



(21) 申請案號：106142680 (22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 24 日
 (51) Int. Cl. : *H01M14/00 (2006.01)* *H01M2/10 (2006.01)*
 (30) 優先權：2012/10/25 美國 61/718,656
 (71) 申請人：美商應用材料股份有限公司 (美國) APPLIED MATERIALS, INC. (US)
 美國
 (72) 發明人：宋道因 SONG, DAOYING (CN)；郭B里奧 KWAK, B. LEO (US)；亞當布魯斯 E
 ADAMS, BRUCE E. (US)；馬菲特舍朵瑞 P MOFFITT, THEODORE P. (US)
 (74) 代理人：李世章；彭國洋
 申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：19 共 44 頁

(54) 名稱

繞射光學元件及用於圖案化薄膜電化學元件的方法

DIFFRACTIVE OPTICAL ELEMENTS AND METHODS FOR PATTERNING THIN FILM
 ELECTROCHEMICAL DEVICES

(57) 摘要

一種製造電化學元件的方法，包含以下步驟：在基板上沉積包括電極和相應集電器的元件層及電解質層；及藉由雷射光束入射在繞射光學元件上所產生的雷射光圖案直接圖案化該元件層之至少一者，該雷射光圖案在單一雷射照射中直接圖案化至少一整個元件。該雷射直接圖案化除其他之外可以包括：在已經沉積所有的主動層之後晶片圖案化薄膜電化學元件；從相應的集電器選擇性剝蝕陰極/陽極材料；及從集電器選擇性剝蝕電解質材料。此外，可以藉由入射於繞射光學元件上的雷射光束產生的成形光束直接圖案化電化學元件，並且可以將該成形光束移動橫跨該元件之工作表面。

A method of fabricating an electrochemical device, comprising: depositing device layers, including electrodes and corresponding current collectors, and an electrolyte layer, on a substrate; and directly patterning at least one of said device layers by a laser light pattern generated by a laser beam incident on a diffractive optical element, the laser light pattern directly patterning at least an entire device in a single laser shot. The laser direct patterning may include, among others: die patterning of thin film electrochemical devices after all active layers have been deposited; selective ablation of cathode/anode material from corresponding current collectors; and selective ablation of electrolyte material from current collectors. Furthermore, directly patterning of the electrochemical device may be by a shaped beam generated by a laser beam incident on a diffractive optical element, and the shaped beam may be moved across the working surface of the device.

指定代表圖：

符號簡單說明：

10 . . . 雷射光束

14 . . . 成形光束

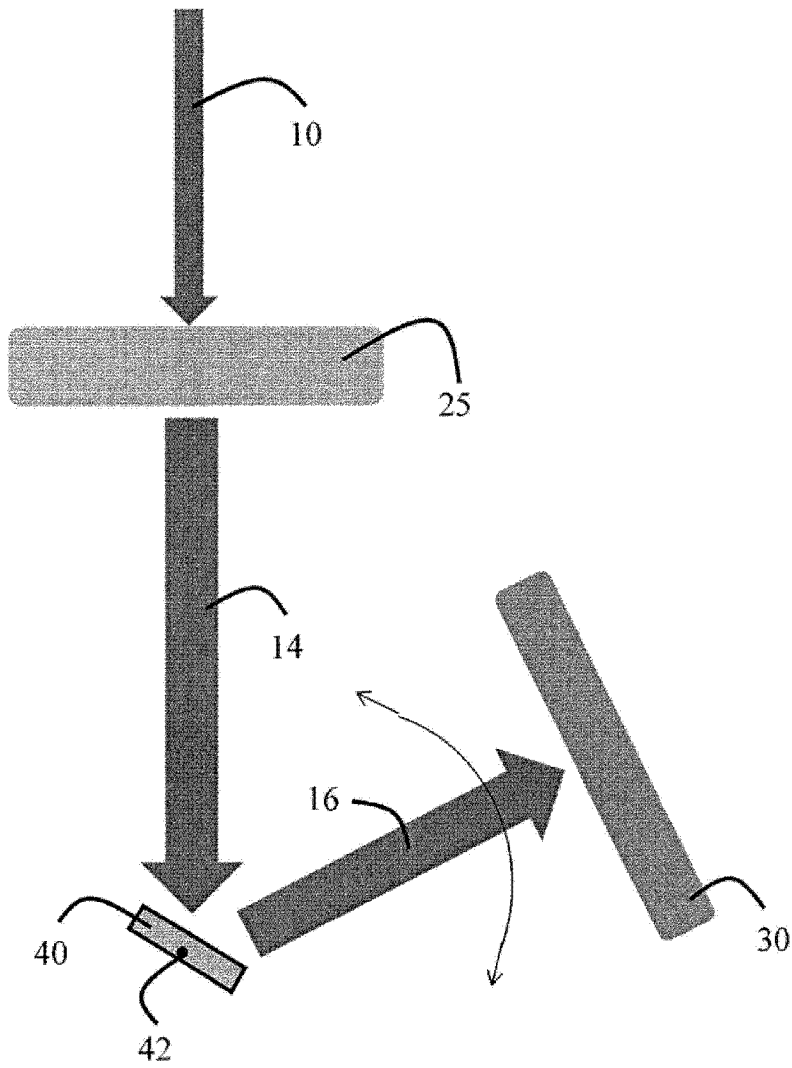
16 . . . 光束

25 . . . 光學元件

30 . . . 工作表面

40 . . . 反射鏡

42 . . . 軸



第19圖

【發明說明書】

【中文發明名稱】繞射光學元件及用於圖案化薄膜電化學元件的方法

【英文發明名稱】DIFFRACTIVE OPTICAL ELEMENTS AND METHODS FOR PATTERNING THIN FILM ELECTROCHEMICAL DEVICES

【0001】 本專利申請案主張於2012年10月25日提出申請的美國臨時專利申請案序號第61/718,656號的優先權權益。

【技術領域】

【0002】 本發明之實施例係關於使用繞射光學元件圖案化薄膜電化學元件，例如薄膜電池和電致變色元件。

【先前技術】

【0003】 薄膜電池（TFB）以其卓越的性能已被預期將主導微能源應用領域。然而，仍有一些挑戰需要被克服，以允許具有成本效益地大量製造薄膜電池。其中最關鍵的挑戰之一與當前現有的元件圖案化技術有關，當前的元件圖案化技術在元件層的沉積過程中使用了各種物理性的屏蔽罩幕。使用屏蔽罩幕受以下的缺點影響而產生了複雜和昂貴的製程：（1）需要重大的資本投資來處理（包括精確對準）和清洗罩幕，特別是對於大面積的基板；（2）使用屏蔽罩幕限制了基板面積的利用（由於在處理過程中不良的對準能力和對準穩定性）並影響生產率（主要是由

