



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 521**

51 Int. Cl.:

H01M 10/04 (2006.01) **H01M 10/052** (2006.01)

H01M 10/0585 (2006.01) **H01M 6/40** (2006.01)

H01M 2/02 (2006.01) **H01M 4/38** (2006.01)

H01M 4/485 (2006.01) **H01M 4/58** (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09354032 .6**

96 Fecha de presentación : **23.07.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2166609**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.03.2010**

54

Título: **Microbatería de litio que comprende una capa de encapsulación y procedimiento de fabricación.**

30

Prioridad: **16.09.2008 FR 08 05074**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.10.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.10.2011

73

Titular/es: **Commissariat a l'Energie Atomique et
aux Energies Alternatives
Bâtiment "Le Ponant D"
25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72

Inventor/es: **Bedjaoui, Messaoud y
Martin, Steve**

74

Agente: **Polo Flores, Carlos**

ES 2 366 521 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Microbatería de litio que comprende una capa de encapsulación y procedimiento de fabricación

5 Dominio técnico de la invención

La invención se refiere a una microbatería de litio que comprende una capa de encapsulación formada por una capa de protección de material polimérico, coronada por una capa barrera.

10 La invención se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación de dicha microbatería.

Estado de la técnica

15 Las microbaterías, igualmente denominadas baterías "todo sólido", encuentran numerosas aplicaciones industriales especialmente en el campo de la microelectrónica donde la miniaturización de los componentes y las necesidades de autonomía imponen la utilización de acumuladores más pequeños, más potentes y con duraciones de vida más largas. Las microbaterías se presentan en forma de apilamiento de capas delgadas sólidas, depositadas sucesivamente sobre un substrato por técnicas convencionales de la industria de la microelectrónica especialmente por deposición física en fase vapor ("deposición física de vapor", DFV), deposición química en fase vapor
20 ("deposición química de vapor", SQV) y técnicas de litografía.

Las microbaterías de litio son particularmente interesantes por el hecho de su fuerte densidad másica, su elevada superficie de almacenamiento útil de energía y su débil toxicidad. Sin embargo, estas microbaterías de litio son muy sensibles al aire y en particular a la humedad. En presencia de agua u oxígeno, el electrodo negativo de litio se oxida para dar respectivamente hidróxido de litio (LiOH) u óxido de litio (Li₂O). Este fenómeno acarrea, a largo plazo, una pérdida de prestaciones de la microbatería. Para remediar este inconveniente, la microbatería está recubierta en general por un revestimiento impermeable, compatible con los componentes de la microbatería, que encapsula la microbatería de litio y constituye así una barrera con respecto a los contaminantes. Las capas barrera utilizadas normalmente son las capas de polímero, cerámica o metálicas.
25

30 Otros inconvenientes limitan igualmente la utilización de estas microbaterías en microelectrónica o afectan a sus prestaciones. La inestabilidad térmica del litio a alta temperatura es un punto particularmente limitante para la integración de microbaterías de litio en los dispositivos microelectrónicos.

35 Por último, el funcionamiento de la microbatería de litio basándose en el transporte de la corriente por los iones litio, durante el cambio y la descarga de la microbatería, los electrodos experimentan deformaciones debidas a la inserción y extracción, denominada igualmente desinserción, de los iones litio en los electrodos. Estas modificaciones repetidas de volumen acarrearán rápidamente daños mecánicos, especialmente pérdidas de contacto entre el electrodo negativo y el colector de la corriente correspondiente.
40

Recientes trabajos han propuesto nuevas configuraciones de microbaterías para paliar estos inconvenientes. Como ejemplo, el documento US-A-2007048604 describe una microbatería que comprende una envoltura de protección que tiene al menos dos capas, una primera capa y una segunda capa superpuestas y distintas. La primera capa comprende un material inerte con respecto al litio metálico que constituye el ánodo. El material de la primera capa se elige entre carburo de silicio amorfo hidrogenado, un oxicarbonuro de silicio amorfo hidrogenado, carbono amorfo hidrogenado, carbono amorfo fluorado y silicio amorfo hidrogenado. El material de la segunda capa se elige entre carbonitruro de silicio amorfo hidrogenado, nitruro de silicio amorfo hidrogenado y carbono amorfo fluorado.
45

