性に形成されている、前記薄膜バッテリー。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、
前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、非晶質で形成されている、前記薄膜バッテリー。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 に記載の薄膜バッテリーにおいて、
前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、ガラスである、前記薄膜バッテリー。

【請求項 1 2】

請求項 1 から 1 1 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、
前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、基板として、及び／又はスーパーストレートとして存在する、前記薄膜バッテリー。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載の薄膜バッテリーにおいて、
前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、溶融法とそれに続いた付形によって得られ、ここで前記材料は好ましくは、帯状物、又は板として形成されており、ここで前記付形は、インラインで熱間成形として、例えばフロート法、オーバーフローフュージョン法、若しくはダウンドロー法で、又はオフラインで、事前に冷却したガラス状成形体をリドロウ法において別個に加熱することにより行う、前記薄膜バッテリー。

【請求項 1 4】

請求項 1 から 1 3 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーにおいて、
前記バッテリーがさらに、流体のためのゲッターを少なくとも 1 つ有する、前記薄膜バッテリー。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 に記載の薄膜バッテリーにおいて、
前記ゲッターが、流体と非溶解性、又は非常に難溶性の化合物を形成する反応材料及び／又は犠牲材料として形成されている、前記薄膜バッテリー。

【請求項 1 6】

請求項 1 4 又は 1 5 に記載の薄膜バッテリーにおいて、
前記ゲッターが、金属、例えば卑金属、好ましくはアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属、又は金属、例えばアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の混合物若しくは合金、及び／又は吸着剤を含有する、前記薄膜バッテリー。

【請求項 1 7】

寿命が向上した薄膜バッテリー用の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料であって、

前記材料は、2 質量%未満、好ましくは 0.5 質量%未満、特に好ましくは 0.2 質量%未満、極めて特に好ましくは 0.05 質量%未満という流体含分、特に H₂O 含分を有し、ここで前記流体含分にはまた、前記材料の化学構造内部で結合した流体物質、例えば結晶水、若しくは水和物、若しくは OH 基の形態の物質も含まれ、ここで前記流体含分は、熱分析により、特に示差熱分析、又は熱重量分析、又は示差走査熱量測定により特定されており、ここで前記材料はさらにその構造内に、酸素配位多面体の網目構造形成元素から形成される、角で連結された構造の構成単位の網目構造、特に一般式 [XO₄] の角で連結された四面体の網目構造を有し、前記式中、X は、少なくともケイ素、及び／又はアルミニウムを含み、ここで前記材料は、その構造内にさらに、分離箇所形成剤として働く元素を含有し、ここでさらに、分離箇所形成元素と、網目構造形成元素との物質量比の値は、0.25 以下、好ましくは 0.2 以下、特に好ましくは 0.015 ~ 0.16 である、前記材料。

【請求項 1 8】

請求項 1 7 に記載の無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料がさらに、等方性に形成されている、前記材料。

【請求項 19】

請求項17又は18に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料の内部構造が、三次元的に連結した密な網目構造として、実質的に不規則な、前記材料を形成する配位多面体の、非長距離秩序の連結が存在するように形成されている、前記材料。

【請求項 20】

請求項17から19までのいずれか1項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料が、7質量%以下、好ましくは5.2質量%以下、特に好ましくは2.5質量%以下、極めて特に好ましくは0.5質量%以下、最も好ましくは0.2質量%以下という Li_2O 含分を有し、ここで Li_2O 含分は少なくとも0.1質量%であり、ここでさらに、リチウムの濃度は、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の断面にわたって変化してよい、前記材料。

【請求項 21】

請求項17から20までのいずれか1項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、 $10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 未満、好ましくは $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 未満、特に好ましくは $10^{-6} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 未満という流体に対する透過度を有する、前記材料。

【請求項 22】

請求項17から21までのいずれか1項に記載の、無機の、流体不含、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、少なくとも 300°C 、好ましくは少なくとも 400°C 、特に好ましくは少なくとも 500°C 、極めて特に好ましくは少なくとも 600°C という最大負荷温度 θ_{Max} を有する、前記材料。

【請求項 23】

請求項17から22までのいずれか1項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、 350°C の温度、周波数 50 Hz の交流で、 $1.0 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 超という比電気抵抗を有する、前記材料。

【請求項 24】

請求項17から23までのいずれか1項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、 $2.0 \cdot 10^{-6} / \text{K} \sim 10 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ 、好ましくは $2.5 \cdot 10^{-6} / \text{K} \sim 9.5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ 、特に好ましくは $3.0 \cdot 10^{-6} / \text{K} \sim 9.5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ の範囲という線熱膨張係数 α を有する、前記材料。

【請求項 25】

請求項17から24までのいずれか1項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料が、溶融工程とそれに続いた熱間成形、例えばフロート法、ダウンドロー法、若しくはオーバーフローフュージョン法、又はこれらの方法の組み合わせで、又は事前に付形した成形体の加熱及びリドローによって得られ、ここで前記材料は、付形プロセスの終了後、板状成形体として存在する、前記材料。

【請求項 26】

請求項17から25までのいずれか1項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料が、付形の後、又は付形の間にさらに、流体低減されて形成されており、ここで流体低減は、特に最大 500°C での温度処理、及び／又は前記材料の表面の火炎処理によって達成される、前記材料。

【請求項 27】

請求項17から26までのいずれか1項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、2mm未満、好ましくは1mm未満、特に好ましくは $500 \mu\text{m}$ 未満、極めて特に好ましくは $200 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましく

は最大100 μmという厚さを有する、前記材料。

【請求項28】

請求項17から24までのいずれか1項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料が層として存在する、前記材料。

【請求項29】

請求項28に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、蒸着法、好ましくは電子ビーム蒸着法によって得られる、前記材料。

【請求項30】

寿命が向上した薄膜バッテリー、特にリチウム系薄膜バッテリーの製造方法であって、少なくとも以下の工程：

- ・流体含分、特にH₂O含分を、2質量%未満、好ましくは0.5質量%未満、特に好ましくは0.2質量%未満、極めて特に好ましくは0.05質量%未満有する基板を用意する工程、ここで前記流体含分にはまた、材料の化学構造内部で結合された流体物質、例えば結晶水、又は水和物、又はOH基の形の物質も含まれ、

- ・前記薄膜バッテリーの機能層を施与する工程、並びに

- ・前記薄膜バッテリーの機能層の封入部を少なくとも1つ、施与する工程、ここで前記封入部は、少なくとも部分的に、前記薄膜バッテリーの少なくとも1つの機能層の少なくとも1つの界面を密閉する、

を含み、ここで前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、板状成形体の形で基板として存在し、ここで前記基板は、流体不含を達成するために、付形の間、又は付形後に温度処理、特に500℃未満での温度処理、及び／又は火炎処理に供し、ここで前記温度処理は、前記薄膜バッテリーの少なくとも1つの機能層の熱的な後処理の間に行う、前記製造方法。

【請求項31】

請求項30に記載の製造方法において、

さらに流体用のゲッター材料、例えば金属、好ましくは卑金属、例えばアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の形態の、及び／又は金属の混合物及び合金の形態のゲッター材料が形成されているか、又はゲッター材料を吸収剤の形で、前記基板上に施与する、前記製造方法。

【請求項32】

請求項31に記載の製造方法において、

前記ゲッター材料を、流体低減プロセスを実施する前、特に温度処理の前に施与し、ここで前記ゲッター材料を、流体低減プロセスの実施後に除去する、前記製造方法。

【手続補正書】

【提出日】平成29年3月27日(2017.3.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

寿命が向上した薄膜バッテリー用の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料であって、

前記材料は、2質量%未満、好ましくは0.5質量%未満、特に好ましくは0.2質量%未満、極めて特に好ましくは0.05質量%未満という流体含分、特にH₂O含分を有し、ここで前記流体含分にはまた、前記材料の化学構造内部で結合した流体物質、例えば結晶水、若しくは水和物、若しくはOH基の形態の物質も含まれ、ここで前記流体含分は

、熱分析により、特に示差熱分析、又は熱重量分析、又は動的示差走査熱量測定により特定されており、ここで前記材料はさらにその構造内に、酸素配位多面体の網目構造形成元素から形成される、角で連結された構造の構成単位の網目構造、特に一般式 $[XO_4]$ の角で連結された四面体の網目構造を有し、前記式中、Xは、少なくともケイ素、及び／又はアルミニウムを含み、ここで前記材料は、その構造内にさらに、分離箇所形成剤として働く元素を含有し、ここでさらに、分離箇所形成元素と、網目構造形成元素との物質質量比の値は、0.25以下、好ましくは0.2以下、特に好ましくは0.015～0.16である、前記材料。

【請求項2】

請求項1に記載の無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料がさらに、等方性に形成されている、前記材料。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料の内部構造が、三次元的に連結した密な網目構造として、実質的に不規則な、前記材料を形成する配位多面体の、非長距離秩序の連結が存在するように形成されている、前記材料。

【請求項4】

請求項1から3までのいずれか1項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料が、7質量%以下、好ましくは5.2質量%以下、特に好ましくは2.5質量%以下、極めて特に好ましくは0.5質量%以下、最も好ましくは0.2質量%以下という Li_2O 含分を有し、ここで Li_2O 含分は少なくとも0.1質量%であり、ここでさらに、リチウムの濃度は、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料の断面にわたって変化してよい、前記材料。

【請求項5】

請求項1から4までのいずれか1項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、 $10^{-3} g / (m^2 \cdot d)$ 未満、好ましくは $10^{-5} g / (m^2 \cdot d)$ 未満、特に好ましくは $10^{-6} g / (m^2 \cdot d)$ 未満という流体に対する透過度を有する、前記材料。

【請求項6】

請求項1から5までのいずれか1項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、少なくとも300℃、好ましくは少なくとも400℃、特に好ましくは少なくとも500℃、極めて特に好ましくは少なくとも600℃という最大負荷温度 θ_{Max} を有する、前記材料。

【請求項7】

請求項1から6までのいずれか1項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、350℃の温度、周波数50Hzの交流で、 $1.0 \cdot 10^6 \Omega \cdot cm$ 超という比電気抵抗を有する、前記材料。

【請求項8】

請求項1から7までのいずれか1項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、 $2.0 \cdot 10^{-6} / K \sim 10 \cdot 10^{-6} / K$ 、好ましくは $2.5 \cdot 10^{-6} / K \sim 9.5 \cdot 10^{-6} / K$ 、特に好ましくは $3.0 \cdot 10^{-6} / K \sim 9.5 \cdot 10^{-6} / K$ の範囲という線熱膨張係数 α を有する、前記材料。

【請求項9】

請求項1から8までのいずれか1項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料が、溶融工程とそれに続いた熱間成形、例えばフロート法、ダウンドロー法、若しくはオーバーフローフュージョン法、又はこれらの方法の組み合わせで、又は事前に

付形した成形体の加熱及びリドローによって得られ、ここで前記材料は、付形プロセスの終了後、板状成形体として存在する、前記材料。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料が、付形の後、又は付形の間にさらに、流体低減されて形成されており、ここで流体低減は、特に最大 500℃での温度処理、及び／又は前記材料の表面の火炎処理によって達成される、前記材料。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、2mm未満、好ましくは1mm未満、特に好ましくは500µm未満、極めて特に好ましくは200µm以下、最も好ましくは最大100µmという厚さを有する、前記材料。

【請求項 12】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、

前記材料が層として存在する、前記材料。

【請求項 13】

請求項 1 2 に記載の、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の、実質的に流体不含の材料において、前記材料が、蒸着法、好ましくは電子ビーム蒸着法によって得られる、前記材料。

【請求項 14】

寿命が向上した薄膜バッテリー、特にリチウム系薄膜バッテリーの製造方法であって、少なくとも以下の工程：

- ・流体含分、特にH₂O含分を、2質量%未満、好ましくは0.5質量%未満、特に好ましくは0.2質量%未満、極めて特に好ましくは0.05質量%未満有する基板を用意する工程、ここで前記流体含分にはまた、材料の化学構造内部で結合された流体物質、例えば結晶水、又は水和物、又はOH基の形の物質も含まれ、

- ・前記薄膜バッテリーの機能層を施与する工程、並びに

- ・前記薄膜バッテリーの機能層の封入部を少なくとも1つ、施与する工程、ここで前記封入部は、少なくとも部分的に、前記薄膜バッテリーの少なくとも1つの機能層の少なくとも1つの界面を密閉する、

を含み、ここで前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、板状成形体の形で基板として存在し、ここで前記基板は、流体不含を達成するために、付形の間、又は付形後に温度処理、特に500℃未満での温度処理、及び／又は火炎処理に供し、ここで前記温度処理は、前記薄膜バッテリーの少なくとも1つの機能層の熱的な後処理の間に行う、前記製造方法。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の製造方法において、

さらに流体用のゲッター材料、例えば金属、好ましくは卑金属、例えばアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の形態の、及び／又は金属の混合物及び合金の形態のゲッター材料が形成されているか、又はゲッター材料を吸着剤の形で、前記基板上に施与する、前記製造方法。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の製造方法において、

前記ゲッター材料を、流体低減プロセスを実施する前、特に温度処理の前に施与し、ここで前記ゲッター材料を、流体低減プロセスの実施後に除去する、前記製造方法。

【請求項 17】

請求項 14 から 16 までのいずれか 1 項に記載の、寿命が向上した薄膜バッテリー、特にリチウム系薄膜バッテリーの製造方法であって、ここで寿命は、以下の特徴のうち少な

くとも1つによって特定されている：

・前記薄膜バッテリーが、少なくとも5000サイクル、好ましくは少なくとも10000サイクル、特に好ましくは少なくとも15000サイクルというサイクル強度を有し、ここで1つのサイクルは、前記薄膜バッテリーの1回の充放電工程を含み、サイクル強度とは、使用不能にならずに、前記薄膜バッテリーに対して最低限実施可能なサイクル数を言い、

・電気エネルギーがバッテリーにもはや蓄えられない、又は電気エネルギーをバッテリーから取り出すことができないという前記薄膜バッテリーの使用不能にならずに、前記薄膜バッテリーは、標準雰囲気下で、少なくとも1年、好ましくは少なくとも2年、特に好ましくは少なくとも5年、貯蔵可能であり、並びに

・前記薄膜バッテリーが、少なくとも5000時間、好ましくは少なくとも10000時間という持続稼働強度を有し、ここで持続稼働強度とは、バッテリーから能動的に電気エネルギーを取り出す、又は能動的に電気エネルギーをバッテリーに供給する時間を言い、ここで、前記薄膜バッテリーはさらに、僅かな流体含分を有し、ここで流体とは、液状、及び／又は気体状の物質、並びにそれらの化学的、及び物理的な吸着質、及び／又はそれらの誘導体を言い、ここでこの流体の合計含分は、前記薄膜バッテリーの質量に対して2000ppm以下、好ましくは500ppm以下、特に好ましくは200ppm以下、極めて特に好ましくは50ppm以下であり、前記流体が、 H_2O 、 O_2 、 N_2 、 CO_2 、及びハロゲン化水素、及びこれらの化学的及び物理的な吸着質、及び非揮発性リチウム化合物、例えばLiFを含有し、ここで前記薄膜バッテリーはさらに、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料から成る要素を少なくとも1つ有し、前記材料は流体含分、特に H_2O 含分を、2質量%未満、好ましくは0.5質量%未満、特に好ましくは0.2質量%未満、極めて特に好ましくは0.05質量%未満、含有し、ここで流体含分にはまた、前記材料の化学構造内部で結合した流体物質、例えば結晶水、若しくは水和物、若しくはOH基の形態の物質も含まれる、前記薄膜バッテリーの製造方法。

【請求項18】

請求項17に記載の薄膜バッテリーの製造方法において、

前記薄膜バッテリーがさらに、少なくとも1つの封入部を有し、ここで該封入部は、前記薄膜バッテリーの少なくとも1つの機能層の少なくとも1つの界面を、少なくとも部分的に密閉する、前記薄膜バッテリーの製造方法。

【請求項19】

請求項18に記載の薄膜バッテリーの製造方法において、

前記少なくとも1つの封入部が少なくとも部分的に、無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料の形で形成されている、前記薄膜バッテリーの製造方法。

【請求項20】

請求項18又は19に記載の薄膜バッテリーの製造方法において、

前記少なくとも1つの封入部が少なくとも部分的に、有機材料及び／又は半有機材料の形で形成されている、前記薄膜バッテリーの製造方法。

【請求項21】

請求項17から20までのいずれか1項に記載の薄膜バッテリーの製造方法において、

前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料がさらに、350℃の温度、周波数50Hzの交流で、 $1.0 \cdot 10^6 \Omega \text{cm}$ 超という比電気抵抗を有する、前記薄膜バッテリーの製造方法。

【請求項22】

請求項17から21までのいずれか1項に記載の薄膜バッテリーの製造方法において、

前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、少なくとも300℃、好ましくは少なくとも400℃、特に好ましくは少なくとも500℃、極めて特に好ましくは少なくとも600℃という最大負荷温度 θ_{Max} を有する、前記薄膜バッテリーの製造方法。

【請求項23】

請求項17から22までのいずれか1項に記載の薄膜バッテリーの製造方法において、

前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、 $2.0 \cdot 10^{-6}/K \sim 10 \cdot 10^{-6}/K$ 、好ましくは $2.5 \cdot 10^{-6}/K \sim 9.5 \cdot 10^{-6}/K$ 、特に好ましくは $3.0 \cdot 10^{-6}/K \sim 9.5 \cdot 10^{-6}/K$ の範囲という線熱膨張係数 α を有する、前記薄膜バッテリーの製造方法。

【請求項 24】

請求項 17 から 23 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーの製造方法において、前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、網目構造形成剤、並びに分離箇所形成剤を含有し、ここで前記分離箇所形成剤と、前記網目構造形成剤との物質量比の値は、0.25 以下、好ましくは 0.2 以下、特に好ましくは 0.015 ~ 0.16 である、前記薄膜バッテリーの製造方法。

【請求項 25】

請求項 17 から 24 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーの製造方法において、前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、等方性に形成されている、前記薄膜バッテリーの製造方法。

【請求項 26】

請求項 17 から 25 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーの製造方法において、前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、非晶質で形成されている、前記薄膜バッテリーの製造方法。

【請求項 27】

請求項 26 に記載の薄膜バッテリーの製造方法において、前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、ガラスである、前記薄膜バッテリーの製造方法。

【請求項 28】

請求項 17 から 27 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーの製造方法において、前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、基板として、及び／又はスーパーストレートとして存在する、前記薄膜バッテリーの製造方法。

【請求項 29】

請求項 28 に記載の薄膜バッテリーの製造方法において、前記無機の、ケイ素含有、特にケイ酸塩の材料が、溶融法とそれに続いた付形によって得られ、ここで前記材料は好ましくは、帯状物、又は板として形成されており、ここで前記付形は、インラインで熱間成形として、例えばフロート法、オーバーフローフュージョン法、若しくはダウンドロー法で、又はオフラインで、事前に冷却したガラス状成形体をリドロウ法において別個に加熱することにより行う、前記薄膜バッテリーの製造方法。

【請求項 30】

請求項 17 から 29 までのいずれか 1 項に記載の薄膜バッテリーの製造方法において、前記バッテリーがさらに、流体のためのゲッターを少なくとも 1 つ有する、前記薄膜バッテリーの製造方法。

【請求項 31】

請求項 30 に記載の薄膜バッテリーの製造方法において、前記ゲッターが、流体と非溶解性、又は非常に難溶性の化合物を形成する反応材料及び／又は犠牲材料として形成されている、前記薄膜バッテリーの製造方法。

【請求項 32】

請求項 30 又は 31 に記載の薄膜バッテリーの製造方法において、前記ゲッターが、金属、例えば卑金属、好ましくはアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属、又は金属、例えばアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の混合物若しくは合金、及び／又は吸着剤を含有する、前記薄膜バッテリーの製造方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/064069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M2/02 C03C3/076 C03C3/087 C03B17/06 C23C14/10
 H01M2/08 H01M10/04 H01M10/0585 H01M10/42
 ADD. H01M6/40 H01M10/052

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M C03C C03B C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/281167 A1 (SABI YUICHI [JP] ET AL) 17 November 2011 (2011-11-17)	1-9, 12-18, 35,36
Y	figure 1 paragraphs [0001], [0025], [0026], [0030], [0090] - [0094], [0126], [0141] - [0143]	10,11
Y	US 2012/040211 A1 (MURATA TAKASHI [JP] ET AL) 16 February 2012 (2012-02-16) paragraph [0001]; table 1 ----- -/-	10,11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier application or patent but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 December 2015

Date of mailing of the international search report

18/12/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Knoflachner, Andreas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/064069

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/147877 A1 (TARNOWSKI DAVE J [US] ET AL) 7 July 2005 (2005-07-07)	1-7, 12-17, 19-21, 35,36,38
Y	figure 1 paragraphs [0003], [0069], [0070], [0094] claims 41,45,52	37
Y	----- US 2008/003493 A1 (BATES JOHN B [US]) 3 January 2008 (2008-01-03) paragraphs [0029], [0039] claims 1,2,8,9	37
X	----- JP 2009 181920 A (OHARA KK) 13 August 2009 (2009-08-13) abstract paragraphs [0039], [0055]	1-3,7, 12,13
A	----- US 2004/219424 A1 (KANNO YOSHIMI [JP] ET AL) 4 November 2004 (2004-11-04) paragraph [0055]	1-21, 35-39
A	----- JP 2011 054438 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 17 March 2011 (2011-03-17) abstract paragraph [0015]	1-21, 35-39
X	----- US 2004/186000 A1 (KAWAMOTO TORU [JP] ET AL) 23 September 2004 (2004-09-23) paragraphs [0004], [0014] - [0016], [0020] - [0022], [0026] table 2 example 3	22-32,34
X	----- US 2011/098171 A1 (PEDEBOSCQ PHILIPPE [FR] ET AL) 28 April 2011 (2011-04-28) paragraphs [0056] - [0058], [0068] example 1	22-28, 30,31,33
A	----- DE 10 2010 023176 A1 (SCHOTT AG [DE]) 15 December 2011 (2011-12-15) the whole document	22-34
A	----- US 2 247 331 A (JOHN FERGUSON) 24 June 1941 (1941-06-24) the whole document	22-34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/064069

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2011281167	A1	17-11-2011	CN	102301520 A	28-12-2011
			EP	2395591 A1	14-12-2011
			JP	5515308 B2	11-06-2014
			JP	2010182448 A	19-08-2010
			KR	20110126599 A	23-11-2011
			US	2011281167 A1	17-11-2011
			WO	2010090126 A1	12-08-2010

US 2012040211	A1	16-02-2012	CN	102301517 A	28-12-2011
			JP	5467513 B2	09-04-2014
			JP	5578342 B2	27-08-2014
			JP	5578343 B2	27-08-2014
			JP	2010215498 A	30-09-2010
			JP	2014082213 A	08-05-2014
			JP	2014089984 A	15-05-2014
			KR	20110102385 A	16-09-2011
			US	2012040211 A1	16-02-2012
			WO	2010095736 A1	26-08-2010

US 2005147877	A1	07-07-2005	CN	1957487 A	02-05-2007
			EP	1714333 A2	25-10-2006
			JP	2007518246 A	05-07-2007
			KR	20070024473 A	02-03-2007
			US	2005147877 A1	07-07-2005
			WO	2005067645 A2	28-07-2005

US 2008003493	A1	03-01-2008	EP	2070134 A2	17-06-2009
			JP	2010519675 A	03-06-2010
			KR	20090073108 A	02-07-2009
			US	2008003493 A1	03-01-2008
			WO	2008036731 A2	27-03-2008

JP 2009181920	A	13-08-2009	JP	5144845 B2	13-02-2013
			JP	2009181920 A	13-08-2009

US 2004219424	A1	04-11-2004	JP	4245933 B2	02-04-2009
			JP	2004247119 A	02-09-2004
			US	2004219424 A1	04-11-2004

JP 2011054438	A	17-03-2011	JP	5504765 B2	28-05-2014
			JP	2011054438 A	17-03-2011

US 2004186000	A1	23-09-2004	JP	2004269347 A	30-09-2004
			US	2004186000 A1	23-09-2004

US 2011098171	A1	28-04-2011	CN	101959805 A	26-01-2011
			EP	2252555 A2	24-11-2010
			JP	2011513183 A	28-04-2011
			KR	20110000729 A	05-01-2011
			US	2011098171 A1	28-04-2011
			WO	2009115725 A2	24-09-2009

DE 102010023176	A1	15-12-2011	CN	102363553 A	29-02-2012
			DE	102010023176 A1	15-12-2011
			JP	2011256102 A	22-12-2011
			US	2011302962 A1	15-12-2011

US 2247331	A	24-06-1941	NONE		

Information on patent family members

PCT/EP2015/064069

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2015/064069

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2015/064069

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-21, 35-39

A thin-film battery having a low fluid content and an element of an inorganic, silicon-containing material.

2. Claims 22-34

An element of an inorganic, silicon-containing material having a fluid content of less than 2 % and a network structure with network formers and agents forming separating points.

-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/064069

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	H01M2/02 C03C3/076	C03C3/087 C03B17/06 C23C14/10
	H01M2/08 H01M10/04	H01M10/0585 H01M10/42
ADD.	H01M6/40 H01M10/052	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01M C03C C03B C23C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2011/281167 A1 (SABI YUICHI [JP] ET AL) 17. November 2011 (2011-11-17)	1-9, 12-18, 35,36 10,11
Y	Abbildung 1 Absätze [0001], [0025], [0026], [0030], [0090] - [0094], [0126], [0141] - [0143] -----	
Y	US 2012/040211 A1 (MURATA TAKASHI [JP] ET AL) 16. Februar 2012 (2012-02-16) Absatz [0001]; Tabelle 1 -----	10,11
X	US 2005/147877 A1 (TARNOWSKI DAVE J [US] ET AL) 7. Juli 2005 (2005-07-07)	1-7, 12-17, 19-21, 35,36,38 37
Y	Abbildung 1 Absätze [0003], [0069], [0070], [0094] Ansprüche 41,45,52 ----- -/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. Dezember 2015		18/12/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Knoflacher, Andreas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/064069

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2008/003493 A1 (BATES JOHN B [US]) 3. Januar 2008 (2008-01-03) Absätze [0029], [0039] Ansprüche 1,2,8,9	37
X	----- JP 2009 181920 A (OHARA KK) 13. August 2009 (2009-08-13) Zusammenfassung Absätze [0039], [0055] -----	1-3,7, 12,13
A	US 2004/219424 A1 (KANNO YOSHIMI [JP] ET AL) 4. November 2004 (2004-11-04) Absatz [0055] -----	1-21, 35-39
A	JP 2011 054438 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 17. März 2011 (2011-03-17) Zusammenfassung Absatz [0015] -----	1-21, 35-39
X	US 2004/186000 A1 (KAWAMOTO TORU [JP] ET AL) 23. September 2004 (2004-09-23) Absätze [0004], [0014] - [0016], [0020] - [0022], [0026] Tabelle 2 Beispiel 3 -----	22-32,34
X	US 2011/098171 A1 (PEDEBOSCQ PHILIPPE [FR] ET AL) 28. April 2011 (2011-04-28) Absätze [0056] - [0058], [0068] Beispiel 1 -----	22-28, 30,31,33
A	DE 10 2010 023176 A1 (SCHOTT AG [DE]) 15. Dezember 2011 (2011-12-15) das ganze Dokument -----	22-34
A	US 2 247 331 A (JOHN FERGUSON) 24. Juni 1941 (1941-06-24) das ganze Dokument -----	22-34

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/064069

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2011281167 A1	17-11-2011	CN 102301520 A	28-12-2011
		EP 2395591 A1	14-12-2011
		JP 5515308 B2	11-06-2014
		JP 2010182448 A	19-08-2010
		KR 20110126599 A	23-11-2011
		US 2011281167 A1	17-11-2011
		WO 2010090126 A1	12-08-2010
US 2012040211 A1	16-02-2012	CN 102301517 A	28-12-2011
		JP 5467513 B2	09-04-2014
		JP 5578342 B2	27-08-2014
		JP 5578343 B2	27-08-2014
		JP 2010215498 A	30-09-2010
		JP 2014082213 A	08-05-2014
		JP 2014089984 A	15-05-2014
		KR 20110102385 A	16-09-2011
		US 2012040211 A1	16-02-2012
		WO 2010095736 A1	26-08-2010
US 2005147877 A1	07-07-2005	CN 1957487 A	02-05-2007
		EP 1714333 A2	25-10-2006
		JP 2007518246 A	05-07-2007
		KR 20070024473 A	02-03-2007
		US 2005147877 A1	07-07-2005
		WO 2005067645 A2	28-07-2005
US 2008003493 A1	03-01-2008	EP 2070134 A2	17-06-2009
		JP 2010519675 A	03-06-2010
		KR 20090073108 A	02-07-2009
		US 2008003493 A1	03-01-2008
		WO 2008036731 A2	27-03-2008
JP 2009181920 A	13-08-2009	JP 5144845 B2	13-02-2013
		JP 2009181920 A	13-08-2009
US 2004219424 A1	04-11-2004	JP 4245933 B2	02-04-2009
		JP 2004247119 A	02-09-2004
		US 2004219424 A1	04-11-2004
JP 2011054438 A	17-03-2011	JP 5504765 B2	28-05-2014
		JP 2011054438 A	17-03-2011
US 2004186000 A1	23-09-2004	JP 2004269347 A	30-09-2004
		US 2004186000 A1	23-09-2004
US 2011098171 A1	28-04-2011	CN 101959805 A	26-01-2011
		EP 2252555 A2	24-11-2010
		JP 2011513183 A	28-04-2011
		KR 20110000729 A	05-01-2011
		US 2011098171 A1	28-04-2011
		WO 2009115725 A2	24-09-2009
DE 102010023176 A1	15-12-2011	CN 102363553 A	29-02-2012
		DE 102010023176 A1	15-12-2011
		JP 2011256102 A	22-12-2011
		US 2011302962 A1	15-12-2011
US 2247331 A	24-06-1941	KEINE	

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2015/064069

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/064069**Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____

2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____

3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst: _____

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☒ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2015/ 064069

WEITERE ANGABEN**PCT/ISA/ 210**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-21, 35-39

Eine Dünnschichtbatterie mit einem geringen Gehalt an Fluiden und einem Element aus einem anorganischen siliziumhaltigen Material.

2. Ansprüche: 22-34

Ein Element aus einem anorganischen siliziumhaltigen Material mit einem Fluidgehalt von weniger als 2% und einer Netzwerkstruktur mit Netzworkelementen und Trennstellenbildnern.

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 102015103863.3

(32)優先日 平成27年3月16日(2015.3.16)

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ミリアム クンツェ

ドイツ連邦共和国 ザウルハイム バッフスリング 1 5

(72)発明者 ウルリヒ ポイヒャート

ドイツ連邦共和国 ボーデンハイム テューリンガー シュトラーセ 5アー

Fターム(参考) 5H011 AA02 AA10 BB03 CC05 DD01 DD26 FF03 FF04 GG01 HH01

HH09 JJ03 JJ04 KK00 KK01 KK02 KK04

5H029 AJ04 AJ13 AK01 AK03 AL03 AL12 AM12 BJ04 BJ12 CJ02

CJ06 CJ22 DJ02 DJ03 DJ18 EJ01 EJ03 EJ05 EJ06 EJ11

HJ00 HJ01 HJ04 HJ14 HJ16 HJ20