於顆粒的產生)；及(3)由潛在的熱膨脹所引發的對準問題而導致製程的限制(具體而言，製程被限制於低功率和低溫)。光微影術/蝕刻和雷射刻劃目前正被測試或被提出來製造薄膜電池元件，以取代物理性屏蔽罩幕。然而，這些製程也有它們的挑戰。例如，微影術在光阻帶來了新的材料及相關的乾式或濕式蝕刻及清洗化學品和製程，這可能會在各個界面產生潛在不良的材料交互作用，導致元件功能和性能受損，更不用提會有重大的額外費用。雷射刻劃/圖案化技術雖然避免了微影術製程的複雜性，並提供優於以微影術和物理性罩幕為基礎的圖案化之明顯可擴展性和成本優勢，但是需要精確的電流計掃描器，而且雷射光束的典型高斯分佈並不是非常適用於剝蝕相對較大的面積(相對於光束剖面)，而且將會增加設備和製程的成本。

【0004】 顯然地，需要一種用於直接雷射圖案化電化學元件的改良方法，該電化學元件例如薄膜電池、電致變色(EC)及類似的結構和元件，以得到高產量和低成本的製造。

【發明內容】

【0005】 一般而言，本發明係關於無罩幕地雷射直接圖案化薄膜電化學元件，例如薄膜電池(TFB)和電致變色(EC)元件，更具體言之，本發明係關於將繞射光學元件應用於雷射圖案化薄膜電化學元件。本發明可以包括

使用繞射光學元件的雷射直接圖案化，除其他之外用於：在已經沉積所有的主動層之後晶片圖案化薄膜電化學元件；從相應的集電器選擇性剝蝕陰極/陽極材料；從集電器選擇性剝蝕電解質材料；及從集電器選擇性剝蝕保護塗層材料，包括滲透保護塗層。依據本發明，可以將繞射光學元件與傳統的雷射刻劃設備結合用於雷射圖案化。依據本發明，可以以繞射光學元件為基礎發展出許多不同的薄膜電化學元件整合方案，其中有一些方案能夠在大量生產電化學元件時得到高產量和低成本。例如，本發明容許毯覆沉積全部的元件層，之後以繞射光學元件進行雷射元件圖案化，以減少使用屏蔽罩幕的一些複雜性和成本，並減少與基於小高斯光束的直接圖案化相關的一些問題和限制。

【0006】 依據本發明的態樣，一種製造電化學元件的方法可以包含以下步驟：在基板上沉積包括電極和相應集電器的元件層及電解質層；及藉由來自雷射的光束入射在繞射光學元件上所產生的雷射光圖案直接圖案化該等元件層之至少一者，該雷射光圖案在單一雷射照射中直接圖案化至少一整個晶片，其中照射在本文中係定義為剝蝕該至少一元件層之完整深度/厚度（前側圖案化）或使該至少一元件層分層（後側圖案化）所需的雷射脈衝數。（請注意，每個單一雷射脈衝所產生的雷射光圖案覆蓋了整個晶片。）此外，在實施例中，該雷射光圖案可以在單一雷射脈衝中直接圖案化至少一整個晶片。然而此外，可以在元

件層之間或基板和元件層之間沉積圖案化輔助層，其中該晶片圖案化輔助層包括材料層，用以實現該晶片圖案化輔助層和至少一緊鄰的元件層之間的熱應力不匹配。此外，可以將光和熱阻擋層整合於元件堆疊，以改良剝蝕特定的一層或多層的能力。

【0007】 依據本發明的進一步態樣，一種製造電化學元件的方法可以包含以下步驟：在基板上沉積包括電極和相應集電器的元件層及電解質層；及藉由入射於光學元件上的雷射光束產生的成形光束直接圖案化該等元件層中之至少一者，在該直接圖案化的過程中，該成形光束係沿著光柵方向移動橫跨該電化學元件之工作表面，其中該光束沿著平行於該光柵方向的第一方向具有頂帽型能量分佈。此外，該光束在垂直於該光柵方向並平行於該工作表面的第二方向上可以具有頂帽型能量分佈。然而此外，該光束可以具有矩形的形狀。

【0008】 依據本發明又進一步的態樣，一種用於製造電化學元件的工具可以包含：第一系統，用以在基板上沉積包括電極和相應集電器的元件層及電解質層；及第二系統，包括雷射、基板台座及繞射光學元件，該第二系統係設置用以藉由來自該雷射的光束入射在該繞射光學元件上所產生的雷射光圖案直接圖案化該元件層之至少一者，該雷射光圖案在單一雷射照射中直接圖案化至少一整個晶片。

【0009】 依據本發明進一步的態樣，一種用於製造電化學元件的工具可以包含：第一系統，用以在基板上沉積包括電極和相應集電器的元件層及電解質層；及第二系統，包括雷射、基板台座及光學元件，該第二系統係設置用以藉由來自該雷射的光束入射在該光學元件上所產生的成形光束直接圖案化該等元件層之至少一者，該雷射光圖案在單一雷射照射中直接圖案化至少一整個晶片。

