

# Ultraflache Mikrobatterien

Krystan Marquardt



## Übersicht

### 1. Energieversorgung kleiner Systeme

### 2. Markt und Trends

### 3. Technologie Wafer-Level-Batterie

⇒ Batterieaufbau / Deponierbare Verkapselung durch Polymer-Metall-Dünnschichtverbund

⇒ Ergebnisse / Entwicklungsstand

### 4. Zusammenfassung / Ausblick

## Übersicht

### 1. Energieversorgung kleiner Systeme

### 2. Markt und Trends

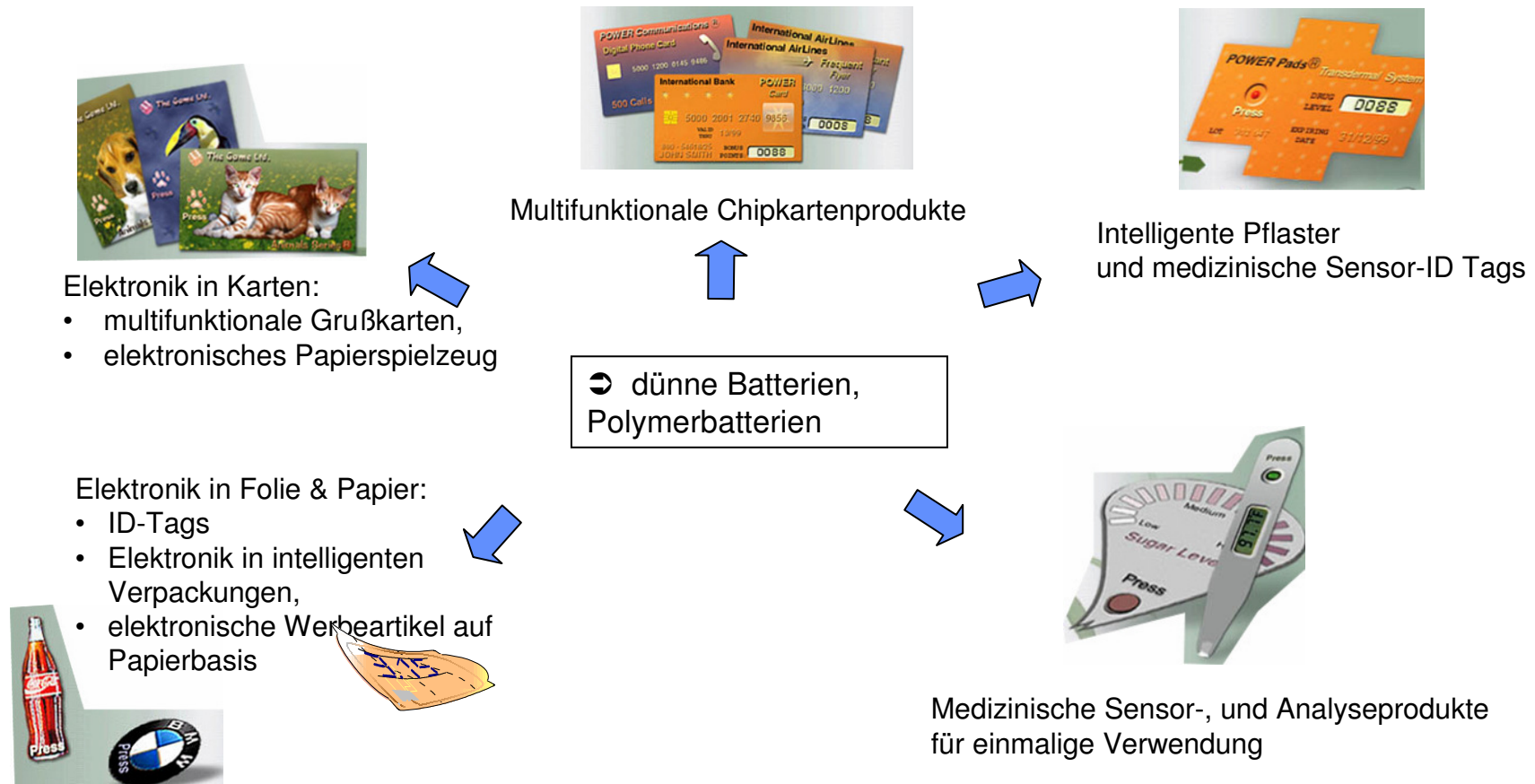
### 3. Technologie Wafer-Level-Batterie

⇒ Batterieaufbau / Deponierbare Verkapselung durch Polymer-Metall-Dünnschichtverbund

