(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 101924236 A
(43)申请公布日 2010.12.22

(21)申请号 201010201153.4

(22)申请日 2010.06.09

(30)优先权数据
09/02784 2009.06.09 FR

(71)申请人 原子能和代替能源委员会
地址 法国巴黎

(72)发明人 史蒂夫·马丁
梅萨奥德·贝德杰奥伊
西尔万·波利特 拉斐尔·萨洛特

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 彭久云

(51)Int.Cl.
H01M 10/04(2006.01)

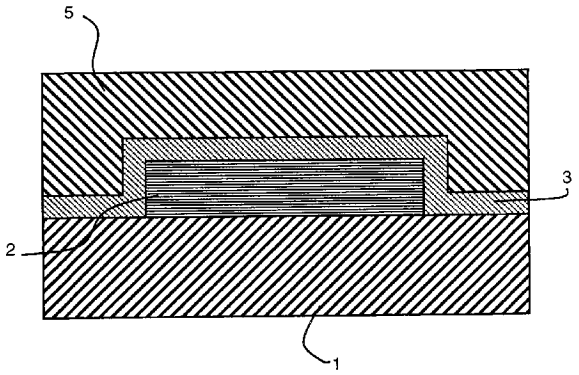
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 5 页

(54)发明名称

微电池的柔性封装装置及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种微电池的柔性封装装置及其制造方法。该微电池(2)的封装装置布置在柔性支撑(1)上,该装置包括形成沉积在整个微电池上的保护屏障(3)的至少一层薄层以及在该屏障上方的柔性补偿盖(5)。盖(5)由例如聚合物的具有杨氏模量E_{comp}和厚度t_{comp}的材料制成,该杨氏模量E_{comp}和厚度t_{comp}被选择为使得组件的中性面与微电池平齐。盖的厚度利用等式$t_{comp}=\frac{t_{sub}}{\sqrt{\eta}}$以±30%的精度被计算,其中$t_{sub}$是支撑的厚度,$\eta$是盖(5)与支撑(1)的杨氏模量比值。



CN 101924236 A

1. 一种微电池 (2) 的封装装置，所述装置布置在具有杨氏模量 E_{sub} 和厚度 t_{sub} 的柔性支撑 (1) 的表面上，所述装置包括至少一层薄层，该至少一层薄层形成保护屏障 (3) 且完全覆盖所述微电池和所述柔性支撑在所述微电池周边的表面，所述装置的特征在于：所述装置包括柔性补偿盖 (5)，所述柔性补偿盖 (5) 布置在所述保护屏障 (3) 上，且由具有杨氏模量 E_{comp} 和厚度 t_{comp} 的材料制成，所述杨氏模量 E_{comp} 和厚度 t_{comp} 以 ±30％的精度满足等式 $t_{comp}=\frac{t_{sub}}{\sqrt{\eta}}$，其中 $\eta=\frac{E_{comp}}{E_{sub}}$。

2. 根据权利要求 1 所述的装置，其特征在于所述精度为 ±10％。

3. 根据权利要求 1 所述的装置，其特征在于所述支撑 (1) 和所述盖 (5) 由相同的材料形成。

4. 根据权利要求 1 所述的装置，其特征在于形成所述盖 (5) 的材料为聚合物。

5. 根据权利要求 1 所述的装置，其特征在于所述盖 (5) 的厚度至少是所述微电池 (2) 的 5 倍。

6. 一种根据权利要求 1 至 5 中任何之一的装置的制造方法，其特征在于该方法包括：在所述支撑 (1) 上形成所述微电池 (2)、形成所述保护屏障 (3)、形成所述柔性盖 (5)，所述柔性盖具有杨氏模量 E_{comp} 和厚度 t_{comp}，所述杨氏模量 E_{comp} 和厚度 t_{comp} 以 ±30％的精度满足等式 $t_{comp}=\frac{t_{sub}}{\sqrt{\eta}}$，其中 $\eta=\frac{E_{comp}}{E_{sub}}$。

7. 根据权利要求 6 所述方法，其特征在于所述方法包括：相继地通过将各薄层沉积在盖 (5) 上而形成所述保护屏障 (3) 且通过粘合剂将由所述屏障覆盖的所述盖固定在装配有所述微电池 (2) 的所述支撑 (1) 上。

8. 根据权利要求 7 所述方法，其特征在于所述粘合剂是环氧树脂。

9. 根据权利要求 6 所述方法，其特征在于所述方法包括：在先前沉积在所述微电池 (2) 和所述支撑 (1) 上的所述保护屏障 (3) 上通过沉积形成所述盖 (5)。