【圖式簡單說明】

【0010】 對於本技術領域中具有通常知識者而言，在連同附圖檢視以下本發明之具體實施例的說明之後，本發明的這些和其他的態樣和特徵將變得顯而易見，其中：

【0011】 第1A圖為依據本發明的一些實施例包括繞射光學元件的雷射圖案化工具配置之示意性表示；

【0012】 第1B圖為第1A圖的繞射光學元件之平面圖；

【0013】 第2圖為依據本發明的一些實施例在元件晶片圖案化之後的薄膜電池（TFB）之平面圖表示；

【0014】 第3圖為具有第一配置的薄膜電池（TFB）之剖面表示，圖示通過基板進行雷射圖案化；

【0015】 第4圖為依據本發明的一些實施例具有第一配置和剝蝕輔助層的薄膜電池（TFB）之剖面表示，圖示雷射光束通過基板入射在TFB結構上；

【0016】 第5圖為依據本發明的一些實施例在雷射圖案化毯覆沉積的電解質層之後的薄膜電池（TFB）基板之平面圖表示；

【0017】 第6圖為具有第二配置的薄膜電池（TFB）之剖面表示；

【0018】 第7-14圖為依據本發明的一些實施例在用於製造TFB的製程流程中的連續步驟之平面圖表示；

【0019】 第15圖為依據本發明的一些實施例具有繞射光學元件的雷射圖案化工具之示意圖；

【0020】 第16圖為依據本發明的一些實施例用於電化學元件製造的薄膜沉積群集工具之示意圖；

【0021】 第17圖為依據本發明的一些實施例用於電化學元件製造並具有多個線上工具的薄膜沉積系統之示意圖；

【0022】 第18圖為依據本發明的一些實施例用於電化學元件製造的線上沉積工具之示意圖；及

【0023】 第19圖為依據本發明之一些實施例的雷射圖案化工具配置之示意表示，該雷射圖案化工具配置包括用於界定成形光束的光學元件，該成形光束可被移動橫跨該電化學元件之工作表面，以產生所需的圖案。

【實施方式】

【0024】 現在將參照圖示詳細描述本發明的實施例，提供該等圖示作為本發明的說明性實例，以使本技術領域中

具有通常知識者能夠實施本發明。值得注意的是，下面的圖示和實例並不意味著要將本發明的範圍限制在單一個實例中，而是藉由交換一些或全部的描述或圖示元件而可能有其他的實例。此外，在可以使用習知的組件部分或完全地實施本發明的某些元件時，將只描述那些對於瞭解本發明必需的這種習知組件的部分，而且將省略這種習知組件的其他部分之詳細說明，以免模糊本發明。在本說明書中，不應將顯示單一組件的實例認為是限制性的，相反地，本發明意圖涵蓋包括複數個相同組件的其他實例，反之亦然，除非本文中另有明確說明。此外，申請人並無意圖將說明書或申請專利範圍中的任何用語歸屬為罕見的或特殊的含義，除非有被如此明確提出。此外，本發明涵蓋本文中以說明的方式指示的習知組件之目前和未來的習知等同物。

【0025】 第1A圖和第1B圖圖示雷射圖案化工具配置的示意性表示，其中雷射光束10入射在繞射光學元件20上，繞射光學元件20產生繞射光束12，繞射光束12入射在電化學元件的工作表面30上，該電化學元件例如薄膜電池（TFB）或電致變色（EC）元件。此外，可以在繞射光學元件之前或之後使用其他的光學元件，例如本技術領域中具有通常知識者將會理解的光束擴展器、反射鏡、折射透鏡等。然而此外，若有需要，可以如箭頭所指示（並且還在垂直於頁面平面的方向上）移動基板 - 例如，假使

一次進行一個晶片的圖案化，則將基板從一個晶片逐步前進到下一個晶片，直到所有的晶片已經完成圖案化。

【0026】繞射光學元件是被設計為藉由光束的干涉和繞射而在工作表面上產生預定的光強度分佈的元件。幾何圖案和光強度分佈曲線可以經由繞射光學元件的設計而個別訂製。為了圖案化電化學元件，例如TFB和EC元件，使用了繞射光學元件，繞射光學元件被放在光源（通常為雷射）和電化學元件之間，並且可以藉由適當地調整繞射光學元件的位置而將幾何圖案對齊該等元件。達到工作表面的圖案化雷射通量係藉由改變工作距離 - 繞射光學元件與該工作表面之間的距離，而被擴展尺寸。可以將多圖案產生器設計於單一的繞射光學元件基板中 - 例如第1B圖中的圖案21、22、23 & 24 - 並且通量係藉由以傳統的手段調整來自雷射的功率來控制。（請注意，在第1B圖中的箭頭表示相對於繞射光學元件20的基板/台座移動方向，假使使用步進曝光方法來圖案化基板的整個工作表面時可能會需要。）請注意，在第1B圖中雷射光束10被以剖面圖示，以與繞射光學元件20上的圖案尺寸相比較 - 在此特定的實例中，光點比圖案小；繞射光學元件將會轉變進入完整圖案的人射光束/光點，以覆蓋所需的基板區域。單一步驟圖案化的剝蝕面積取決於例如圖案化要求和雷射通量。典型的雷射光點將在直徑為毫米的等級，儘管無論是在繞射光學元件和基板的工作表面上，光點皆可以輕易地被擴展或縮小以滿足特定圖案化的需

求。適當的雷射包括例如波長為 355 nm、532 nm 及 1064 nm 的雷射；此外，也可以使用高功率（> 25 W）及/或高脈衝能量雷射。選擇雷射波長、功率、脈衝持續時間等來滿足製程需求 - 藉由例如待剝蝕的材料類型和厚度來決定。此外，用於繞射光學元件的材料需要與雷射波長和通量相容 - 例如，當使用 UV 雷射時，該材料可以是熔凝矽石或石英。

【0027】剝蝕圖案化是一種數位製程，其中當光強度超過臨界值時即發生剝蝕事件。為了實現剝蝕所需的強度，以持續時間不超過幾奈秒和短至幾百飛秒的極短脈衝輸送雷射光。瞬間功率通常是在千兆瓦或更高的等級，並且處理場的輻射通量在 $0.1 - 10 \text{ J/cm}^2$ 的範圍內。相反地，習知的光學微影術提供光能來誘導阻劑材料中產生化學反應 - 大部分的阻劑具有類似的反應，因為化學反應的程度與提供的能量劑量成線性比例。習知的光學微影術是一種高解析度、具有相對長的曝光時間的低能量製程；為了獲得高的解析度，光源必須是在紫外線到遠紫外線光譜的極短波長，並使用高數值孔徑的光學元件。此外，雷射光源的腔體必須僅支援單一模式（低 M²），以實現光罩幕的繞射限制成像。該光罩幕本身限制了在習知微影製程中輸送的通量，因為對於 20 奈秒的 532 nm 光脈衝，鉻罩幕之剝蝕通量為 80 mJ/cm^2 。這個限制為低於諸如矽的半導體材料之剝蝕臨界值的數量級。

