



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112135707 A

(43) 申请公布日 2020.12.25

(21) 申请号 201980021879.9

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

(22) 申请日 2019.04.02

代理人 贺紫秋

(30) 优先权数据

1805624.2 2018.04.03 GB

(51) Int.Cl.

B23K 26/36 (2014.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B23K 26/38 (2014.01)

2020.09.24

B23K 26/40 (2014.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2019/050953 2019.04.02

B23K 26/082 (2014.01)

B23K 26/0622 (2014.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/193330 EN 2019.10.10

B23K 101/36 (2006.01)

B23K 103/16 (2006.01)

(71) 申请人 伊利卡科技有限公司

地址 英国英格兰

B23K 103/18 (2006.01)

B23K 103/00 (2006.01)

(72) 发明人 B.海登 L.特纳 T.里斯布里杰

T.福利 N.里兹维

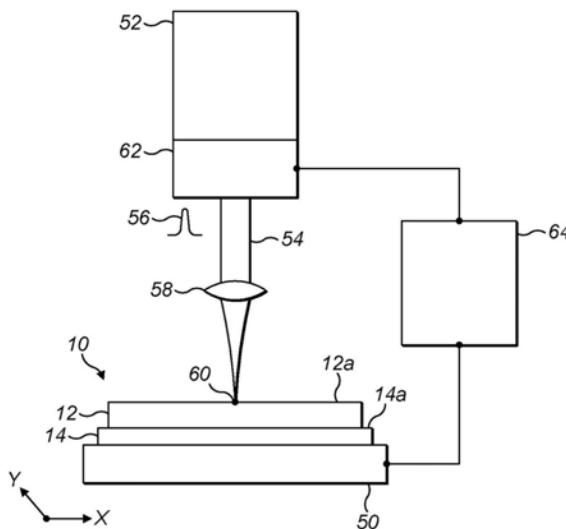
权利要求书3页 说明书15页 附图13页

(54) 发明名称

薄膜结构的激光处理方法

(57) 摘要

一种处理薄膜结构的方法,包括:提供薄膜结构,该薄膜结构包括支撑在基板表面上的两个或多个薄膜层的堆叠体,所述堆叠体具有与基板表面垂直的深度;以及通过使用直写激光技术沿着覆盖堆叠体表面上的期望的切割线的区域的扫描路径扫描激光束,以沿着切割线并且穿过堆叠体的深度至少到基板的表面烧蚀堆叠体的材料,形成穿过所述堆叠体的深度的切割部;其中,直写激光技术是使用超短脉冲激光器来实现的,所述超短脉冲激光器输出的脉冲的持续时间为1000飞秒或更少,波长范围为100至1500nm,并且传递的通量的范围为50至100000mJ/cm²。



1. 一种处理薄膜结构的方法,包括:

提供薄膜结构,所述薄膜结构包括支撑在基板表面上的两个或多个薄膜层的堆叠体,所述堆叠体具有与所述基板表面垂直的深度;以及

通过使用直写激光技术沿着扫描路径来扫描激光束,所述扫描路径覆盖所述堆叠体的一表面上的期望切割线的区域,以沿着所述切割线并且穿过所述堆叠体的深度烧蚀所述堆叠体的材料且至少达到所述基板的所述表面,从而形成穿过所述堆叠体的深度的切割部;

其中,所述直写激光技术是使用超短脉冲激光器来实现的,所述超短脉冲激光器输出的脉冲的持续时间为1000飞秒或更少,波长范围为100至1500nm,并且传递的通量的范围为50至100000mJ/cm²。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述激光器输出脉冲的持续时间选自:

- a、300飞秒或更少;
- b、200飞秒或更少;或
- c、100到200飞秒。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述激光束沿所述扫描路径以从以下选择的扫描速度进行扫描:

- a、1至10000mm/s;
- b、50至600mm/s;或
- c、100至500mm/s。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述脉冲按从以下选择的重复率从所述激光器中输出:

- a、0.1至10000kHz;
- b、1至1000kHz;
- c、1至500kHz;
- d、1至200kHz;
- e、10至200kHz;或
- f、100至200kHz。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述激光束沿所述扫描路径扫描一次或多次,以烧蚀所述堆叠体的材料。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述激光束入射到所述堆叠体的表面上,其光斑宽度选自:

- a、0.001至0.1mm;
- b、0.001至0.01mm;
- c、0.01至0.1mm;或
- d、0.01至0.02mm。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述切割线的宽度选自:

- a、0.015至2mm;
- b、0.1至2mm;或
- c、0.5至1mm。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述激光束入射到所述堆叠体的所

述表面上,其光斑宽度为所述切割线的宽度的五分之一或更小。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述激光束入射到所述堆叠体的所述表面上,其光斑的强度分布在所述光斑的中心处最大。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述强度分布是高斯分布或贝塞尔分布。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其中,所述烧蚀持续到所述切割部的深度与所述基板的所述表面基本齐平,或持续至所述切割部具有的深度延伸超过所述基板的所述表面,其中所述深度选自:

- a、500 μm 或更小;
- b、200 μm 或更小;
- c、100 μm 或更小;
- d、1-100 μm ;
- e、1-50 μm ;
- f、1-25 μm ;
- g、1-10 μm ;或
- h、10 μm 或更小。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述堆叠体的深度选自:

- a、200 μm 或更小;
- b、50至200 μm ;
- c、5至100 μm ;
- d、5至50 μm ;
- e、10至40 μm ;或
- f、10至20 μm 。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述堆叠体的薄膜层对应于电池的层,所述电池包括:

- a、正极活性材料;
- b、电解质材料;
- c、负极活性材料;以及
- d、负极集电器。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中:

- a、所述基板为导电基板;
- b、所述正极活性材料为 LiCoO_2 ;
- c、所述电解质材料为LIPON、硼硅酸锂或氮掺杂硼硅酸锂;
- d、所述负极活性材料为非晶硅;以及
- e、所述负极集电器为铂或钼。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述激光以正弦形图案扫描。

16. 根据权利要求7至15中任一项所述的方法,其中,所述正弦图案包括以垂直于所述切割线宽度进行传播的波,其峰-峰振幅等于或小于所述切割线宽度。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述切割线被成形为将所述堆叠体划分成通过所述切割部彼此隔离的多个元件。

18. 根据权利要求14所述的方法,其中,所述方法还包括按照切割部对所述基板进行切片,以将元件彼此物理分离,并且可选地包括在形成切割部和对基板进行切片之间的一个或多个附加处理阶段。

19. 一种制造薄膜电池的方法,包括使用权利要求1至15中任一项所述的方法形成切割部,该切割部将用于电池的元件与包含薄膜电池层堆叠体的薄膜结构隔离。

薄膜结构的激光处理方法

背景技术

[0001] 本发明涉及使用激光处理薄膜结构的方法。

[0002] 在诸如电池的装置的生产中,制造了包括各种材料的薄膜层的堆叠体的薄膜结构。通常通过在基板(也称为晶片)上沉积多层来形成堆叠体。为了方便和易于处理,在其基板上的堆叠体的面积可以大大大于所生产的各个装置的所需面积。因此,装置生产中的步骤涉及将堆叠体隔离成较小的部件或元件,每个部件或元件注定要形成单独的装置。这可以在一个以上的阶段中完成,例如穿过堆叠体的第一隔离阶段和对基板进行切割的第二阶段。

[0003] 常规地,可以使用荫罩(shadow masking)技术来执行隔离,在该掩模技术中,来自激光束的光通过被图案化为与所需线相对应的掩模而投射到堆叠体表面上。激光的能量去除了未被掩模遮挡的材料,从而将晶片划分为所需的较小部分。准分子激光器通常用于此目的。该技术需要制造掩模。而且,整个堆叠体上的均匀隔离需要在整个掩模上投射均匀强度的光场,这可能很难实现。

[0004] 因此,用于从制造的薄膜堆叠体中隔离元件的替代方法受到关注。

发明内容

[0005] 各方面和各实施例在所附权利要求中提出。

[0006] 根据本文描述的某些实施例的第一方面,提供了一种处理薄膜结构的方法,该方法包括:提供薄膜结构,该薄膜结构包括支撑在基板的表面上的两个或更多个薄膜层的堆叠体,该堆叠体具有垂直于基板表面的深度;以及通过使用直写激光技术沿着扫描路径来扫描激光束,所述扫描路径覆盖堆叠体的一表面上的期望烧蚀线的区域,以沿着烧蚀线并穿过堆叠体的深度烧蚀所述堆叠体的材料且至少到达基板的所述表面,从而形成穿过堆叠体深度的烧蚀;其中,直写激光技术是使用超短脉冲激光器实现的,该超短脉冲激光器输出持续时间为1000飞秒或更短的脉冲,脉冲的波长在100至1500nm的范围内,并且传递的通量的范围为50至100000mJ/cm²。如后续文本(公式1)中所讨论而计算的入射到单位面积E_T上的平均总能量在1×10⁻⁶mJ/mm²至1000mJ/mm²之间。

[0007] 根据本文描述的某些实施例的第二方面,提供了制造薄膜电池的方法,该方法包括使用根据第一方面的方法来形成烧蚀,该烧蚀将用于电池的元件与薄膜结构隔离,该薄膜结构包括薄膜电池层的堆叠体。

[0008] 某些实施例的这些和其他方面在所附的独立和从属权利要求中提出。应当理解,从属权利要求的特征可以彼此组合,并且独立权利要求的特征可以以除了权利要求中明确阐述的那些外的组合来组合。此外,本文描述的方法不限于诸如以下阐述的特定实施例,而是包括并考虑本文呈现的特征的任何适当组合。例如,可以根据本文描述的方法提供激光处理方法,该方法适当地包括以下描述的各种特征中的任何一个或多个。

附图说明

[0009] 为了更好地理解本发明并示出如何可以实现本发明,现在通过示例的方式参考附图,其中:

[0010] 图1示出了示例性薄膜堆叠体的示意性截面图,可以将本公开的方法应用于该薄膜堆叠体;

[0011] 图2示出了可以通过其实现本公开的方法的示例性设备的示意图;

[0012] 图3示出了示例性薄膜堆叠体的示意性平面图,可以将本公开的方法应用于该薄膜堆叠体;

[0013] 图4示出了根据本公开的在应用激光直写工艺之后的图1的堆叠体的示意性截面图;

[0014] 图5示出了在封装步骤之后图4的堆叠体的示意性截面图;

[0015] 图6示出了图5的堆叠体在进一步的处理步骤以实现电连接之后的示意性截面图;

[0016] 图7示出了从图6的堆叠体切成单元的示意性截面图;

[0017] 图8示出了在施加导电迹线层之后的图7的单元的示意性截面图;

[0018] 图9A和9B分别示出了使用本公开的示例性方法在切割之前和之后的封装的薄膜电池的照片图像;

[0019] 图10示出了从例如图9B中的电池测量的充放电循环的曲线图;

[0020] 图11A示出了从例如图9B中的电池测量的多个充电-放电循环中的电池容量的曲线图;

[0021] 图11B和11C示出了从薄膜电池的另一个示例测量的在多个充放电循环中的电池放电容量的曲线图;

[0022] 图12A和12B示出了使用本发明的示例性方法在薄膜堆叠体中制成的矩形切割部的扫描电子显微镜图像;

[0023] 图13示出了激光处理的堆叠体的边缘的扫描电子显微镜图像,其中激光束相对于基板以小于 90° 的角度入射到堆叠体上。

[0024] 图14示出了本发明的示例性方法的激光光栅速率与烧蚀深度之间的关系的条形图;

[0025] 图15示出了本发明的示例性方法的单位面积上传送的总激光能量与烧蚀深度之间的关系的条形图。

具体实施方式

[0026] 本文讨论/描述了某些示例和实施例的方面和特征。某些示例和实施例的一些方面和特征可以常规地实现,为了简洁起见,不详细地讨论/描述这些方面和特征。因此,应当理解,本文所讨论的未详细描述的设备和方法的方面和特征可以根据用于实现这些方面和特征的任何常规技术来实现。

[0027] 本公开的实施例涉及处理薄膜结构的方法,该薄膜结构包括堆叠在基板上的薄膜层。可以使用任何沉积技术将薄膜层顺序沉积在基板上或以其他方式制造薄膜层,以形成被支撑在基板表面上的层的堆叠体。结构的处理包括使用直写激光技术(或激光直写技术)将堆叠体分为更小的元件,适用于诸如电池或其他电子部件之类的单个装置。用于直写激

光技术的参数在下面被更详细地描述。直写激光技术指的是这样一种方法,在该方法中,成形和/或聚焦到一光斑的激光束直接入射到要处理的物品的表面上,在这种情况下为薄膜堆叠体。进行激光束和物品之间的相对运动,以便沿着一条线或在一区域上跨越物品的表面扫描或写入入射光斑,在该区域上,需要能够通过从激光束传递能量来实现一定的效果。在本公开中,该效果是沿着期望的切割线从堆叠体去除材料,所述期望的切割线将堆叠体分成所需的较小元件。材料的烧蚀是沿切割线去除材料的主要机制。直接激光写入应与激光处理技术进行对比,在激光处理技术中,激光束曝光的区域是固定的,例如在大面积场 (large area field) 上,和/或光束仅通过例如穿过掩模而间接地到达表面。

[0028] 根据本公开的激光处理技术对于将薄膜结构划分为旨在用作电池的较小元件特别有益。本文提出的示例可以涉及电池。然而,本公开绝不限于这一方面,而是可适用于包括旨在用于其他元件或部件的薄膜堆叠体的任何结构。除非上下文另外特别说明,否则任何对电池的引用都应理解为适用于其他部件。