10. 根据权利要求 9 所述方法，其特征在于形成所述盖 (5) 的步骤通过旋涂完成。

11. 根据权利要求 6 所述方法，其特征在于形成所述盖 (5) 的材料是环氧树脂。

微电池的柔性封装装置及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及微电池的封装装置，该封装装置布置在具有杨氏模量 E_{sub} 和厚度 t_{sub} 的柔性支撑的表面上，该装置包括至少一层薄层，该至少一层薄层形成保护屏障且完全覆盖微电池及微电池周边的柔性支撑的表面。

[0002] 本发明还涉及制造该装置的方法。

背景技术

[0003] 锂微电池通常由被电解质隔离的两个电极（正和负）形成。这样的微电池还包括由诸如铂或钨制成的金属电流集电器。正电极由具有良好离子导电性的材料例如 TiOS 制成。电解质是诸如 LiPON 的具有高离子导电性的电绝缘体。负电极由诸如金属锂制成。因为含锂材料对空气，尤其对氧、氮和水分非常敏感，所以它们必须由惰性的、气密的保护屏障覆盖。控制封装是决定随着时间的推移微电池的效率的主要因素。

[0004] 第一封装方案是：将通常由玻璃制成的厚度为约 1mm 的盖粘贴到部件上。这样的封状装置具有显著降低各物质扩散进入部件的优势。然而，该盖和电池的厚度相比较厚，而且不具有柔性。对于诸如集成在充气轮胎中的诸如 RFID（射频识别，Radio Frequency IDentification）标签或传感器等的大量应用，必须保持微电池 / 封装装置组件的高度柔性。

[0005] 通常使用的技术方案是：在微电池上沉积包括形成保护屏障 (protectivebarrier) 的至少一层薄层的封装装置。图 1 示出在由基板制成的柔性支撑 1 上由这样的保护屏障 3 覆盖的微电池 2。这些由薄膜沉积而成的封装装置的厚度不超过 50μm。超过这个厚度，所使用的沉积技术实际上不适用，且封装装置内部的机械应力导致扩散屏蔽效果消失。

[0006] 聚合物材料具有令人感兴趣的制造柔性封装装置的机械性质。然而，它们不具有足够的防止和锂起反应的物质扩散的性质。因此，它们总是和至少一层致密的陶瓷或金属型材料配合使用。

[0007] 美国专利第 5,561,004 号描述了一种用于薄膜锂电池的封装装置。该封装装置包括沉积在微电池上的第一聚合物层，该第一聚合物层可例如由聚对二甲苯制成。该第一层的目的一方面是限制与基板的粗糙度相关的缺陷，另一方面是为了在之后进行使用时能够容纳部件的变形。装置必须包括形成保护屏障的第二层。例如由陶瓷材料或金属材料层形成该保护屏障。为提高效率，可由陶瓷或金属层的叠层构成。由于其薄的厚度（几个微米）以及聚合物材料的性质，该装置比玻璃盖呈现出更大的柔性。然而，其可弯曲的范围有限。的确，如果弯曲应力太大，则有微裂缝出现在薄膜封装装置中，而导致保护功能减弱。

[0008] 图 2 和 3 分别示出了在无应力状态和弯曲状态的一维结构 4。图 4 示意性地示出了这种处于弯曲状态的结构的应力。由弯曲引起的结构 4 的变形致使顶面减小而底面增大，或者相反，这取决于弯曲力的方向。因而，该结构在第一部分（图 4 中的顶部）承受压应力而在第二部分（图 4 中的底部）承受拉应力。在结构 4 的中部，压应力和拉应力彼此

抵消，形成一个中性面 (neutral plane)，即，应力为零的区域（由点划线表示）。

[0009] 在传统方法中，微电池被沉积在用作机械支撑的基板上。基板通常厚度在 100μm 和几毫米之间，而微电池通常厚度在 5 和 10μm 之间。如图 5 和 6 所示，微电池 2 位于诸如基板的结构 4 的表面上，因而处于高应力区域中。因而，微裂缝容易出现在封装装置中（图 5 和图 6 中未示出）。

发明内容

[0010] < 本发明的目的 >

[0011] 本发明的目的是提供一种补救现有技术缺陷的微电池的封装装置。更具体地，本发明的目的是提供具有柔性且容易制造的、而且同时防止在受到弯曲应力时产生使保护功能减弱的微裂缝的装置。