【0028】 繞射元件剝蝕圖案化對於雷射光源具有以下的要求。對於低解析度的製程，可以使用高模雷射（具有高 M^2 - 例如 M^2 大於20的NdYAG雷射）來減少繞射光學元件所形成的圖像中的強度調變（斑紋）。高模雷射可以支援單次照射中用於剝蝕相對較大面積所需的每脈衝較高能量。高能雷射必然表現出低的脈衝重複率（5-50HZ）。相對於使用高重複（千赫、兆赫或更高的）雷射來劃刻圖案的光柵掃描光束，使用繞射光學元件可以藉由以單一雷射照射剝蝕完整的晶片圖案（所有的晶片在基板上）來縮短處理時間；雖然，本發明的一些實施例也可以一起使用高重複雷射和繞射光學元件來圖案化元件 - 例如，當單一照射的剝蝕面積小至 $\sim 200 \mu\text{m}^2$ 並且雷射能量均勻地分佈在所需的區域時。更一般來說，本發明的實施例包括的製程中，「圖案化的」區域被設置有足夠的能量來實現均勻、潔淨的剝蝕，並且雷射特性是被改變來實現此所需最終結果的參數。例如，對於具有10個晶片的基板，每個晶片具有 6.25 cm^2 的面積，並且在基板的工作表面用於晶片圖案化的雷射通量為 0.1 J/cm^2 ，則具有脈衝能量 $> 6.25 \text{ J}$ 的雷射可以以一個雷射脈衝完成基板上全部晶片的圖案化。適當的10J脈衝光纖雷射可向IPG Photonics公司取得。

【0029】 繞射光學元件可以是設計的投影全像，利用橫跨元件的相位或振幅調變任一者。繞射光學元件的示例性設計規格是由兩個關鍵因素決定的規格：入射雷射場的細

節（光束直徑、發散角度、通量及光束的入射角），以及將被形成在基板上的所需圖案。限制將被放在第二階圖案亮度相對於第一階圖案和非繞射照明光束的大小。亮度差將決定剝蝕臨界值附近的製程裕度的容忍度。繞射光學元件可以藉由以晶圓為基礎的微影術方法結合光學透明基板表面上的精密玻璃蝕刻來製造。在一個實施例中，繞射光學元件可以是提供多個光束路徑的（經由多個透鏡厚度）相移罩幕，所需的圖案係由相移光束的干涉所形成。在另一個實施例中，繞射光學元件可以是其中元件的光密度不同的（對於吸收變化和相移）相移罩幕。在又另一個實施例中，繞射光學元件可以是元件上具有繞射陣列的振幅罩幕，光束通過該繞射陣列「繞射」，並且藉由個別光束的干涉集體形成所需的剝蝕圖案。

【0030】 繞射光學元件對於圖案化電化學元件（例如 TFB）非常有效率，特別是對於相對大面積的圖案化，藉由以單一或幾個曝光去除一個層或多個層的整個圖案區域，而不是像素接著像素連續地去除材料來產生所需的圖案。相對於其中剝蝕是基於雷射光點的移動、並且區域剝蝕係藉由多個雷射光點掃描通過整個目標區域來實現的典型光點雷射刻劃製程，繞射光學元件將雷射能量分佈於整個目標區域，並且所需層/圖案的剝蝕係藉由以繞射光學元件重新分佈雷射光而產生所需圖案來實現，而且藉由控制雷射光束功率來實現剝蝕。藉由繞射光學元件實現的剝蝕通常會產生清潔平滑的線條和均勻剝蝕的區域，並

具有相對較高的產量，這藉由基於光點雷射的刻劃技術是極難實現的。一般來說，使用頂帽型能量分佈也將有助於產生光滑均勻的圖案。相對於其中使用（圓形）小光點剝蝕藉由將光點拼接在一起而連續形成線條的連續製程而言，依據本發明之各個態樣的圖案化製程包括一次剝蝕整個線條和線條的複合物。

【0031】 可以將基於雷射圖案化的繞射光學元件應用於圖案化電化學元件中的任一或多個元件層。請注意，每個電化學元件層的厚度典型上將在0.1微米至3微米的範圍中，雖然TFB中的電極（例如陰極）層可以厚達30微米或甚至50微米。（電致變色元件中的金屬層（包括透明導電氧化物）通常是在該範圍的較薄端，以便是光學透明的，並且用於全部電化學元件的電解質層通常是在該範圍的較厚端。）例如：從基板/元件側的頂側圖案化TFB晶片；從TFB主動堆疊選擇性圖案化保護塗層；從集電器選擇性圖案化陰極及/或電解質層；從基板/元件的底側圖案化TFB晶片 - 可以考慮藉由在元件側上剝蝕「第一底層」來形成晶片輪廓，這將「吹走」上層，用以清潔、單次照射（非光柵化）、區域性定義元件圖案。本發明可以增強元件層的所有毯覆沉積，隨後藉由雷射元件圖案化，而消除一些使用屏蔽罩幕的複雜性和成本。一些更詳細的實例如下。

【0032】 第2圖圖示用於薄膜電化學元件的晶片圖案化之實例 - 基板230具有多個被切割區234分隔的晶片

232。元件晶片的圖案化可以從基板側進行，這僅需要小的通量。當使用額外的犧牲層時所需的剝蝕通量甚至更小，如下文參照第4圖所述。藉由使用繞射光學元件，雷射能量可以被均勻地分佈於「巷道」，在準備切割時清除該等「巷道」中的沉積材料 - 這不僅明顯增加產量，而且切割品質還優於習知的雷射刻劃（其中習知的雷射刻劃是使用例如具有高斯分佈的掃描雷射光點）。在實施例中，第2圖的圖案可以藉由單一雷射照射來產生，並且在進一步的實施例中可以藉由單一雷射脈衝來產生。在其他的實施例中，可以使用步進曝光的方法，而將相鄰的圖案拼接在一起 - 例如，單一雷射照射圖案化單一晶片的刻劃巷道，並將基板移到下一個晶片，以圖案化下一個晶片的刻劃巷道等等，直到所有晶片的全部刻劃巷道已經被形成圖案。