[0029] 图1示出了薄膜结构10的示意性截面图(未按比例),其穿过支撑在基板14的表面14a上的多层薄膜堆叠体12的深度d。例如,可以使用气相沉积工艺,例如在W0 2015/104538,W0 2015/104539和W02015/104540[1、2、3]中描述的物理气相沉积工艺,或通过诸如RF磁控溅射和DC溅射的溅射来沉积堆叠体12的各种薄膜层。在该示例中,堆叠体被设计用于电池的制造,因此堆叠体12的层包括适合于实现电池的各种部件的层。基板14是不导电、半导电、导电的材料(例如,通过丘克拉斯基方法(Czochralski method)生长的p型掺硼硅(CZ硅))的晶片。也可以使用其他材料,例如硅,氧化铝(蓝宝石),碳化硅或砷化镓。表面14a上的第一层是粘附层16,其包括钛层。覆盖该层的是提供由铂形成的阴极集电器18的层。锂钴氧化物的层形成覆盖铂层18的阴极20。在阴极20的顶部沉积包括氮氧化锂磷(LiPON)的电解质隔离层22。非晶硅(α -Si)层覆盖电解质层22,以提供阳极24。最后,铂层在阳极24上形成阳极集电器26。然而,该结构纯粹是示例性的,并且该结构可以包括更多,更少或由其他材料形成的其他层。

[0030] 一旦被制造或以其他方式获得,可以使用根据本公开的激光直写技术的实施例切割结构10以将单独的电池元件或电池单元彼此隔离。

[0031] 图2示出了可以用于执行激光直写技术的示例设备的示意图(未按比例)。在基板14上包括堆叠体12的结构10安装在平移台(translation stage)50或类似装置上,该装置配置为在平行于基板14的表面14a的XY平面中提供结构的运动。该运动正交于堆叠体12的深度(厚度)。提供激光器52以产生激光束54,该激光束54作为一系列超短(超快)脉冲56输出,其意味着脉冲的持续时间在飞秒或皮秒范围中。光束54由包括一个或多个透镜、反射镜等的聚焦结构(focussing arrangement)聚焦到光斑60,该光斑指向堆叠体12的表面12a。焦点可以在堆叠体12的表面12a的上方、处或下方,因此,表面12a上的光斑60可能与焦点重合,也可能不重合。如图所示,光束54直接对准结构10,但是如果这样更方便的话,可以包括诸如反射镜和棱镜这样的光束指引光学件,以产生更复杂的光束路径。然而,通常,光束方向在入射点(光斑60的位置)处将基本垂直于堆叠体表面12a。

[0032] 激光器52的输出由许多参数表征。这些包括波长、脉冲持续时间、脉冲重复率、脉冲功率或能量、和/或平均功率或能量。这些参数中的一个或多个可以是可调节的或可调谐的,因此设备可以包括激光调节单元62,该激光调节单元包括一个或多个控制器或部件,通

过该控制器或部件可以改变一个或多个参数的值。如图所示,单元62可以是激光器52的组成部分,并且附加地或可替代地,单元62可以包括与激光器52分离并且被放置在光束路径中的一个或多个光学元件(未示出)。该控制器可以包括打开和关闭光束,这可以通过打开和关闭激光器本身实现,或者通过用不透明的屏蔽件中断光束来实现。

[0033] 根据直写激光技术,根据用于切割堆叠体的期望扫描路径在堆叠体表面12a上扫描激光束光斑60(下面进一步描述)。为了实现该扫描或写入,在此示例中,使用平移台50在XY平面中移动该结构10,以使光斑60通过结构10与激光束54之间的相对运动而跟踪所需的路径。在替代的布置中,通过在激光器52移动或光束54使用光束指引元件移动时保持静止的结构10来实现扫描。此外,该结构和激光器52/光束54都可以移动。在任何布置中,在光斑60的位置和堆叠体表面12a之间实现相对运动,以使光斑60在堆叠体表面12a上写出预期的路径。

[0034] 需要精确地定位写入路径,并且扫描速度(相对移动的速度)可以非常快。为了以适当的精度实现扫描,设备可以包括控制器64(例如,诸如适当编程或可编程的计算机(微处理器)),该控制器64自动地控制平移台50的移动。方便地,该控制器也可以控制激光调节单元62,使得可以结合扫描运动的控制(例如与之同步)来调节激光输出参数。如果通过激光或光束进行移动,则控制器64可以控制该移动,而不是平移台50的移动或与平移台50一起移动。

[0035] 图3示出了在基板或晶片14的表面上包含薄膜堆叠体12的薄膜结构10的示意性平面图(不按比例)。堆叠体和基板被描绘成圆形,但这只是一个例子,可以使用其他形状,并且堆叠体和基板不必是相同的形状。叠加在堆叠体12的表面12a上的是由多个相邻的正方形形成的网格,每个正方形的面积小于堆叠体表面12a的总面积。每个正方形对应于单元28或将从结构10中切割的其他元件。因此,网格表示所需的切割线70,沿着该切割线,应穿过堆叠体12的深度来切割该结构10,以将单元28与其相邻的部分隔离且与结构10的其他部分隔离。应注意,网格的形状和单个单元28的正方形形状只是一个示例。一条或多条切割线70可以以任何形状排列,并且单元28或其他元件可以是任何期望的大小或形状,并且不必全部都是相同的大小或形状。应注意,图3中所示的网格仅用于说明目的,以呈现一可行的切割线的示例。实际上,切割线70没有被标记在堆叠体表面上。

[0036] 图3包括切割线70的一部分的放大视图。切割线的宽度为 W ,即需要通过直写激光处理从每个相邻单元之间的堆叠体中移除的材料宽度。还显示了激光束入射到堆叠体表面12a上进行切割时从该激光束形成的光斑60。光斑60具有宽度或直径 S (光斑被描绘成圆形,但不必是圆形)。应注意,光斑宽度 S 小于切割线宽度 W 。如图所示, S 约为 W 的三分之一,但出于实际目的, S 通常比 W 小很多倍(例如,一个或多个数量级)。例如, S 可比 W 小至少50-100倍,例如 S 为0.015mm, W 为1mm。光斑宽度可定义为光束强度分布的全宽半高最大值(full width half maximum)。因此,为了去除切割线70下方或后面的堆叠体的所需材料,需要相对于切割线的宽度以及沿着切割线的长度来扫描光斑60。扫描运动移动光斑60以覆盖切割线的区域。光斑60应经过切割线70占据的表面12a的整个区域。因此,在大多数情况下,激光写入不会是沿着期望切割线70对光斑60进行的简单线性通行(pass)。为了达到所需的材料去除量,可以使用XY平面中的更复杂的光斑运动。该运动应使光斑经过切割线区域的每个部分至少一次,以便切割线下方的堆叠体材料的每个部分都从激光束接收能量。光斑的运

动是一扫描路径,它被设计成均匀覆盖切割线区域。可以实施各种运动以达到所需的覆盖范围。扫描路径可以是连续的或不连续的。例如,可以使用一系列填充扫描线(hatched scanning line)来实现均匀的烧蚀深度。在第一方向以及大致与第一方向正交的第二方向上,在切割线宽度的一部分上扫描光束。然后再遵循两个正交方向,与第一对方向成一定角度。如有必要,可使用第三对、第四对或更多对正交方向重复此操作,以将所需的能量传递到堆叠体材料(下文将进一步讨论)。可以以任何顺序遵循这些方向,并且可以在第二方向线中的所有或一组之前扫描第一方向线中的所有或一组,依此类推,其中沿着特定方向的多条线彼此平行并且以填充间距(hatch pitch)隔开,其可以小于光斑宽度 S ,例如大约是光斑宽度的一半。

[0037] 可使用覆盖切割线区域的其它扫描路径,例如跨越切割线宽度 W (中断扫描路径)的具有相同方向的多条平行线的光栅扫描(raster scan),或在跨越切割线宽度 W (连续扫描路径)的连续相反方向上的多条平行线的方波蛇形扫描。此外,另一种方法可以是以正弦形图案扫描激光,使得波的传播垂直于切割线宽度 W ,峰-峰振幅等于或小于切割线宽度 W ,频率和线速度足以实现区域上的均匀烧蚀。这种方法可以与相同或不同位置、振幅和频率的进一步重复扫描重叠。这些只是示例,可以使用其他路径或图案。

[0038] 使用直写方法(通过在图案边界处开始和停止或改变方向来创建期望的烧蚀图案)的优点是,烧蚀深度在这些边界处趋于更深。这是由于控制反射激光的反射镜的电机速度的非线性特点造成的,这导致反射镜目标在期望的图案边界上停留更长时间,产生有利的更深的烧蚀,从而确保材料的隔离。

[0039] 在某些情况下,所需的切割线宽度 W 可以与光斑宽度 S 相匹配,使得沿着切割线长度(与宽度 W 正交)的运动覆盖整个切割线区域。然而,有时,激光束需要聚焦到一个小的光斑大小,以传递足够的通量(每个区域的能量)来移除堆叠体材料,其中小光斑的大小将小于切割线的合适宽度,例如提供单元与相邻部分的有效隔离。然而,还可以省略聚焦。

[0040] 对于扫描路径的任何图案,会需要采用多次通行,也就是说,将整个曝光路径重复一次或多次,以向堆叠体材料传递足够的激光能量,以穿过整个堆叠体深度移除完整宽度的切割线。有必要的話,路径可能会曝光两次、或三次、四次、六次、七次、八次或者更多次。总的来说,目的是向切割线区域的区域传递特定数量的脉冲,以便传递足够的激光能量以用于切割,因此,如果使用填充方法(hatched approach)并减少填充角(hatch angle)的数量,例如,将需要更多次路径曝光或通行。相反,较大数量的填充角可以减少通行次数。

[0041] 对于给定波长来说,可变脉冲宽度、重复率、激光光斑面积、扫描速度、激光路径、通行次数和激光能量(通量(flouence)或每个脉冲的能量)的综合效果可以通过计算每单位烧蚀面积的单个参数总能量 E_T 来估算, E_T 单位为 mJ mm^{-2} 。 E_T 可以根据公式1进行计算,其中 t_T 是以秒为单位的总烧蚀时间, t_P 是以秒为单位的脉冲宽度, f_{rep} 是以秒的倒数为单位的重复率, A_L 是以毫米平方为单位的激光光斑面积(在光束强度分布的全宽半高处测量), A_T 是单位为平方毫米的总烧蚀面积,而 e_S 是单个激光脉冲的能量,单位为 mJ 。该公式可以分为四个部分,如公式1中括号中的部分所示。第一部分计算对单位面积进行烧蚀的平均总时间,第二部分针对激光器并非一直处于开启状态而是以脉冲发射的事实来进行校正,第三部分确定被烧蚀的总面积的一部分,它等于面积 A_L 的一个激光光斑。前三个部分共同计算出面积 A_L 的每个激光光斑的总烧蚀时间。第四部分计算出在面积 A_L 的一个光斑中每单位时间传递的能

量。应该注意的是,尽管 E_T 和通量具有相同的单位,但 E_T 和通量是不同的。与单独评估变量相比, E_T 更适合描述激光烧蚀。

$$[0042] \quad E_T = \left(\frac{t_T}{A_T} \right) \times (t_P \times f_{rep}) \times \left(\frac{A_L}{A_T} \right) \times \left(\frac{\epsilon_S}{t_P} \right) \quad \text{公式 1}$$

[0043] 扫描图案的类型和所采用的填充方法会对烧蚀质量有重要影响。例如,已发现,与非连续平行线填充图案相比,通过采用连续正弦扫描图案,生成的碎屑要少得多。这是有利的,因为过多的碎屑可能对邻近烧蚀有害。此外,还发现烧蚀的材料再沉积量发生变化,使得正弦扫描图案造成基板材料在新烧蚀侧壁上的再沉积惊人地减少。使得再沉积量最小化对于电池结构的功能至关重要。这些效应可能取决于应用和材料、所选参数和切割尺寸。正弦激光烧蚀方法的使用大大加强了这种效应,它在烧蚀通道的边缘产生了更深的烧蚀。这为以最小的烧蚀量实现隔离提供了理想的方法。

[0044] 执行直写激光技术,以将激光能量传递到期望的切割线区域后面(底下或下方)的堆叠体材料,这足以烧蚀材料,从而移除切割线下方的一部分材料,从而将单元彼此隔离。在此,术语“切割”(或者,“切片”或“切块”)用于指代该过程以及由此产生的切割部或通道,因为它旨在将堆叠体的各个元件与其相邻部分分离,类似于将大物品切割成更小的部分,尽管“切割”的一些传统用法表示两个部分之间仅存在分离剪切,而不需要移除任何中间材料来实现分离。在本公开中,进行烧蚀以穿过堆叠体的整个深度来移除材料,至少直到基板的表面,以便切割能延伸穿过整个堆叠体。因此,必须确保传递的能量的量足以超过堆叠体材料的烧蚀阈值,即通过从材料产生等离子体而引起烧蚀的能量的量,而不是在较低能量下可能发生的加热和蒸发。在本公开中,根据激光通量来考虑能量,激光通量是指每单位面积传递到材料上的能量的量。因此,可以通过调节激光器的输出功率或能量,以及通过调节聚焦光斑的尺寸来控制通量。增加功率或能量和减小光斑尺寸都会因增加光斑中的能量密度而增加通量。此外,回顾直写扫描被设计为在切割线的整个区域上传递能量,每单位面积传递的能量的量也取决于脉冲重复率和扫描速度(光斑和堆叠体表面之间的相对运动速度)。相同扫描速度下较高的重复率,或相同重复率下较慢的扫描速度,将通过增加扫描路径每单位长度上传递的脉冲数而增加通量。

[0045] 通量的增加通常将增加扫描路径的单个曝光所烧蚀的材料量,因此可以减少切穿基板所需的总曝光数量。由此可以使每个薄膜结构的处理时间最小化。然而,已经发现,通量的进一步增加会降低切穿堆叠体边缘的质量。切割部的侧壁变得更粗糙,更有可能将单元与其邻近部分不正确地隔离。此外,已经发现通量会影响烧蚀期间产生的碎屑量,这对于相邻的烧蚀可能具有显著的有害效应。这些效应可能取决于应用和材料以及切割的宽度,因此在各个过程之间会有所不同,应针对特定过程进行选择,也许可以参考初步测试来确定适当光滑且无碎屑切割的最大通量。通量的示例值将在后面详细讨论。