El documento US-A-2007091543 describe una capa de protección para microbatería constituida por un metal o una aleación metálica. Esta capa de protección puede estar, eventualmente, asociada a una capa aislante.
50

El documento US-A-2005141170 divulga una estructura multicapa de forma trapezoidal recubierta, en sus partes laterales, por una capa de protección formada por una película metálica, óxido metálico, nitruro metálico, material compuesto o resinas tales como las resinas epoxídicas o las resinas de acrilato.
55

El documento US-A-2002071989 propone una capa de protección constituida, sucesivamente, por dos capas dieléctricas, por ejemplo de óxido de aluminio y dióxido de silicio y una capa de estanquidad recubriendo las capas dieléctricas.

El documento US-B-6387563 describe una capa de protección para una batería que comprende una capa epoxídica 41 bajo una capa de cerámica 40.

5 La solicitud de patente US-A-2008044732 describe una microbatería encapsulada de manera convencional por una o varias capas barrera de polímero, cerámica o metal, que presenta la particularidad de comprender un electrodo nanoestructurado. El electrodo está formado por nanotubos o nanocables, preferiblemente, a base de germanio, silicio, plata, estaño o carbono, espaciados entre ellos de manera que se forman cavidades en el interior del electrodo. La arquitectura de este electrodo permite compensar las variaciones de volumen del electrodo durante la carga y descarga de la microbatería y disminuyen así las obligaciones mecánicas. Sin embargo, esta estructura no está adaptada a un electrodo negativo a base de litio metálico.

10 La solicitud de patente internacional WO 2008/011061 divulga una microbatería que comprende una capa de encapsulación multicapa. La capa de encapsulación comprende una alternancia de al menos una capa de polímero orgánico, tal como epoxídico, poliimida o silicona y una capa metálica. La capa de polímero orgánico atenúa los defectos de superficie así como las asperezas y proporciona un soporte plano para el depósito de la capa metálica. En esta capa de encapsulación, la capa metálica evita la migración de los contaminantes al interior de la microbatería. Sin embargo, los polímeros orgánicos sugeridos no son compatibles con las microbaterías de litio. En efecto, las poliimidadas contienen disolventes que favorecen la emisión de vapor de agua y son por lo tanto incompatibles con el litio metálico. Por otra parte, aunque las resinas epoxídicas sean térmicamente muy estables, presentan una rigidez que no les permite absorber las restricciones mecánicas presentes durante el funcionamiento de la microbatería. Además, dichas resinas son conocidas por no ser totalmente inertes con respecto a los iones litio. Una cierta cantidad de iones Li^+ se puede insertar en la resina epoxídica, limitando entonces la capacidad de los iones litio para migrar hacia el electrodo positivo. Por último, las resinas de silicona son conocidas por ser poco compatibles con las capas metálicas, corrientemente utilizadas en microelectrónica. Ahora bien, la incompatibilidad entre diferentes capas que constituyen la encapsulación puede provocar los desprendimientos en las interfases y afectar a la integridad de la microbatería.

15 La patente US 6994933 propone encapsular una microbatería de litio mediante un material compuesto formado por una primera capa de polímero de tipo acrilato o poliolefina y una o varias capas barrera. La primera capa de polímero recubre el apilamiento de capas delgadas de la microbatería y permite formar una superficie un poco rugosa y desprovista de agujeros, sobre la cual se depositan las capas barrera sucesivas, por lo tanto el espesor es entonces más homogéneo. La capa o las capas barrera se eligen entre las capas de cerámica, metálicas o de polímero. Esta homogeneidad mejora su propiedad de barrera a los contaminantes. Sin embargo, los polímeros de acrilato y poliolefina tienen condiciones de temperatura inferior a 230°C. Ahora bien, para integrar una microbatería en un dispositivo microelectrónico, esta microbatería se conecta generalmente eléctricamente, por soldadura de los colectores de corriente, según un procedimiento de soldadura por ola ("solder reflow" en inglés). Este procedimiento se pone en práctica a una temperatura de 260°C durante 10 min. La inestabilidad térmica de los polímeros de acrilato y poliolefina hacen pues difícil la utilización de dicha microbatería en microelectrónica.