【0033】 第3圖圖示TFB元件晶片圖案化的剖面表示。TFB堆疊包括基板301、CCC 302、陰極303、電解質304、陽極305、ACC 306及保護塗層307。將雷射310圖示為通過光學透明基板入射於該堆疊上。在現有技術的TFB元件圖案化製程中，陰極集電器通常在CCC和基板之間包括鈦黏著層，以將CCC良好地黏著於基板。就藉由雷射剝蝕處理的晶片隔離方面，有兩種不同的作法，正面剝蝕和背面剝蝕。該TFB堆疊包括幾種金屬、介電質及具有不同光學和熱性質的半導體層。該TFB元件的總厚度多達數十微米。這使得前側剝蝕具有挑戰性 -

可能需要不同波長的雷射、高的雷射通量及多個雷射剝蝕步驟來去除全部的TFB堆疊。此外，這種複雜的雷射剝蝕製程可能會損壞TFB元件 - 在剝蝕溝槽上產生隆起（由於在擴展的熱影響區中的熔化和再凝固），以及在元件層之間的不良電隔離（由於剝蝕過程中的雷射玷污）。從背面（通過基板）的雷射剝蝕需要較少的雷射通量和步驟來剝蝕底部單層，然後「吹走」所有的TFB堆疊。在這種情況下，一些小的熱損傷仍然適用於TFB元件，原因如下：由於鈦黏著層和基板之間的強黏著，良好的電隔離非常難以獲得；及需要該堆疊之底層的蒸發/昇華來「吹走」上層。然而，在第4圖的TFB元件堆疊中，依據本發明之態樣，薄雷射剝蝕輔助層420被插在基板和陰極集電器之間 - 雷射剝蝕輔助層在剝蝕區域內是犧牲的。可用於剝蝕輔助層的材料是非晶形矽和可能的微晶矽與 LiCoO_2 。剝蝕輔助層的厚度是在從50埃到3000埃的範圍中。當雷射剝蝕是從背面時，僅需要少量的雷射通量來誘導基板和剝蝕輔助層之間的熱應力，從而使堆疊分層並形成所需的圖案。（也可能發生剝蝕輔助層的某些汽化/昇華，這將有助於「吹走」剝蝕輔助層上方的堆疊。）當使用剝蝕輔助層時約 0.1 J/cm^2 至 1.0 J/cm^2 的較低雷射通量要求與 1.0 J/cm^2 至 10 J/cm^2 的定期剝蝕相比，能夠很好地處理依據本發明的一些實施例使用繞射光學元件的大面積圖案化。值得注意的是，取決於期望被剝蝕的層，剝蝕輔助層可以被併入該堆疊內的不同位置 - 通

常緊接位在需要被去除的層下方。在 PCT 國際公開號 W O 2 0 1 3 / 1 0 6 0 8 2 A 2 中提供了剝蝕輔助層的進一步細節。

【0034】 作為進一步的實例，第5圖圖示從集電器選擇性剝蝕電解質的結果 - 每個晶片內的圖案對應於第12圖，在下面詳細描述。電解質被毯覆沉積在集電器和陰極（例如 LiCoO_2 ）上。為了藉由去除電解質來曝露相對較大面積的集電器，設計繞射光學元件來提供剝蝕圖案的幾何形狀。藉由控制雷射功率來控制目標基板/元件上的雷射通量。可以使用雷射駐留時間和雷射通量來控制電解質剝蝕，以使集電器與先前的剝蝕製程相比由於在工作區域更均勻的雷射能量分佈而曝露於較少的損壞，尤其是當在本發明的方法中使用超快雷射時。在實施例中，圖案化可以藉由單一雷射照射來實現，在其他的實施例中，圖案化可以藉由單一雷射脈衝來實現，或在進一步的實施例中，圖案化可以藉由步進曝光製程來實現，所有皆如以上關於第2圖的圖案所描述的。

【0035】 第6圖圖示典型的薄膜電池（TFB）結構600之剖面表示，薄膜電池結構600具有形成在基板601上的陽極集電器603和陰極集電器602，接著是陰極層604、電解質層605及陽極層606；雖然可以以順序相反的陰極、電解質及陽極製造元件。此外，可以個別沉積陰極集電器（CCC）和陽極集電器（ACC）。例如，可以在陰極之前沉積CCC，而且可以在電解質之後沉積ACC。該元件可以被封裝層107覆蓋，以保護環境敏感層免受氧化

劑傷害。例如參見 N. J. Dudney, *Materials Science and Engineering B* 116, (2005) 245-249。請注意，在第 1 圖圖示的 TFB 元件中，元件層並未依比例繪製。

【0036】 第 7-14 圖圖示用於 TFB 元件製造的製程流程的一個實例，該 TFB 元件製造利用雷射及繞射光學元件圖案化毯覆的電解質沉積。本製程流程僅圖示單一晶片的圖案化，雖然本發明的實施例也包括一次同時圖案化多個晶片 - 以單次雷射照射。此外，本製程流程係用於例如第 6 圖所圖示的元件架構的實例，雖然其他的實施例還包括圖案化具有如第 3 圖和第 4 圖所圖示設置的元件層之元件。第 7 圖圖示一個晶片的空白基板 601。第 8 圖圖示基板上的圖案化 CCC 層 602。第 9 圖圖示基板上的圖案化 ACC 層 603。第 10 圖圖示在 CCC 層和基板上方的圖案化陰極層 604。第 11 圖圖示沉積在第 10 圖的結構上方的毯覆電解質層 6051。第 12 圖圖示雷射圖案化電解質層 6052。第 13 圖圖示沉積在第 12 圖的結構上方的圖案化陽極層 606。第 14 圖圖示覆蓋第 13 圖除了 ACC 和 CCC 的接觸區域之外的結構的圖案化保護層 607。（請注意，也可以藉由適當材料的塗層保護該堆疊的曝露邊緣，如 PCT 國際公開號 WO 2013/106082 A2 中所描述的。）依據本發明的一些實施例，可以藉由使用繞射光學元件的雷射剝蝕製程來進行一或多個層的圖案化。在一些實施例中，除了電解質以外的所有層可以藉由屏蔽罩幕來進行圖案