[0046] 图4示出了在通过如上所述的直写激光工艺切割之后的图1的薄膜结构的截面图。穿过薄膜堆叠体12的整个深度d形成了两个切割部72,使得堆叠体12中的所有层都被分离。切割部72间隔开距离b,该距离b是结构要被切成的单独单元28的期望尺寸。切割部72的宽度 W' 与图3中的切割线70的宽度 W 有关并且相似,但是由于烧蚀过程的性质可能不精确地等于它,例如,烧蚀过程可能会去除被曝光区域以外的一些材料,并且可能导致切割部72的侧壁74的一些表面粗糙度。此外,切割部72在切割部的整个深度上可能不具有恒定的宽度 W' 。

例如,取决于聚焦光斑的强度分布,可能出现变化的宽度。

[0047] 已经发现,高斯光束分布倾向于产生具有稍微倾斜壁或台阶状壁的烧蚀,这是因为切割宽度随深度而减小(切割部在堆叠体表面处比在基板表面处更宽),减小量为大约激光光斑尺寸的半径。通常,在不同的材料层之间可以看到台阶,而在单个材料层内可以看到斜坡。在某些情况下,这被认为是有益的,因为它可以在切割后使单元彼此之间更有效地隔离。与边缘相比,光束中心强度更高的其他光束分布(例如贝塞尔分布)可望提供类似的效应。

[0048] 应注意,在图4中,切割部72延伸穿过堆叠体12的整个深度(或厚度,垂直于基板表面14a的方向)加上进入基板的一小段距离。激光处理的目的是完全切穿整个堆叠体,并且是否也去除一些基板材料通常并不重要。难以将切割处理控制成使材料去除的停止与基板表面所在的深度精确地重合。因此,旨在切割超过堆叠体深度并接受到基板材料中的至少一些切割可能更简单。这样至少可以确保堆叠体被完全切穿到甚至最低层。然而,为了使时间和能量消耗最小化,可以控制该过程以在进入基板材料的一定距离处(换句话说,经过或超出基板表面)停止切割过程。

[0049] 图5示出了在电池的制造示例中的下一阶段之后的图4的结构的截面图,其中,堆叠体12的整个外表面被封装在电介质材料层30中。在激光切割之后,该外部堆叠体表面包括堆叠体12的原始顶表面12a(是阳极集电器26的上表面)和切割部72的侧壁74。由基板14的材料形成的切割部的底部也被覆盖。该封装可以例如通过溅射氧化铝和氮化铝二联体来进行。

[0050] 图6示出了在电池制造示例中的进一步处理阶段之后的、图5结构的截面图。穿过封装层30蚀刻出开口32以暴露出被隔离单元28的顶表面12a上的阳极集电器26的小区域。这为电连接到阳极集电器提供了路径。该蚀刻可以通过一系列采用干法蚀刻技术的光刻和非光刻工艺来实现,所述工艺包括但不限于:感应耦合等离子体-反应离子刻蚀(ICP-RIE)、反应离子刻蚀(RIE)和使用合适的工艺气体化学物质的离子束铣削。蚀刻也可以通过其他方法来实现,例如采用湿法蚀刻技术的光刻和非光刻工艺。

[0051] 应注意,此时,如果切割工艺已经在基板表面处停止,则切割部72仅部分地延伸到基板中,或者根本不延伸,因此被隔离的单元28仍全部支撑在基板14上。这是为了在激光切割之后的处理步骤中方便,因为处理由单个基板保持在适当位置的大量单元比处理单独单元更容易。然而,在本示例中,现在通过将基板(晶片)切块来使单元物理上彼此分离。还应注意,在替代制造程序中,最初的直接激光写入切割可延伸穿过整个基板,以在一个阶段中实现元件的隔离和晶片的切块。

[0052] 图7示出将基板14切块后图6的单元28的横截面图。切块包括,用直写激光切割,在现有切割部72的底部处穿过基板的剩余厚度进行切割或切片。可以使用与已经描述的类似的另一个直写激光切割来执行切块,或者通过诸如使用荫罩的激光曝光之类的其他方法来执行。结果是单独的单元28(裸芯或元件)与来自同一基板的其他单元完全分离。

[0053] 图8示出了在附加处理步骤之后的图7的单元28的横截面图,其中金属(导电)轨道层34沉积在单元28的外表面上。可以使用其它用于制作期望电连接的技术,例如通过封装层30中的开口32将导线接合到阳极集电器26上。

[0054] 作为本文所公开的示例性直写激光切割技术的示范,制造了具有类似于参考图1

和图4-8所述的结构的电池,但其通过传统的孔径荫罩技术与基板上的相邻单元隔离。这提供了一电池架构,其架构已知是可操作的。然后利用直写激光技术的一示例,以从电池中分离出一部分,其包括电接触部的一些部分。该方法允许在激光切割后测试操作性能,前提是任何变化都可仅归因于激光切割,而不是可能在整个制造过程中出现的某些其他制造缺陷。

[0055] 图9A显示了使用常规的荫罩制作的初始电池的照片。层(其包括阴极、电解质、阳极、集电器和电介质封装)的堆叠体具有方形形状,除电解质和电介质封装分别为14和15mm宽外,其余层的宽度均为12mm。注意,集电器层也有用于连接接入的凸片。基板是厚度为 $675\mu\text{m} \pm 25\mu\text{m}$ 的蓝宝石晶片。在 400°C ,用氧气工艺气体从钛靶上溅射氧化钛的粘附层。在 400°C 从铂靶上溅射铂阴极集电器层。为了形成阴极,在氧等离子体中从锂Knudsen电池和钴电子枪在 400°C 想通过物理气相沉积来共同沉积锂钴氧化物。对于电解质层,在 150°C 下在氮气中通过射频磁控溅射从 Li_3PO_4 靶沉积 LiPON 。通过物理气相沉积在 25°C 下从硅电子枪来沉积非晶硅阳极。在 25°C 下用直流溅射法从铂靶沉积铂阳极集电器层。电池具有宽度为15mm的外部介质封装层,其包括在氧气和氮气工艺气体中在 150°C 下从铝靶沉积的溅射氧化铝和氮化铝。可以在图像顶部看到使得能够连接电池的两个集电器凸片。

[0056] 图9B示出了在使用直写激光方法进行额外切割以烧蚀穿过每个电池层并且部分地烧蚀到基板中之后的、图9A的电池的照片。选择切割线以隔离宽度为6mm的电池的中央方形区域,并保持集电器凸片的连接部分以允许被切掉部分的电连接能进行用于测试。切割的精确性是显而易见的。

[0057] 激光烧蚀是使用工作在343nm波长的飞秒固态激光器进行的。通量为 $856\text{mJ}/\text{cm}$,以185Hz的脉冲重复率和130fs的脉冲持续时间以500mm/s的扫描速度传输。该光束的宽度(光斑尺寸)为0.015mm,并且通过沿着具有填充图案(hatched pattern)的扫描路径进行扫描以覆盖 $500\mu\text{m}$ 宽度的切割线。填充图案的线以具有两个重叠角度的四个组排列,填充间距为 $7\mu\text{m}$ 。进行了六次扫描路径的通行。

[0058] 使用扫描电子显微镜和能量色散X射线光谱学研究了烧蚀的切割线。这证实,穿过堆叠的层的整个深度直至基板位置(level of the substrate)进行了烧蚀。

[0059] 在激光直写切割之后,将切割出的电池干燥,并用ossilla环氧树脂和多层白云母封装,以提供针对空气和湿气的保护性屏障。然后测试电池的性能。使用恒电位仪在3至4V之间且在恒定电流 $50\mu\text{A}$ 下对电池进行循环(经受多次充电和放电)。

[0060] 图10显示了从电池测得的单个示例性充电和放电循环的曲线图,作为电压与时间的关系图。这确认了电池的良好性能,表明直写激光切割并未妨碍或损害其操作。

[0061] 图11A示出了来自多个循环的数据的曲线图,作为针对100个连续循环测量的充放电容量图。在该使用寿命中,容量保持在合理的水平,只有很小的下降,这与类似的常规制造的薄膜电池的预期值相当。这表明直写激光切割不会影响电池的运行。

[0062] 图11B和11C示出了从薄膜电池的另一示例获得的放电容量的曲线图,该薄膜电池也是根据本发明的示例使用直写激光技术制备的。

[0063] 在该薄膜电池中,使用导电基板(p型硼掺杂的硅)代替图9B的电池的非导电基板(蓝宝石)。与图9B的电池相比,另一个不同之处在于,在电池的制造期间,包括粘附层,阴极,电解质,阳极和集电器的层堆叠体无需使用掩模即可沉积,从而覆盖整个基板。

[0064] 在400℃下用氧气工艺气体从钛靶溅射出氧化钛的粘附层。在400℃下从铂靶溅射铂阴极集电器层。在氧气等离子体中从锂Knudsen电池和钴电子枪通过物理气相沉积,在400℃的基板温度下共沉积锂钴氧化物阴极。电解质层LiPON是在150℃下通过射频磁控溅射在氮气中从Li₃PO₄靶沉积而成的。在25℃下通过物理气相沉积从硅电子枪来沉积非晶硅阳极。在25℃下通过DC溅射从铂靶沉积铂阳极集电器层。

[0065] 根据本发明的直写激光技术被用于烧蚀穿过每个电池层并且部分地烧蚀到基板中,以便将层的堆叠体划分成单独的薄膜电池。

[0066] 此后,将电介质钝化层施加到电池阵列。封装层包括在氧气和氮气工艺气体中在150℃下从铝靶沉积的溅射氧化铝和氮化铝二元体。使用光刻技术和干法蚀刻,将阳极集电器的较小圆形部分暴露在电池顶部,以提供接触点。经由导电基板实现与阴极集电器的接触。

[0067] 以这种方式制备的电池的放电容量是在60个连续循环中测量的。图11B和11C示出了在电池具有导电基板的情况下,直写激光切割也可以用于提供功能电池。

[0068] 在图11A、11B和11C中可以看到放电容量的一些波动:这些波动被认为是由于环境温度的变化引起的。

[0069] 图12A和12B显示了一示例性激光直写切割在不同放大率水平(如标签所示)下的扫描电子显微镜图像,其中切割路径沿着一条围绕堆叠体材料的小中央矩形的矩形路径,如图12A所示。切割路径的宽度约为100至150μm。图像显示了在切割部底部通过激光烧蚀而暴露出来的基板表面的纹理。此外,如上文所述,可以看到由激光写入光束的高斯强度分布产生的切割部的倾斜边和阶梯边。

[0070] 图13显示激光处理的堆叠体的边缘的扫描电子显微镜图像,其中激光束以相对于基板小于90°的角度入射到堆叠体上。图像显示,这导致相对于基板的堆叠体边缘角度低于90°。

[0071] 对于所公开方法的示例而言,由激光写入光束传递到薄膜堆叠体的通量是一重要参数。如前所述,通量应高于产生激光烧蚀效果以实现切割所需的阈值,但应根据切割部表面的质量(如有必要)加以限制,因为增加的通量倾向于增加表面粗糙度。因此,可以将通量选择为在50到100000mJ/cm²的范围。在许多情况下,接近该范围下限的值可以是足够的,使得如果更方便,可以使用更低功率的激光器。例如,对于大约865mJ/cm²(例如800到900mJ/cm²、或850到950mJ/cm²、或800到1000mJ/cm²、或700到1000mJ/cm²)的通量可以很容易地实现成功的切割。此外,在许多情况下,接近范围上限的值可以是足够的,例如,对于50到50000mJ cm⁻²、或50到10000mJ cm⁻²、或50到5000mJ cm⁻²、或50到2500mJ cm⁻²、或50到1500mJ cm⁻²、或50到1000mJ cm⁻²、或50到800mJ cm⁻²或50到700mJ cm⁻²的通量,可以很容易地实现成功的切割。对于约550mJ cm⁻²的通量(例如在200到900mJ cm⁻²、或50到600mJ cm⁻²、或200到600mJ cm⁻²、或400到600mJ cm⁻²、或500到1200mJ cm⁻²、500到900mJ cm⁻²、500到600mJ cm⁻²、525到575mJ cm⁻²、或800到900mJ cm⁻²)也可以很容易地实现成功的切割。此外,可在200至1100mJ cm⁻²范围(例如200至300mJ cm⁻²、或300至400mJ cm⁻²、或400至500mJ cm⁻²、或500至600mJ cm⁻²、或600至700mJ cm⁻²、或700至800mJ cm⁻²、或800至900mJ cm⁻²、或900至1000mJ cm⁻²或1000至1100mJ cm⁻²)实现成功的切割。

[0072] 选定的通量水平可以通过选择激光器和整个设备的操作参数的适当组合来传递,

这些参数通常是可调节的或可以很容易地指定的。特别地,可以改变脉冲重复率和写入扫描速度来修改通量,并且可以通过广泛选择的数值组合来实现所需的通量。例如,可以在以下范围内选择重复率:0.1到10000kHz。例如,重复率可以选择为在0.1到100kHz、100至1000kHz、1000至5000kHz、或0.1至2500kHz、或0.1至1000kHz、或0.1至500kHz、或0.1至300kHz、或0.1至250kHz、或10至250kHz或10至200kHz、或100至250kHz、或150至250kHz或180至220kHz的范围。此外,在许多情况下,小于400kHz的值可以是足够的,例如0.1到50kHz,或50到100kHz,或100到150kHz,或150到200kHz,或200到250kHz,或250到300kHz,或300到350kHz,或350到400kHz。

[0073] 可以预计,大约200kHz及以上的重复率可能是有害的,因为早期脉冲(脉冲之间的冷却时间不足)在堆叠体材料中残留了过多的余热,导致超过切割体量的损坏,并且导致切割表面质量差。然而,这一点还没有被发现,事实上,与较低的重复率相比,在等于或约等于200kHz下可以产生良好的表面质量和均匀性。

[0074] 扫描(写入)速度可选择为在例如1至10000mm/s的范围。较高的重复率和较快的扫描速度的组合可产生与较低重复率和较低扫描速度相同的通量。虽然扫描速度可以非常快,但是该范围的较低部分的速度可以是合适的,这可以简化设备。本发明的扫描速度可从以下选择:1至5000mm/s、1至1000mm/s、1至750mm/s、1至500mm/s、1至400mm/s、1至300mm/s、1至200mm/s、1至150mm/s、50至600mm/s、50至150mm/s、75至125mm/s、100至1000mm/s、100至200mm/s、100至500mm/s、200至300mm/s、300至400mm/s、400至500mm/s、500至600mm/s、600至700mm/s、700至800mm/s、800至900mm/s或900至1000mm/s。其他扫描速度包括约500mm/s⁻¹、400至600mm/s、450至550mm/s或475至525mm/s。