40 **Objeto la invención**

La invención tiene como objeto proponer una microbatería que resuelva los inconvenientes de la técnica anterior y su procedimiento de fabricación.

45 En particular, la invención tiene por objeto una microbatería que comprende una capa de encapsulación que desempeña el papel de barrera de estanquidad al aire, inerte con respecto a los componentes de la microbatería y compatible con los procedimientos industriales de la microelectrónica, especialmente con el procedimiento de soldadura por ola.

50 La invención tiene igualmente por objeto una microbatería de litio, dotada de una buena condición, mecánica y térmica, y obtenida según un procedimiento de fabricación industrializable.

Según la invención, este objetivo se consigue mediante una microbatería de litio y un procedimiento de fabricación de dicha microbatería según las reivindicaciones adjuntas.

55

Descripción somera de la invención

Otras ventajas y características surgirán más claramente de la descripción que sigue de los modos particulares de

realización de la invención proporcionados como ejemplos no limitantes y representados en los dibujos adjuntos, en los que:

5 - La figura 1 representa, esquemáticamente y en corte un modo particular de realización de la microbatería de litio según la invención.

10 - La figura 2 representa, la temperatura de degradación en función del porcentaje másico del precursor epoxídico OG142-13, de un copolímero de acrilato/epoxídico obtenido a partir de los precursores, diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDODA)/diglicidil éter de bisfenol A (OG142-13).

15 - La figura 3 representa, una vista en corte parcial y ampliado, de una variante de la microbatería según la figura 1.

15 - Las figuras 4 a 6 representan, esquemáticamente y en corte, diferentes etapas de un primer procedimiento de fabricación de una microbatería según la figura 1.

15 - Las figuras 7 a 9 representan, esquemáticamente y en corte, diferentes etapas de un segundo procedimiento de fabricación de la microbatería de la figura 1.

20 Descripción de los modos de realización particulares de la invención

20 Según un modo de realización particular representado en la figura 1, la microbatería está constituida por un apilamiento de capas sucesivas sobre un sustrato 1, preferiblemente de silicio, pudiendo contener un circuito integrado (no representado). Dos colectores de corriente 2 y 3, metálicos de 200 nm de espesor, por ejemplo de platino, tungsteno, titanio u oro, están formados sobre el sustrato 1. Un electrodo positivo 4 está situado sobre el primer colector 2 y está recubierto por un electrolito sólido 6, que separa el electrodo positivo 4 de un electrodo negativo 5. El electrodo positivo 4 está constituido por inmaterial que tiene una buena conductividad electrónica e iónica, por ejemplo, de oxisulfuro de titanio (TiOS), pentóxido de vanadio (V_2O_5) o disulfuro de titanio (TiS_2). El electrodo negativo es preferiblemente, de litio metálico con un espesor de aproximadamente 3,5 μm . EL electrolito 6 es un aislante que tiene una fuerte conductividad iónica tal como oxinitruro de litio y fósforo (LiPON). Como se representa en la figura 1, este electrolito 6 recubre totalmente el electrodo positivo 4, una parte del sustrato 1 situado entre los dos colectores 2 y 3 y una parte del primer y segundo colector 2 y 3. Por otra parte, el electrodo negativo 5 recubre totalmente la superficie de la capa del electrolito sólido 6 y una parte del segundo colector 3. Una capa de encapsulación, formada por una capa de protección 7 de material polimérico coronado por una capa barrera 8, encapsula los electrodos 4 y 5 así como el electrolito sólido 6 y cubre en parte, el primer y segundo colector, 2 y 3.