[0012] 根据本发明，通过以下事实达到上述目的：微电池的封装装置布置在具有杨氏模量 E_{sub} 和厚度 t_{sub} 的柔性支撑的表面上，所述装置包括形成保护屏障的且完全覆盖微电池和微电池四周的柔性支撑的表面的至少一层薄层，该装置包括柔性补偿盖，该柔性补偿盖布置在保护屏障上，由具有杨氏模量 E_{comp} 和厚度 t_{comp} 的材料制成，所述杨氏模量 E_{comp} 和厚度 t_{comp} 以 ±30％的精度满足等式 $t_{comp} = \frac{t_{sub}}{\sqrt{\eta}}$，其中 $\eta = \frac{E_{comp}}{E_{sub}}$。

[0013] 本发明的另一目的是提供制造这样的装置的方法。

[0014] 该方法包括在支撑上形成微电池、形成保护屏障、形成柔性盖，该柔性盖具有杨氏模量 E_{comp} 和厚度 t_{comp}，该杨氏模量 E_{comp} 和厚度 t_{comp} 以 ±30％的精度满足等式 $t_{comp} = \frac{t_{sub}}{\sqrt{\eta}}$，其中 $\eta = \frac{E_{comp}}{E_{sub}}$。

附图说明

[0015] 图 1 示出根据现有技术的微电池封装装置；

[0016] 图 2 和 3 示意性地示出没有承受应力和承受弯曲应力的结构；

[0017] 图 4 示意性地示出根据图 3 的结构中的机械应力；

[0018] 图 5 示出根据现有技术的包括微电池的处于弯曲状态的结构；

[0019] 图 6 示意性地示出根据图 5 的结构中的应力；

[0020] 图 7 示出根据本发明的包括微电池的处于弯曲状态的结构；

[0021] 图 8 示意性的示出根据图 7 的结构中的应力；

[0022] 图 9 示出根据本发明的微电池封装装置；

[0023] 图 10 和 11 分别示出复合结构和等效非复合结构；

[0024] 图 12 示出根据盖的厚度的图 10 的结构的中性面的位置；

[0025] 图 13 示出根据本发明的装置的具体实施例。

具体实施方式

[0026] 在图 7 所示的优选实施例中，由其保护屏障（未示出）覆盖的电池 2 被设置得尽

可能靠近结构 4 的中性面（由点划线表示）。在被称为中性面或中性轴的该区域中，在发生弯曲时机械应力最小（图 8），屏障保持其完整性。该构造被示出于图 9 中。布置在柔性支撑 1 的表面上的微电池 2 的封装装置包括形成保护屏障 3 的至少一层薄层以及柔性补偿盖 (flexible compensationcover)5。由盖 5 覆盖的屏障 3 布置在微电池 2 上以及微电池周边处的支撑 1 上。

[0027] 补偿盖 5 由这样的材料制成，选择该材料的厚度和杨氏模量使其机械性能和支撑 1 的机械性能等效。选择盖的厚度和杨氏模量以使布置在柔性支撑上的微电池尽可能靠近该复合支撑 / 微电池 / 盖结构的中性面。盖 5 自身不构成防止物质扩散的保护层，因而总是与形成保护屏障 3 的至少一层薄层配合使用，该保护屏障 3 被设置得尽可能靠近微电池。该保护屏障通常由电介质或金属层形成，或由聚合物 / 金属或聚合物 / 电介质多层系统形成。

[0028] 图 10 示出了复合结构，即，由第一材料层和不同于第一材料的第二材料层构成。顶层对应于例如具有厚度 t_{comp} 和杨氏模量 E_{comp} 的补偿盖 5。底层对应于例如具有厚度 t_{sub} 和杨氏模量 E_{sub}（不同于 E_{comp}）的柔性支撑。将这些层之一作为参考材料，其它层可被比作具有与该参考层相同材料的层，但是其它层具有与杨氏模量的比值成比例的厚度。例如，在图 11 中，柔性支撑被选为参考材料（E_{sub} 和 t_{sub}）。相同材料（E_{sub}）的补偿盖的等效厚度由以下等式给出：

[0029] $$b_{comp} = b_{sub} \cdot \frac{E_{comp}}{E_{sub}} = b \cdot \eta$$ 等式 1

[0030] 其中 $\eta = \frac{E_{comp}}{E_{sub}}$ 代表两个层的杨氏模量的比值。因此，图 11 示出与图 10 示出的结构等效的非复合结构。从该等效的非复合结构能进行中性面或中性轴位置的计算。对于层数 n，中性面沿 z 轴的位置由以下等式给出：

[0031] $$S = \frac{\sum_{i=1}^{n} z_i A_i}{\sum_{i=1}^{n} A_i}$$ 等式 2

[0032] z_i 是每层的中性轴在 z 轴上的坐标，即，各层的中部，A_i 是各层在 xz 平面的截面的面积。为示例起见，在图 11 中，在底层中 $z_i = t_{sub}/2$。利用图 11 的结构，等式 2 可转换如下：

[0033] $$S = \frac{\left(\frac{t_{sub}}{2}\right) \cdot t_{sub} \cdot b_{sub} + \left(t_{sub} + \frac{t_{comp}}{2}\right) \cdot t_{comp} \cdot b_{comp}}{t_{sub} \cdot b_{sub} + t_{comp} \cdot b_{comp}}$$ 等式 3

[0034] 将补偿盖的等效宽度 b_{comp} 用等式 1 表示为支撑的宽度 b_{sub} 和杨氏模量的比 η 的函数，这可将等式 3 简化为：

[0035] $$S = \frac{1}{2} \cdot \frac{t_{sub}^2 + 2\eta t_{comp} \cdot t_{sub} + \eta t_{comp}^2}{t_{sub} + \eta t_{comp}}$$ 等式 4

[0036] 等式 4 使得能计算由具有不同杨氏模量的材料构成的柔性支撑 / 盖结构中的中性面在 z 轴上的位置。

[0037] 图 12 示出在支撑厚度 t_{sub} 为 100μm 而 η 具有不同值时，位置 S 对补偿盖的厚度 t_{comp} 的关系曲线。图 12 的不同曲线显示，结构的中性面不必须位于支撑和补偿盖的交界处，即，100μm 处。因此，必须选择与后者的材料相关的盖的厚度 t_{comp} 和杨氏模量 E_{comp} 以使中性面位于支撑和盖的交界处。在该情形，S 等于支撑的厚度 t_{sub}，等式 4 可被简化为：

[0038] $$t_{comp} = \frac{t_{sub}}{\sqrt{\eta}}$$ 等式 5

[0039] 因而，等式 5 使得能根据杨氏模量和支撑的厚度 t_{sub} 计算盖的厚度 t_{comp}，从而使得该结构的中性面位于支撑的顶面附近。在该情形，该结构可以说是被平衡。在具有诸如支撑 / 微电池 / 盖的三层结构的情形中，如果支撑 / 盖被平衡，那么中性面位于中间层（在本示例中为微电池）中。由于位于中性面附近，所以微电池在弯曲时几乎不承受应力。

[0040] 例如，在图 12 中，$\eta = 0.01$，基板厚度为 100μm，100μm 处的中性面给出盖的厚度 t_{comp} 为 1000μm。因为盖的材料的杨氏模量是支撑的杨氏模量的百分之一，其厚度是支撑的厚度的十倍。在另一示例中，$\eta = 100$，相似地，得到盖的厚度 t_{comp} 为 10μm，中性面位于 100μm 处。

[0041] 补偿盖的厚度由等式 5 计算，精度为 ±30%。在优选实施例中，精度为 ±10%。盖的厚度更优选为至少是微电池和保护屏障的厚度的五倍，从而使得能减小微电池中的应力水平。

[0042] 由于上述封装装置必须具有柔性，所以盖的材料优选从聚合物系列中选择。盖的材料可从下述非穷举的名单中选择（还给出了相应的杨氏模量（单位 MPa））

[0043] 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 2300 到 3200

[0044] 聚酰胺 3000 到 5000

[0045] 聚碳酸酯 (PC) 2300

[0046] 聚乙烯 (PE) 200 到 700

[0047] 聚苯乙烯 (PS) 3000 到 3400

[0048] 聚氯乙烯 (PVC) 3000

[0049] 聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 500 到 1500

[0050] 聚四氟乙烯 (PTFE) 750

[0051] 聚偏二氟乙烯 (PVDF) 350 到 1100

[0052] 聚丙烯 (PP) 1500

[0053] 聚亚二甲苯基 (PPX, polyxylylene) 2400 到 3200

[0054] 硅 5 到 500

[0055] 聚酰亚胺 3200

[0056] 环氧树脂 3500

[0057] 在实践中，盖必须在各处与微电池紧密地接合以使等式 5 有效。具体地，盖在微电池和保护屏障上的沉积技术非常合适。可使用化学气相沉积 (CVD)、旋涂 (spin coating) 和喷墨 (ink-jet) 沉积。也可以采用其它接合或热层叠技术。另一方面，使用周边粘附线的接合技术不合适。

[0058] 在图13所示的具体实施例中，补偿盖和支撑以相同的材料例如kapton形成。微电池2沉积在kapton基板上，该基板的厚度为150μm，用作机械支撑1，且被厚度约为200nm的钨层6覆盖。保护屏障3通过连续堆叠五层薄层而形成，例如交替堆叠厚度为约100nm的二氧化硅(SiO_2)和厚度为约50nm的氮化硅(Si_3N_4)而形成。该保护屏障3沉积在厚度为150μm的kapton盖5上。然后，被保护屏障覆盖的盖5通过粘贴固定在微电池和支撑上。粘合剂是例如图13中的层7所代表的环氧树脂。使盖5能够固定至微电池2和支撑1的粘合剂的交联优选通过照射紫外线来进行。

[0059] 在替代实施例中，微电池沉积在由聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)制成的支撑上，该支撑厚度为50μm且被厚度为约100nm的氮化硅覆盖。直接沉积在微电池及其基板上的保护屏障，通过堆叠厚度为2μm的聚对二甲苯层（通过真空蒸发制造）以及厚度为约200nm的钛层（通过真空磁控溅射制造）而构成。最后，补偿盖通过旋涂35μm的环氧树脂而制造，通过紫外线照射50分钟而交联。

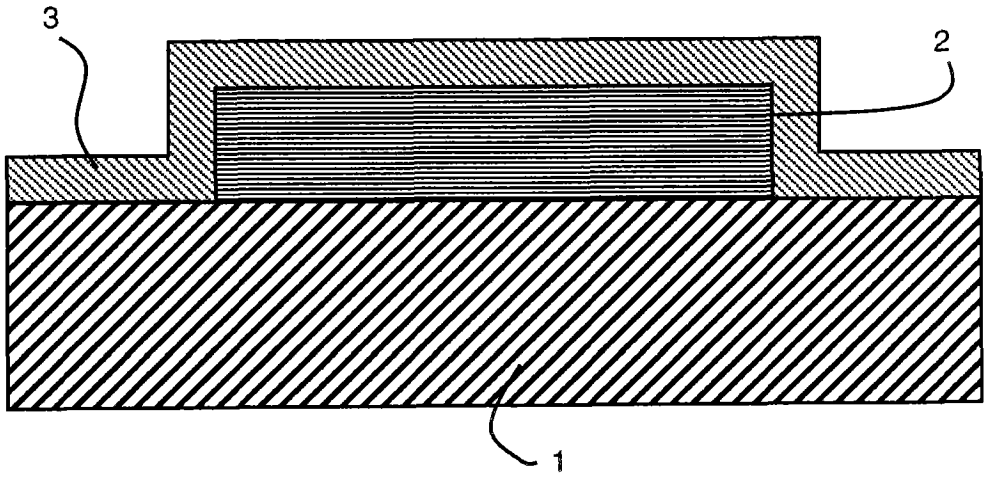


图 1

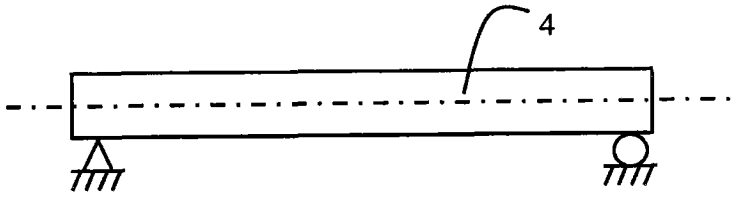


图 2

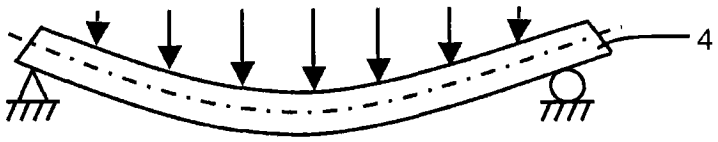


图 3

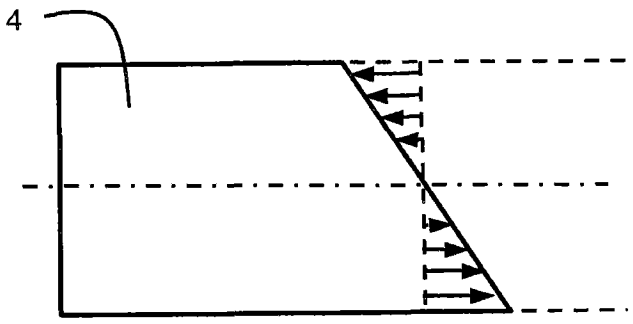


图 4

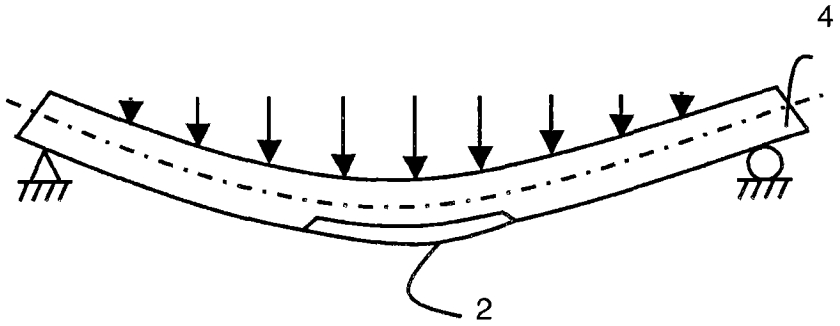


图 5

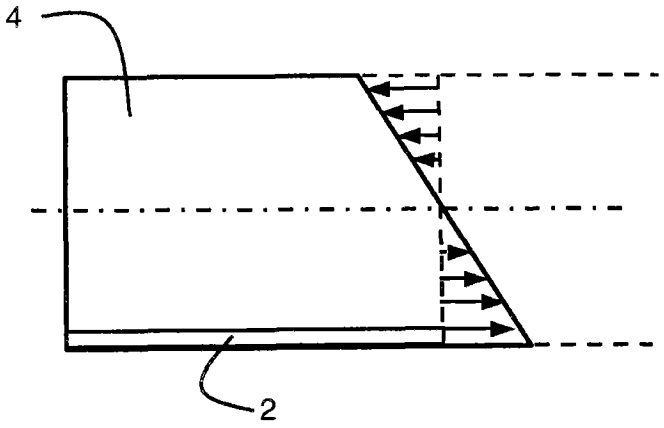


图 6

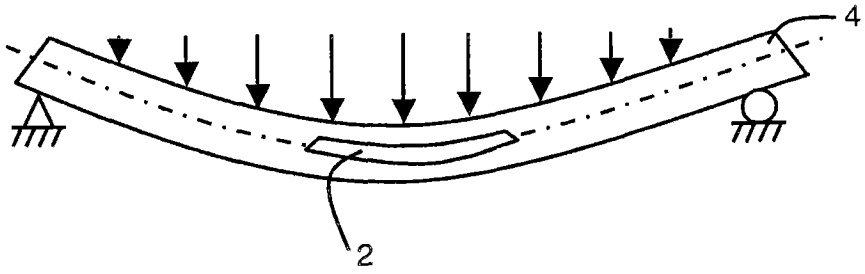


图 7

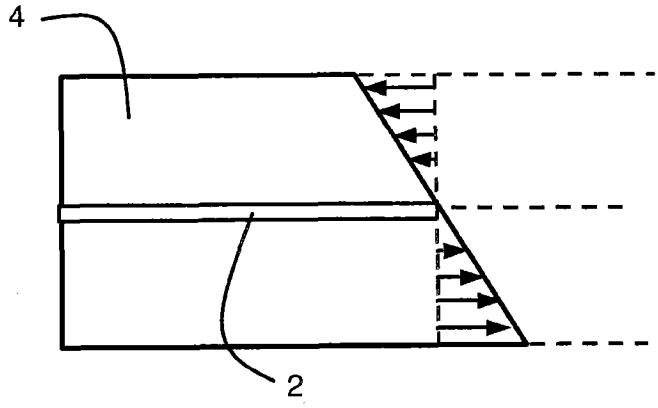


图 8

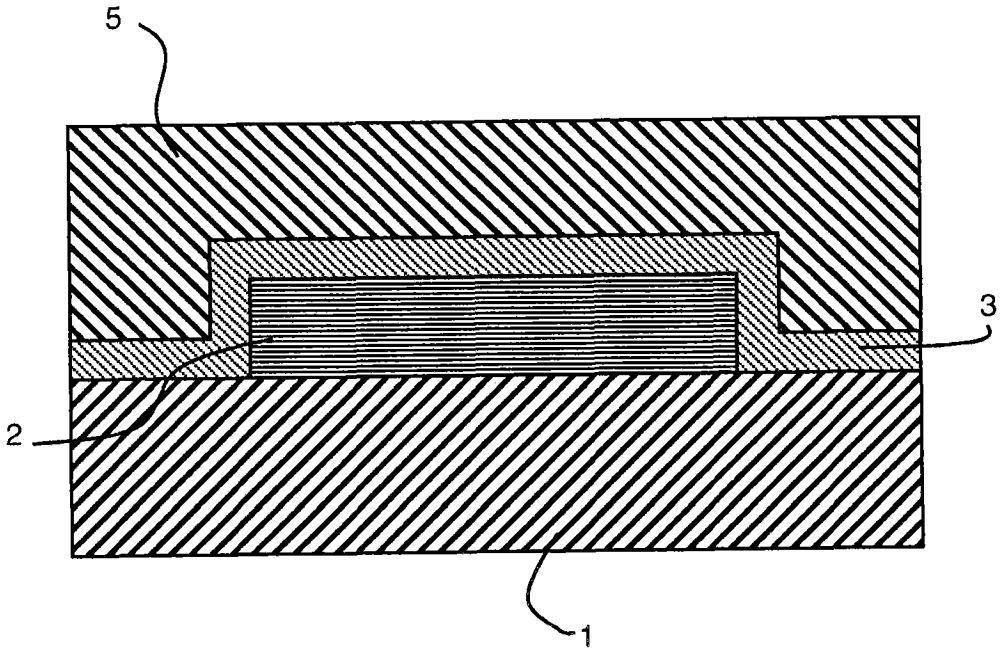