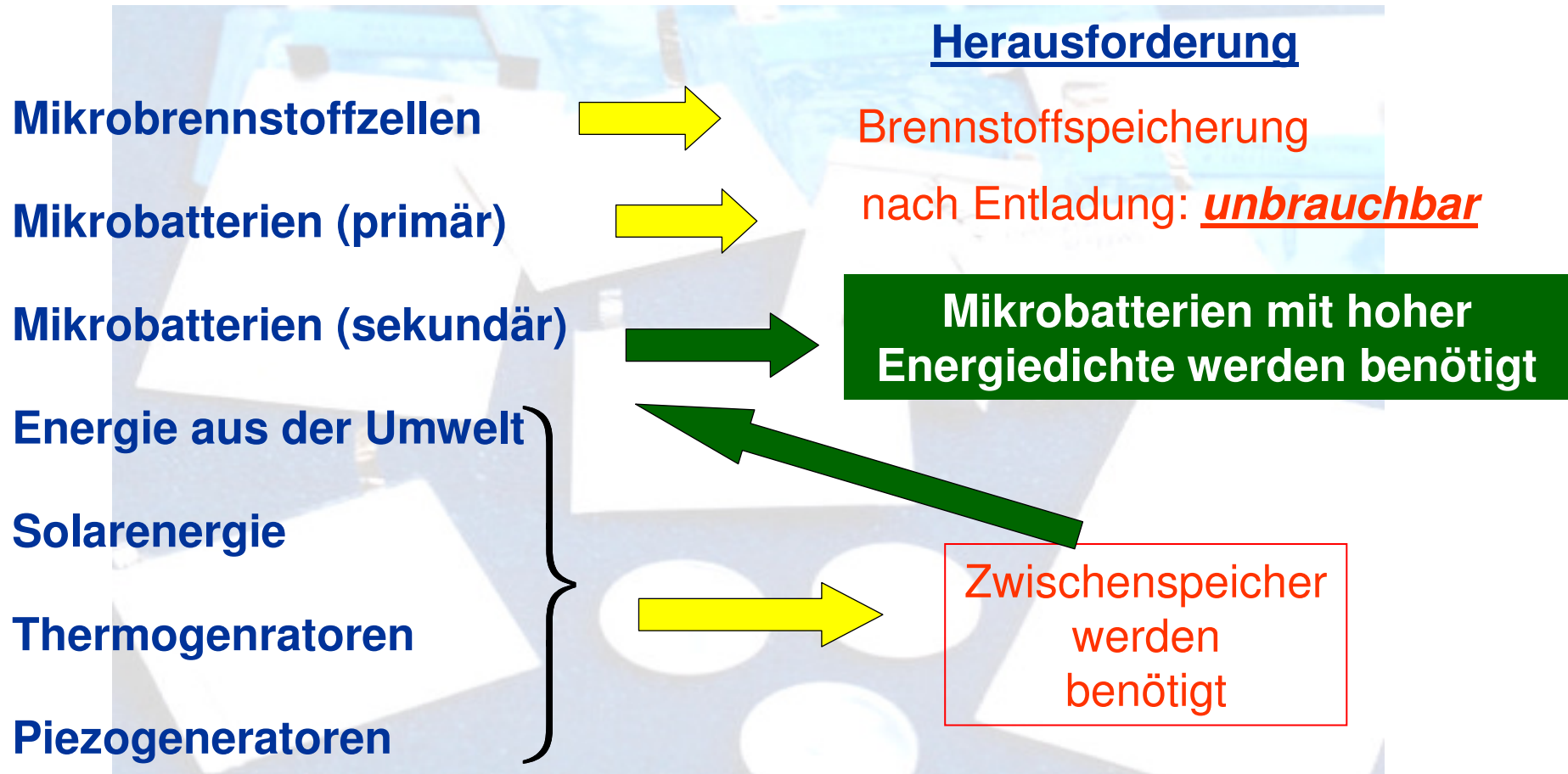
⇒ Ergebnisse / Entwicklungsstand

### 4. Zusammenfassung / Ausblick

## Anwendungen in autarken Systemen



## Energieversorgung in kleinen Systemen

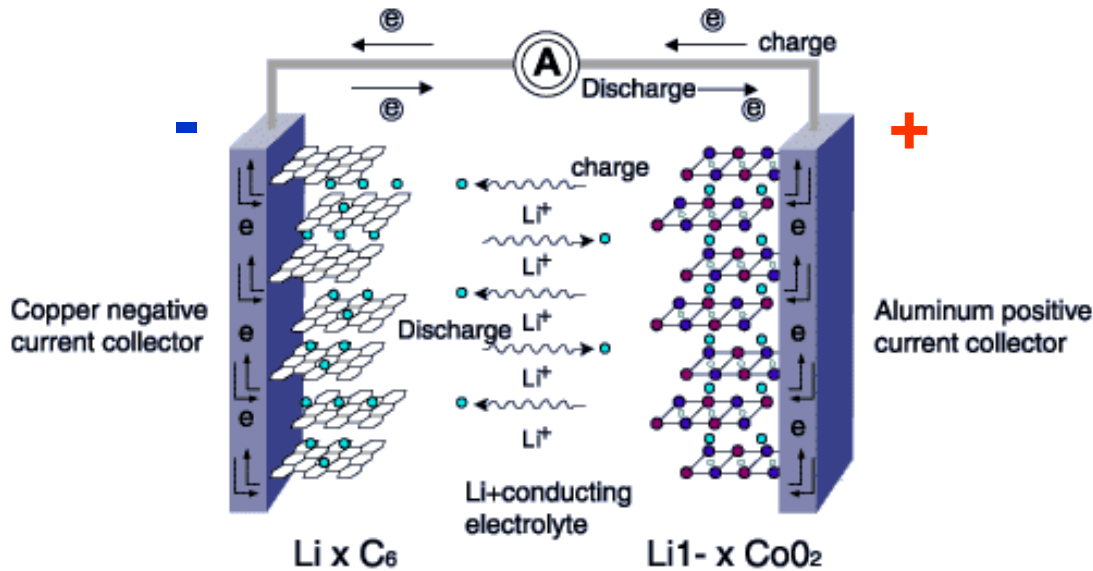


# Energy density of lithium based secondary batteries

	molar mass	no. of intercalated Li atoms	level of intercalation	single electrode capacity density		capacity density*	energy density*
				[As/g]	[mAh/g]		
anode Li (metal)	[g/mol] 6,9410	1	100%	13900,78	3861,33		
anode $\text{Li}_{(0...1)}\text{C}_6$ cathode $\text{Li}_{(0.5...1)}\text{CoO}_2$	12,0107 97,8730	6 1	100% 50%	1338,88 492,91	371,91 136,92	100,1	360,3
anode $\text{Li}_{(0...1)}\text{C}_6$ cathode $\text{Li}_{(0...1)}\text{CoO}_2$	12,0107 97,8730	6 1	100% 100%	1338,88 985,82	371,91 273,84	157,7	567,8
anode $\text{Li}_{(0...1)}\text{C}_2$ cathode $\text{Li}_{(0.5...1)}\text{CoO}_2$	12,0107 97,8730	2 1	100% 50%	4016,64 492,91	1115,73 136,92	122,0	439,0
anode $\text{Li}_{(0...1)}\text{C}_2$ cathode $\text{Li}_{(0...1)}\text{CoO}_2$	12,0107 97,8730	2 1	100% 100%	4016,64 985,82	1115,73 273,84	219,9	791,5
anode $\text{Li}_{(0...1)}\text{C}_6$ cathode $\text{Li}_{(0.5...1)}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	12,0107 97,6812	6 1	100% 50%	1338,88 493,88	371,91 137,19	100,2	360,8
anode $\text{Li}_{(0...1)}\text{C}_6$ cathode $\text{Li}_{(0.5...1)}\text{Mn}_2\text{O}_4$	12,0107 180,8147	6 1	100% 50%	1338,88 266,81	371,91 74,11	61,8	179,2

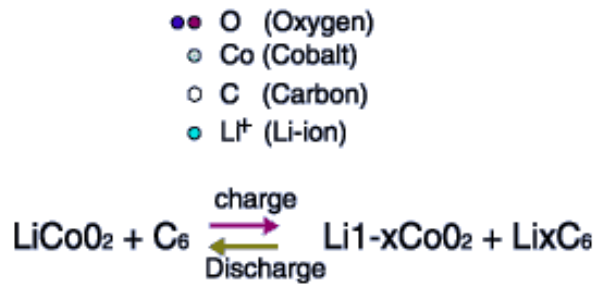
\* theoretically (max.) values

# Überblick Lithium Sekundärbatterie



Lithium Akkus:  
Interkallationselektroden  
 ⇒ Zyklenbeständigkeit ↑

Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub> gegen Li<sub>1-x</sub>(Ni)CoO<sub>2</sub>:  
 Hohe Zellspannung (3,7V)  
 ⇒ Energiedichte ↑



# Kleine Batterien: Typen

type	advantages	disadvantages
lithium polymer stack	<ul style="list-style-type: none"> <li>• high energy density</li> <li>• high power density</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• limited overall thickness</li> <li>• foil package &gt; 100 μm</li> <li>• temperature: &lt; 80 °C</li> </ul>
coin cell	<ul style="list-style-type: none"> <li>• low cost production</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• low power density</li> <li>• medium energy density</li> </ul>
<b>wafer level battery</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>high energy density</b></li> <li>• <b>flexible battery chemistry</b></li> <li>• <b>integrable</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>at present: &lt; 80 °C</b></li> <li>• <b>medium power density</b></li> </ul>
solid state battery	<ul style="list-style-type: none"> <li>• high temperature resistant</li> <li>• very thin</li> <li>• integrable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• low energy density</li> <li>• expensive production</li> </ul>



## Übersicht

### 1. Energieversorgung kleiner Systeme

### 2. Markt und Trends

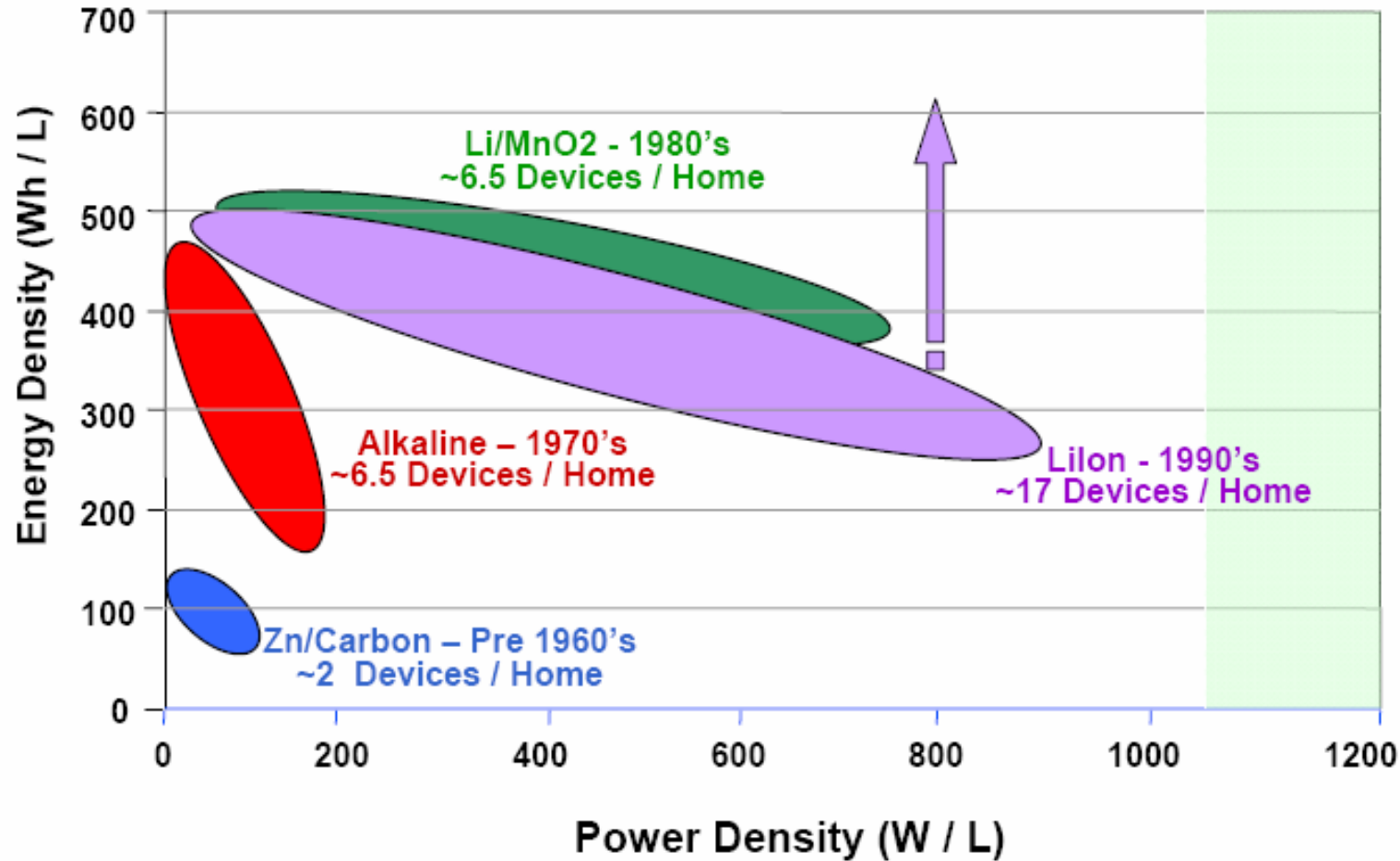
### 3. Technologie Wafer-Level-Batterie

⇒ Batterieaufbau / Deponierbare Verkapselung durch Polymer-Metall-Dünnschichtverbund

⇒ Ergebnisse / Entwicklungsstand

### 4. Zusammenfassung / Ausblick

## Verfügbare Batteriesysteme



## Energieversorgung autonomer Mikrosysteme

### Sicherheitstechnik

Sicherung von Daten auf Chips

### Medizinische Anwendungen

Elektronische Mikroimplantate

Patientenmonitoring

Elektronische Pflaster

Hörgeräte

Sensoren

### Transponder / Logistik

Autark arbeitende,  
vernetzte Sensorsysteme

Multifunktionale Chipkarten

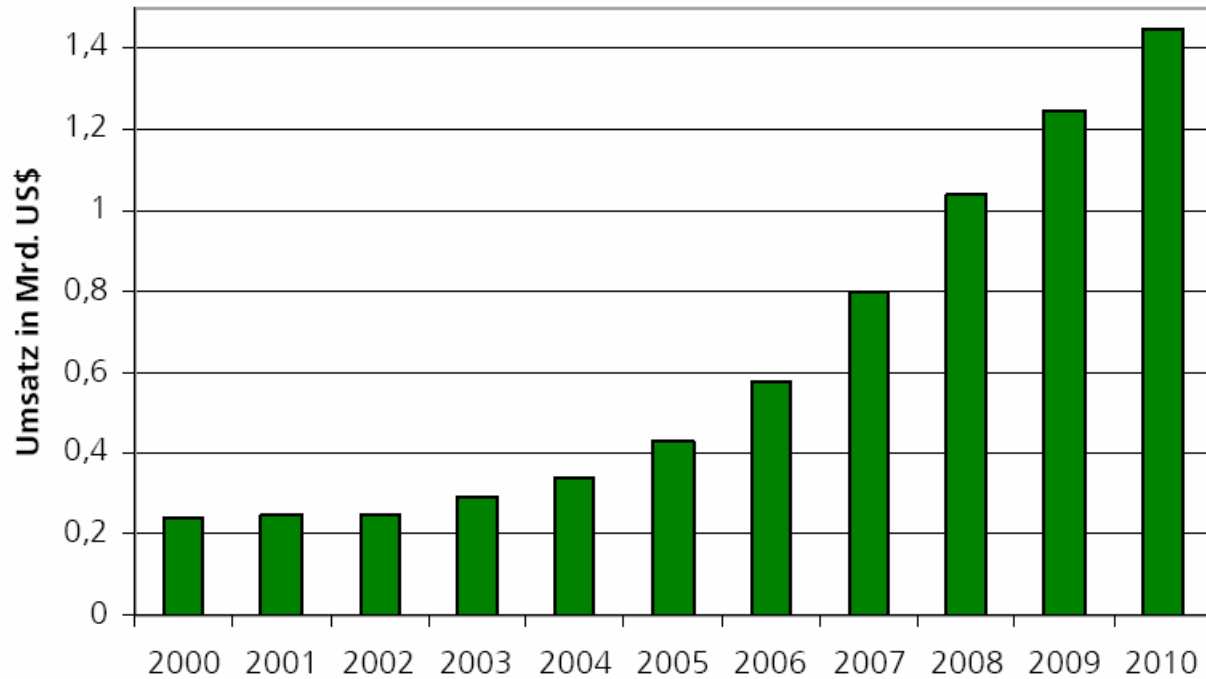
Aktive / semiaktive  
Smart Labels

Low Cost Datenlogger

Autonome Sensorknoten /  
Messdatenerfassung

## RFID Anwendungen, Umsatzentwicklung weltweit

(in Mrd. US\$)



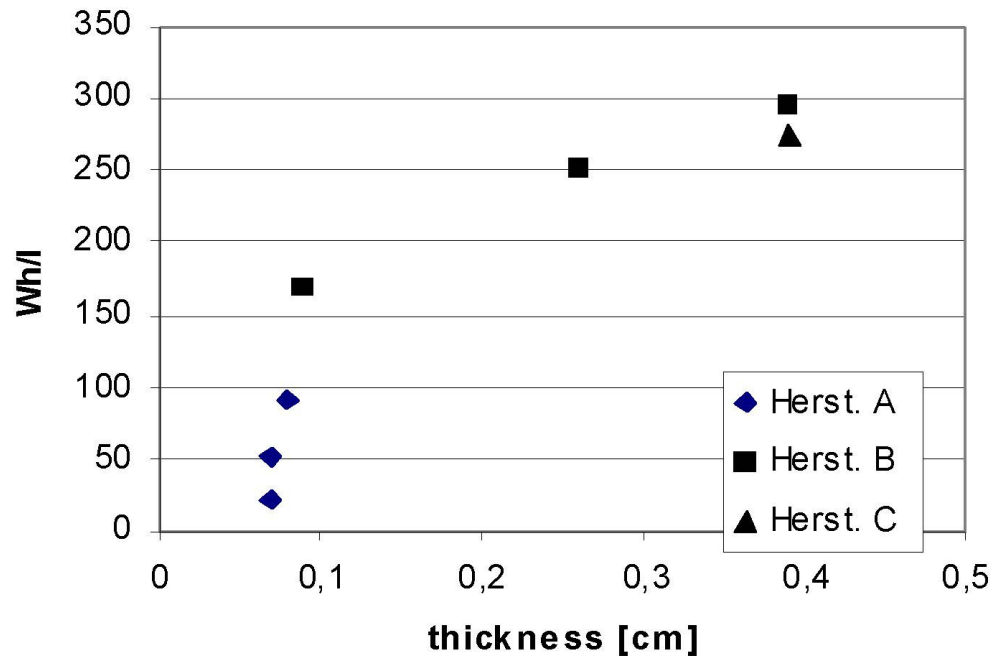
Quelle:  
Fraunhofer Marktrecherche  
Mikroenergietechnik 2005

# Weltmarkt Batterien im Bereich von 500 $\mu$ Ah bis 10 mAh

Anwendung	Erwartete Stückzahlen	
	Hauptstromversorgung	Notstromversorgung
Geräte zur Herz-Kreislauf-Stimulation		100.000
Medizinische Implantate		150.000
Hörgeräte	20 Mio.	
Medizinische Sensoren	300 Mio.	
Patientenmonitoring, Datenübertragung		5 Mio.
Transponder zur Produkt- und Tierkennzeichnung	3 Mrd.	
SmartCards	1 Mrd.	
Autoradio, Auto-Navigation		40 Mio.
Fahrzeugüberwachung, Ortung, Diebstahlsicherung		8 Mio.
KFZ-Sensoren, Bordcomputer		10 Mio.
Mp3-Player, portable Unterhaltungselektronik		120 Mio.
Smartphones, PDA		150 Mio.
Sportuhren, Lawinenpiepser, Pulsüberwachung	75 Mio.	

Quelle: Abschätzung vom Fraunhofer ICT

## Herausforderung: Energiedichte steigern

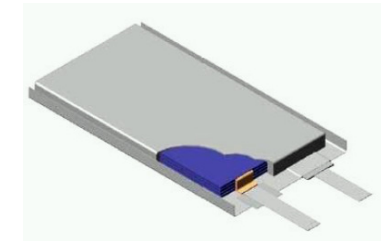
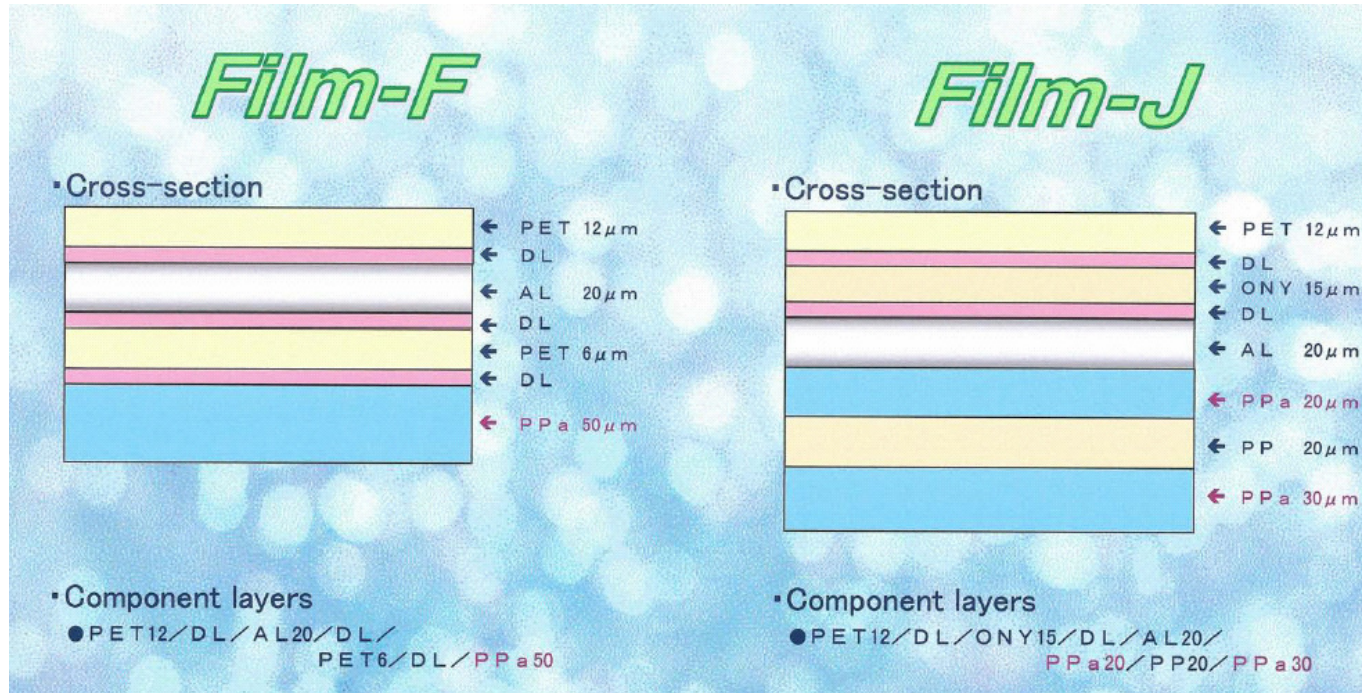


Je flacher die Batterie,  
desto geringer  
die Energiedichte.

Warum ist das so?

kleine Systeme: Großer Anteil passiver Komponenten

## Konventionelle Batterieverkapselung



Quelle: Dai Nippon Printing / Dr. Wolfgang Haupt

Prismatische  
Batterien

- Mehrschichtfolien
- Siegelrand
- Dicke: 95 ... 120  $\mu\text{m}$

## Verkapselung flacher Batterien

Langer Diffusionsweg:  
Breiter Siegelrand nötig



Versiegelung der gesamten  
Batterie ohne Siegelrand

Verpackungsfolie  
100 µm dick



Dünne, deponierbare  
Verpackung (3 ... 5 µm)

Kleine Batterien:  
Verpackung / aktives Material ↑



Anteil aktives Material am  
Gesamtaufbau ↑

---

**Konventionelle Batterie**

---

**Wafer Level Batterie**



## Übersicht

### 1. Energieversorgung kleiner Systeme

### 2. Markt und Trends

### 3. Technologie Wafer-Level-Batterie

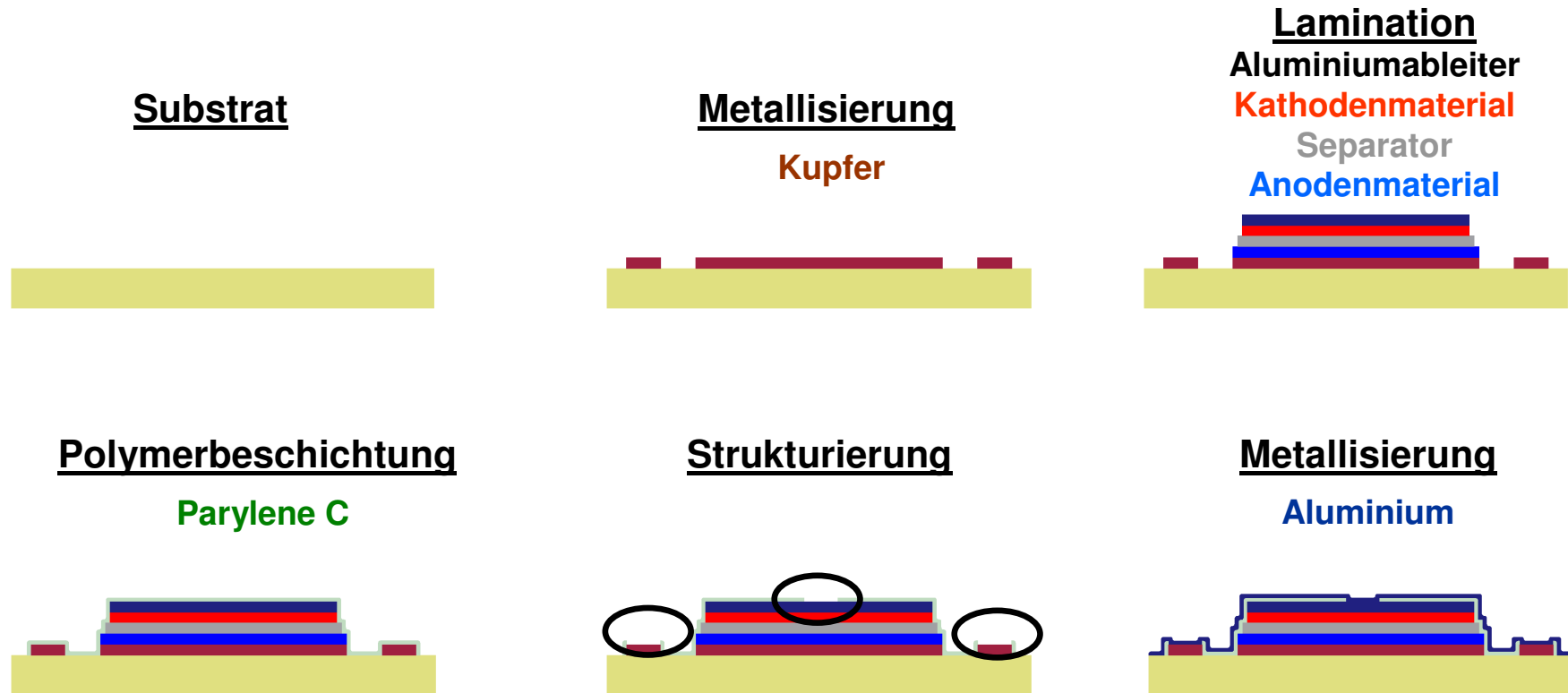
⇒ Batterieaufbau / Deponierbare Verkapselung durch Polymer-Metall-Dünnschichtverbund

⇒ Ergebnisse / Entwicklungsstand

### 4. Zusammenfassung / Ausblick

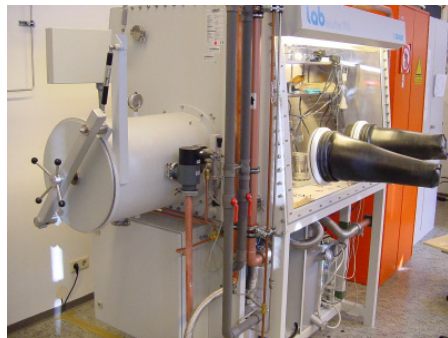
# Ultraflache Mikrobatterien

## Technologie Wafer Level Batterie (Querschnitt)

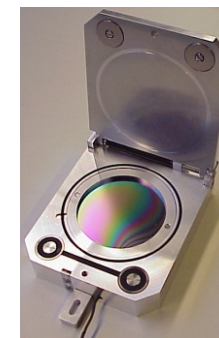
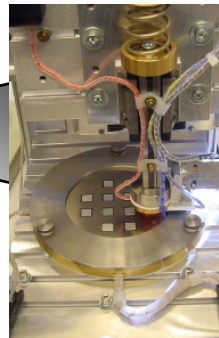


3D Aufbau

## Prozessablauf: Verkapselung mit Dünnschichttechnik



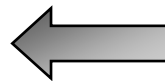
Batterielamination in der Handschuhbox



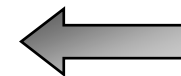
Transportbox



Metallisierung  
Elektronenstrahlverdampfen

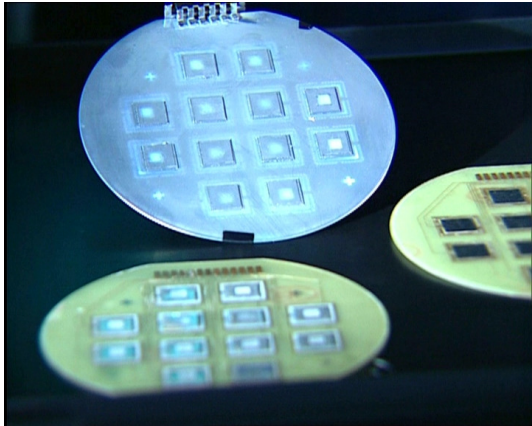


Strukturierung (RIE)

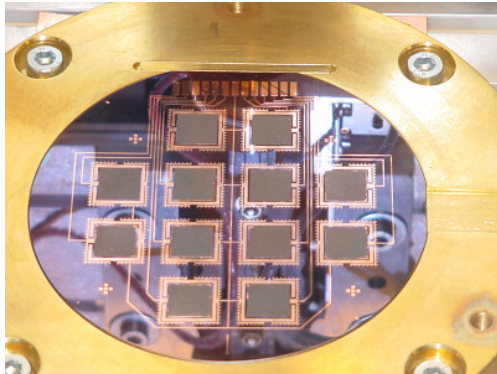


Parylene coating

## Neuer Ansatz: Verkapselung mit Dünnschichttechnik

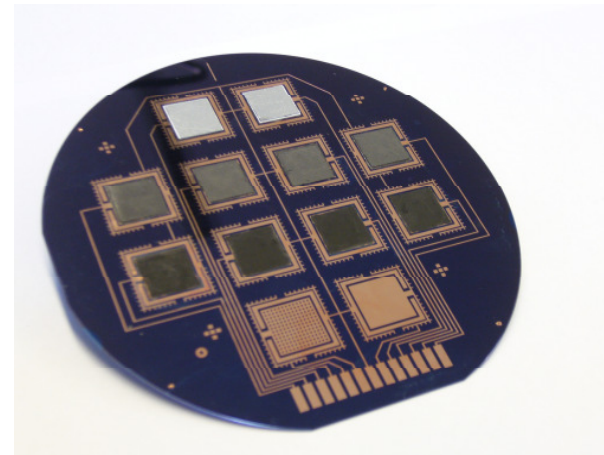
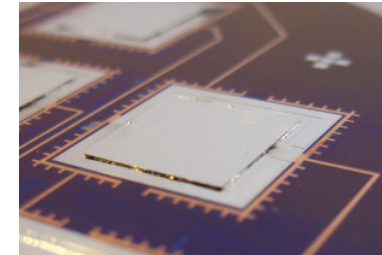


Batterielaminat auf FR4, verkapselt



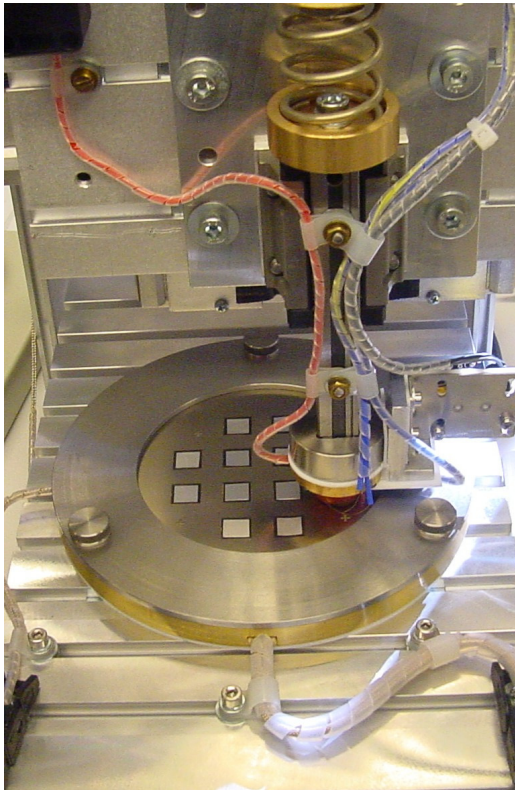
Anoden-Laminat auf SiOx-Wafer

Verkapselte WLB  
auf 4" SiOx Substrat

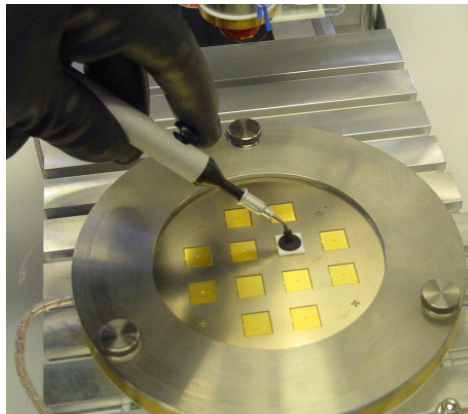


Zwischenschritte bei der Lamination

## Technologie: Lamination der Batteriematerialien



Wafer-Laminator



### Lamination:

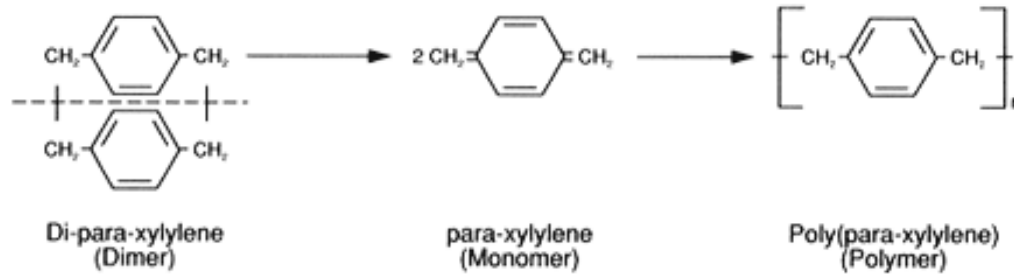
- Kupfer-Ableiter auf Lithium-Graphit-Anode
- Separator
- Lithium-Kobaltoxid Kathode auf Aluminium-Ableiter

### Prozessparameter:

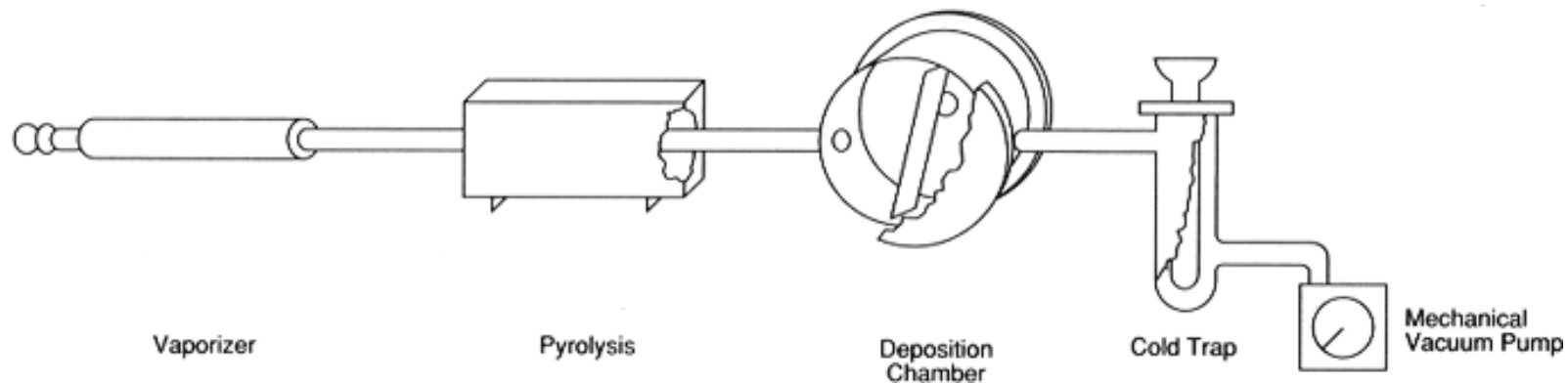
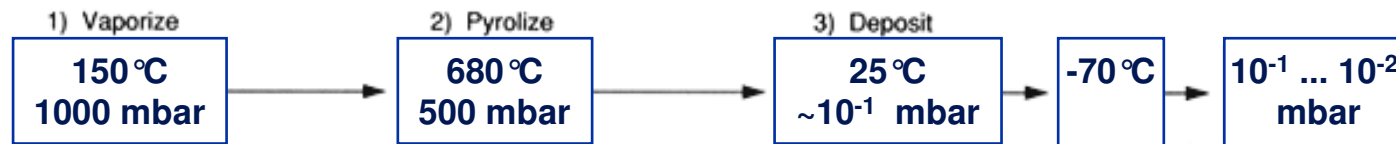
- Druck
- Temperatur
- Laminationszeit

Batterieaufbau in Handschuhbox:  
trocken, inert (Argon)

# Ultraflache Mikrobatterien



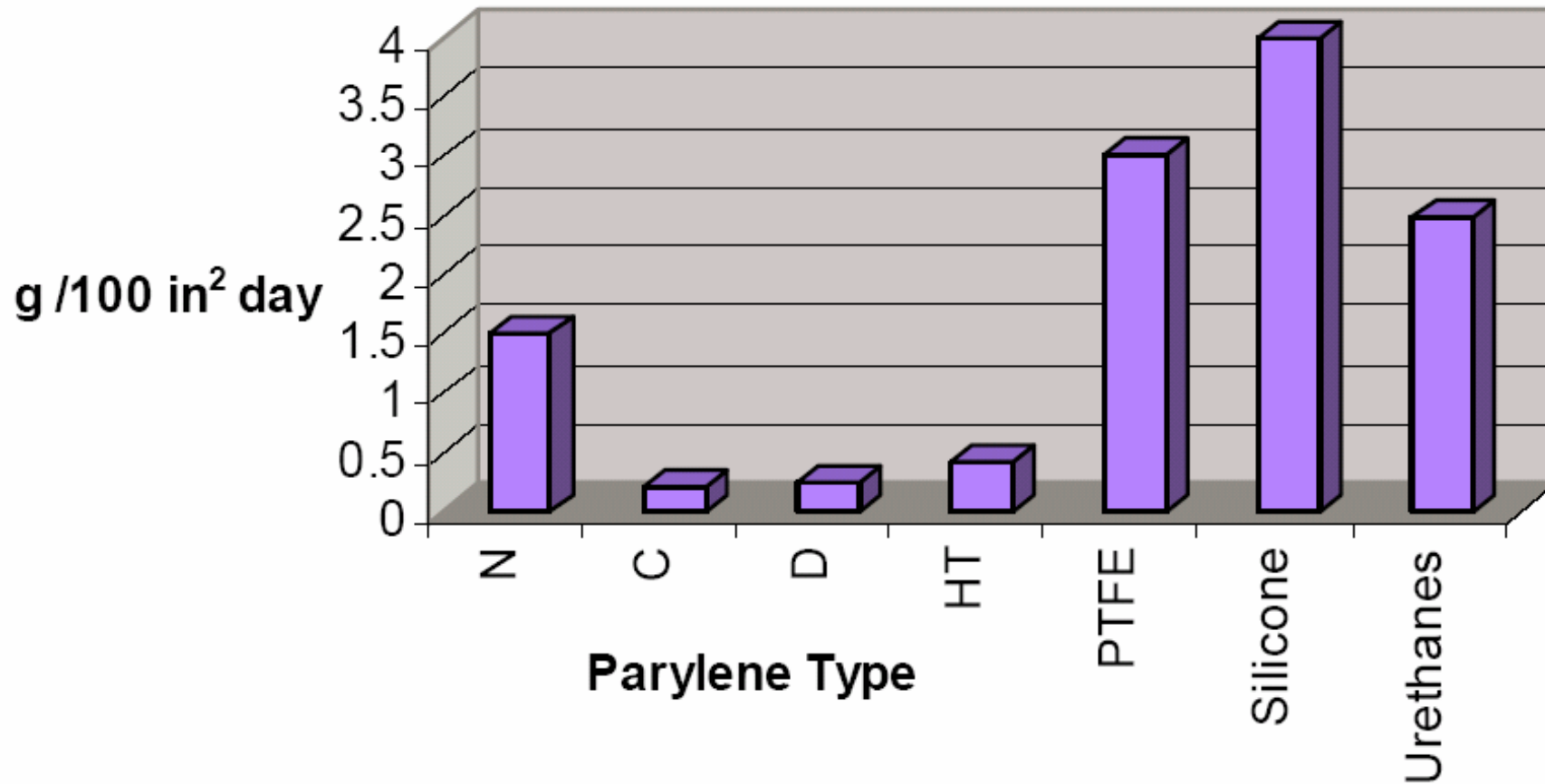
## Parylene C Abscheidung



### Abscheideparameter von Parylene


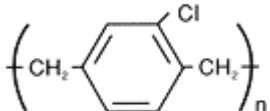
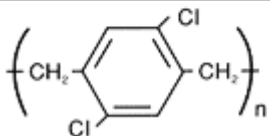
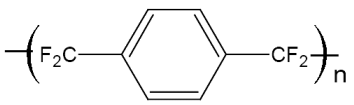
- Druckbereich: 0,01 ... 0,1 mbar
- Temperatur: RT
- Abscheiderate: > 50 nm / min
- Gute Reproduzierbarkeit der Schichtdicken
- Sehr homogene Schicht  
Abweichung < 4,5 % bei 2  $\mu\text{m}$  Schichtdicke (4" Wafer)

## Barriereigenschaften von Parylene (Wasserdampf)

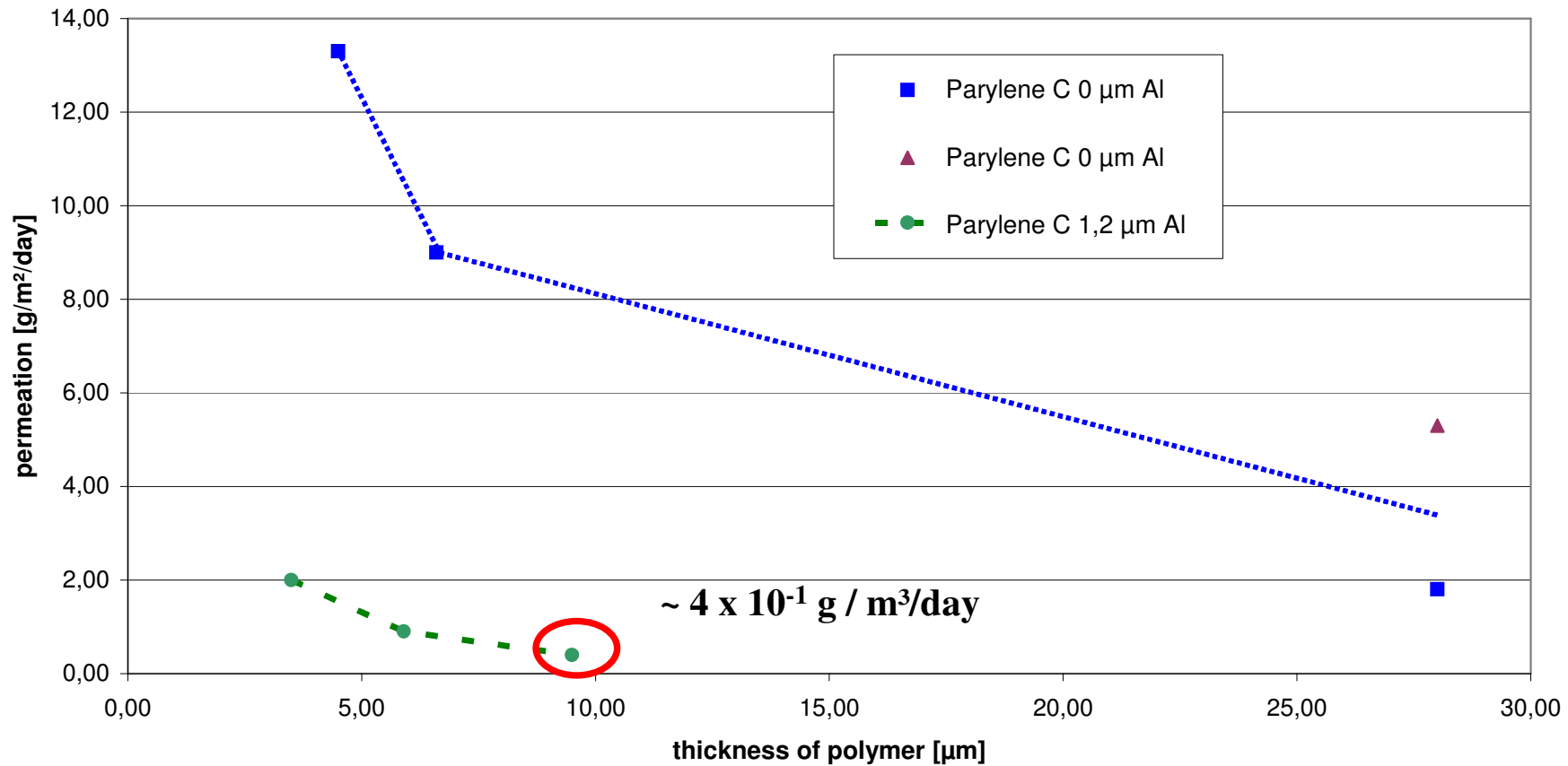




## Barriereigenschaften von Parylene

	Wasseraufnahme	Permeationsrate [g/m <sup>2</sup> /day @ 100µm]
 <b>Parylene N</b>	< 0,01 %	5,9
 <b>Parylene C</b>	< 0,06 %	0,83
 <b>Parylene D</b>	-	0,98
 <b>Parylene HT</b>	< 0,01 %	1,97

## Verkapselung: Wasserpermeation



## Verbesserung der Barriereigenschaften durch Al-Schicht

Abschätzung

# Ultraflache Mikrobatterien

## Permeationsraten Wasser und Sauerstoff

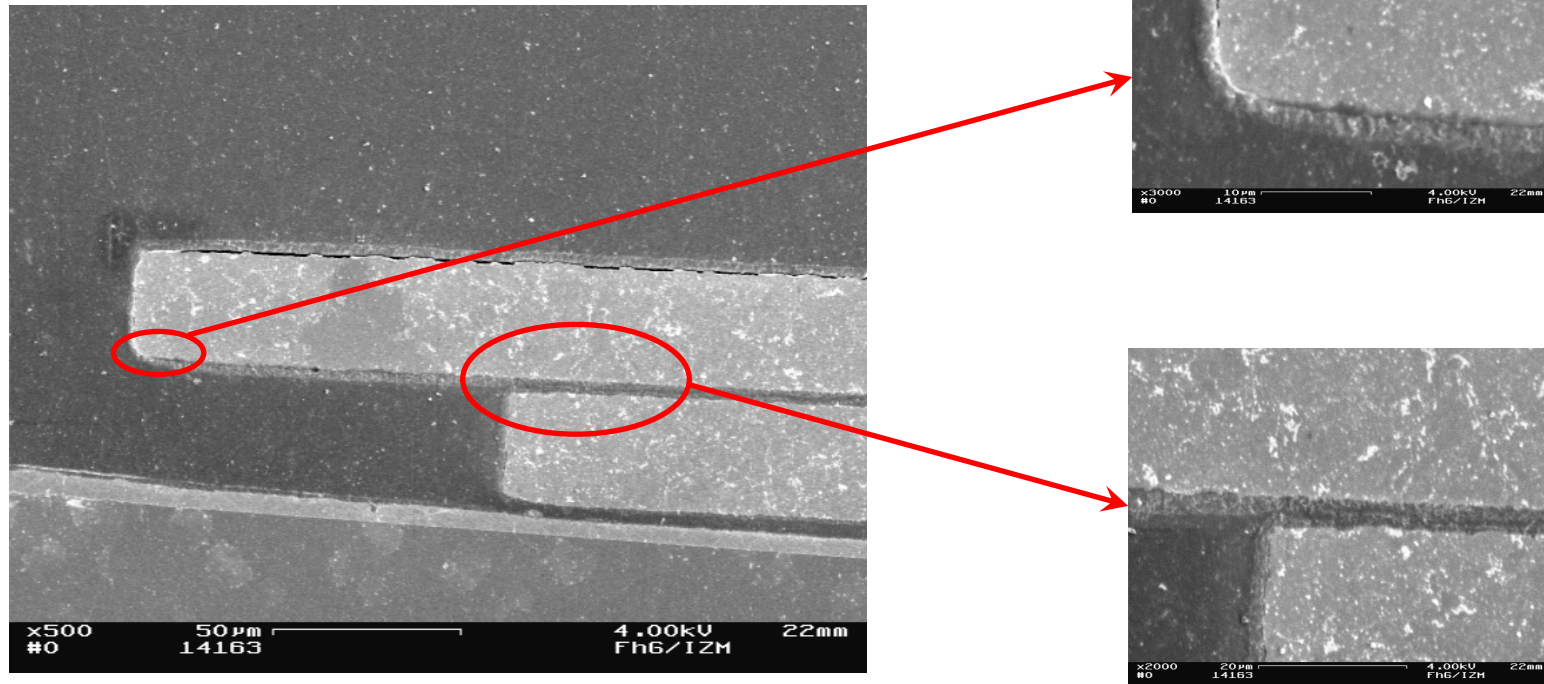
thickness [ $\mu\text{m}$ ]		water		oxygen	
Parylene C	Aluminium	permeation [ $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ]	test conditions	permeation [ $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$ ]	test conditions
4,50 $\mu\text{m}$	0,00 $\mu\text{m}$	13,30	38°C, 90% RH, faraday detektor at MS	180,00	38°C, 1 bar oxygen channeltron detector
6,60 $\mu\text{m}$	0,00 $\mu\text{m}$	9,00		100,00	
28,00 $\mu\text{m}$	0,00 $\mu\text{m}$	1,80		28,00	
3,50 $\mu\text{m}$	1,20 $\mu\text{m}$	2,00	38°C, 90% RH, channeltron detektor at MS, before measuring samples ~10 h at vakuum chamber	7,60	
5,90 $\mu\text{m}$	1,20 $\mu\text{m}$	0,90		>> 10 (invalid)	
9,50 $\mu\text{m}$	1,20 $\mu\text{m}$	0,40		100,00	

**Anforderung an WLB - Verkapselung:**  
**Max. zulässige Wasserpermeation: ~ 0,01 g/m<sup>2</sup>/day**

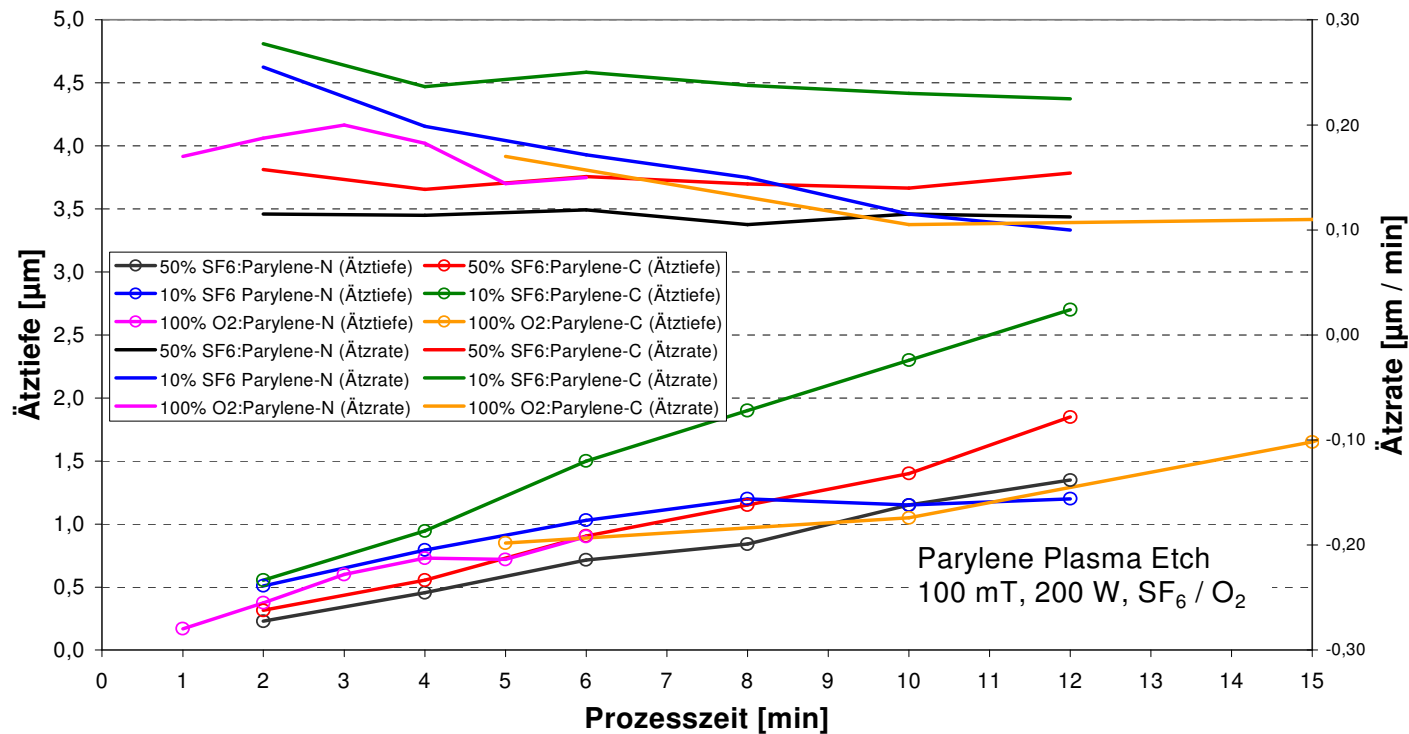
**Ursache für hohe Permeation: Löcher in Metallschicht (Pin Holes)**

**Abhilfe: Partikelfreie Abscheidung des Parylene - Films**

## Parylene: Gute Kanten- und Grabenabdeckung



## Strukturierbarkeit von Parylene



⇒ Schattenmasken (Edelstahl) zur Strukturierung

# Chemischen Stabilität von Parylene

### Versuche:

- Chlorhaltiges Parylen auf Kalzium – Spiegel
  - ➔ Nach 15 Wochen  
kein Abbau von Kalzium unter Argonatmosphäre
- Auslagerung von Parylene C in Elektrolyt (1M LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC) bei RT
  - ➔ keine Degradation nach 28 Tagen

---

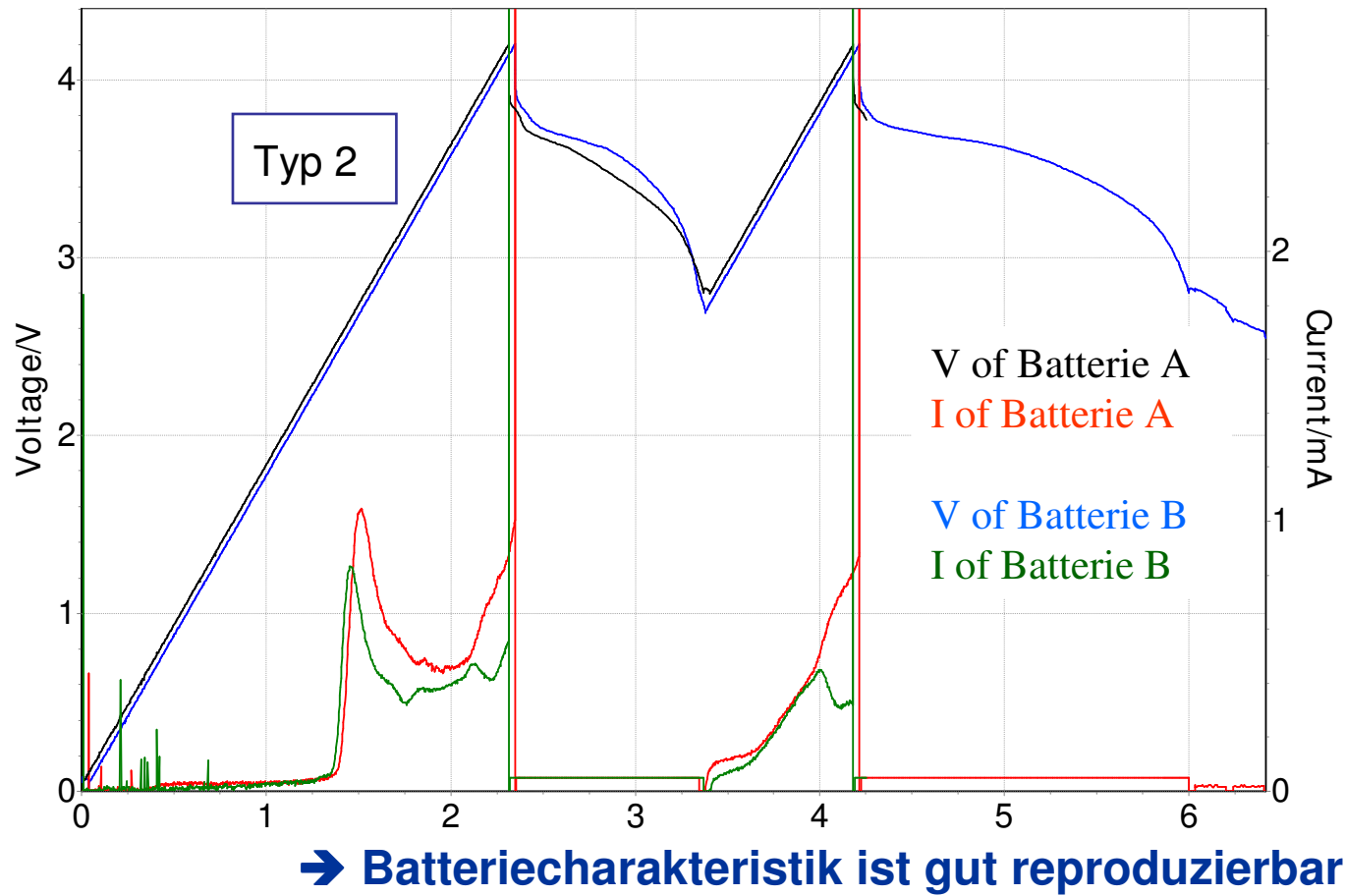
### Verkapselung von Batterielaminaten:

- ⇒ Keine Wechselwirkung des Parylens mit Batteriematerialien
- ⇒ Batterieperformance nicht eingeschränkt ✓

### Dünnschichtverkapselung für Batterien

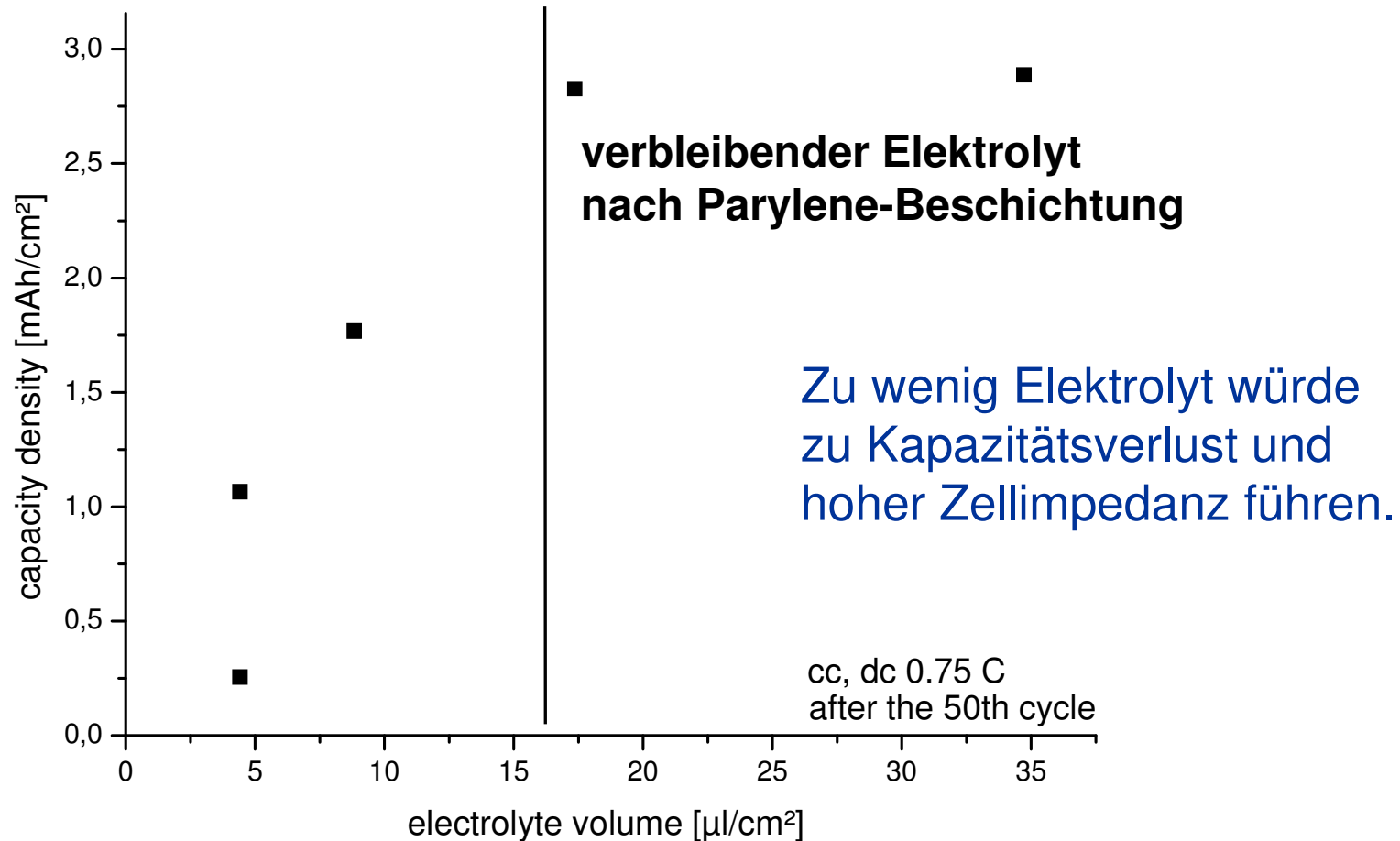
- Hermetischer Polymer-Metall-Verbund  
Dünnschichttechnik
- Abscheidung:  
kalt ( $< 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), trocken, aus der Gasphase
- Polymer: Strukturierbar (RIE), geringe Wasseraufnahme, gute Barriere gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{O}_2$ 
  - Herausforderung: Risse / Pin holes  
⇒ staubarme Umgebung / Laminarflowbox

## Reproduzierbarkeit



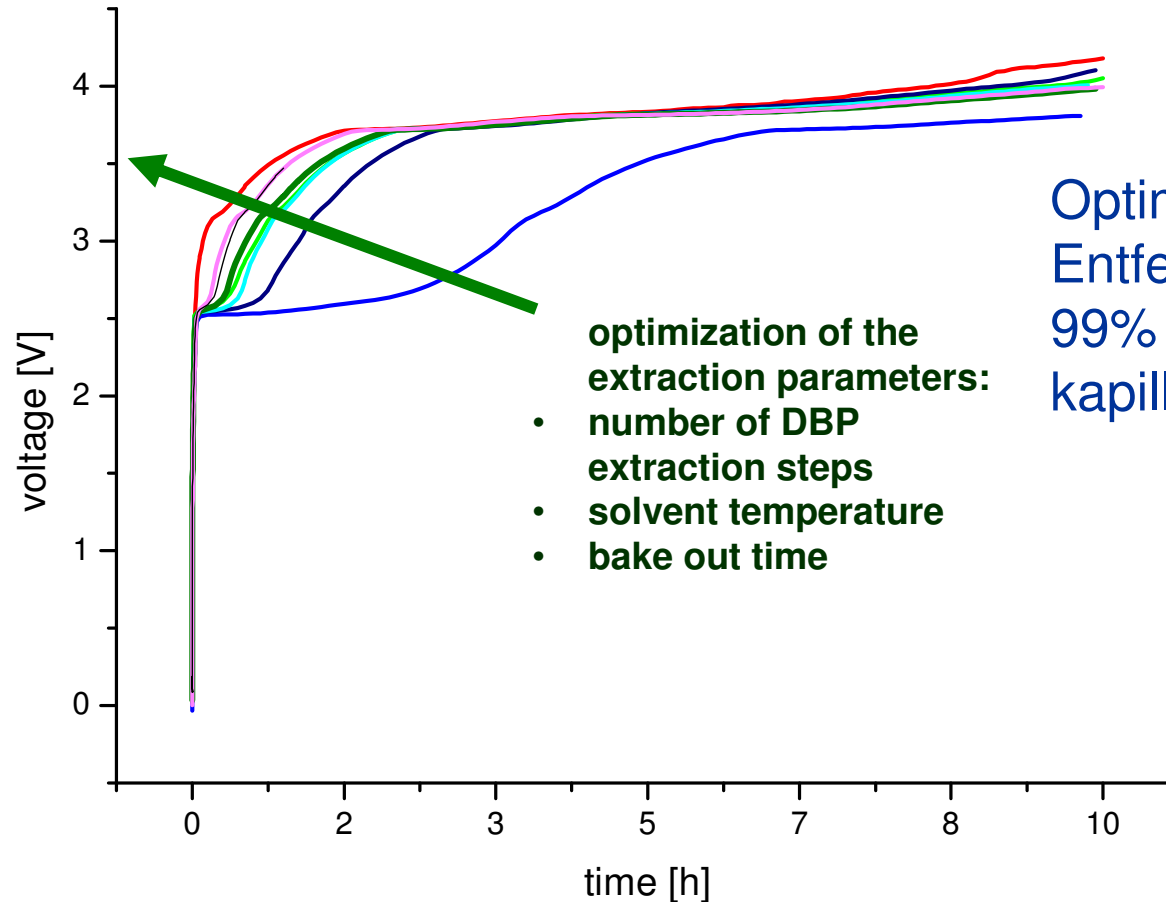


## Einfluss des Elektrolytverlustes auf die Kapazität



## Extraktionsoptimierung

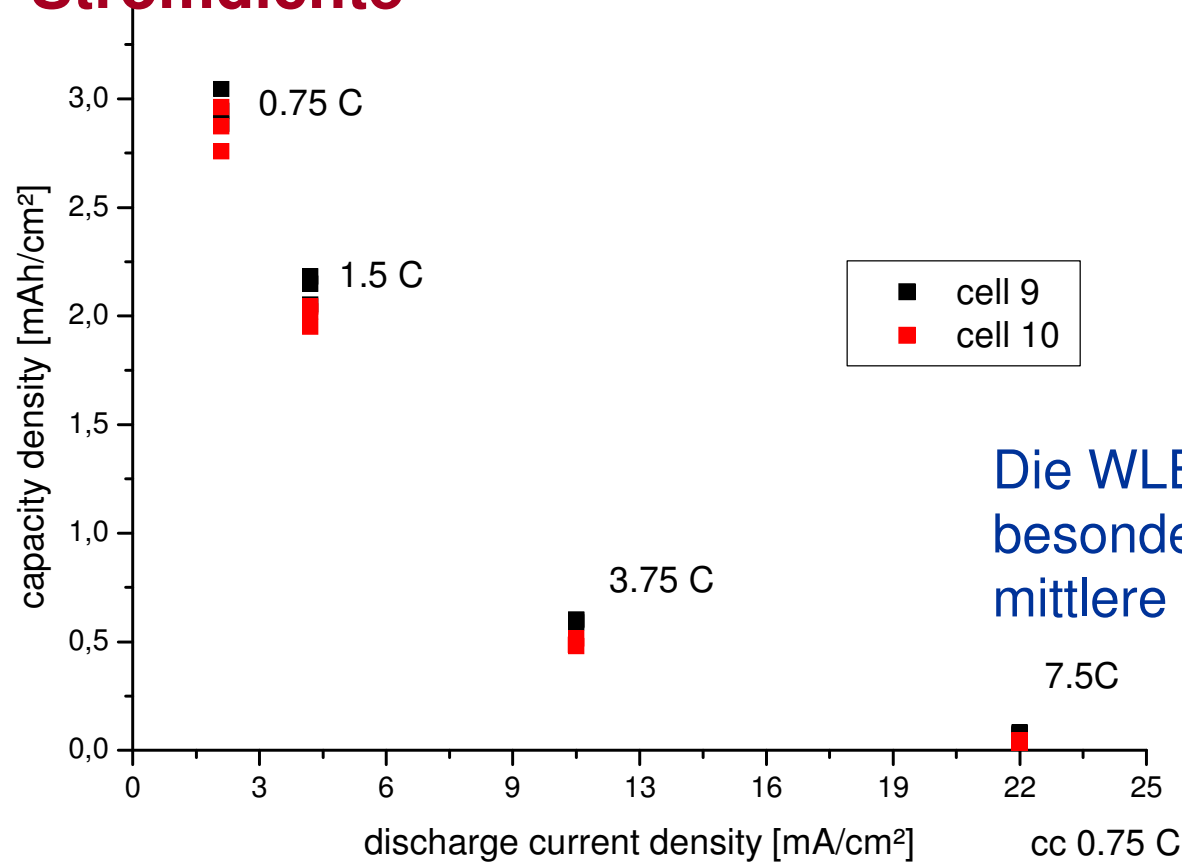
formation of laminated  $\mu$ cells, different extraction parameters



- optimization of the extraction parameters:
- number of DBP extraction steps
  - solvent temperature
  - bake out time

Optimierung der Weichmacher-Entfernung:  
99% DBP Extraktion trotz stark kapillaren Batterie- aufbaus.

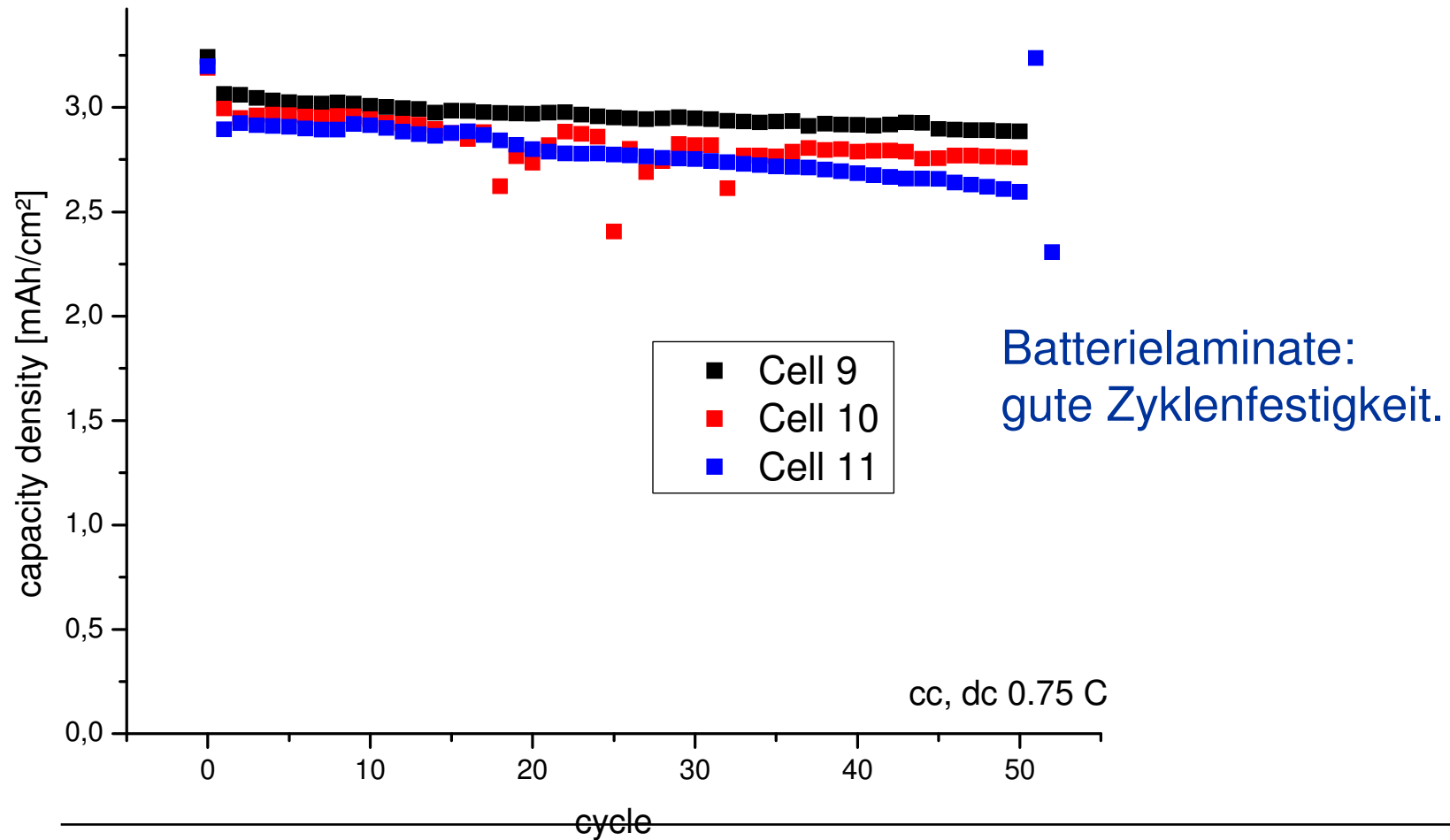
## Elektrische Performance: Kapazität über Stromdichte



Die WLBs eignen sich besonders für kleine und mittlere Stromdichten.

# Ultraflache Mikrobatterien

## Zyklusstabilität



## Übersicht

### 1. Energieversorgung kleiner Systeme

### 2. Markt und Trends

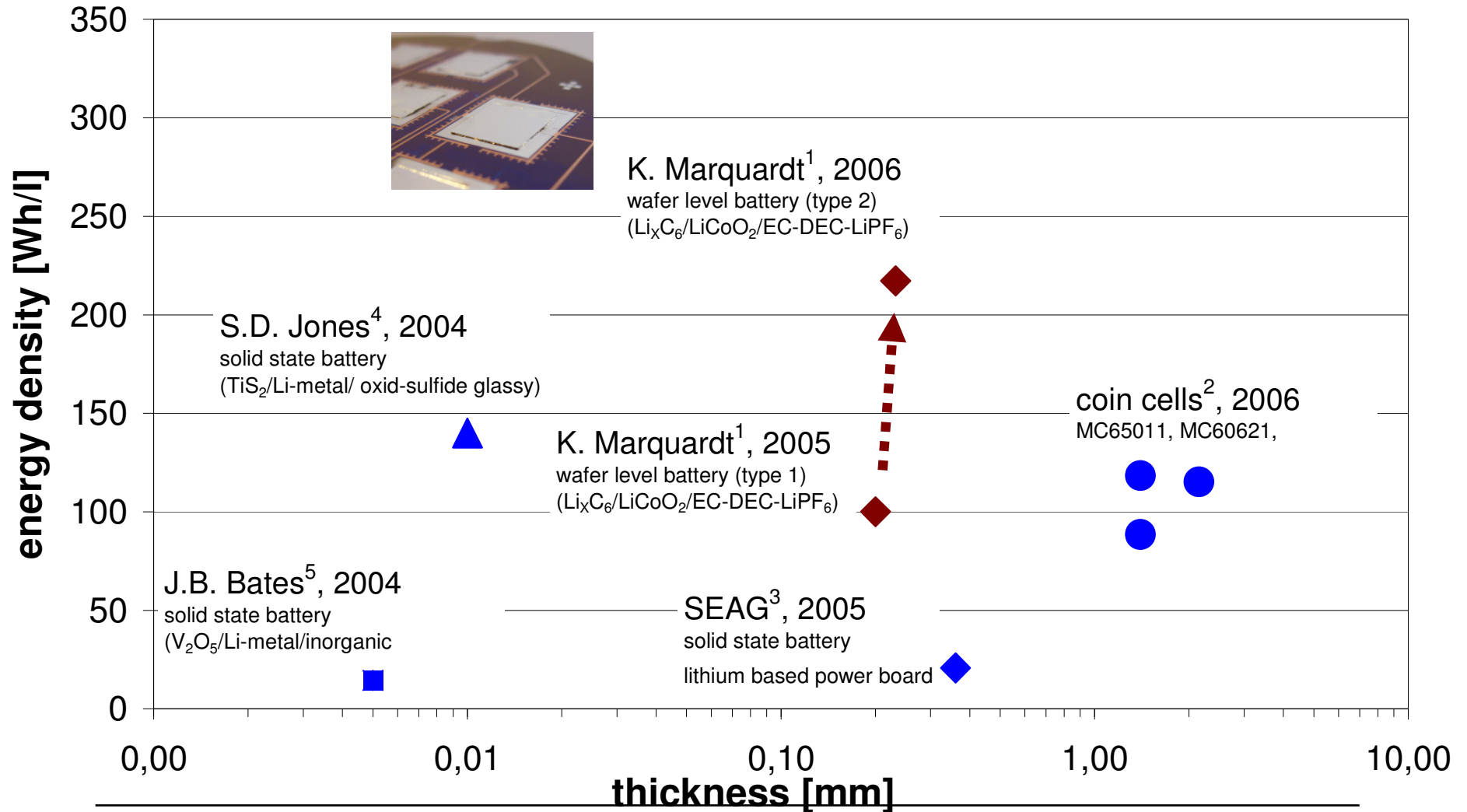
### 3. Technologie Wafer-Level-Batterie

⇒ Batterieaufbau / Deponierbare Verkapselung durch Polymer-Metall-Dünnschichtverbund

⇒ Ergebnisse / Entwicklungsstand

### 4. Zusammenfassung / Ausblick

# Rechargeable lithium micro batteries



<sup>3</sup>rd LEIBNIZ CONFERENCE OF ADVANCED SCIENCE  
 Krystan Marquardt, 13. Oktober 2006



## Zusammenfassung: Verkapselungskonzept WLB

1. **Preiswerteste Herstellung** ultraflacher Sekundärbatterien
2. Weltweit **höchste Energiedichte** flacher Batterien wegen dünner Verkapselungsschicht und Siegelrandfreiheit
3. Erhebliches **Miniaturisierungspotenzial**, freier Formfaktor in der Ebene
4. Direkte Ankontaktierbarkeit an Chips: **Integrierbarkeit**
5. Verkapselungstechnologie ist unabhängig von den verwendeten Aktivmaterialien  $\Rightarrow$  Sofort **neue Elektrodenysteme** verwendbar

**Danke**  
**für Ihre Aufmerksamkeit**