[0075] 也可以选择写入光束的光束直径(光斑尺寸)来提供特定的通量。如上所述,在许多情况下,光束直径将小于或明显小于期望的切割部宽度。例如,光束直径可是0.001至0.1mm(1至100 μ m)范围。对于给定的切割线宽度,较小的光斑尺寸将需要较长的写入路径来曝光切割线的整个区域,但是可以通过提高扫描速度和通过增加脉冲重复率来进行补偿以保持相同的通量,从而将写入过程维持在有效速率。在某些情况下,相对较小的光束宽度可能比较方便,例如大约0.015mm(15 μ m)。例如,可在选自以下的范围内设定光束宽度:1至100 μ m、1至75 μ m、1至50 μ m、1至40 μ m、1至30 μ m、1至25 μ m、1至20 μ m、1至17.5 μ m、5至20 μ m、10至20 μ m、12至18 μ m、13至17 μ m或14至16 μ m。此外,更高光束宽度包括从以下选择的范围:20至40 μ m、40至60 μ m、60至80 μ m或80至100 μ m。

[0076] 可能有必要在写入路径上进行一次或多次光束光斑的通行,以穿过整个堆叠体直至或超过基板位置来去除所需材料深度。显然,这将取决于一些因素,包括特定的堆叠体的厚度和写入光束所传递的通量水平。例如,通行的次数可能落在1到100的范围中。通过相对较少的通行次数,例如选自1、2、3、4、5、6、7、8、9或10次,或在4到8次、1到10次、1到20次、10-20次、20-30次、30-40次、40-50次、50-60次、70-80次或90-100次的范围内的次数,可以实现成功的切割。

[0077] 另一个变量是超快激光器输出的脉冲的持续时间或宽度。脉冲宽度可以被选择为10到100000飞秒的范围,例如(0.01到100皮秒)。如果将相同的输出功率压缩成较短的脉冲,则在该范围的较短部分内的脉冲宽度可能比较方便,因为所需的总能量可以更快地传递。本发明的脉冲宽度包括从以下选择的脉冲宽度或脉冲宽度范围:约130fs、10到

100000fs、10到50000fs、10到25000fs、10到10000fs、10到5000fs、10到2500fs、10到1500fs、10到1000fs、10到800fs、10到600fs、10到400fs、10到300fs、10到200fs、50到200fs、75到200fs、100到160fs、100至200fs、120至140fs、125至135fs、小于或等于200fs、1至50fs、50至100fs、100至150fs、100至200fs、50至150fs、50至200fs、高于200fs、200至250fs、250至300fs、300至350fs、350至400fs、400至450fs或450至500fs。不排除更长的脉冲,因此可以根据方便程度使用各种不同的激光源来执行激光切割过程。使用超短(飞秒-皮秒)脉冲是有利的,因为与较长的脉冲时间相比,它将正被烧蚀的材料中的热传导降至最低,从而提高了精度、可重复性且导致较低的热损伤【引用文件4和5】。

[0078] 激光束的波长也可以在一个方便的宽范围内选择,再次增加了工艺的灵活性。光谱中紫外、可见光和近红外部分的波长被认为是最适用的,特别是与飞秒区中的脉冲(脉冲持续时间小于1皮秒)相结合。烧蚀效应是一种不依赖于光吸收的高强度相互作用,因此对于吸收量最小的较短脉冲,波长不太重要,尤其是对于紫外波长而言。因此,波长可能在

[0079] 波长可从100至1500nm范围内的波长中选择。在一些实施例中,波长是从以下任一者中选择的范围:100到1250nm、100到1000nm、100到750nm、100到500nm、100到400nm、100到300nm、100到200nm、200到350nm、200到500nm、250到450nm、300到400nm、325到375nm、325到350nm、200到300nm、300到400nm、400到500nm、高于500nm、500至600nm、600至700nm、700至800nm、800至900nm、900至1000nm、1000至1100nm、1100至1200nm、1200至1300nm、1300至1400nm或1400至1500nm。在一些实施例中,波长为343nm。在其它实施例中,波长也可以是355nm。在一个实例中,波长为300到350nm并且脉冲持续时间小于200fs或小于150fs。

[0080] 上述许多参数之间的相互关系意味着可以用各种参数值集来实现类似的烧蚀。如上所述,通过计算(如公式1所述)单位烧蚀面积的单个参数总能量 E_T (单位为 mJ mm^{-2}),可以估算出变量脉冲宽度、重复率、激光光斑面积、扫描速度、激光路径、通行次数和激光能量(每脉冲的通量或能量)的组合效应。 E_T 的值包括选自以下的范围: 1×10^{-6} 到 1000mJ mm^{-2} ,更具体地说 1×10^{-6} 到 500mJ mm^{-2} , 1×10^{-6} 到 100mJ mm^{-2} , 1×10^{-6} 到 50mJ mm^{-2} , 1×10^{-6} 到 10mJ mm^{-2} , 1×10^{-6} 到 5mJ mm^{-2} , 1×10^{-6} 到 1mJ mm^{-2} , 1×10^{-6} 到 0.75mJ mm^{-2} , 1×10^{-4} 到 0.1mJ mm^{-2} , 1×10^{-6} 到 0.05mJ mm^{-2} , 1×10^{-6} 到 $1 \times 10^{-5} \text{mJ mm}^{-2}$, 1×10^{-5} 至 $1 \times 10^{-4} \text{mJ mm}^{-2}$, 1×10^{-4} 至 $1 \times 10^{-3} \text{mJ mm}^{-2}$, 1×10^{-3} 至 0.01mJ mm^{-2} , 0.01 至 0.1mJ mm^{-2} , 0.1 至 1mJ mm^{-2} , 1 至 10mJ mm^{-2} , 10 至 100mJ mm^{-2} , 100 至 1000mJ mm^{-2} 或 1×10^{-5} 至 1mJ mm^{-2} 。

[0081] 图14和图15显示了数据图,其说明了改变工艺参数对工艺效果的影响。图中显示了条形图,其中的条代表了经过激光直写切割工艺的沉积薄膜结构的每一个选择。每个条都被加深色,以指示组成堆叠体中的层的不同材料的比例(左轴),这些层在切割已经执行之后出现在切割通道底部形成的上表面(顶层)中。最黑的深色条表示基板,表示切割已穿透堆叠体的整个深度。连续较淡的深色条表示铂阴极集电器、LiPON电解质层和硅阳极的连续较高层,对应于仅到达部分堆叠体深度的浅切割部。各条大致按照从左(顶层为100%基板材料)到右(顶层为100%硅)减小切割深度的顺序排列。这三个图表针对14个已处理堆叠体的相同选择显示了条形图。

[0082] 图14显示了不同激光光栅速率对可实现的切割深度的影响。图表中的每个条都有由一斑点标记的相应数据点,该斑点显示了根据公式2(右轴)计算的平均激光光栅速率 R_{raster} ,其中 t_T 是总烧蚀时间(以秒为单位), A_T 是烧蚀总面积(以平方毫米为单位)。

$$[0083] \quad R_{raster} = \frac{A_T}{t_T} \quad \text{公式 2}$$

[0084] 图表左侧最深的通道是以最慢的光栅速率形成的,因为慢速度能在每单位路径长度上传递更多脉冲,因此每单位体积材料的激光能量更多,因此烧蚀更有效。图表右侧较浅的通道以更快的光栅速率形成。在这个特定的示例中,延伸穿过基板的切割深度是针对约 $0.025\text{mm}^2/\text{s}$ 和更低的光栅速率形成的,而约 $0.045\text{mm}^2/\text{s}$ 和更高的速率并未切穿整个堆叠体深度。请注意,此参数不同于扫描速度,但与扫描速度成正比。小于 $10\text{mm}^2/\text{s}$ 的光栅速率通常适用于成功的烧蚀,例如在 0.001 到 $10\text{mm}^2/\text{s}$ 的范围,或者更具体地说是 0.001 到 $1\text{mm}^2/\text{s}$, 0.001 到 $0.8\text{mm}^2/\text{s}$, 0.001 到 $0.6\text{mm}^2/\text{s}$, 0.001 到 $0.5\text{mm}^2/\text{s}$, 0.001 到 $0.4\text{mm}^2/\text{s}$, 0.001 到 $0.3\text{mm}^2/\text{s}$, 0.001 到 $0.2\text{mm}^2/\text{s}$,或者 0.001 到 $0.1\text{mm}^2/\text{s}$ 。高于 $0.005\text{mm}^2/\text{s}$ 的光栅速率也可以适用,例如 0.005 至 $1\text{mm}^2/\text{s}$ 、 0.005 至 $0.8\text{mm}^2/\text{s}$ 、 0.005 至 $0.6\text{mm}^2/\text{s}$ 、 0.005 至 $0.4\text{mm}^2/\text{s}$ 、 0.005 至 $0.3\text{mm}^2/\text{s}$ 、 0.005 至 $0.2\text{mm}^2/\text{s}$ 、 0.01 至 $0.2\text{mm}^2/\text{s}$ 、 0.05 至 $0.15\text{mm}^2/\text{s}$ 、 0.08 至 $0.12\text{mm}^2/\text{s}$ 或 0.09 至 $0.11\text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0085] 图15显示了在切割线上改变每单位面积(按公式1计算)传递的平均总能量的效应。图表中的每个条都有由一斑点标记的相应数据点,该斑点显示了每单位面积(右轴)的能量。图表左侧最深的通道是由每单位面积的最高水平的能量产生的。每单位面积的较小能量的量导致切割的深度较浅而不能到达基底。在这个具体的示例中,延伸穿过基板的切割深度形成的能量约为 $7 \times 10^{-4}\text{mJ}/\text{mm}^2$ 及以上,而约 $4.2 \times 10^{-4}\text{mJ}/\text{mm}^2$ 及以下的能量并未切穿整个堆叠体深度。

[0086] 穿过堆叠体厚度切割到基板的工艺有效性将在一定程度上取决于堆叠体的深度和堆叠体内各个层的厚度。对于给定的一组激光束和扫描参数,可能有必要与堆叠体深度成比例地调节沿着扫描路径的通行次数,以便输送适当的总能量量到达基板,而不过度切割到基板中,因为这会浪费能量和切割时间。调节参数可以调整切割工艺,以适应多种堆叠体厚度。

[0087] 例如,垂直于基板表面且从该表面测量的薄膜堆叠体的总厚度(因此,不包括基板厚度)可为约 1 至 $200\mu\text{m}$ 、 1.5 至 $200\mu\text{m}$ 、 1 至 $170\mu\text{m}$ 、 1.5 至 $170\mu\text{m}$ 、 1 至 $150\mu\text{m}$ 、 1.5 至 $150\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 或更小、 $170\mu\text{m}$ 或更小、或 $200\mu\text{m}$ 或更小的范围中。例如,典型堆叠体厚度可为约 $10\mu\text{m}$,例如为 10 至 $20\mu\text{m}$ 、 10 至 $40\mu\text{m}$ 、 8 至 $12\mu\text{m}$ 之间或在 5 至 $15\mu\text{m}$ 或 2 至 $20\mu\text{m}$ 。

[0088] 在堆叠体内,各个薄膜层可在垂直于基板表面的方向上具有厚度值范围。通常,薄膜可被视为厚度高达约 $100\mu\text{m}$ 或更常见地高达约 $50\mu\text{m}$ 的材料层或膜。在上下文中,两个或多个这样的层构成堆叠体。堆叠体中的层的选择、顺序和数量将取决于被切块的薄膜结构的预期用途。堆叠体底部的粘附层的厚度可为 0.005 至 $0.1\mu\text{m}$,例如约 $0.015\mu\text{m}$,或 0.005 至 $0.025\mu\text{m}$ 。对于薄膜电池,阴极集电器层的厚度可为 0.05 至 $1\mu\text{m}$,例如约 $0.25\mu\text{m}$,或 0.2 至 $0.3\mu\text{m}$ 。阴极层可具有 1 至 $50\mu\text{m}$ 的厚度,例如约 $5\mu\text{m}$ 或 1 至 $10\mu\text{m}$ 、 10 至 $20\mu\text{m}$ 、 20 至 $30\mu\text{m}$ 或 30 至 $50\mu\text{m}$ 。电解质层可具有 0.1 至 $5\mu\text{m}$ 的厚度,例如, 1 至 $5\mu\text{m}$ 、 2 至 $4\mu\text{m}$ 或约 $3\mu\text{m}$ 。阳极层的厚度可为 0.1 至 $10\mu\text{m}$,例如,约 $0.5\mu\text{m}$,或 0.1 到 $1.0\mu\text{m}$ 。阳极集电器层的厚度可为 0.05 和 $1\mu\text{m}$,例如,约 $0.1\mu\text{m}$,或 0.05 至 $0.15\mu\text{m}$ 。例如,电介质封装层的厚度可为 0.2 至 $100\mu\text{m}$,例如 $1.5\mu\text{m}$,或 1 到 $10\mu\text{m}$ 。

[0089] 支撑基板可以或不可以被激光处理切割,即部分切割。换言之,切割部可仅延伸至上基板表面,或可延伸超过上基板表面并延伸至基板材料中一段距离。对于任何制造,其中

被隔离单元的进一步处理得益于留在单个片(完整晶片)中的基板,以便在随后的步骤中一起处理单元,切割应停止在基板表面或在基板厚度内。然而,在其他情况下,可以进行直写激光切割,以便穿过基板厚度和堆叠体厚度进行切片,从而在单个切割程序中将各个单元或元件彼此完全分离。基板的厚度可以是50至750 μm 的范围,例如约675 μm ,或600至700 μm ,但这些仅为示例值,可使用其他厚度的基板。

[0090] 利用激光能量和堆叠体材料之间的高强度相互作用,在薄膜结构中产生烧蚀以去除材料并形成切割通道,这意味着该工艺广泛适用于许多材料。它不受不同材料的光吸收特性的限制,因为烧蚀不依赖于吸收。这也为激光束的波长选择提供了自由。在超短激光脉冲(特别是亚皮秒脉冲)区中,可以直接进行写入激光切割过程,而不考虑堆叠体中的材料和激光束的波长。