图 9

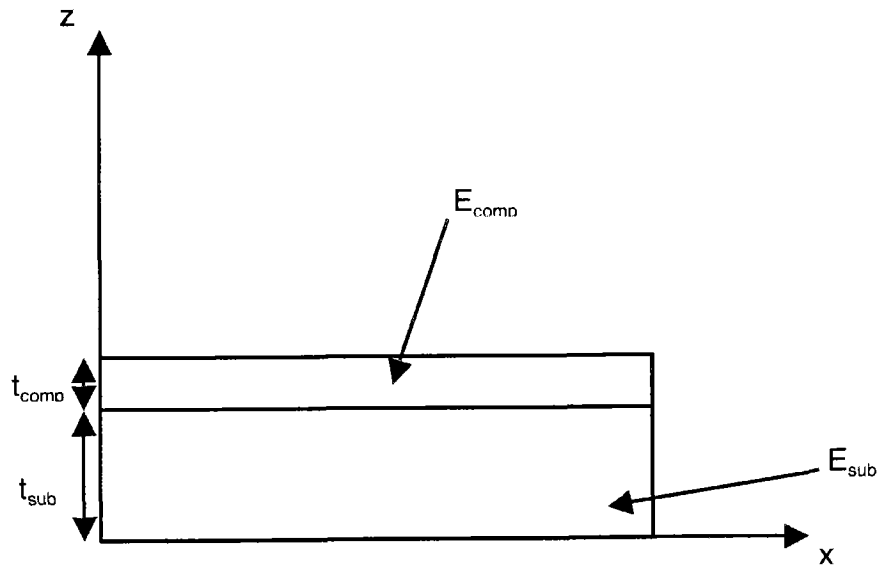


图 10

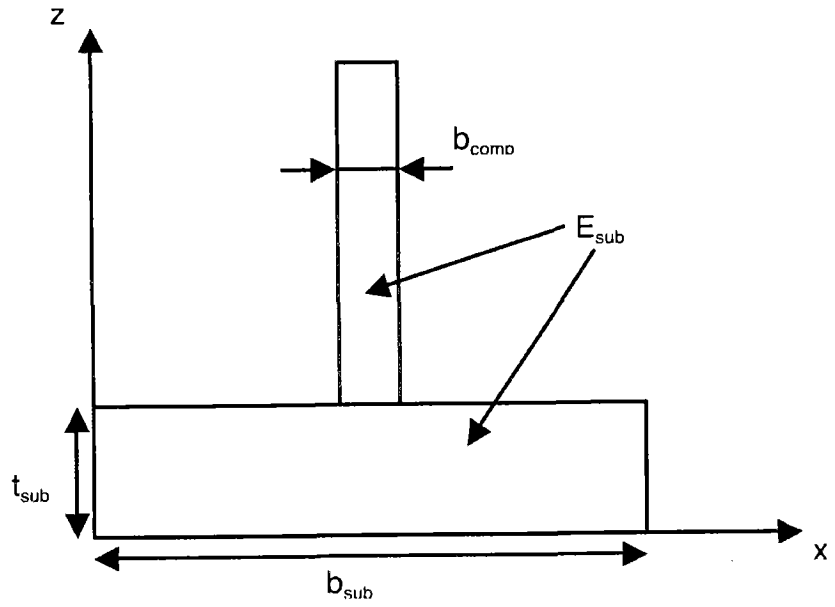


图 11

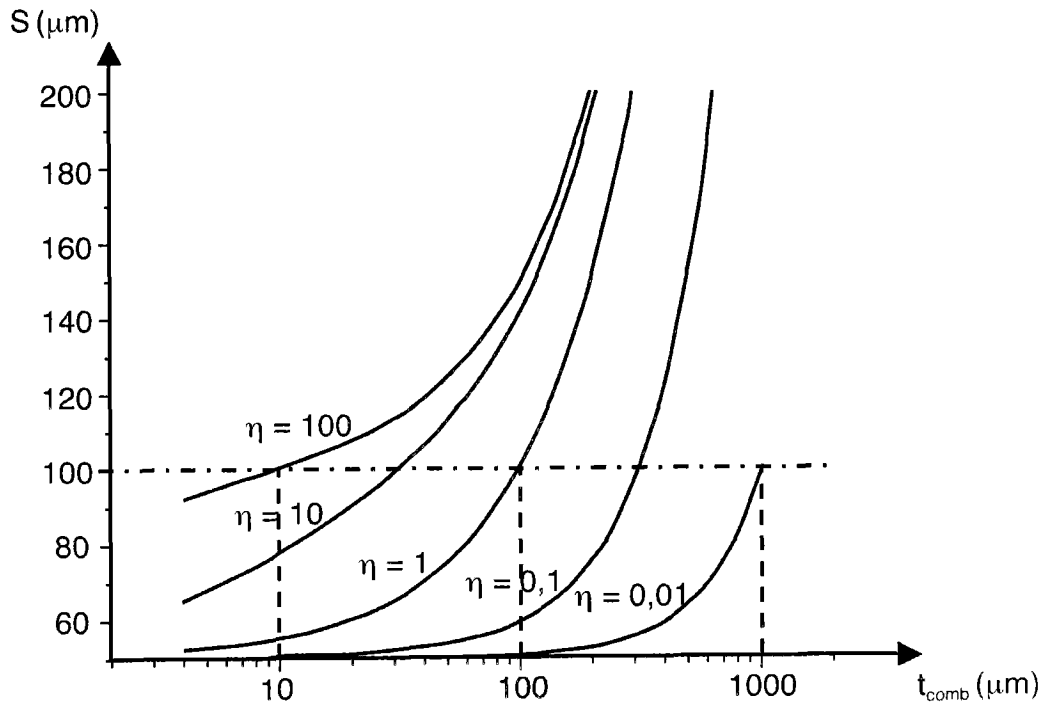

S (μm)
200
180
160
140
120
100
80
60
η = 100
η = 10
η = 1
η = 0,1
η = 0,01
10
100
1000
t_{comb} (μm)

图 12

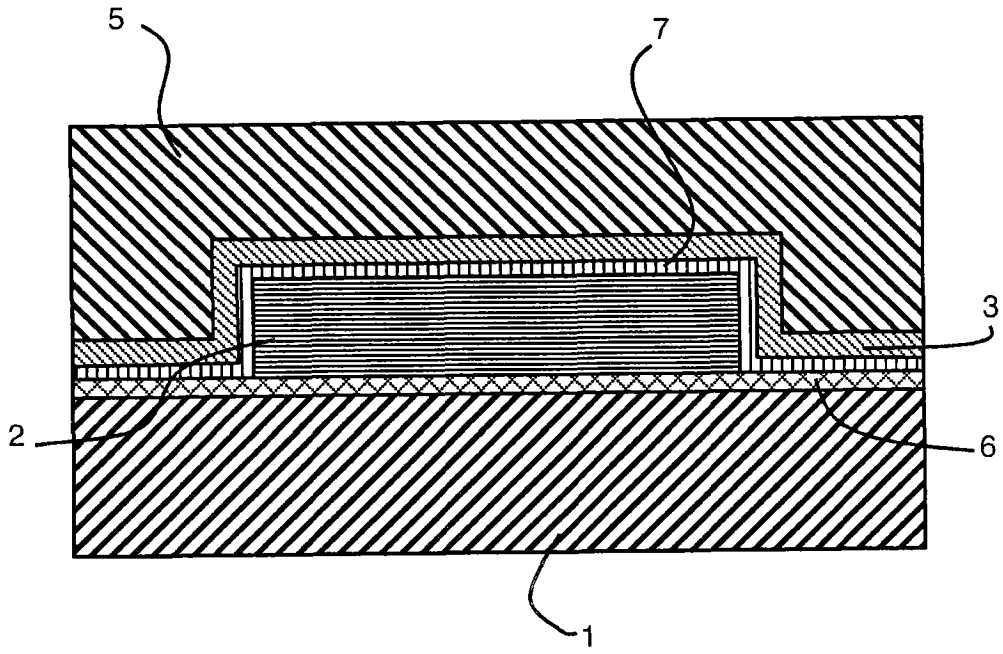

5
7
3
2
6
1

图 13