35 La capa de protección 7 en contacto con el electrodo negativo 5 es un copolímero de acrilato/epoxídico, con un espesor comprendido, preferiblemente, entre 2 y 5 μm . Esta capa de protección 7 es perfectamente compatible con las otras capas de la microbatería y presenta una buena flexibilidad así como resistencia a las temperaturas elevadas, es decir, superiores o iguales a 360°C. El copolímero se forma a partir de una mezcla homogénea de al menos dos materiales precursores fotopolimerizables, respectivamente a base de acrilato y una base de epóxido. El acrilato es, ventajosamente, un diacrilato alifático, preferiblemente, diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDODA). El epóxido es ventajosamente, un poliepóxido aromático, preferiblemente, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), vendido por la compañía Epoxy Technology bajo el nombre comercial "Epo-Tek OG142-13". Para obtener una mezcla de HDODA / OG142-13 homogénea, la cantidad de HDODA está comprendido ventajosamente, entre 25% y 75% en peso con respecto al peso total de mezcla, preferiblemente, igual a 25%. Como se ilustra en la figura 2, el copolímero HDODA / OG142-13 a una temperatura de degradación mayor o igual que 360°C a partir de 25% en peso de OG142-13 con respecto al peso total de copolímero. La temperatura de degradación se mide a partir del análisis termogravimétrico (ATG) de una película delgada de copolímero HDODA /OG142-13. Las propiedades del copolímero así obtenido permiten compensar la hinchazón del apilamiento constituido por los electrodos 4, 5 y el electrolito sólido 6, aunque soportando temperaturas próximas a 360°C.

La capa barrera 8 es preferiblemente, metálica, por ejemplo, de titanio, tungsteno, aluminio o platino. Recubre la totalidad de la superficie de la capa de protección 7 para hacer la microbatería hermética al aire y al agua.

55 No se observa ninguna degradación durante el funcionamiento de la microbatería del hecho de la flexibilidad de la capa de protección 7.

Por otra parte, la capa de encapsulación que comprende dicha capa de protección 7 asegura, con respecto al aire, una mejor protección de la microbatería de litio que en el caso de una capa de protección realizada completamente a

partir de un precursor HDODA o de un precursor OG142-13. En efecto, el nivel de barrera al vapor de agua para una capa de encapsulación que comprende una capa de protección 7, alcanza un valor de 8×10^{-4} g/m²/día de vapor de agua, para una proporción de HDODA comprendida entre 25 y 75% en peso/peso total mientras que para el poliacrilato (100% de HDODA), el valor es igual a 5×10^{-3} g/m²/día y para el poliepóxido (100% de OG142-13) de 10^{-3} g/m²/día. La asociación de dos precursores, HDODA y OG142-13, induce por lo tanto un efecto de sinergia.

En una variante no representada, la capa barrera 8 está constituida por un apilamiento de capas metálica, cerámica o polímera.

Según una variante representada en la figura 3, una capa metálica 9 recubre el electrodo negativo 5 de manera que se intercala entre el electrodo negativo 5 y la capa de protección 7 y a ponerse en contacto con el segundo colector de corriente 3. La capa metálica 9, por ejemplo de titanio, tiene ventajosamente un espesor de 200 nm y es inerte con respecto al electrodo negativo 5. Protege temporalmente el electrodo negativo 5 y mejora igualmente el contacto eléctrico entre este electrodo 5 y el segundo colector de corriente 3.

Según un procedimiento de fabricación particular, se realiza un apilamiento de capas delgadas sobre el sustrato 1, por depósito de PVD o CVD y estructuración sucesiva de las capas según todo procedimiento conocido, ventajosamente, por fotolitografía. Este apilamiento comprende una capa delgada de 200 nm de espesor, estructurada para formar sobre el sustrato, los colectores primero y segundo de corriente 2 y 3, separados entre sí. