

(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2010-519675

(P2010-519675A)

(43) 公表日 平成22年6月3日 (2010. 6. 3)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/02 (2006. 01)	HO 1 M 2/02 K	5 H O 1 1
HO 1 L 23/26 (2006. 01)	HO 1 L 23/26	5 H O 2 9
HO 1 L 23/02 (2006. 01)	HO 1 L 23/02 D	5 H O 5 0
HO 1 M 2/08 (2006. 01)	HO 1 M 2/08 K	
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-529362 (P2009-529362)
 (86) (22) 出願日 平成19年9月19日 (2007. 9. 19)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年2月25日 (2009. 2. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/078880
 (87) 国際公開番号 W02008/036731
 (87) 国際公開日 平成20年3月27日 (2008. 3. 27)
 (31) 優先権主張番号 11/533, 490
 (32) 優先日 平成18年9月20日 (2006. 9. 20)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

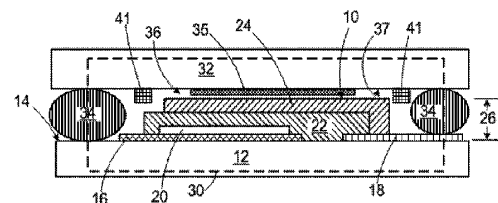
(71) 出願人 509055035
 オーク・リッジ・マイクロエナジー
 アメリカ合衆国テネシー州 3 7 8 3 0 オーク
 リッジ・ミッドウェイレーン 2 7 5
 (74) 代理人 110000741
 特許業務法人小田島特許事務所
 (72) 発明者 ベイツ, ジョン・ビー
 アメリカ合衆国テネシー州 3 7 8 3 0 オーク
 リッジ・ローリングリンクスプールバード
 ド 7 4 ・ローリングリンクスプールバード
 7 4
 F ターム (参考) 5H011 AA03 AA09 AA10 CC02 CC05
 CC06 DD07 DD12 DD13 FF02
 GG09 HH02 JJ25 KK04

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜電池密閉パッケージ

(57) 【要約】

固体の電解物質 (2 2) および、充電時に膨張するアノード (2 4) を含有する薄膜リチウムイオン電池 (1 0) の有効寿命を改良する方法並びに該方法により製造される長寿命電池。該方法はアノードの膨張吸収構造物 (3 4) および少なくとも 1 個の膜ゲッター (3 5 、 4 1) を含む密閉バリアーパッケージ (3 0) を提供する方法を含む。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

固体の電解物質および充電時に膨張するアノードを含有する薄膜電池の有効寿命を改善する方法であって、アノードの膨張を吸収する構造物を含む、薄膜電池のための密閉バリヤーパッケージを提供する方法を含んでなる方法。

【請求項 2】

密閉バリヤーパッケージの少なくとも内面上に配置された薄膜ゲッターを提供する方法を更に含んでなる、請求項 1 の方法。

【請求項 3】

薄膜ゲッターがアルミニウム、コバルト、クロム、銅、鉄、リチウム、マグネシウム、ニッケル、錫、チタン、バナジウム、タングステンおよび亜鉛よりなる群から選択される材料を含んでなる、請求項 2 の方法。

10

【請求項 4】

密閉バリヤーパッケージの内面上に厚膜ゲッターを付着させる方法を更に含んでなる、請求項 2 の方法。

【請求項 5】

厚膜ゲッターが、少なくとも 1 種の硬化性有機結合剤中に分散された 1 種又は複数のゼオライトおよび 1 種又は複数の活性金属粒子よりなる群から選択される材料を含んでなる、請求項 4 の方法。

【請求項 6】

厚膜ゲッターが、シリンジ使用およびスクリーン印刷よりなる群から選択される方法により、密閉バリヤーパッケージの内面上に付着される、請求項 4 の方法。

20

【請求項 7】

低融点ガラス組成物を使用して、パッケージ内に薄膜電池を封入する方法を更に含んでなる、請求項 1 の方法。

【請求項 8】

封入工程が、オープン中で低融点ガラス組成物を加熱する方法、ホットプレート上で低融点ガラス組成物を加熱する方法、レーザービームを使用して低融点ガラス組成物を加熱する方法および、少なくとも 1 個の薄膜電池を放射熱源に暴露することにより低融点ガラス組成物を加熱する方法、よりなる群から選択される方法を使用して実施される、請求項 8 の方法。

30

【請求項 9】

低融点ガラス組成物がガラスフリットを含んでなる、請求項 8 の方法。

【請求項 10】

1 枚の蓋板を使用してウエファー上に複数の薄膜電池を封入し、それにより複数の薄膜電池パッケージを形成する方法を更に含んでなる、請求項 1 の方法。

【請求項 11】

複数の薄膜電池パッケージをダイスに切断して、薄膜電池パッケージを分離しそして分離された薄膜電池パッケージの機能的造作を露出する方法を更に含んでなる、請求項 10 の方法。

40

【請求項 12】

カソード、固体のリチウムイオン伝導性電解物質、ケイ素、錫およびケイ素 - 錫合金よりなる群から選択されるアノード並びに薄膜電池のための密閉シールを含んでなる薄膜リチウムイオン電池パッケージであって、密閉シールがアノードの膨張吸収構造物を含んでなる、パッケージ。

【請求項 13】

電池パッケージ内に配置された少なくとも 1 個のゲッターを更に含んでなる、請求項 12 の薄膜電池パッケージ。

【請求項 14】

少なくとも 1 個のゲッターがアルミニウム、コバルト、クロム、銅、鉄、リチウム、マ

50

グネシウム、ニッケル、錫、チタン、バナジウム、タングステンおよび亜鉛の膜の層よりなる群から選択される少なくとも 1 枚の薄膜層を含んでなる、請求項 1 3 の薄膜電池パッケージ。

【請求項 1 5】

電池パッケージ中に配置された厚膜ゲッターを更に含んでなり、そこで厚膜ゲッターが、少なくとも 1 種の硬化性有機結合剤中に分散された 1 種又は複数のゼオライトおよび 1 種又は複数の活性金属粒子よりなる群から選択される、請求項 1 4 の薄膜電池パッケージ。

【請求項 1 6】

電池パッケージ内に配置された厚膜ゲッターを更に含んでなり、そこで厚膜ゲッターが、少なくとも 1 種の硬化性有機結合剤中に分散された 1 種又は複数のゼオライトおよび 1 種又は複数の活性金属粒子よりなる群から選択される、請求項 1 2 の薄膜電池パッケージ。

【請求項 1 7】

電子部品に対する電池のリフローアセンブリ期間中に約 2 6 5 を超える温度に耐えることができる薄膜ゲッターを更に含んでなる、請求項 1 2 の薄膜電池パッケージ。

【請求項 1 8】

アノードの膨張吸収構造物が、アノードに隣接した圧縮性ポリマー膜層を含有する多層のバリアーフォイルを含んでなる、請求項 1 2 の薄膜電池パッケージ。

【請求項 1 9】

アノードに隣接した圧縮性ポリマー膜層がポリエチレンおよびエチレン/メタクリル酸・コポリマーよりなる群から選択される、請求項 1 8 の薄膜電池パッケージ。

【請求項 2 0】

密閉シールが、アノードを囲む低透過性接着剤ビード並びに接着剤ビードに取り付けられた耐酸素および水蒸気カバーを含んでなり、そして密閉シールがアノードとカバー間にアノードの膨張ギャップを含む、請求項 1 2 の薄膜電池パッケージ。

【請求項 2 1】

請求項 1 2 の薄膜電池パッケージを含んでなる半導体診断ウェファァー。

【請求項 2 2】

タイヤの側面中に張り付けられた、請求項 1 2 の薄膜電池パッケージを含有するタイヤセンサーを含んでなる側面をもつ、チューブレスタイヤ。

【請求項 2 3】

請求項 1 2 の薄膜電池パッケージを含んでなるワイヤレスセンサー。

【請求項 2 4】

薄膜電池の部品を液晶ポリマーの支持体に取り付け、液晶ポリマーの蓋で薄膜電池の部品を封入し、そして液晶ポリマーの支持体と液晶ポリマーの蓋内に薄膜電池の部品を実質的にシールする工程を含んでなる、少なくとも 1 個の薄膜電池パッケージを製造する方法。

【請求項 2 5】

シールする工程が、蓋と支持体の周囲の縁を溶融して、液晶ポリマーの支持体と液晶ポリマーの蓋内に薄膜電池の部品を実質的にシールする工程を含んでなる、請求項 2 4 の方法。

【請求項 2 6】

薄膜電池の部品が更に、薄膜ゲッター、厚膜ゲッターおよび、薄膜ゲッターと厚膜ゲッターの組み合わせ物よりなる群から選択されるゲッターを含んでなる、請求項 2 4 の方法。

【請求項 2 7】

固体の電解物質、充電時に膨張するアノード並びに液晶ポリマーおよびアノードの膨張吸収構造物を含んでなる密閉バリアーパッケージ、を含んでなる薄膜電池パッケージ。

【請求項 2 8】

10

20

30

40

50

密閉バリアーパッケージが更に、薄膜ゲッター、厚膜ゲッターおよび、薄膜ゲッターと厚膜ゲッターの組み合わせ物よりなる群から選択されるゲッターを含んでなる、請求項 27 の薄膜電池パッケージ。

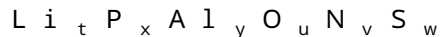
【請求項 29】

薄膜電池がアルミニウムイオンドーピング剤 (dopant) および硫化物イオンドーピング剤を含有する固体のリチウム・リン・オキシナイトライド電解物質を含んでなり、ここでリンイオンに対するアルミニウムイオンの原子比率が約 0.1 ~ 約 0.3 の範囲にあり、そして電解物質中のリンイオンに対する硫化物イオンの比率 (S/P) が 0 より大で約 0.2 までの範囲にある、請求項 27 の薄膜電池パッケージ。

【請求項 30】

10

固体のリチウム・リン・オキシナイトライド電解物質が式：



[式中、 $5x + 3y = 5$ であり、そして $2u + 3v + 2w = 5 + t$ であり、そして約 0.1 ~ 約 0.3 の範囲の Al/P 比率に対して、 x は約 0.94 ~ 約 0.85 の範囲にあり、 y は約 0.094 ~ 約 0.26 の範囲にあり、 u は約 3.2 ~ 約 3.8 の範囲にあり、 v は約 0.13 ~ 約 0.46 の範囲にあり、 w は 0 より大から約 0.2 までの範囲にあり、そして t は約 2.9 ~ 3.3 の範囲にある]

により表される組成物を含んでなる、請求項 29 の薄膜電池。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

20

【0001】

本出願は現在係属中の、2005年9月6日に出願された特許出願第11/162,311号の一部継続出願である。

【技術分野】

【0002】

本開示は薄膜電池 (batteries) およびとりわけ、改良された長寿命薄膜電池パッケージおよびゲッターを含む電池パッケージ並びに改良された長寿命薄膜電池パッケージの製法に関する。

【背景技術】

【0003】

30

薄膜の再充電可能な電池はマイクロ電子工学の分野で多数の適用を有する。例えば、薄膜電池はマイクロ電子工学装置および回路のための有効電力および待機電力を提供することができる。薄膜電池の有効電源への適用は、例えば、移植可能な医学装置、遠隔操縦センサー、半導体診断用ウェファ、自動車タイヤのセンサー、小型送信機、活性高周波識別 (RFID) タグ、ICカードおよびMEMS装置を含む。薄膜電池の待機電源への適用は、コンピューター、センサーおよび受動RFIDタグのためのメモリーチップのような不揮発性CMOS-SRAMメモリー製品を包む。

【0004】

電池中では、固体でもまたは液体でもよい電解物質を通るアノードとカソードの相互反応による化学反応がアノードとカソード間に起る。従来のリチウムイオン電池に使用される液体有機電解物質は可燃性であり、約130℃を超える温度に耐用性でないために、安全性の課題を提起する。従来電池に対する薄膜電池の魅力は、その電解物質が液体ではなく、固体または非流動性材料である点である。薄膜電池は、固体の電解物質のうちで、典型的にはガラス状セラミックの電解物質を使用する。固体の電解物質は移植可能な医学装置におけるような、液体の電解物質が望ましくない可能性があるセルまたは電池中に望ましい。好適な固体の電解物質は、電気絶縁性でイオン伝導性の、高融解温度 (約900℃を超える) をもつ非晶質の固体である材料を含む。

40

【0005】

薄膜電池製造業者に対する課題の1つは、長寿命をもつ固体の電解物質を有する薄膜電池を提供することである。酸素および/または水もしくは水蒸気と著しく反応性であるア

50

ノードの材料を含有する薄膜電池で長寿命を得ることは特に困難である。酸素および／または水もしくは水蒸気に対するアノードの材料の反応性を低下させるために、薄膜電池に種々のバリアー材料が適用されてきた。しかし、このようなバリアー材料は限定された成功を収めたのみであった。

【 0 0 0 6 】

例えば、薄膜電池は、実用的な期間、大気環境内で作動可能であるためには、バリアー材料内にシールまたは包装されなければならない。適切なパッケージは、酸素および水蒸気の透過を、数カ月から数年の保存および／または駆動後に、少なくとも 80 % の電池容量を利用可能にさせるほど低レベルに制約しなければならない。薄膜電池は、その中の相対湿度が十分に低いので水蒸気の透過が寿命を限定する因子でないような、乾燥した環境に保存することができる。しかし、適切なバリアーパッケージにより酸素の透過が十分に低レベルに制約されない場合には、大気への露出が電池の寿命を数日まで短縮させる。埋封自動車タイヤのセンサーのような適用においてもまた、薄膜電池は静水圧から保護されなければならない。

10

【 0 0 0 7 】

封入 (encapsulation) 層を電池製造時に使用されるものと同一の装置を使用して付着させることができるために、薄膜封入法は薄膜電池を密閉シールするための適切な方法である可能性がある。しかし、薄膜リチウムイオン電池のケイ素、錫およびケイ素 - 錫合金のアノードは、充電工程中に膜に直交方向に沿って単軸方向に 250 % を超えて膨張する可能性がある。このような膨張は、保護する封入材料に破損点まで応力をかけて、酸素および水蒸気を急速にアノードに到達させる。ポリマーの膜は、膨張しているアノードによりかけられる応力を受け入れることができるかも知れないが、ポリマーの膜のみでは酸素および水蒸気に対して十分なバリアーを提供しない。

20

【 0 0 0 8 】

マイクロ電子工学装置において進歩がみられるに従って、薄膜電池の新しい用途が継続して出現する。新用途とともに、改善された寿命をもつ高性能の薄膜電池が必要である。とりわけ、少なくとも 5 年以上に近づく寿命をもつ再充電可能な薄膜電池が必要である。従って、新適用に、このような長寿命電池の使用を可能にする薄膜電池のための改善された密閉シールが継続して必要である。更に、電池を封入している、シールされた薄膜パッケージ内に捕捉される酸素および／または水もしくは水蒸気の望ましくない効果を減少させる必要がある。更に、大気圧より高い静水圧に耐えることができる電池が必要である。

30

【 発明の概要 】

【 0 0 0 9 】

以上に関連して、1つの実施形態において、固体の電解物質および、充電時に膨張するアノードを含有する薄膜電池の有効寿命を改善する方法並びに該方法により製造される長寿命電池が提供される。該方法はアノードの膨張吸収構造物および、密閉バリアーパッケージにより区画される室の内面上に配置された少なくとも1個の薄膜ゲッターを含む、薄膜電池のための密閉バリアーパッケージを提供する。該方法の代りの実施形態は、少なくとも1個の薄膜ゲッターの代りにまたはそれに加えて、少なくとも1個の厚膜ゲッターを提供する方法を含む。

40

【 0 0 1 0 】

本開示の他の実施形態は、固体の電解物質および、充電時に膨張するアノードを含む長寿命薄膜電池パッケージを含む。薄膜電池パッケージは密閉バリアー、アノードの膨張吸収構造物および、密閉バリアーにより区画される室の内面上に配置された少なくとも1個の薄膜ゲッターを含む。薄膜電池パッケージの代りの実施形態は、少なくとも1個の薄膜ゲッターの代りにまたはそれに加えて、少なくとも1個の厚膜ゲッターを含む。

【 0 0 1 1 】

本開示の更に他の実施形態は、単一の支持体上に複数の長寿命の薄膜電池パッケージを製造する方法を提供する。該方法は、支持体上に、適切なマスクを通して、カソード、電解物質およびアノードを含む電池層を付着させる工程を含む。密閉シールは各電池パッケ

50

ージを実質的に完成するように構成される。各密閉シールはアノードの膨張吸収構造物を有する。少なくとも１個の薄膜電池パッケージは、密閉シール工程により規定される空間（volume）の内面上に配置された、少なくとも１個の薄膜ゲッター、少なくとも１個の厚膜ゲッターまたは、少なくとも１個の薄膜ゲッターおよび少なくとも１個の厚膜ゲッターを含む。各薄膜電池パッケージの開回路電圧および抵抗は、拒絶される電池パッケージを特定するための、プログラム可能な電位計と併せてウェファープローバー（probe）を使用して決定される。拒絶された電池パッケージはインクで印を付けられ、支持体はダイスに切断されて複数の薄膜電池を提供する。

【００１２】

更にもう１つの実施形態において、本開示は、液晶ポリマー支持体に薄膜電池の部品を取り付け、少なくとも１個の膜ゲッターを含む液晶ポリマーの蓋で薄膜電池の部品を封入し、そして液晶ポリマーの支持体と液晶ポリマーの蓋内に薄膜電池の部品を実質的にシールする工程により、薄膜電池パッケージを製造する方法を含む。

【００１３】

開示される実施形態の利点は、充電時に著しく膨張するアノードを有する薄膜電池のための、改善された密閉シールを提供できる点である。リチウムのアノードおよび、充電時に著しくは膨張しない他のアノードを含有する従来の薄膜電池パッケージは、従来の密閉シールを使用することができるが、それらの高さの約２００パーセントを超えて膨張するアノードをもつ薄膜電池パッケージは、本明細書に提供される改善された密閉シールおよびシール法の恩恵を受ける。

【００１４】

幾つかの実施形態の更なる利点は、１個又は複数のゲッター（薄膜および／または厚膜ゲッターを含む）の存在である。１個又は複数のゲッターの存在は、実質的にシールされた密閉バリアーパッケージ内に捕捉されたままのあらゆる酸素および／または水蒸気の望ましくない効果を最少にする働きをもつ。

【００１５】

開示される実施形態の更なる利点は、類似の参照番号が全体の類似の要素を示す図面と関連して考慮される時に、詳細な説明を参照することにより明白になるであろう。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】本開示の第１の実施形態に従って密閉シールされた、薄膜ゲッターを含む薄膜電池パッケージの、縮尺ではない断面図である。

【図２】本開示の第１の実施形態に従って密閉シールされた、薄膜ゲッターを含む薄膜電池パッケージの、縮尺ではない平面図である。

【図３】本開示の第２の実施形態に従って密閉シールされた、薄膜ゲッターを含む薄膜電池パッケージの、縮尺ではない断面図である。

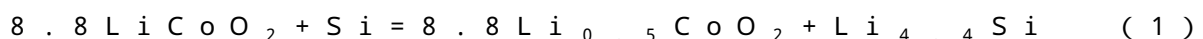
【図４－５】充電前および後の本開示の第３の実施形態に従って密閉シールされた、薄膜電池パッケージの、縮尺ではない断面図である。

【図６】密閉シールされた、支持体上の薄膜電池パッケージの配列の、縮尺ではない平面図である。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

スパッタ付着された非晶質ケイ素のアノードの薄膜は、薄膜電池の充電操作中に、リチウムが、０原子％のＬｉを含む組成から飽和合金、 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ （すなわち $\text{Li}_{2.2}\text{Si}_5$ ）の最終組成まで膜中に挿入される時に、約３００容量％の容量膨張を受けることが見いだされた。ケイ素のアノードをもつ薄膜リチウムイオン電池に対しては、充電工程は式



により表すことができる。

【００１８】

薄膜電池は固体の支持体に付着されるので、大部分のアノードの膨張は250%を超えるアノードの高さの増加として現れる。リチウム含量は0 ~ $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ にわたるので、錫のアノードでも同様な結果が得られる。

【0019】

LiCoO_2 のカソードが例えば30,000オングストロームの厚さを有する場合は、充電工程の最後に完全に飽和された単相合金 ($\text{Li}_{2.2}\text{Si}_5$) を達成するために必要な充電前のケイ素のアノードの最低の厚さは約2120オングストロームである。充電工程中にケイ素のアノードの厚さは2120オングストロームから約5300オングストロームに増加する。

【0020】

ケイ素のアノードの膨張百分率は、充電工程の最後に形成される合金がより少ない原子パーセントのリチウムを含有するように、アノードの厚さを増加することにより減少させることができるが、作動電圧 (operating voltage) および従ってこのような電池のエネルギーは対応して減少される可能性がある。例えば、アノードの最終組成が $\text{Li}_{1.7}\text{Si}$ である場合は、カソードの全容量を達成するための充電前に必要なケイ素のアノードの厚さは、5485オングストロームである。充電後に、アノードの厚さは約1.2倍だけ、6582オングストロームまで増加する。容量は同一に留まるが、より低い平均セル電圧のために、エネルギーは約50%低下する。アノードの膨張からの応力は、より厚いケイ素のアノードにより減少されるが、アノードの膨張により誘発される応力はまだ、薄膜電池を封入するために使用される従来の材料の降伏応力 (yield stress) を超える。

【0021】

例えば、ケイ素および錫のアノードを使用するリチウムイオンの薄膜電池の、充電中のアノードの膨張の課題を考慮して、改善された密閉バリアーパッケージおよび薄膜電池を密閉シールする方法が本明細書に説明される。密閉バリアーパッケージの重要な構成要素は、パッケージがアノードの膨張を吸収する構造物を含むことである。このようなアノードの膨張吸収構造物の典型的な実施形態は図1~5を参照することにより説明される。

【0022】

第1の実施形態において、薄膜電池10（望ましくはリチウムイオン薄膜電池）は、図1に示されるように、支持面14をもつ固体の支持体12上に提供される。支持体12の支持面14上にカソードの集電装置16が付着されている。カソードの集電装置16に対して空間を空けた位置で支持体の支持面14上にアノードの集電装置18が提供されている。カソードの集電装置16の一部の上にカソード20が付着されている。支持体12の支持面14の一部およびアノードの集電装置18の一部上のカソード20の上方に固体の電解物質22が付着されている。次に、電解物質22およびアノードの集電装置18の一部の上にアノード24が付着されている。特にリチウムイオン電池に有用な、代りの構成法においては、電池の電気接続を形成するためのタブ18を含む形状のアノード上に、アノードの集電装置が付着されている。薄膜電池の構成部品は本明細書では薄膜電池スタック26と呼ばれる。薄膜電池スタック26は、支持面14から、支持面14の上方の電池スタック26の最高点まで測定されると、約7ミクロン未満の最大厚さをもつ。

【0023】

薄膜のリチウム、リチウムイオンおよび電池10のようなリチウムを含まないリチウム電池を製造する方法は、例えば、Bates等に対する米国特許第5,567,210号、Bates等に対する米国特許第5,612,152号、Neudecker等に対する第6,168,884号、Neudecker等に対する第6,242,132号、Bates等に対する第6,423,106号、Bates等に対する第6,818,356号および科学文献に記載されている。図1に表される構造は、一番上の活性層がアノード24であるようなものである。アノード24から支持体12までの電池10の構造は図1に示されるものと同様であり、当該特許および科学文献中に記載されていることは理解される。前記の特許はあたかも本明細書中に完全に示されるように、参照することにより引用さ