[0091] 在一个实施例中,堆叠体是电池,其包括基板、正极集电器、正极活性材料、电解质、负极活性材料和负极集电器。

[0092] 在一个实施例中,负极集电器包括从Pt、Ni、Mo、Cu、TiN、Al、Au和不锈钢构成的组中选择的负极集电器材料。

[0093] 在另一实施例中,正极集电器材料选择自Pt、Ni、Mo、Al、Au、不锈钢、掺铟锡氧化物(ITO)及其它导电金属氧化物构成的组。

[0094] 在另一实施例中,电池还包括基板和集电器之间的钝化层(例如, Si_3N_4)和/粘附层(例如, TiO_2)。

[0095] 在另一实施例中,电池包括封装层。在另一实施例中,封装层包含 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、Al、Cu、聚对二甲苯基、聚酰亚胺或SURLYN。

[0096] 基板可以是不导电材料、半导体材料、导电材料(例如通过丘克拉斯基法生长的p型掺硼硅(CZ silicon))。在一个实施例中,电池包括从由AlOPt(蓝宝石/ TiO_2 /Pt)、SSTOP($\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$)、Si、 SiO_2 、 Si_3N_4 、云母和浮法玻璃构成的组中选择的基板材料。

[0097] 本发明电池的正极活性材料包括锂化过渡金属化合物,例如锂镍锰氧化物、锂镍钒氧化物、锂钴钒氧化物或锂钴磷酸盐,例如 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 LiNiVO_4 、 LiCoVO_4 、 LiCoPO_4 等。其它示例包括磷酸镍锂、氟磷酸镍锂和氟磷酸钴锂;即 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等。锂含量通常根据电池的充电状态而变化。正极活性材料可包含其它含氧材料,例如氧化物、锰酸盐、镍酸盐、钒酸盐、磷酸盐或氟磷酸盐。正活性材料可具有分子式 Li_xMyNzO ,其中M选自Ni、Mn、V和Co构成的组,N是与M不同的杂原子物质,例如Ni、Mn、V、Co或P。N可以省略。正极活性材料也可氟化,例如作为氟磷酸盐。

[0098] 在一个实施例中,本发明电池的正极活性材料从由 LiCoO_2 、 FeS_2 、 LiCoPO_4 、 LiFeSO_4 、 Li_2FeS_2 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 LiMn_2O_4 、 LiMnPO_4 、 LiNpO_4 、 LiV_3O_8 、 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ 、 LiVOP_4 、 LiVOP_4F 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 MnO_2 、 MoS_3 、S、 TiS_2 、 TiS_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 LiMnNiCoAlO_2 构成的组中选择。

[0099] 在另一实施例中,本发明电池的正极活性材料为高压正极活性材料。在另一实施例中,高压正极活性材料从由 LiCoPO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiMnPO_4 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFeO_4 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 LiMnPO_4F 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 FeF_3 、 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{VOPO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 构成的组中选择。

[0100] 在优选实施例中,正极活性材料为 LiCoO_2 。

[0101] 在一个实施例中,电解质选自:氮氧化磷锂(LiPON);硼硅酸锂或氮掺杂硼硅酸锂(如W02017/216532、W02015/104540和W02015/104538中所述);硫化物基玻璃和玻璃陶瓷电解质,例如LPS($x\text{Li}_2\text{S}-y\text{P}_2\text{S}_5$)、 $\text{Li}_2\text{-SiS}_2$;石榴石型固体电解质,例如 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ 或LLZO($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$),银辉石型,例如 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, $\text{X}=\text{Cl},\text{Br},\text{I}$,氧化物基钙钛矿型固体电解质,例如LLTO($\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$);LISICON型,例如 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$,NASICON型,例如 $\text{Li}_{1.4}[\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3]$,LATP($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$),或固体聚合物电解质,例如聚氧化乙烯(PEO)。在较佳实施例中,电解质包含氮氧化磷锂(LiPON)。

[0102] 在一个实施例中,本发明电池中使用的负极活性材料可选自以下: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、Si、Ge、Sn、Sb、Al、Mg、Bi、Si-M(M=Mg、Al、Sn、Zn、Ag、Fe、Ni、Mn)、InSb、金属氧化物,包括 TiO_2 、钒和钼氧化物、Ti、Nb氧化物(MgTi_2O_5 、 TiNb_2O_7)、SnO、 SnO_2 、Sb氧化物,或锆酸盐。在一个实施例中,负电极活性材料为非晶硅。

[0103] 在另一实施例中,本发明电池中使用的负极活性材料为锂或锂化过渡金属氧化物,例如锂钛氧化物。负极活性材料可以是锂金属合金,包括LiSi、LiSb或LiGe。负极活性材料还可以是能够可逆地插入锂离子、含锡材料、含硅材料或其他材料的含碳材料(例如活性炭)。

[0104] 负极活性材料还包括石墨、合成石墨、焦炭、富勒烯、五氧化二铌、锡合金、硅(包括非晶硅)、钛氧化物、锡氧化物和锂钛氧化物。

[0105] 包含元素碳材料的负极活性材料包括石墨、合成石墨、焦炭、富勒烯、碳纳米管、其他石墨碳及其组合。石墨碳是指任何包含石墨烯片的大量结构域的碳元素材料。

[0106] 在一个实施例中,负极活性材料包括锂金属或其合金,并且电池是可充电(二次)锂离子电池。在另一实施例中,负极可包含一层锂金属或锂铝合金。在另一实施例中,负极为锂。在另一实施例中,负极为无锂阳极。在另一实施例中,负极为锂空气阳极。

[0107] 在一些实施例中,该电极是锂插入电极。如本文所用,术语“插入”是指分子或离子可逆地包含或插入具有层状结构的化合物中。因此,锂插入电极可以是其中锂离子可逆地包含或插入到层状结构(例如石墨)中的电极。

[0108] 因此,该方法适用于包含可形成(例如通过任意沉积工艺)到薄膜中的任何材料的层的薄膜堆叠体。上面给出了在用于制造薄膜电池的堆叠体的背景下的一些示例性材料。其它示例性材料包括硼硅酸锂,氮掺杂硼硅酸锂,氮氧化合物,硅酸锂,氮氧化物锂硅酸盐,硼酸锂,氮氧化物硼酸锂,其他含锂氧化物和氮氧化物,例如含有一个或多个其他玻璃形成元素(例如锆,铝、砷和铋),其他含有玻璃形成元素(包括硼、硅、锆、铝、砷和铋)的化合物,锂锰氧化物,锂锰镍氧化物, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA), LiV_3O_8 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,其他含锂过渡金属氧化物,含锂过渡金属氮氧化物及氮掺杂材料。然而,本公开在这方面没有任何限制,并且该工艺可应用于一般的薄膜结构。

[0109] 切割线的宽度和切割通道的最终宽度可以是所需的任何尺寸,但如果激光光斑尺寸比切割宽度小很多倍,则创建更宽的通道可能需要更长的时间。例如,宽度约为1mm的切割部可在相邻单元之间提供适当水平的物理间距和间隔,既用于电隔离,也便于后续处理步骤(如准分子激光器荫罩,用于将晶片切块成分离的元件)。例如,切割宽度可以是0.9到1.1mm、0.8到1.2mm或0.7到1.3mm的范围。对于某些应用而言,非常窄的切割部(例如小于 $500\mu\text{m}$ 或小于 $100\mu\text{m}$)或更宽(例如大于1.5mm或大于2mm)可能是有用的。一般来说,该工艺适

用于创建任何宽度的切割通道,最小宽度由可用激光光斑尺寸设置。

[0110] 本文描述的各种实施例仅用于帮助理解和教导所要求保护的¹特征。这些实施例仅作为实施例的代表性示例提供,并且不是详尽的和/或排他的。应当理解,本文所描述的¹优点、实施例、示例、功能、特征、结构和/或其他方面不应被视为对权利要求限定的本发明范围的限制或对权利要求等同物的限制,在不脱离所要求保护的发明的范围的情况下,可以使用其他实施例且可以进行修改。本发明的各种实施例可以适当地包括以下、由以下构成或基本上由以下构成:所公开的元件、部件、特征、部分、步骤、装置等的适当组合,而不是本文具体描述的那些。此外,本发明还可以包括目前未被要求保护但将来可能会被要求保护的其他发明。

[0111] 引用文件

[0112] [1]WO 2015/104538

[0113] [2]WO 2015/104539

[0114] [3]W02015/104540

[0115] [4]Hamad A.H.,2016,“Effects of Different Laser Pulse Regimes (Nanosecond,Picosecond and Femtosecond)on the Ablation of Materials for Production of Nanoparticles in Liquid Solution”,in Viskup R.,High Energy and Short Pulse Lasers,Intech,DOI:10.5772/63892

[0116] [5]Chichkov B.N.,Momma C.,Nolte S.,von Alvensleben F.and Tünnermann A.,Appl.Phys.A,63,109-115 (1996)

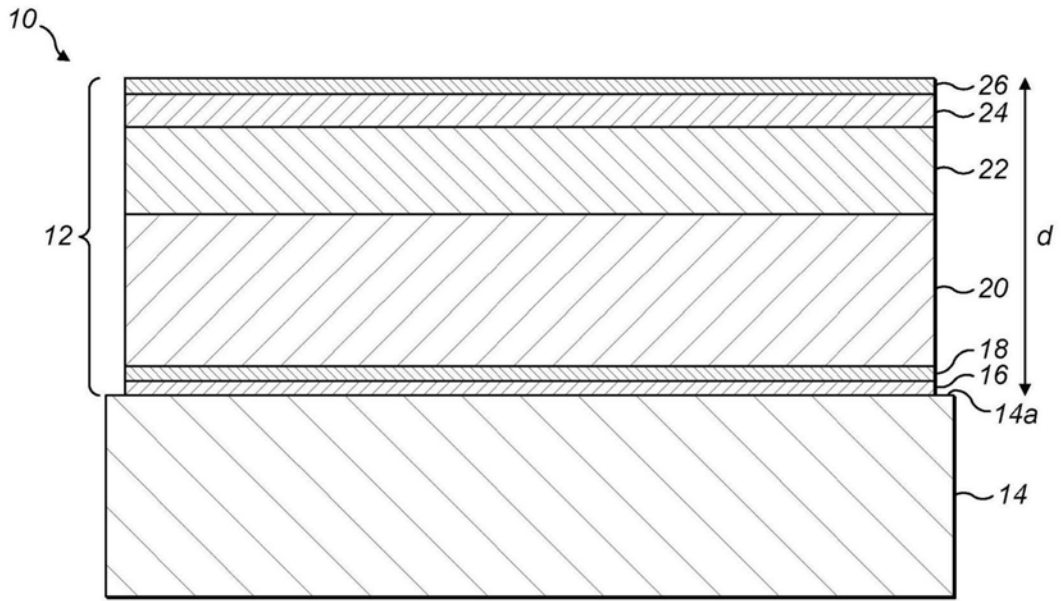


图1

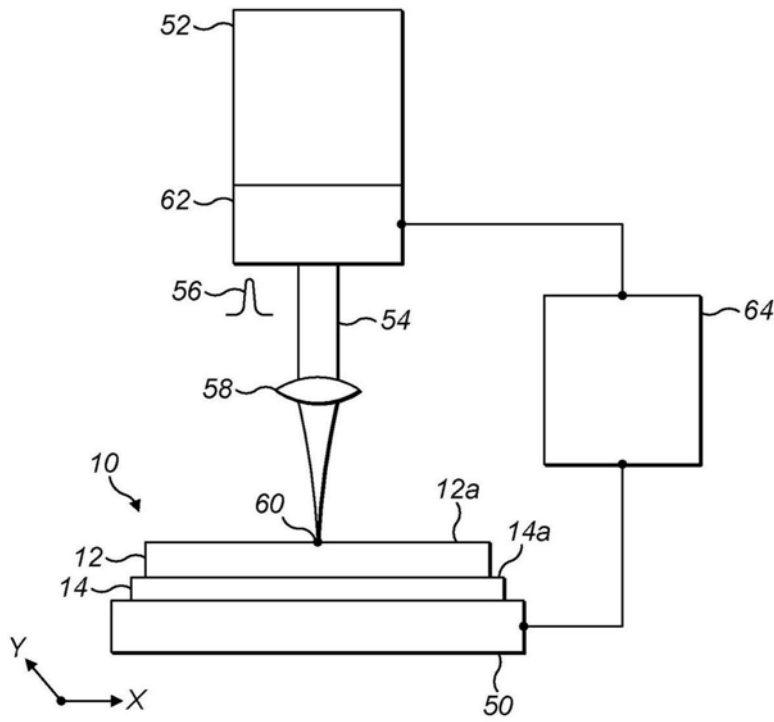


图2

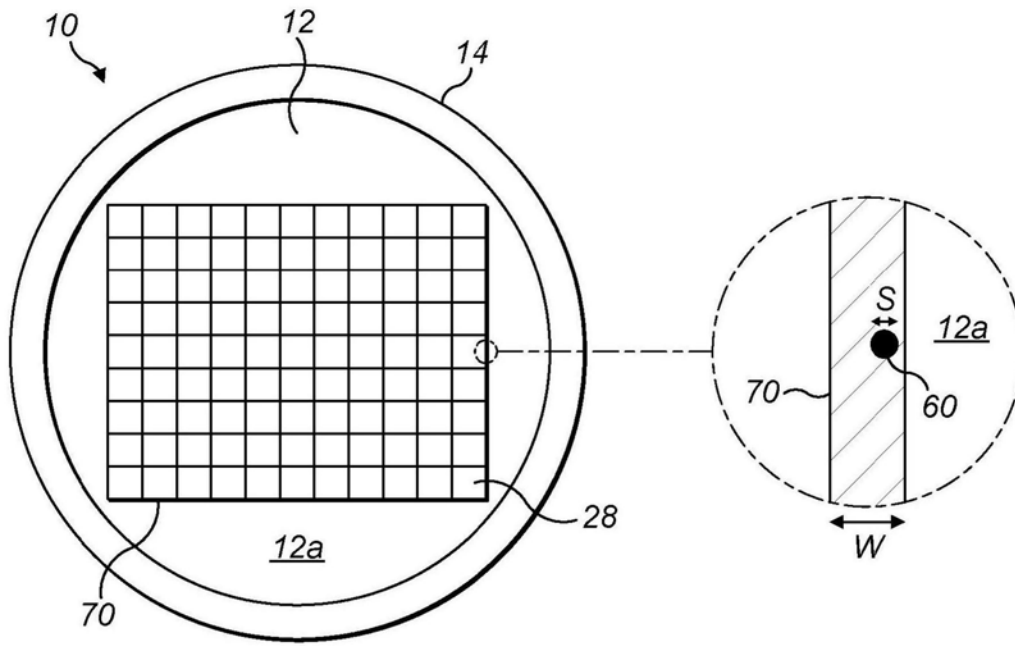


图3

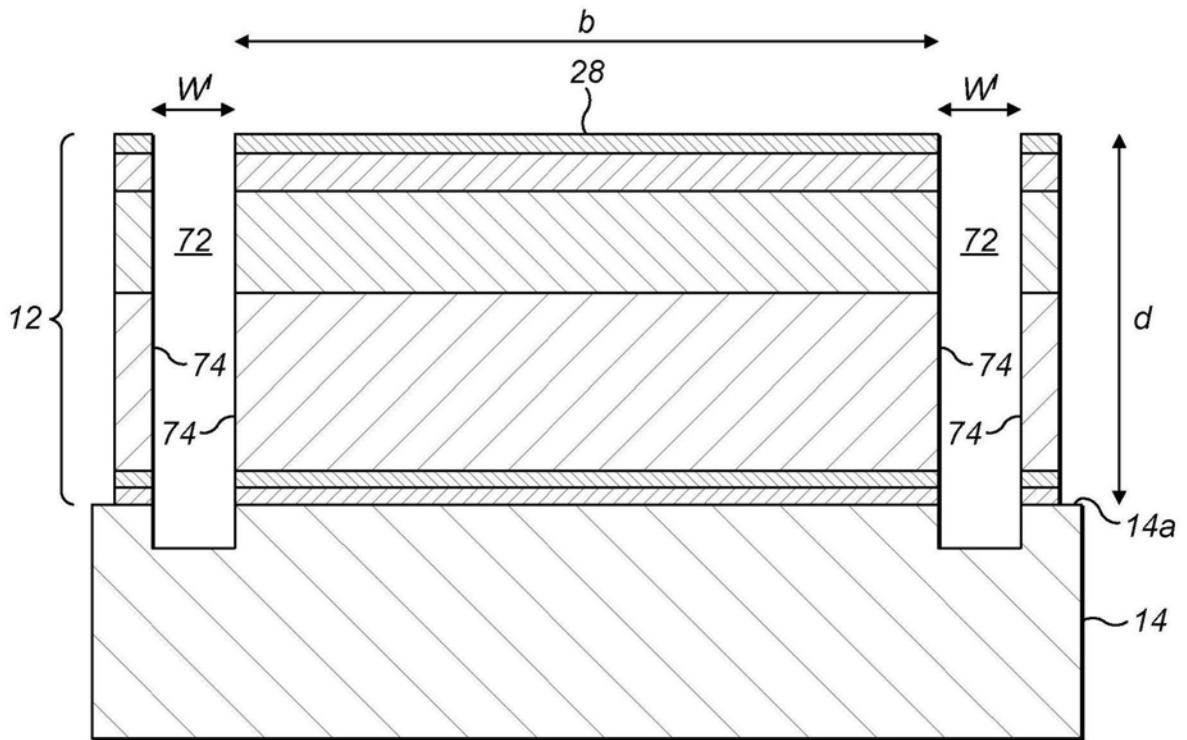


图4

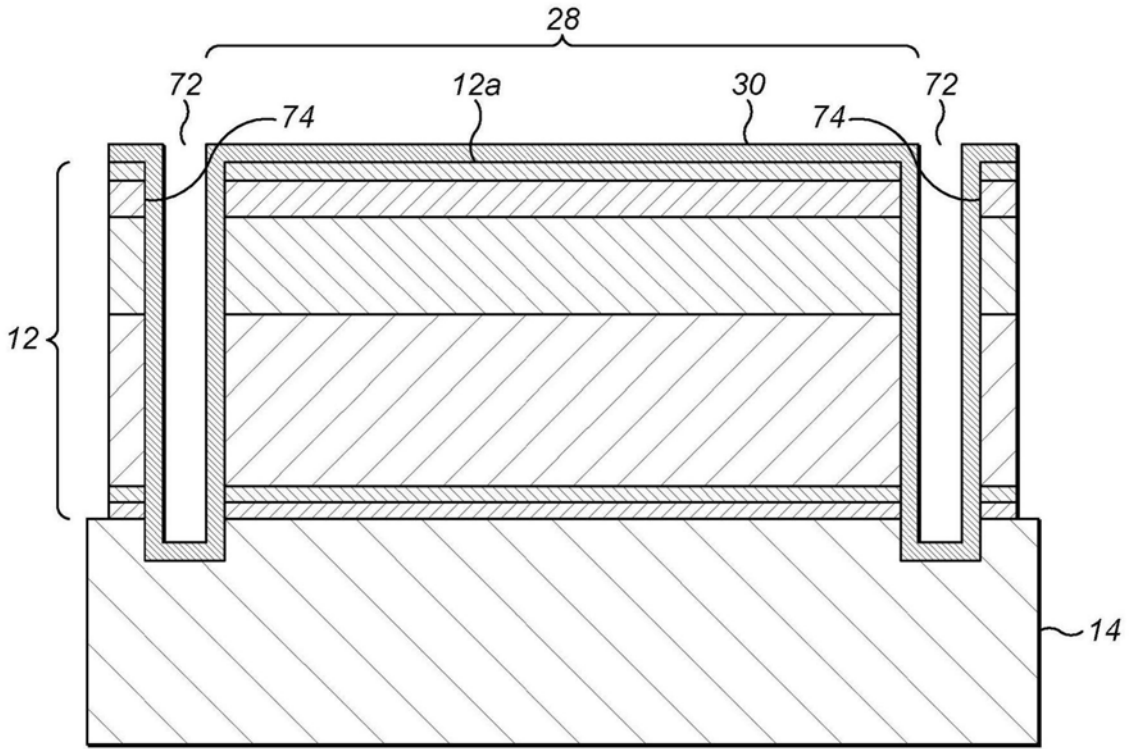


图5

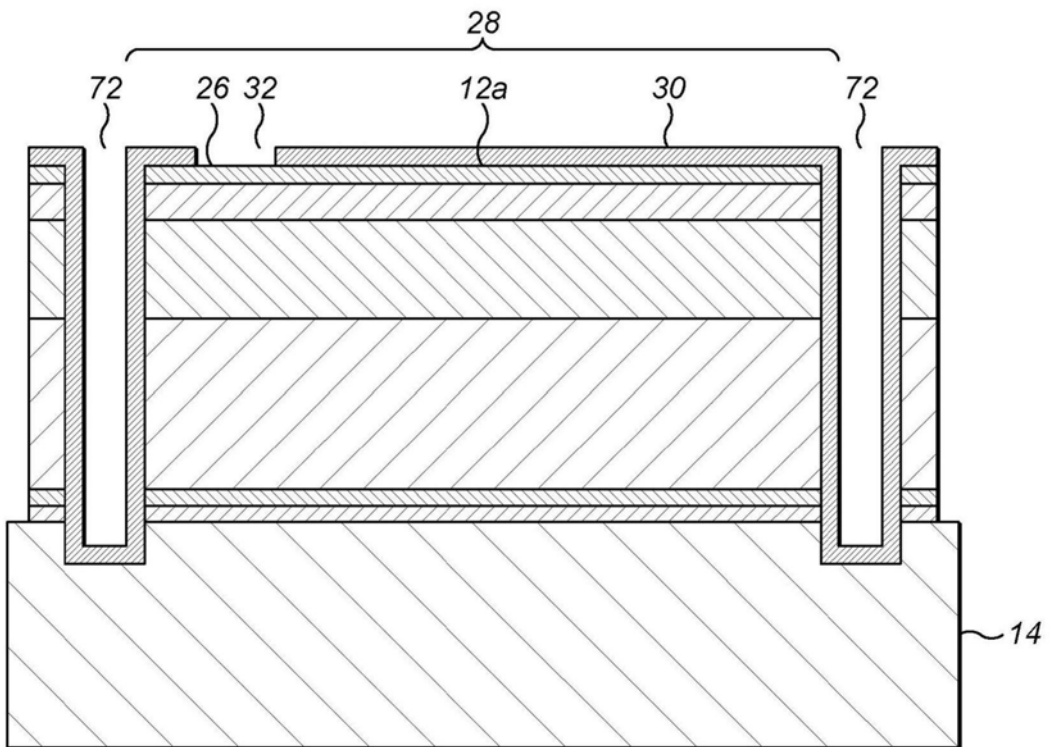


图6

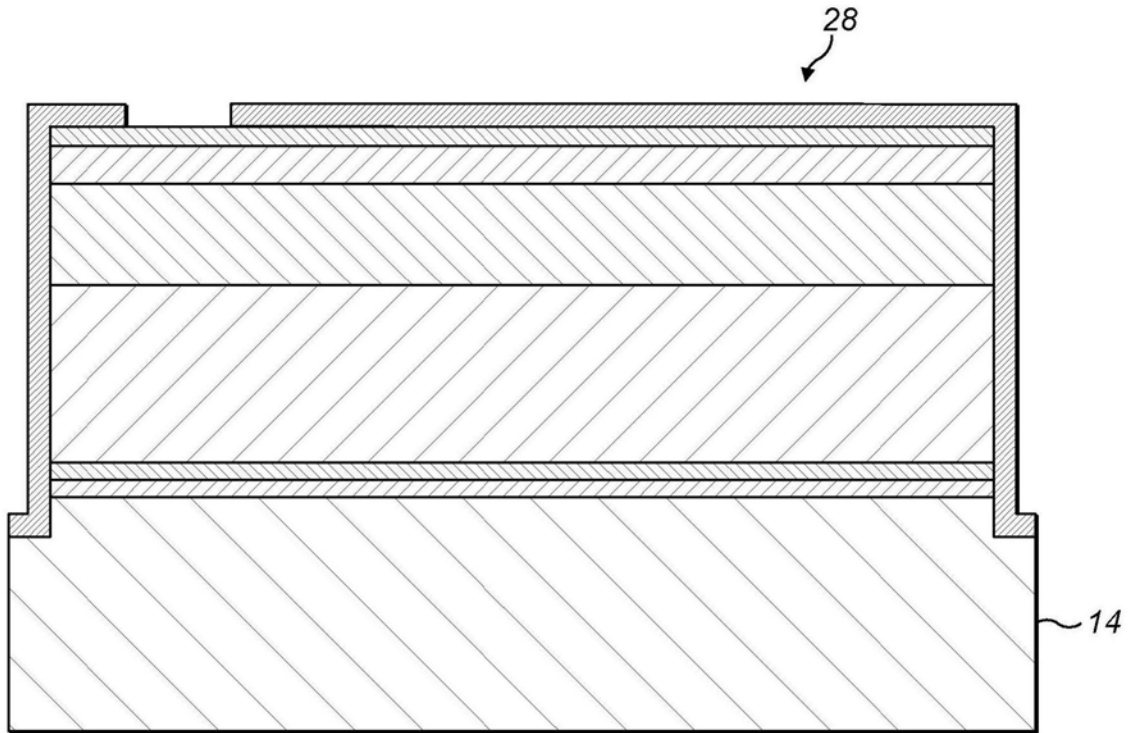


图7

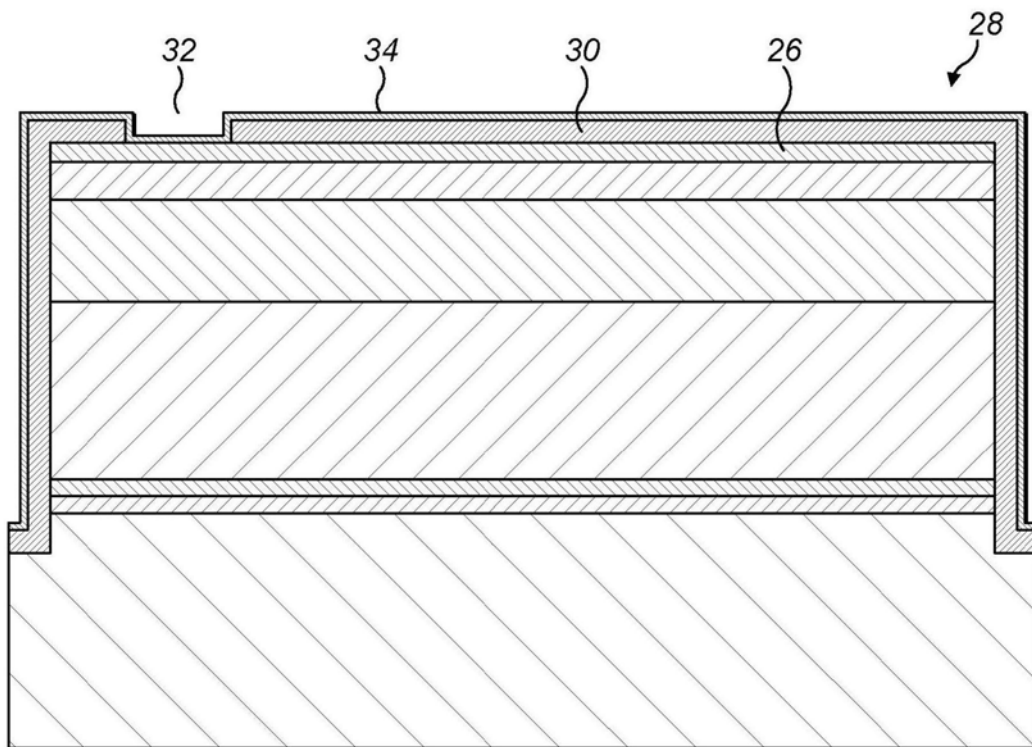


图8

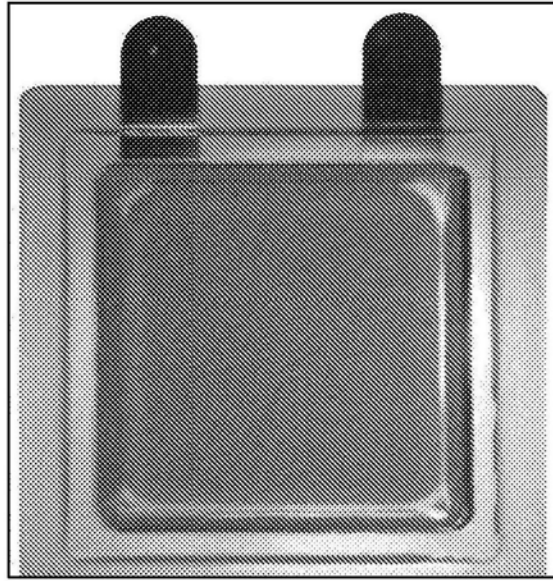


图9A

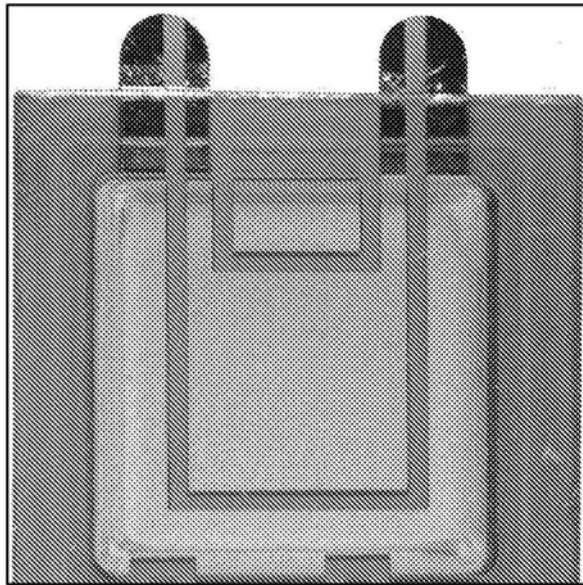


图9B

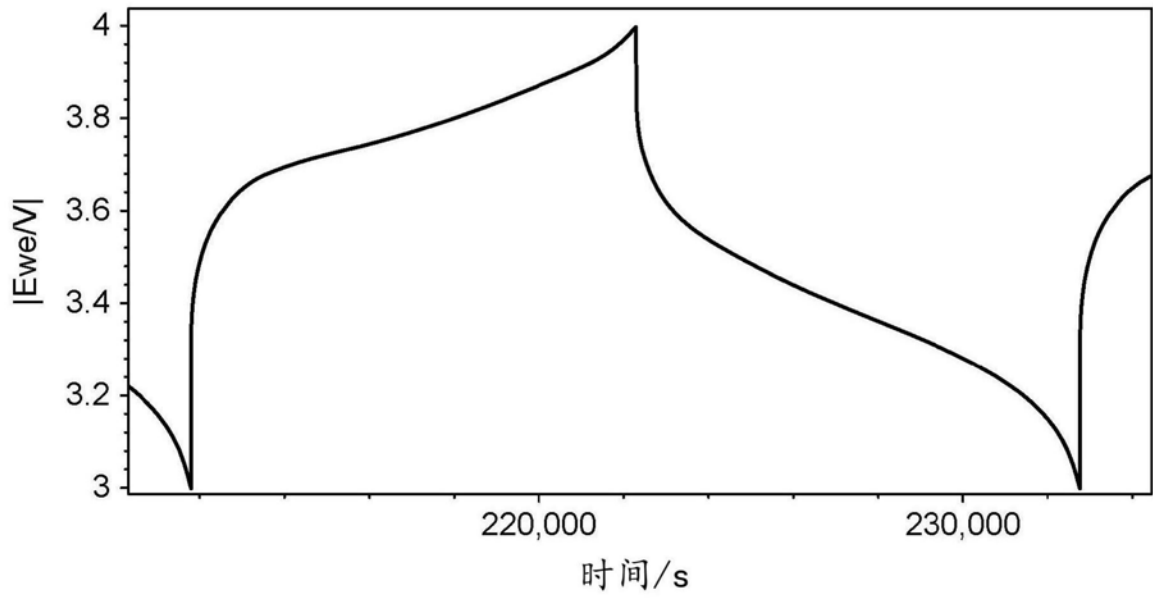


图10

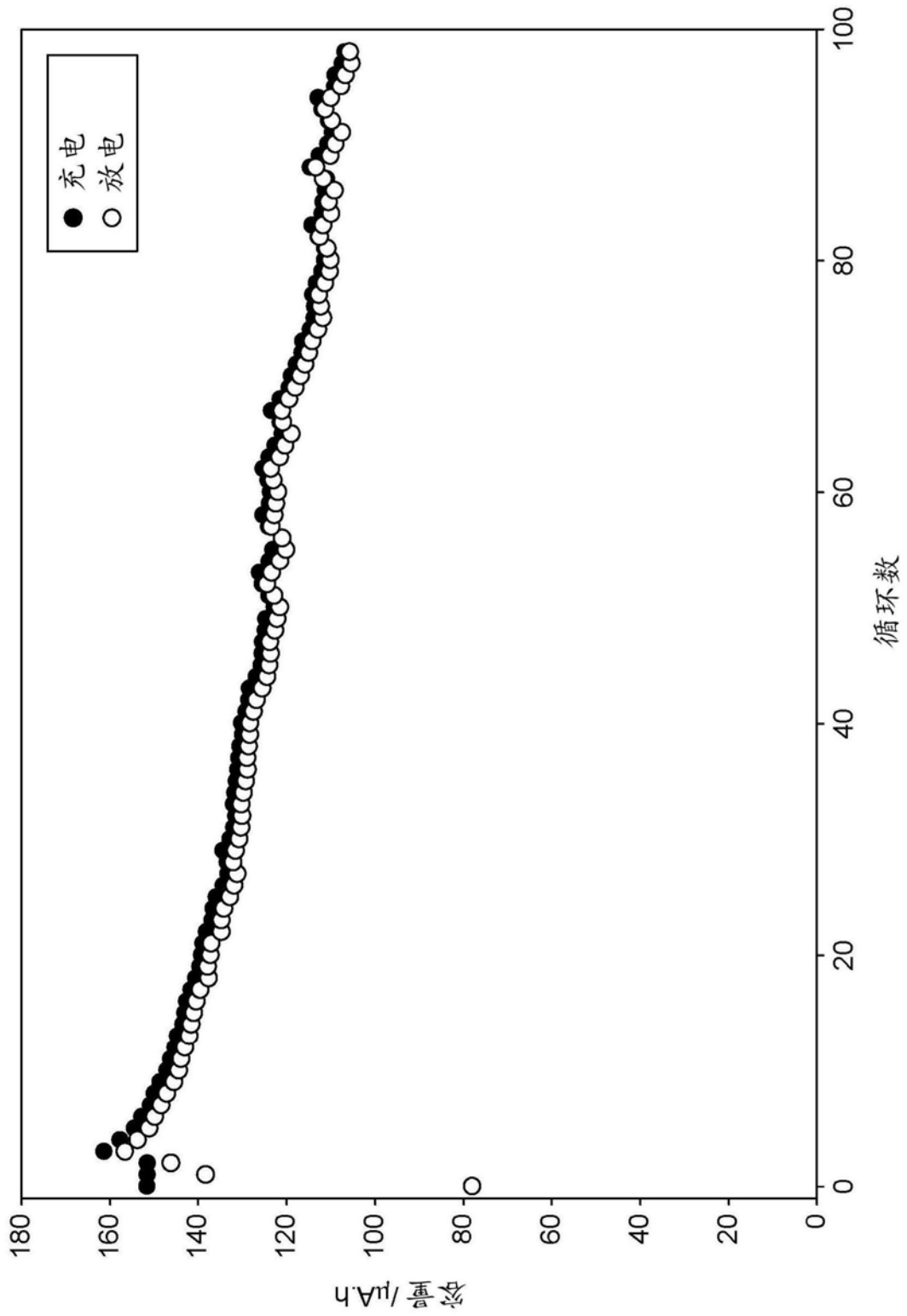


图11A

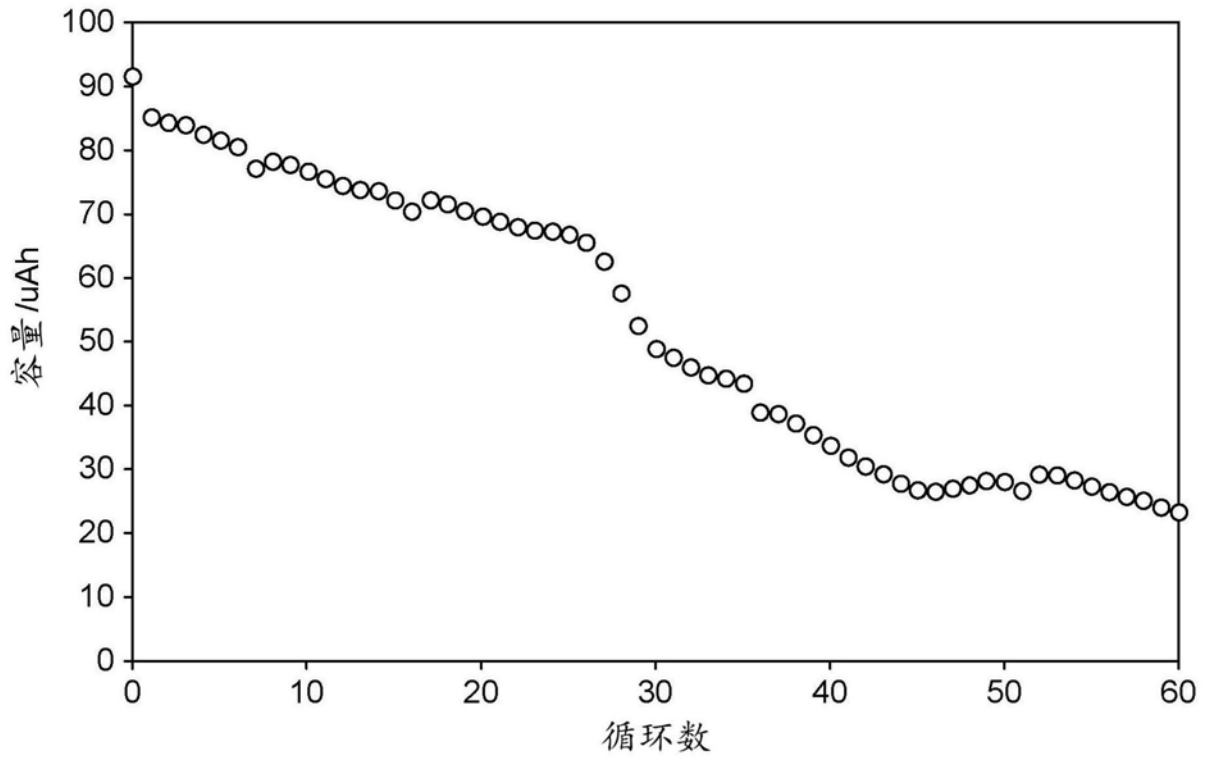


图11B

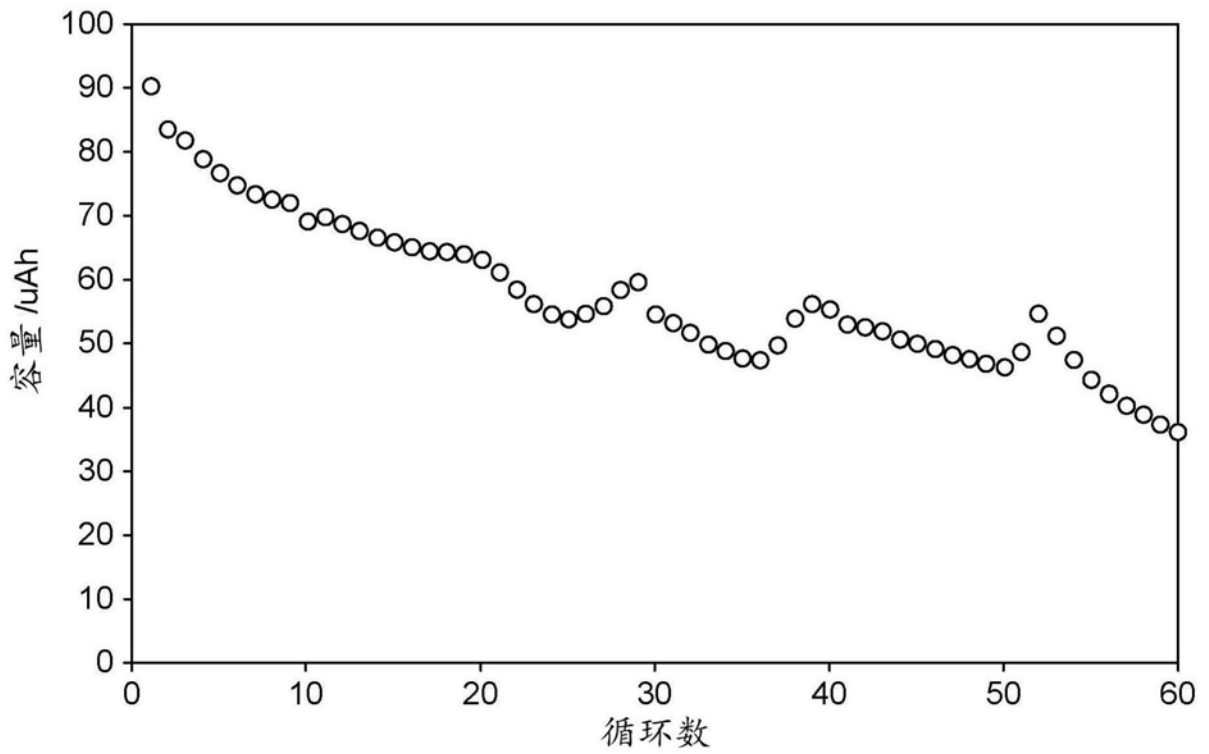


图11C

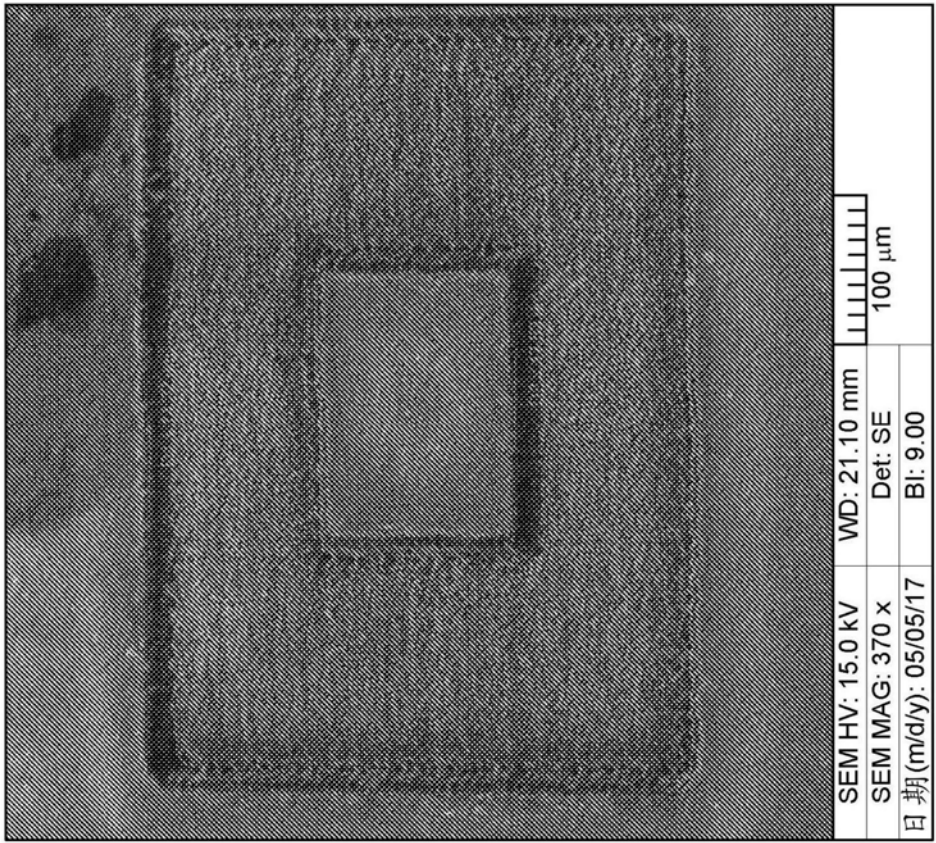


图12A

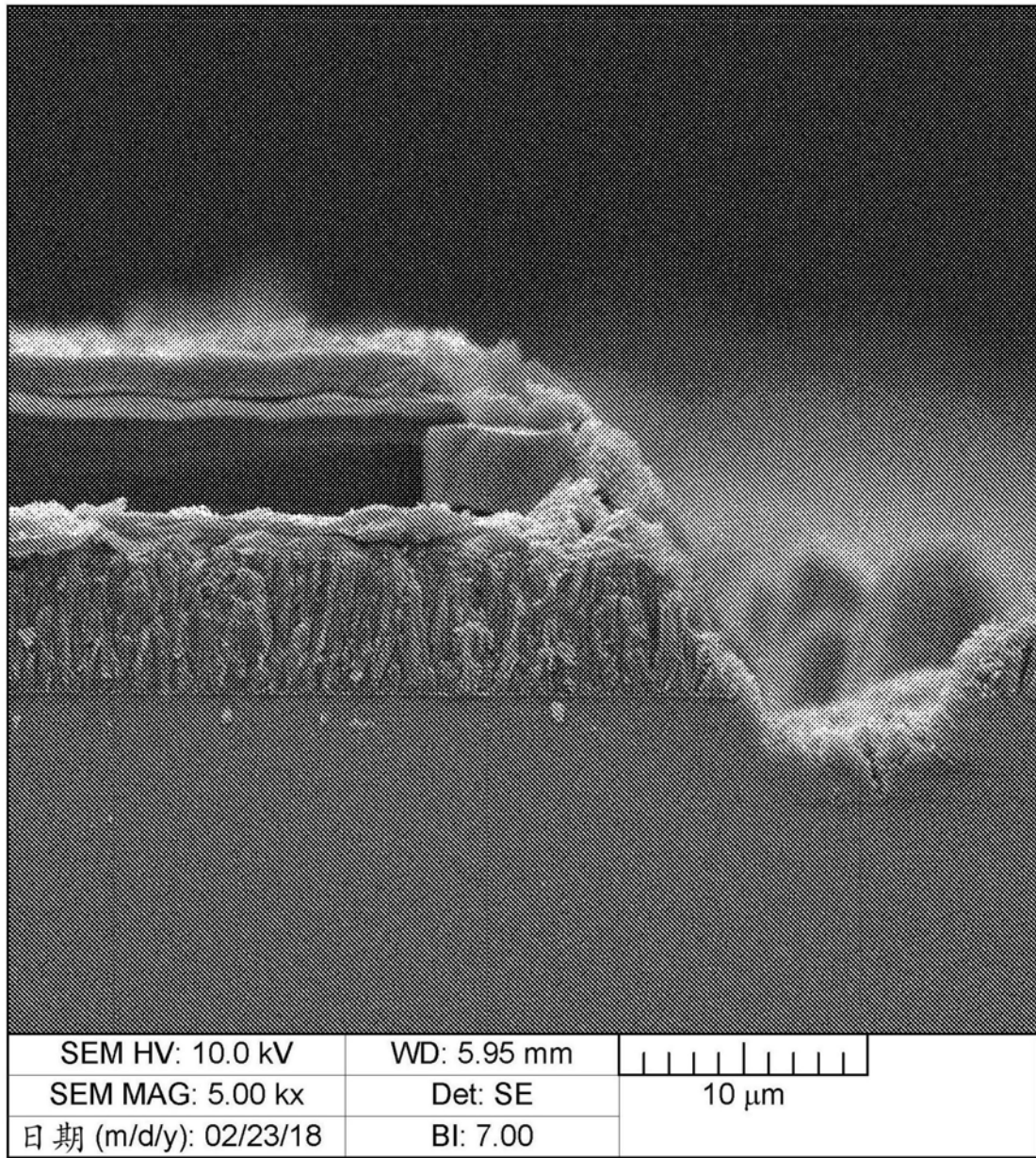


图13

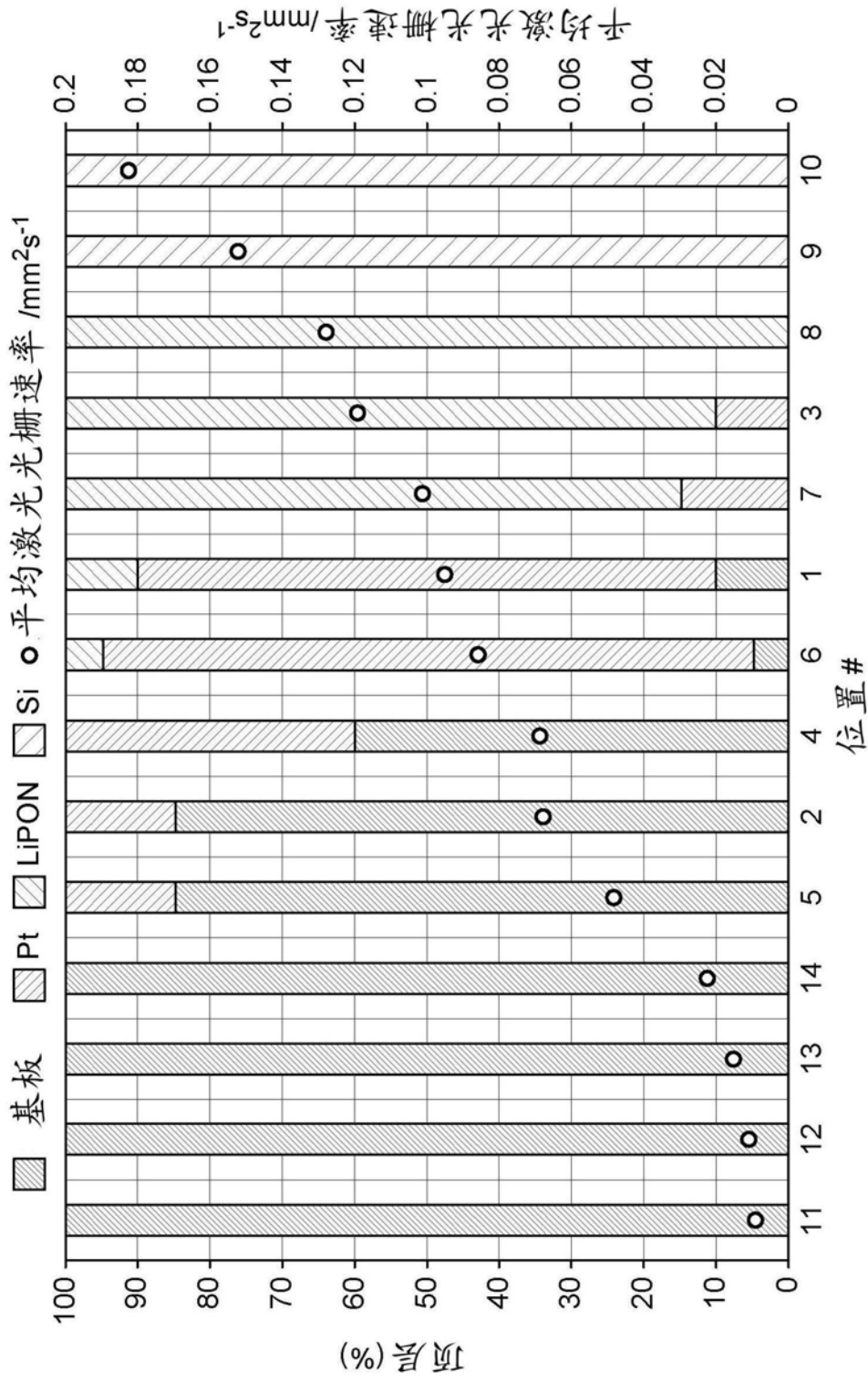


图14

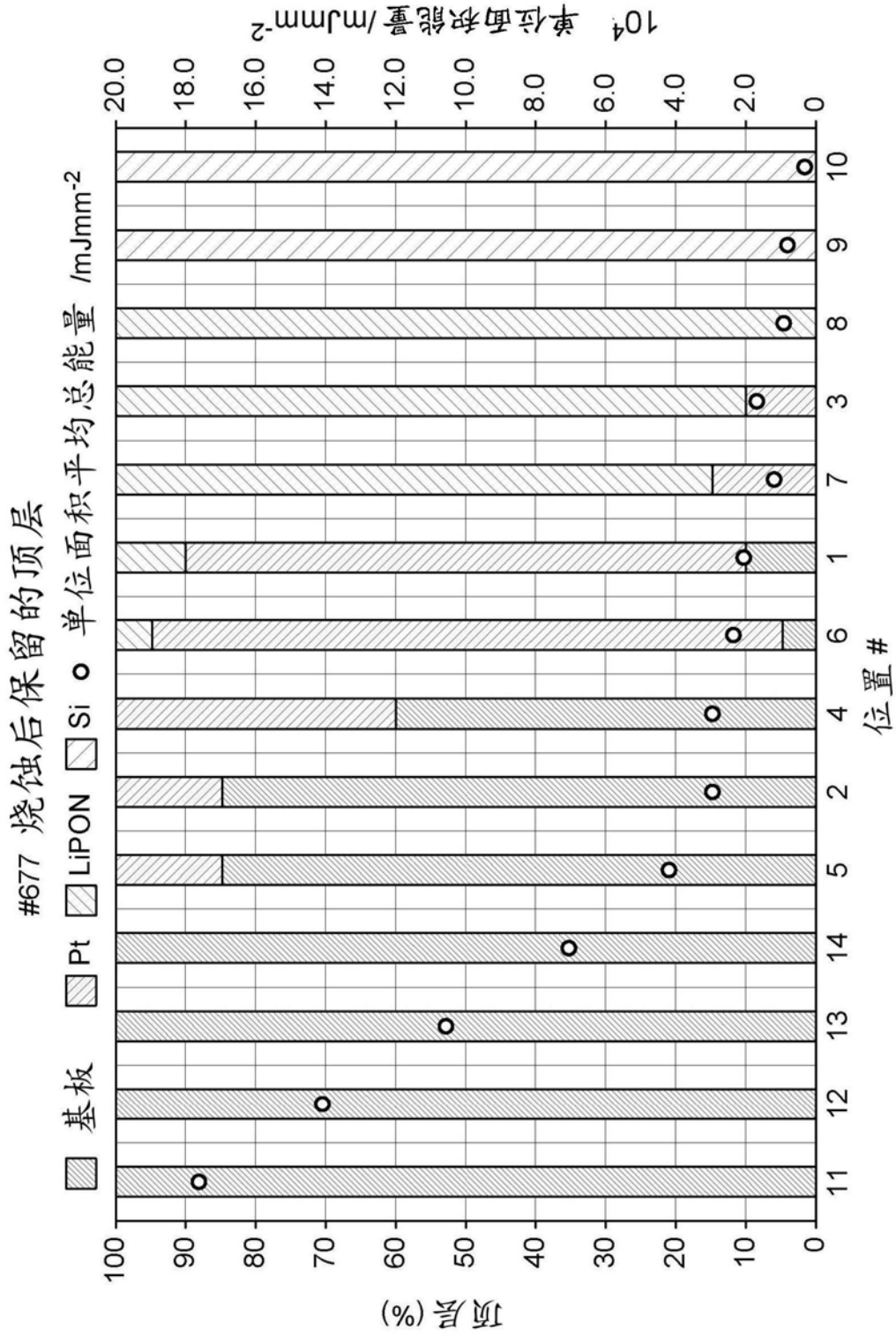


图15