化，並且電解質層係藉由本發明使用繞射光學元件的雷射剝蝕製程來進行圖案化。

【0037】此外，本發明的一些實施例牽涉到藉由雷射直接圖案化來選擇性去除指定層，該雷射直接圖案化使用繞射光學元件以及在元件/結構堆疊中直接在將被剝蝕去除的該指定層下方的熱和光阻擋層。（此處，「下方」是由雷射光束的方向所定義 - 雷射光束首先通過該指定層，之後才到達該阻擋層。）該光阻擋層可以是一層高熔融溫度和厚度足夠的金屬，以吸收及/或反射所有穿透該指定層的雷射光；此外，該光阻擋層可以具有類似反射鏡的表面或是可以具有粗糙的表面。該熱阻擋層可以是熱擴散率足夠低以確保大部分來自雷射的熱被包含在介電質/半導體層中的層。可以指定該光和熱阻擋層的厚度以及該熱阻擋層的熱擴散率，以確保在雷射剝蝕製程的過程中下層的溫度被保持在低於其熔點 T_m 。此外，可以指定該光和熱阻擋層的厚度以及該熱阻擋層的熱擴散率，以確保在雷射剝蝕製程的過程中下層的溫度被保持在低於再結晶溫度 - 對於金屬通常是 $(T_m)/3$ 。可以在金屬層和介電質或半導體層之間或甚至在不同的金屬層之間實現選擇性，而不影響/損壞下面的金屬層，前提是光和熱阻擋層被併入其間。在一些實施例中，該熱和光阻擋層可以是單層 - 例如單層的熱電金屬材料。在其他的實施例中，在堆疊中的光阻擋層和熱阻擋層的順序可以顛倒。該光和熱阻擋層可以被整合於該堆疊中，同時避免將應力或表面形態的問題

引入該堆疊。在一些實施例中，為了元件的功能性，該光阻擋層和熱阻擋層皆必須是導電性的 - 例如，在 T F B 中當緊接用於元件堆疊中的 C C C 上方時。此外，在本發明的一些實施例中，可以將多對的光和熱阻擋層併入結構或元件堆疊，其中每一對可以界定不同的圖案。還進一步地，本發明的一些實施例包括使用單一對的光和熱阻擋層來藉由直接雷射圖案化從堆疊的頂部和通過基板而產生兩個不同的圖案 - 通過基板的圖案化被用來界定基板上不同的元件，而從堆疊頂部的圖案化被用來圖案化該光和熱阻擋層上方的堆疊。可能需要不同的雷射來產生該兩個圖案。該熱和光阻擋層的進一步細節係提供於 P C T 國際公開號 W O 2 0 1 3 / 0 2 2 9 9 2 A 2 中。

【0038】 第15圖為依據本發明之實施例的選擇性雷射圖案化工具1500之示意圖。工具1500包括用於圖案化基板1540上的元件1530的雷射1501。此外，也圖示出用於通過基板1540進行圖案化的雷射1502，雖然假使將基板翻轉也可以將雷射1501用於通過基板1540進行圖案化。由雷射1501和1502產生的雷射光束1510被引導通過繞射光學元件1520，而產生用於圖案化元件1530的繞射光束1512。用於從頂部或底部進行圖案化的繞射光學元件1520可以是不同的，或者該等繞射光學元件可以是相同的，但具有用以產生用於不同圖案化步驟的不同圖案的多個不同區域。設置基板固持件/台座1550來夾持及/或移動基板1540。台座1550可以具有孔，以適用於通過

基板的雷射圖案化。工具 1500 可設以用於在雷射剝蝕過程中處於固定或移動的基板 - 雷射 1501/1502 也可以是固定的或可移動的；在一些實施例中，基板和雷射可以皆為可移動的，在此情況下移動係由控制系統進行協調。在一些實施例中，使用步進重複製程，其中可以包括一或多個雷射。將單機版的工具 1500 圖示於第 15 圖，包括 SMF 還有手套箱和前置腔室。可以將整個工具放在乾燥室中，以最小化手套箱的複雜性，並限制曝露層與周圍氧化劑的反應。在第 15 圖中圖示的實施例是依據本發明的工具的一個實例 - 可以設想出該工具的許多其他配置，例如，在無鋰（沒有單獨沉積的鋰負極層儲層）TFB 的情況下手套箱可能不是必要的。此外，工具 1500 可以位在具有適當環境的房間中，像是用於鋰箔製造的乾燥室。

【0039】 第 16 圖為依據本發明的一些實施例用於製造 TFB 元件的處理系統 1600 之示意圖。處理系統 1600 包括到群集工具 1620 的標準機械介面（SMIF）1610，群集工具 1620 配備有反應電漿清洗（RPC）腔室 1630 和製程腔室 C1-C4（1641、1642、1643 及 1644），製程腔室 C1-C4 可被用於以上描述的製程步驟中。也可以將手套箱 1650 附接於該群集工具。該手套箱可以在惰性環境中（例如在諸如氦、氖或氬氣等惰性氣體下）儲存基板，惰性環境在鹼金屬/鹼土金屬沉積後是有用的。若有需要也可以使用到手套箱的前置腔室 1660 - 該前置腔室為氣體交換腔室（惰性氣體到空氣，反之亦然），該氣體

交換腔室允許基板被傳送進出手套箱而不會污染手套箱中的惰性環境。（請注意，可以將手套箱替換為露點足夠低的乾燥室環境，因為這樣的環境為鋰箔製造商所使用的。）腔室C1-C4可被設置用於製造電化學元件的製程步驟，該電化學元件例如薄膜電池或EC元件，該製程步驟可以包括例如：沉積如上所述的堆疊以及使用繞射光學元件選擇性雷射圖案化該堆疊。適當的群集工具平臺的實例包括：Applied Komatsu Technology的（AKT's）顯示群集工具，例如Generation 10顯示群集工具；應用材料公司的New Aristo Platform；及應用材料公司用於較小基板的Endura™和Centura™平臺。應當瞭解的是，雖然已經圖示用於處理系統1600的群集配置，但也可以使用線性的系統，其中處理腔室被配置在一條線上而沒有移送室，使得基板連續地從一個腔室移動到下一個腔室。

【0040】第17圖圖示依據本發明的一些實施例具有多個線上工具1710、1720、1730、1740等的線上製造系統1700之表示。線上工具可以包括用於沉積和圖案化電化學元件的所有層的工具，該電化學元件例如TFB或EC元件。此外，該等線上工具可以包括預處理和後處理腔室。例如，工具1710可以是在基板移動通過真空氣鎖1715進入沉積工具1720之前用於建立真空的抽空腔室。一些或全部的線上工具可以是藉由真空氣鎖1715分隔的真空工具。請注意，處理線中的製程工具和特定製程

工具的順序將由使用的特定元件製造方法來決定 - 其具體實例已在以上提供。此外，可以將基板朝向水平或垂直地移動通過線上製造系統。然而此外，使用繞射光學元件的選擇性雷射圖案化模組可設以用於在雷射圖案化過程中處於靜止的或移動的基板。

【0041】 為了圖示基板通過如第17圖所圖示的線上製造系統的移動，在第18圖中，將基板輸送器1750圖示為僅有一個線上工具1710就位。含有基板1810的基板固持件1755（將該基板固持件圖示為局部剖開，所以可以看到基板）被安裝在輸送器1750或等效裝置上，用於移動該固持件和基板通過線上工具1710，如圖所示。適用於處理工具1710的線上平臺可以是應用材料公司的Aton™和New Aristo™。

【0042】 依據本發明的實施例用於形成電化學元件（例如薄膜電池）的設備可以包含：用於在基板上毯覆沉積堆疊的第一系統，該堆疊包括剝蝕輔助層（若使用的話）、陰極集電層、陰極層、電解質層、陽極層、陽極集電層及保護塗層；及用於如上所述使用繞射光學元件直接雷射圖案化該堆疊或如下所述藉由成形光束雷射圖案化進行圖案化的第二系統。該第一系統可以是群集工具、線上工具、單機工具或一或多個上述工具的組合，並且該第二系統可以是獨立的工具或者可以被整合到第一系統。類似的設備也可以用於製造其他的電化學元件，例如EC元件，其中該第一系統被設置用於沉積特定元件所需的堆疊及

剝蝕輔助層（若使用的話），並且該第二系統係用於如上所述使用繞射光學元件直接雷射圖案化該堆疊或是如下所述藉由成形光束雷射圖案化進行圖案化。此外，該設備可被設置用於如本文所述範圍廣泛的不同製程流程。

【0043】此外，在實施例中，可以藉由入射於光學元件上的雷射光束產生的成形光束直接圖案化該電化學元件層中的至少一者，其中該光學元件可以包括折射透鏡和孔等等。在該直接圖案化的過程中，該成形光束可被移動橫跨電化學元件的工作表面 - 例如，該成形光束可被光柵化。第19圖圖示成形光束雷射圖案化工具的實例之示意性表示，包括雷射光束10、光學元件25、成形光束14及掃描/光柵反射鏡40，掃描/光柵反射鏡40圍繞軸42轉動，以移動光束16穿過基板30的工作表面，如箭頭所指示。對於光柵化的成形光束，可以使用以高達1 MHz的脈衝重複率操作的雷射。該成形光束沿著平行於光柵方向的第一方向可以具有頂帽型能量分佈；在垂直於光柵方向和平行於該電化學元件之工作表面的第二方向上的光束能量分佈可以是高斯型的。此外，在實施例中，該成形光束在垂直於光柵方向和平行於該電化學元件之工作表面的第二方向上可以具有頂帽型的能量分佈。然而此外，該成形光束可以具有矩形的形狀，例如該成形光束還可以進一步具有高的長度對寬度的長寬比 - 在實施例中大於5，而且在進一步的實施例中大於10。

【0044】此外，在實施例中，可以將如上所述的成形光束曝光與如上所述使用繞射光學元件的圖案化結合，以圖案化電化學元件的一些或全部的元件層。

【0045】值得注意的是，TFB晶片的面積可以在約1毫米乘1毫米至約5英吋乘5英吋之間的範圍中，並且典型的尺寸為約1英吋乘1英吋。TFB基板包括多個晶片，而且通常可以具有較長的側邊尺寸：對於矽基板約200 mm乘300 mm；對於雲母基板約150 mm乘150 mm；及對於玻璃、聚合物及金屬基板為遠較大的尺寸（受限於處理工具）。EC元件晶片的尺寸可以變化很大，取決於元件的應用 - 例如後視鏡通常可以具有約2英吋乘4英吋或5英吋的晶片面積，EC顯示晶片可以是遠較小的，而EC窗可以變得非常大，並且每個基板的EC窗數目是少的。用於EC元件的基板在尺寸上可以有各式各樣的變化，而且可以像第10代基板那麼大 - 大約是3公尺乘3公尺；對於較小的EC元件，每個基板通常將會有許多的晶片，但是對於諸如窗的較大元件，每個基板將會有相對較少的元件，甚至少到每個基板只有單個元件。

【0046】雖然已經參照某些實施例具體說明本發明，但對於本技術領域中具有通常知識者而言應為顯而易見的是，可以在不脫離本發明之精神和範圍下做出形式和細節上的變更和修改。意圖使所附申請專利範圍涵蓋這樣的變更和修改。

【符號說明】

【 0 0 4 7 】

10	雷射光束	12	繞射光束
14	成形光束	16	光束
20	繞射光學元件	21	圖案
22	圖案	23	圖案
24	圖案	25	光學元件
30	工作表面	40	反射鏡
42	軸		
230	基板	232	晶片
234	切割區	301	基板
302	CCC	303	陰極
304	電解質	305	陽極
306	ACC	307	保護塗層
310	雷射	420	薄雷射剝蝕輔助層
600	薄膜電池結構	601	基板
602	陰極集電器	603	陽極集電器
604	陰極層	605	電解質層
606	陽極層	607	圖案化保護層
1500	工具	1501	雷射
1502	雷射	1510	雷射光束
1512	繞射光束	1520	繞射光學元件
1530	元件	1540	基板
1550	台座	1600	處理系統

1610	標準機械介面 (SMIF)	1620	群集工具
1630	反應電漿清洗腔室	1641	製程腔室
1642	製程腔室	1643	製程腔室
1644	製程腔室	1650	手套箱
1660	前置腔室	1700	線上製造系統
1710	工具	1715	真空氣鎖
1720	沉積工具	1730	工具
1740	工具	1750	基板輸送器
1755	基板固持件	1810	基板
6051	毯覆電解質層	6052	雷射圖案化電解質層

【生物材料寄存】

【 0 0 4 8 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 0 4 9 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無



201826611

【發明摘要】

【中文發明名稱】繞射光學元件及用於圖案化薄膜電化學元件的方法

【英文發明名稱】DIFFRACTIVE OPTICAL ELEMENTS AND METHODS FOR PATTERNING THIN FILM ELECTROCHEMICAL DEVICES

【中文】

一種製造電化學元件的方法，包含以下步驟：在基板上沉積包括電極和相應集電器的元件層及電解質層；及藉由雷射光束入射在繞射光學元件上所產生的雷射光圖案直接圖案化該元件層之至少一者，該雷射光圖案在單一雷射照射中直接圖案化至少一整個元件。該雷射直接圖案化除其他之外可以包括：在已經沉積所有的主動層之後晶片圖案化薄膜電化學元件；從相應的集電器選擇性剝蝕陰極/陽極材料；及從集電器選擇性剝蝕電解質材料。此外，可以藉由入射於繞射光學元件上的雷射光束產生的成形光束直接圖案化電化學元件，並且可以將該成形光束移動橫跨該元件之工作表面。

【英文】

A method of fabricating an electrochemical device, comprising: depositing device layers, including electrodes and corresponding current collectors, and an electrolyte layer, on a substrate; and directly patterning at least one of said device layers by a laser light pattern generated by a laser beam incident on a diffractive optical element, the laser light pattern directly patterning at least an entire device in a single laser shot. The laser direct patterning may include, among others: die patterning of thin film

electrochemical devices after all active layers have been deposited; selective ablation of cathode/anode material from corresponding current collectors; and selective ablation of electrolyte material from current collectors. Furthermore, directly patterning of the electrochemical device may be by a shaped beam generated by a laser beam incident on a diffractive optical element, and the shaped beam may be moved across the working surface of the device.

【指定代表圖】第（ 19 ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1 0 雷射光束
- 1 4 成形光束
- 1 6 光束
- 2 5 光學元件
- 3 0 工作表面
- 4 0 反射鏡
- 4 2 軸

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種製造薄膜電化學元件的方法，該方法包含以下步驟：

在一基板上沉積多個元件層，該等元件層包括一陰極集電器層、一陰極層、一電解質層、一陽極層、一陽極集電器層；

在與待選擇性地剝蝕成一期望圖案之一第一元件層相距一工作距離處提供一繞射光學元件，使得當一雷射光束入射在該繞射光學元件上時，產生一幾何雷射光圖案，該幾何雷射光圖案對齊該基板上之該薄膜電化學元件的一個別晶片之一期望位置，其中該幾何雷射光圖案具有一空間光強度分佈曲線 (spatial light intensity distribution

profile)，藉由該繞射光學元件能訂製該空間光強度分佈曲線，以表示該第一元件層之該期望圖案；

以入射在該繞射光學元件上之該雷射光束之一單次發射 (single shot) 來照射該基板，使得所產生之該幾何雷射光圖案根據該空間光強度分佈曲線，從該基板選擇性地剝蝕至少該第一元件層，從而在該個別晶片內將該第一元件層直接圖案化成為該期望圖案，其中該第一元件層處之該雷射光束的一輻射通量為 0.1 至 1.0 J/cm^2 。

【第2項】 如請求項 1 所述之方法，其中該雷射光束之該單次發射包含一或多個脈衝。

【第3項】 如請求項 2 所述之方法，其中該等脈衝在該雷射光束之單次發射中之數量依據各脈衝中的雷射能量和該個別晶片的面積而變化。

【第4項】 如請求項 1 所述之方法，其中待剝蝕之該第一元件層係該電解質層，且該直接圖案化包含以下步驟：

選擇性地剝蝕該電解質層，以暴露該陰極集電器層及該陽極集電器層中之至少一者。

【第5項】 如請求項 1 所述之方法，其中該直接圖案化包含以下步驟：

將雷射能量均勻地分佈至形成該個別晶片之輪廓的刻劃巷道 (scribing alley) 內，致使在準備切割該個別晶片時，包括該第一元件層之所有元件層沿著該等刻劃巷道被剝蝕。

【第6項】 如請求項 1 所述之方法，其中該方法在該照射步驟之前進一步包含以下步驟：

使用屏蔽罩幕來圖案化除了該第一元件層以外之至少某些該等元件層。

【第7項】 如請求項 1 所述之方法，其中該基板對該雷射光束之一波長是透明的。

- 【第8項】 如請求項7所述之方法，其中該幾何雷射光圖案經由該基板入射於該第一元件層上。
- 【第9項】 如請求項1所述之方法，其中該沉積步驟進一步包含以下步驟：
- 沉積一雷射剝蝕輔助層，該雷射剝蝕輔助層與待剝蝕之該第一元件層相鄰。
- 【第10項】 如請求項9所述之方法，其中該雷射剝蝕輔助層包含以下材料中之一者：非晶矽、微晶矽及 LiCoO_2 。
- 【第11項】 如請求項9所述之方法，其中該雷射剝蝕輔助層具有在 50 \AA 至 3000 \AA 之範圍內的厚度。
- 【第12項】 如請求項9所述之方法，其中該雷射光束的該輻射通量引起該雷射剝蝕輔助層中的熱應力，因而使該等元件層中，包括該第一元件層之一或多層產生分層 (delaminating)。
- 【第13項】 如請求項1所述之方法，其中該雷射光束具有一頂帽型能量分佈 (top-hat energy profile)。