10

20

30

40

50

れている。

【 0 0 2 4 】

図 1 および 2 に示される第 1 の実施形態において、密閉パッケージ 3 0 は、適当なバリア性をもつエポキシまたは他の接着材料のような接着剤 3 4 を使用して集電装置 1 6 および 1 8 並びに支持体 1 2 の支持面 1 4 にシールされている、カバーまたは蓋 3 2 を含む。カバー 3 2 と接着剤 3 4 は、電池の充電工程中にアノード 2 4 の膨張を許す方法で、薄膜電池 1 0 の上方に配置されている。従って、接着剤 3 4 の厚さに応じて、約 2 0 ~ 約 1 6 0 ミクロン (μm) にわたる、カバー 3 2 とアノード 2 4 間のギャップ 3 6 が存在することができる。図 2 に示されるように、接着剤 3 4 は薄膜電池 1 0 の構成部品を囲み、カバー 3 2 により、実質的に水蒸気および空気不透過性シールを提供する。典型的な実施形態において、薄膜のゲッター 3 5 は密閉パッケージ 3 0 の内面、典型的にはカバー 3 2 の面 3 7 上に付着されている。

10

【 0 0 2 5 】

この実施形態において、カバー 3 2 は比較的厚く、緻密な材料、例えばガラス、セラミックまたは金属でできている。適当なセラミック材料は、それらに限定はされないが、 Al_2O_3 、 AlN 、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 SiC および ZrO_2 のような金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、ホウ珪酸塩ガラス、等を含む。適当な金属材料は、それらに限定はされないが、ステンレス鋼、 Al 、 Ti および W を含む。カバー 3 2 は典型的には平坦な面をもつが、カバー 3 2 の機械的強度を改善するために、波形 (*corrugated*) のカバー 3 2 を使用してもよい。すべての実際的目的のためには、カバー 3 2 は酸素、水および水蒸気に実質的に不透過性である。従って、密閉パッケージ 3 0 のバリア性は接着剤のシール 3 4 により決定される。

20

【 0 0 2 6 】

薄膜ゲッター 3 5 は望ましくは約 5 0 0 オングストローム ~ 約 5 0 0 0 オングストロームにわたる厚さをもつ。薄膜ゲッター 3 5 は銅、アルミニウム、コバルト、クロム、鉄、リチウム、マグネシウム、ニッケル、錫、チタン、バナジウム、タンゲステン、亜鉛および、同様な特性をもつ他の金属または金属合金で製造することができる。銅のゲッターは酸素と反応する時に色が変化し、それによりカバー 3 2 が実質的に非不透明な (*non-opaque*) カバーである時に酸化の視覚的表示を与えるために、銅の使用が特に適する。経時的な銅のゲッター表面の連続した視覚的变化は、密閉パッケージに漏洩が存在するかどうかの表示を与える。従って、化学反応からもたらされる銅に対する化学変化は密閉パッケージ 3 0 内にシールされた空間 (*volume*) の外側で検査することができるために、銅の薄膜ゲッター 3 5 と協力した、実質的に透明なまたは半透明のカバー 3 2 双方の使用は特に適した組み合わせ物である。リチウムのような他の金属も、銅と同様な視覚的キューを提供するので、透明なまたは半透明のカバーとのリチウムの組み合わせ物もまた、シールの漏洩検出に適することができる。

30

【 0 0 2 7 】

薄膜ゲッター 3 5 は、スパッタ、蒸着または、例えば付着マスクを使用して接着剤シールのライン 3 4 内に薄膜ゲッター 3 5 を付着させる他の適当な薄膜法により内面 3 7 上に付着させることができる。薄膜ゲッター 3 5 はまた、蓋のゲッター膜側 (例えば、蓋 3 2 上の内面 3 7) の容易な識別を可能にする、ノッチのような非対称性造作 3 9 を含むことができる。蓋 3 2 上の少なくとも 1 個の非対称性造作 3 9 の存在は、蓋 3 2 のどちら側がゲッター膜 3 5 を含むかの迅速な視覚的決定を許す。非対称性造作 3 9 はゲッター膜 3 5 を付着させるためのマスクのデザインに取り入れることができる。ゲッター 3 5 が不在で、銅のアノードの集電装置 1 8 を有する密閉パッケージにおいては、銅の集電装置 1 8 が、約 1 5 0 の接着剤 3 4 の硬化温度で密閉パッケージ内の残留酸素と急速に反応して、以下の等式に示されるように酸化銅を形成する：

40



【 0 0 2 8 】

例えば、0.4 インチ (1.0 cm) $\times$ 0.4 インチ (1.0 cm) の蓋 3 2 でシール

50

された薄膜電池 10 を考えてみる。蓋 32 と支持体 12 間の接着剤シール 34 内のシール容積は約 0.01 cm^3 であると考えられる。密閉パッケージ 30 内に捕捉されるガスが室温で 100% の空気である理論的シナリオにおいては、アノードの集電装置 18 の約 20% が前記の等式 (2) において Cu_2O に転化され、それにより電池の性能を低下させると考えられる。薄膜ゲッター 35 は、幾らかの残留酸素を薄膜ゲッター 35 と反応するように有効に再誘動することにより、残留酸素の望ましくない効果を実質的に減少させる。

【0029】

薄膜ゲッター 35 はまた、密閉パッケージ 30 中の残留水または水蒸気の望ましくない効果を減少させるためにも使用することができる。リチウムは、銅のように酸素と反応する時に視覚的外観を変化するが、リチウムはまた、水蒸気と反応する時にも外観を変化する。しかし、薄膜ゲッターとしてリチウムを使用する 1 つの欠点は、このような電池の使用の上限温度が約 120 °C に低下されることである。しかし、より高温の適用に対しては、マグネシウムのような他の材料を薄膜ゲッターとして使用することができる。1 つの典型的な実施形態において、薄膜ゲッター 35 は約 265 °C を超えるソルダーリフロー温度に耐えることができる。望ましくは、密閉バリアーパッケージ 30 (薄膜ゲッター 35 を含む) は約 265 °C を超える温度で、少なくとも 3 回の連続リフローまたは直か付けアッセンブリに耐えることができる。

【0030】

少なくとも 1 個の薄膜ゲッター 35 を置き換えるまたは補助するために、1 個又は複数の厚膜ゲッター 41 を使用することができる。厚膜ゲッター 41 は、硬化性有機結合剤中に分散された、水蒸気および他のガス (例えば、 N_2 および O_2) の高い吸収能をもつ材料の微細なミクロンサイズの粒子を含むことができる。厚膜ゲッター 41 中の活性材料は好ましくは、ゼオライト (例えば、ナトリウムアルミニウムシリケートおよびカルシウムアルミニウムシリケート) および / または、ジルコニウム、バナジウムおよび鉄のような金属を含む。厚膜ゲッター 41 は、約 25 ~ 約 100 μm にわたる厚さまで、蓋 32 上の内面 37 のような密閉パッケージ 30 の内面上に付着させることができる。所望の位置に厚膜ゲッター 41 を付着させるためにはシリンジ分配 (dispensing) またはスクリーン印刷法を使用することができる。市販の厚膜ゲッター材料の例は、商品名 STAY DRY SD1000 および HICAP 2000 として Alpharett, GA の Cookson Electronics から入手されうる。更に、商品名 DRYLOX として Wilmington, DE の E. I. DuPont and Co. から入手されうる、段階 B のエポキシまたは低融点ガラス (フリット) シールおよび厚膜 H_2O ゲッターを含むガラス板が入手されうる。厚膜ゲッターの他の形態は、双方とも参照することにより本明細書に引用されている、Cho 等に対する米国特許出願公開第 2006/0088663 号および第 2005/0104032 号明細書に考察されている。

【0031】

今度は図 1 および 2 に示される接着剤 34 を考察すると、商品名 EPO-TEK H77 または H77T として Billelrica, Massachusetts の Epoxy Technology, Inc. から入手されうるアルミナ充填エポキシ接着剤のような接着剤 34 の薄いビードを、電池 10 への電気接続を形成するために露出された集電装置 16 および 18 の十分な面積を残しながら、支持体 12 の縁の内側の電池 10 の周囲に分配する。接着剤 34 のビードを、商品名 DISPENSEMATE 550 として Carlsbad, California の Asymtek から入手されうる自動化分配装置または同様な分配システムを使用して支持体 12 の支持面 14 に適用することができる。

【0032】

接着剤 34 のビードが電池 10 の周囲に分配された後に、約 0.1 ~ 約 0.3 mm にわたる厚さをもつカバー 32 を接着剤 34 のビード上に配置する。カバー 32 の重量が接着剤 34 のビードを圧縮して、接着剤 34 のビードの粘度および形状に応じて、約 0.05 ~ 約 0.2 mm の厚さ、および約 1 ~ 約 2 mm の幅をもつシールを形成することができる。

。あるいはまた、接着剤 34 のビードは、接着剤 34 のビード上にカバー 32 を配置するために使用されるピック・アンド・プレイス機によりあらゆる所望の厚さに圧縮することができる。接着剤 34 のビード上にカバー 32 を置く工程は、カバー 32 と電池 10 間のギャップ 36 中に捕捉される空気または湿気量を減少させるために、真空または不活性ガス環境で実施することができる。次に、電池 10、支持体 12、カバー 32 および接着剤 34 の集成物を約 200 までの温度に加熱して、接着剤 34 を硬化させる。

【0033】

あるいはまた、接着剤 34 は、商品名 E P O T E K O G 1 5 2、E P O T E K O G 1 4 2 - 1 7 および E P O T E K O G 1 4 2 - 1 3 として、E p o x y T e c h n o l o g y, I n c. から入手されうる UV 硬化性接着剤のような紫外線 (UV) 硬化性接着剤であることができる。接着剤 34 のビード上への透明なまたは半透明のカバー 32 の配置後、接着剤 34 は、例えば、商品名 Z E T A 7 4 1 0 UV 硬化系として D u s s e l d o r f, G e r m a n y の H e n k e l L o c t i t e C o r p o r a t i o n から入手されうる UV 硬化系を使用して、UV 光線に接着剤 34 を暴露することにより硬化させることができる。

【0034】

酸素および水蒸気透過に対する、E P O - T E K H 7 7 および H 7 7 T エポキシ接着剤のような接着剤 34 のバリアー性は不明だが、E P O - T E K H 7 7 エポキシ接着剤のヘリウム漏洩速度は、大気圧で 100 時間にわたり 32、90% RH において約 $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 / \text{s}$ であると報告されている。前記の漏洩速度は、明記温度および相対湿度における、 1 cm^2 の断面積および 1 cm の厚さの膜を通過する、 cm^3 で表されるヘリウムの容量である。膜面積に対する厚さの比率をかけると、32 における $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 - \text{cm} / \text{cm}^2 - \text{秒}$ の、1 気圧 (atm) におけるヘリウムの透過度を与える。H 7 7 および H 7 7 T のポリマー成分のエピクロロヒドリンの透過性に対する文献中の報告は、H 7 7 T の値と一致する、約 $0.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 - \text{cm} / \text{cm}^2 - \text{秒}$ の 25 における 1 気圧の He におけるヘリウムの透過度および 25 における 1 気圧の窒素における約 $8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 - \text{cm} / \text{cm}^2 - \text{秒}$ の窒素透過度を引用している。ポリマー材料を概観すると、酸素の測定透過度は窒素の値より約 2 ~ 約 8 倍高い範囲にあることを示す。従って、25 におけるエピクロロヒドリンポリマーを通る酸素の透過度は 1 気圧の酸素において約 $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 - \text{cm} / \text{cm}^2 - \text{秒}$ ~ $6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 - \text{cm} / \text{cm}^2 - \text{秒}$ または、1 気圧の大気において $4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 - \text{cm} / \text{cm}^2 - \text{秒}$ ~ $10^{-10} \text{ cm}^3 - \text{cm} / \text{cm}^2 - \text{秒}$ にわたる。

【0035】

エポキシ接着剤に対する代替物としての使用のための他のシール材料は、B y f i e l d, M a s s a c h u s e t t s の D i e m a t, I n c. により販売される、DM 2 7 0 0 / 2 8 0 0 および DM 2 9 0 0 シリーズのような低融点ガラス (すなわちガラスフリット) を含む。ガラス相は好ましくは有機結合剤中に分散され、E p o t e k H 7 7 および同様なエポキシ樹脂とともに使用されるものと同様な方法により分配される。製造中、薄膜電池パッケージが実質的に集成された後に、オープン中で低融点ガラス組成物を加熱する工程、ホットプレート上で低融点ガラス組成物を加熱する工程、レーザービームを使用して低融点ガラス組成物を加熱する工程、または放射熱源に薄膜電池パッケージを暴露することにより低融点ガラス組成物を加熱する工程、によりシールを製造する。

【0036】

薄膜電池の寿命の 1 つの尺度は、電池の容量が、空気または水蒸気との電池の構成部品の反応により、または、電池材料の硬化周期中の変化により誘発される、その規定値の 80% まで減少する時間により決定される。空気に露出時の、電池の構成部品、特にアノードの、酸素または水との反応を防止するための密閉バリアーの必要条件を理解するために、以下の例が与えられる。該例において、 $1 \text{ cm}^2 \times 3 \mu \text{m}$ の厚さのリチウム金属のアノードをもつ薄膜電池が使用される。リチウムはもっとも反応性のアノード材料であり、従って、バリアー材料のもっとも厳格な試験を提供するために、例としてリチウム金属が選

扱われる。電池、および従ってアノードの面積はどんな値をもつことができると考えられるが、 $3\text{ }\mu\text{m}$ の厚さのリチウムアノードが薄膜リチウム電池に典型的である。 $\rho = 0.534\text{ g/cm}^3$ の密度をもつ理論的に密なりチウム膜に対して、アノード中のリチウムの質量は $160\text{ }\mu\text{g}$ であり、リチウム、 $\text{MW} = 6.941\text{ g/mol}$ のモル数は $23.1\text{ }\mu\text{mol}$ である。従って、空気との $1\text{ cm}^2 \times 3\text{ }\mu\text{m}$ のリチウム金属のアノードの反応により、薄膜電池の容量の20%以下を喪失するために、反応されるリチウム量は $32\text{ }\mu\text{g}$ または約 $4.6\text{ }\mu\text{mol}$ 以下でなければならない。

【0037】

前記に示されるように、電池10の周囲に分配された接着剤34のビードは典型的には約 $0.5\sim 0.7\text{ mm}$ の厚さ、そして約 $0.5\sim 1\text{ mm}$ の幅をもつ。電池10を含む 1 cm^2 の面積を囲む、 4 cm の外周をもつ周囲に対し、接着剤34の偏平ビードは約 0.16 mm の厚さおよび約 2 mm の幅をもつことができる。従って接着剤34の偏平ビードの総断面積は 0.064 cm^2 である。大気中酸素に対する $\text{H}77\text{ T}$ の透過度を、どんな誤差をも許すためにエピクロロヒドリンに対する大気中酸素の最大推定透過度($10^{-10}\text{ cm}^3\text{-cm/cm}^2\text{-sec}$)に等しいと推定すると、接着剤34ビードの偏平領域を通る O_2 の透過速度は、25で1気圧において、約 $3 \times 10^{-11}\text{ cm}^3/\text{sec}$ ($10^{-10}\text{ cm}^3\text{-cm/cm}^2\text{-sec} \times 0.064\text{ cm}^2/0.2\text{ cm}$)または約 $6.4 \times 10^{-15}\text{ mol/sec}$ である。この透過速度により、以下の等式：



に従う O_2 との反応により、 $1\text{ cm}^2 \times 3\text{ }\mu\text{m}$ の厚さのリチウム金属のアノードの20パーセント(約 $5 \times 10^{-6}\text{ mol}$)を消費する時間は約6年である。接着剤34のビードの厚さが 0.08 mm に縮小されると、リチウム金属膜の20パーセントを消費する時間は約11年に増加される。接着剤の透過度が所望の電池寿命を提供するために許容されうる範囲内にある場合は、Epoxy Technology, Inc. およびValley Cottage, New JerseyのAremco Products, Inc. から入手されうる他のセラミック充填の、1成分および2成分のエポキシ接着剤を前記のアルミナ充填エポキシ接着剤の代りに使用することができる。

【0038】

図3に示される第2の実施形態において、電池40は支持体44のくぼんだ部分またはポケット42中に付着され、カバー46はポケット42の周囲に、支持体44に対して密閉シールされる。薄膜ゲッター35はカバー46の内面47に取り付けられている。厚膜ゲッター41もまた薄膜ゲッター35の代りにまたはそれと平行して内面47に取り付けることができる。この実施形態において、仲介体(vias)48および50を、支持体44を通してエッチングして、アノードおよびカソードの集電装置56および58のための、メッキされた、孔を貫通する接触子52および54を提供することができる。カバー46は鋲付け(brazing)、レーザー溶接または前記のエポキシ接着剤60を使用して支持体44にシールすることができる。代りの方法において、ポケットをもつカバーを前記の方法により平らな支持体に取り付けることができる。化学的またはドライエッチング法を使用して、支持体44またはポケット付きカバーにポケット42または空洞を形成することができる。

【0039】

半導体診断用ウェファァーのために電力を提供するような幾つかの適用において、薄膜電池はできるだけ薄くなければならない。従って、図4および5に、密閉パッケージの代りのタイプが示されている。この実施形態においては、多層の密閉シール材料70が使用される。材料70はポリマーのシール層72、少なくとも1枚のポリマーの外側層74およびポリマー層72と74間に配置される内側の金属フォイル層76を含む。この実施形態はまた、前記の他の実施形態に記載された薄膜ゲッター35を含む。

【0040】

適当な多層の密閉シール材料70は、それらに限定はされないが、商品名MARVEL SEAL 360としてHollyoke, MassachusettsのUnivers

10

20

30

40

50

ity Products, Inc. から、そして商品名 SHIELD PACK CLASS PPD として West Monroe, Louisiana の Shield Pack LLC から入手されうる材料を含む。前記の MARVELSEAL および SHIELD PACK 材料は、2 枚の外側ポリマー層 74、金属フォイル層 76 およびポリマーシール層 72 を含有する。例えば、SHIELD PACK CLASS PPD 材料は 0.48 mil の厚さの Mylar 外側層、1 mil の厚さのポリエチレン層、0.35 mil の厚さの金属フォイル層および 2.1 mil の厚さの SURLYN シール層よりなる。シール層に使用される SURLYN 樹脂は、Wilmington, Delaware の DuPont Packaging and Industrial Polymers から入手されうる改変エチレン/メタクリル酸コポリマーである。

10

【0041】

それに対し、MARVELSEAL 360 材料はナイロンの外側層およびポリエチレンの内側シール層を有する。それぞれの製品文献中に引用される SHIELD PACK CLASS PPD および MARVELSEAL 360 バリヤー材料を通る水蒸気および酸素の透過速度は表 1 に与えられる。

【0042】

【表 1】

表1

バリヤー材料を通る水蒸気および酸素の透過速度		
バリヤー材料	38℃、90%RHにおける 水蒸気透過速度 (モル/cm ² ・秒)	25℃、1気圧における 酸素透過速度 (モル/cm ² ・秒)
SHIELD PACK CLASS PPD	1×10^{-12}	1×10^{-15}
MARVELSEAL 360	5×10^{-13}	1×10^{-16}

20

【0043】

前記のバリヤー材料 70 を使用する薄膜電池のための密閉シールを提供する方法は、電池 10 のアノード 24 に隣接して配置されたポリマー接着層 72 を伴うバリヤー材料 70 の 1 片で電池 10 および支持体 12 を覆うことである。図 1 および 2 に示される集電装置 16 および 18 の一部は、電池に対する電気接触をするために露出されて残されている。代わりに、図 3 に関して説明されたように、支持体 12 に伸介体 48 と 50 のような伸介体を提供して、外部の接触を提供することを可能にすることができる。

30

【0044】

バリヤー材料 70 は、加圧シリコンゴムの膜を使用してバリヤー材料 70 の上面 90 に 3 ~ 50 psi の圧力を適用しながら、支持体 12 の底面 88 を約 115 ~ 140 の範囲の温度に数秒間加熱することにより、真空張り合わせ機中、真空条件下で、電池 10 と支持体 12 に張り合わせることができる。次に温度を約 60 に低下させ、シールされた電池 10 を張り合わせ機から取り出す。

【0045】

理論により制約されることは望まないが、バリヤー材料 70 は、工程の加熱および冷却段階中に、接着層 72 の溶融および凍結の過程により電池 10 および支持体 12 にシールされると考えられる。ポリマー層 72 および 74 を通る水蒸気および酸素の透過速度は比較的高いために、バリヤー材料 70 のバリヤー特性は金属のフォイル層 76 によるものとすることができる。

40

【0046】

シールされた電池 10 中への酸素および水蒸気の透過は、主として、接着層 72 が支持体 12 および / または集電装置 16 および 18 に付着されている縁 92 を通って起る。製品の文献から、ポリエチレンおよび SURLYN 樹脂を通る酸素の透過度は、25 で 1 気圧の大気中で約 2×10^{-13} モル・cm / cm²・秒である。接着層 72 の厚さは典

50

型的には約 $50 \mu\text{m}$ である。従って、 4 cm の円周の断面積は約 0.02 cm^2 ($4 \text{ cm} \times 50 \times 10^{-4} \text{ cm}$) である。 2 mm 幅のシールが接着層 72 により提供されると仮定すると、接着層 72 を通る酸素の透過速度は 2×10^{-14} モル/秒 (2×10^{-13} モル・ $\text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{秒}$) $\times$ ($0.02 \text{ cm}^2 / 0.2 \text{ cm}$) である。この透過速度により、前記の等式 (2) に従う O_2 との反応により、 $1 \text{ cm}^2 \times 3 \mu\text{m}$ 厚さのリチウム金属膜の 20% を消費する時間は約 22 カ月である。接着層 72 のシールの幅を 2 mm から 3 mm に増加すると、寿命を約 33 カ月増加する。

【0047】

接着層 72 は比較的適合性であるために、バリヤー材料 70 の他の層 74 および 76 に損傷を惹起せずに、アノード 24 の膨張時に圧縮されることができる。層 72 の圧縮性は図 4 および 5 に示される。それに従うと、図 4 において、電池は充電されていず、アノード 24 は膨張していない状態にある。図 5 において、電池は充電されており、アノード 24 は膨張状態で示されている。図 5 に示されるように、層 72 は充電時にアノード 24 が膨張すると圧縮される。

【0048】

密閉シール薄膜電池の製法は図 6 に示される。該方法に従うと、薄膜電池 10 の配列 100 が単一支持体 102 上に加工される。集電装置 16 および 18、カソード 20、電解物質 22 およびアノード 24 を形成する種々の層を付着後に、接着剤 34 のビード (図 1 および 2) を各電池 10 の周囲に分配する。薄膜ゲッター 35 および (更にまたはその代りに) 厚膜ゲッター 41 を含むカバー 32 (図 1 および 2) を、ピック・アンド・プレイス機を使用して各電池 10 上に配置し、次に支持体 102 を少なくとも約 120°C の温度まで加熱して接着剤 34 を硬化させる。あるいはまた、UV 硬化性エポキシ接着剤 34 が使用される場合は、支持体および透明のまたは半透明のカバー 32 を数秒間 UV 光線に暴露して、接着剤 34 を硬化させる。

【0049】

接着剤 34 の硬化後に、電池 10 の配列 100 を含有する支持体 102 をウェファープローパーの真空チャック上に置き、2 点の開回路電圧および抵抗測定値を使用して各電池 10 を試験する。試験に不合格の電池 10 のカバー 32 は欠陥物としてインクで印を付けられる。次に電池 10 の全配列 100 をダイサーを使用して切断して、個々の電池 10 を提供する。試験に不合格の電池 10 は廃棄される。

【0050】

あるいはまた、各電池 10 の集電装置 16 および 18 は、支持体 102 の上部の絶縁板中に固定されたバネ付きプローブよりなる「爪の床 (bed of nails)」を配置することにより、ダイス切断の前に、同時に接触させることができる。各電池からの一対のワイヤは、支持体 102 上のすべての電池を同時に試験することができるような、商品名 MACCOR Series 4000 として Tulsa, Oklahoma の Maccor, Inc. から入手されうる電池テスターのような電池テスターのチャンネルに接続することができる。適したプローブの例は、カタログ番号 R-100J-DE として Kansas City, Kansas の Interconnect Devices, Inc. から入手されうるプローブを含む。

【0051】

薄膜ゲッターでコートされた蓋 32 の製造および、その後の電池 10 への取り付けを表す 2 種の実施例を以下に与える。これらの典型的な例の目的のために、電池 10 は 4.5 インチ (11.4 cm) $\times$ 4.5 インチ (11.4 cm) のセラミックまたは半導体ウェファーマたはポリマー膜の支持体 102 上に加工された 0.5 インチ (1.3 cm) $\times$ 0.5 インチ (1.3 cm) のフットプリントをもつ。

【実施例 1】

【0052】

約 4.5 インチ (11.4 cm) $\times$ 約 4.5 インチ (11.4 cm) $\times$ 約 0.008 インチ (0.2 mm) のガラス板 (Elmsford, New York の SCHOTT

10

20

30

40

50

North America, Inc. からの) を、真空張り合わせ機を使用して低粘性 (low-tack) ウェファータープ (Moorpark, California の Semiconductor Equipment Corporation からの Z18133-7.5) 上に固定する。板を、ダイサーを使用して約 0.0040 インチ (0.1 mm) ~ 約 0.0045 インチ (0.11 mm) の深さまで、約 0.402 インチ (1.02 cm) × 約 0.402 インチ (1.02 cm) の正方形に傷を付ける。傷を付けたガラスシートを支持体ホルダー上に固定し、その中に約 0.27 インチ (0.69 cm) 直径の円を切り込んでマスクを形成したステンレス鋼またはプラスチックの薄いシートでカバーする。その円は好ましくは、付着膜に、図 2 に示されるような非対称性特徴物 39 を与えるためのノッチまたは他の小型模様を含む。dc マグネトロンスパッタを使用して、図 2 に示されるような形態をもつ各蓋 32 上の模様を残して、ガラス上のマスクを通して約 1000 ~ 約 2000 オングストロームの厚さに銅をメッキする。本実施例において、ノッチ 39 が底部の縁で左にあるように蓋 32 が配向されると、膜側が上であり、底部の縁で右側にノッチ 39 をもつと、膜側が下である。銅メッキ後に、蓋 32 は、ウェファータープから分離され、蓋 32 が接着剤のライン上の電池 10 の上方に配置される時に、薄膜ゲッター 35 が密閉パッケージ 30 により区画される空洞の内部にあるように、ゲッター膜を下向きにして、ピック・アンド・ブレースのためのマトリックスのトレイ中にはめ込まれる (loaded)。薄膜ゲッター 35 は、接着剤 34 を妨げずに蓋 32 の形態に密接に適合するために、どんな形態をももつことができると考えられる。あるいはまた、薄膜ゲッター 35 に加えてまたはその代りに厚膜ゲッター 41 を使用することができると考えられる。長方形のゲッター (35 および / または 41) の形状の場合には、非対称性特徴物 39 を、1 つの角にまたは対称軸から外れたどんな場所にも製造することができる。

10

20

【実施例 2】

【0053】

カソードの集電装置の付着中に、異なる部位、角、縁、中心の近位、等における電池支持体 102 上に、図 6 に示される整列基準点 104 が付着される。基準点 104 の同一模様を、ゲッター膜 (35 および / または 41) の付着中に、ウェファータープに固定された約 4.5 インチ (11.4 cm) × 約 4.5 インチ (11.4 cm) × 約 0.008 インチ (0.2 mm) のガラス板上に付着する。支持体 102 の外側の縁を含む薄膜電池支持体 102 上に接着剤のライン 106 を分配後、支持体 102 とガラス板を、ピック・アンド・ブレイス機中に取り込まれたマシン・ビジョン・システムを使用して相互に対して基準点 104 に整列させる。マシン・ビジョン・システムは Eden Prairie, Minnesota の PPT Vision, Inc. から入手可能であり、ピック・アンド・ブレイス機は Huntingdon Valley, Pennsylvania の Automated Production Systems, Inc. から入手できる。支持体上に整列させ、ガラス板を配置するための特定の工具は例えば、Tokyo, Japan の Lantech Technical Services により製造されている。この方法は、接着剤の硬化過程に、露出される銅のアノードの集電装置のタブが高い酸素濃度に暴露されることを防御するように、電池支持体全体を封入する利点をもつ。硬化後、個々の薄膜電池パッケージを分離し、カソードの集電装置のタブ 16 およびアノードの集電装置のタブ 18 を露出するために、蓋とともにウェファータープ 100 を、ダイスに切断する。

30

40

【0054】

本明細書に記載される密閉性をもつ、少なくとも 1 個の薄膜電池パッケージを製造する代りの方法は、柔軟な液晶ポリマー (LCP) でできた支持体 12 を提供し、LCP 支持体 12 上に薄膜電池スタック 26 を加工し、少なくとも 1 個の薄膜および / または厚膜ゲッター (35 および / または 41) を含む LCP でできた蓋 32 を提供し、そして LCP 支持体 12 で LCP の蓋 32 をシールする工程を含む。LCP は、他の半導体装置を構成するために最近使用される、Wilmington, DE の E. I. DuPont and

50

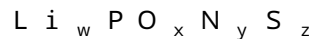
d Co.により商品名KAPTONとして販売されている材料のようなポリイミドより優れた水蒸気バリア性をもつ。更に、LCPはポリイミドより高温でより安定である。銅クラッドを伴うまたは伴わないLCPは、Chandler, ArizonaのRogers Corporationから入手できる。銅クラッドは薄膜電池の放熱板として使用することができる。LCP支持体12をLCPの蓋32でシールする工程は好ましくは、LCPの蓋32とLCDの支持体12の縁を溶融するためにレーザーのような発光装置を使用して実施される。しかし、当業者は、LCPの蓋32とLCPの支持体12を相互にシールするためには、広範なシール法を使用することができることを認める。

【0055】

以上の実施形態は、充電時に膨張するアノード24をもつ、どんな薄膜の再充電可能な電池にも適用しうるが、該実施形態はドーブ処理された固体の電解物質を含有するリチウムまたはリチウムイオン薄膜電池に特に適用しうる。リチウムまたはリチウムイオン電池に特に好適なドーブ処理電解物質は硫化物イオンおよび/またはアルミニウムイオンを取り入れている。

【0056】

硫化物イオンでドーブされた電解物質は好適には、以下の式：



[式中、 $2x + 3y + 2z = 5 + w$ であり、 x は約3.2～約3.8であり、 y は約0.13～約0.46であり、 z は0～約0.2であり、そして w は約2.9～約3.3である]により表される固体の非晶質組成物である。前記の式の組成物は、硫化物イオンおよび窒素イオンに加えて、約37.4～約39.7原子パーセントのリチウムイオン、約11.8～約13.1原子パーセントのリンイオンおよび約41.7～約45.4原子パーセントの酸素イオンを含有することができる。好適なS/P比率をもつ電解物質組成物の例は次の表2に与えられる：

【0057】

【表2】

表2

Liイオン (原子%)	Pイオン (原子%)	酸素イオン (原子%)	窒素イオン (原子%)	硫化物イオン (原子%)
39.43	11.95	45.40	2.03	1.19
39.66	12.02	44.47	2.64	1.20
37.81	13.04	43.02	4.82	1.30
37.86	13.05	41.78	6.01	1.31
39.36	11.93	45.33	1.59	1.79
37.74	13.02	42.95	4.34	1.95
38.94	11.80	44.90	2.60	1.77
37.40	12.89	41.84	5.93	1.93

【0058】

前記組成物の電解物質は、3.8ボルトを超える電位で作動する、 LiCoO_2 および LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 および V_2O_5 のような酸化物基剤のカソードをもつ薄膜電池に使用することができる。

【0059】

アルミニウムイオンでドーブされた電解物質の、電解物質組成物中のアルミニウムイオンの量は、リンイオンに対するアルミニウムイオンの比率(A1/P)に関して表される。A1/P比率は0～約0.5にわたることができる。最適な結果は約0.1～約0.3にわたるA1/P比率を提供することにより得ることができる。

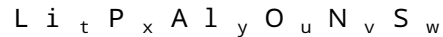
【0060】

前記のように、アルミニウムイオンでドーブされた電解物質の膜は、場合により、硫化物イオンでドーブすることができる。存在する場合は、電解物質組成物中の硫化物イオン

の量は、リンイオンに対する硫化物イオンの比率（ S/P ）に関して表される。従って、 S/P 比率は0～約0.2、望ましくは約0.10～約0.15の範囲にあり、そしてもっとも望ましくは約0.15であることができる。

【0061】

アルミニウムイオンおよび、場合により硫化物イオンを取り入れている電解物質の膜は適切には、以下の式：



[式中、 $5x + 3y = 5$ であり、 $2u + 3v + 2w = 5 + t$ であり、 t は約2.9～約3.3であり、 x は約0.94～約0.85であり、 y は約0.094～約0.26であり、 u は約3.2～約3.8であり、 v は約0.13～約0.46であり、そして w は0～約0.2である]により表される固体の非晶質組成物である。前記の式の組成物はアルミニウムイオン、硫化物イオンおよび窒素イオンに加えて、約30～約50原子パーセントのリチウムイオン、約10～約15原子パーセントのリンイオンおよび約35～約50原子パーセントの酸素イオンを含有することができる。許容されうる Al/P 比率をもつ電解物質の膜組成物の例は以下の表中に与えられる：

【0062】

【表3】

表3

Liイオン (原子%)	Pイオン (原子%)	Alイオン (原子%)	Oイオン (原子%)	Nイオン (原子%)	Sイオン (原子%)
32.26	10.84	3.19	42.09	5.87	0.00
39.11	11.55	2.62	43.31	6.04	0.00
38.95	11.90	1.96	43.14	6.01	0.00
38.80	12.24	1.30	42.97	5.99	0.00
40.12	10.85	3.19	42.11	5.87	1.05
40.03	11.16	2.54	41.86	5.83	1.12
39.94	11.47	1.89	41.60	5.80	1.19
39.82	11.79	1.25	41.40	5.77	1.22
40.93	10.52	3.09	40.83	5.69	20.3
40.89	10.80	2.45	40.50	5.65	2.16
40.86	11.08	1.83	40.18	5.60	2.29
40.76	11.38	1.21	39.94	5.57	2.35

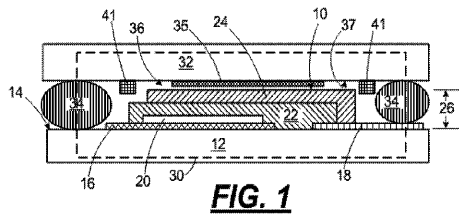
【0063】

前記組成物の電解物質の膜は、3.8ボルトを超える電位で作動する、 $LiCoO_2$ および $LiMn_2O_4$ のような酸化物基剤のカソードをもつ薄膜電池中に使用することができる。

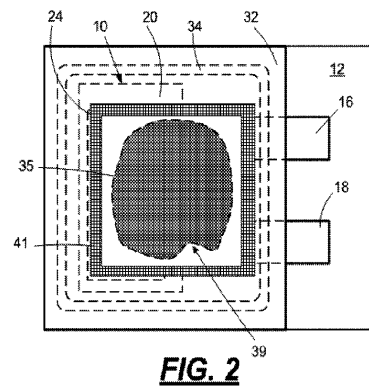
【0064】

種々の態様、典型的実施形態およびそれらの幾つかの利点を説明してきたが、開示された実施形態は、添付の請求項の精神および範囲内で種々の修正、置換および改正を受けることができることは当業者により認められるであろう。

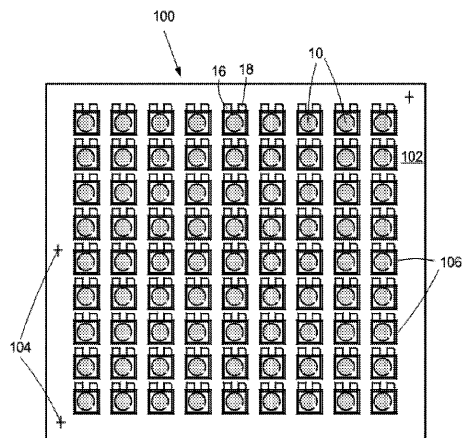
【 図 1 】



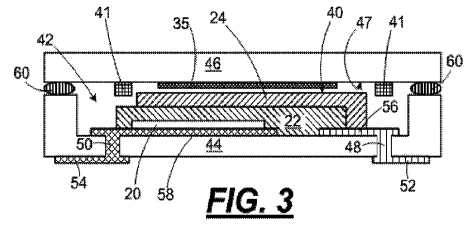
【 図 2 】



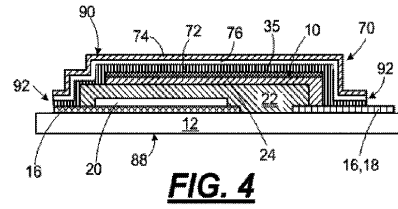
【 図 6 】



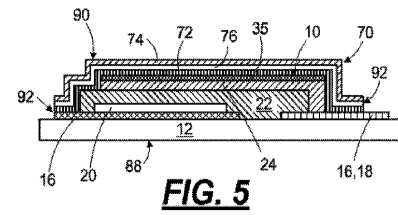
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US07/78880
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: H01M 2/08(2006.01),10/04(2006.01),10/34(2006.01),10/36(2006.01) USPC: 429/57,66,162,185,322;29/623.2 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) U.S. : 429/57, 66, 162, 185, 322; 29/623.2 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) Please See Continuation Sheet		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P --- Y, P Y A, E X --- A A	US 2007/0037058 A1 (VISCO et al) 15 February 2007 (15.02.2007), paragraphs 0053, 0068, 0080, 0087, 0129 and 0131, figure 1B. US 6,994,933 B1 (BATES) 07 February 2006 (07.02.2006), column 1, lines 10-18. US 2008/003220 A1 (BATES) 07 February 2008 (07.02.2008), paragraphs 0007-0009. US 6,902,844 (YAGETA et al) 07 June 2005 (07.06.2005), column 10, lines 16-62, column 11, lines 21-34. US 4,448,860 A (VON ALPEN et al) 15 May 1984 (15.05.1984), column 2, lines 36-44.	1, 12, 18, 19 ----- 21-23 21-23 29, 30 24, 25 ----- 26-30 2-6, 13-17, 26, 28
☒ 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	"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
"E"	earlier application or patent published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 30 July 2008 (30.07.2008)		Date of mailing of the international search report 09 SEP 2008
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (571) 273-3201		Authorized officer Stephen J. Kulafut Telephone No. 571-272-1700

International application No.
PCT/US07/78880

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005/0147877 A1 (TARNOWSKI et al) 07 July 2005 (07.07.2005), paragraph 0070.	2-6, 13-17, 26, 28
A	US 2005/0084746 (HELLER) 21 April 2005 (21.04.2005), paragraph 0008.	2-6, 13-17, 26, 28
A, P	US 2007/0042264 A1 (DESLIVESTRO et al) 22 February 2007 (22.02.2007), paragraph 0025.	2-6, 13-17, 26, 28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.**
PCT/US07/78880

Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:

EAST: USPATs, USPGP, USOCR, DERWENT, JPAB search terms: getter, liquid, crystal, expand\$4, expansion, swell\$4 (\$4 is a truncation symbol)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/0562 (2010.01)	H 0 1 M 10/00 1 0 7	
H 0 1 M 10/0585 (2010.01)	H 0 1 M 10/00 1 1 7	
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/38 Z	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL11 AM12 BJ04 CJ02 CJ04 CJ22 DJ02 DJ03
 EJ01 EJ05 EJ12 EJ14 HJ02 HJ14
 5H050 AA07 BA16 BA17 CA08 CA09 CB11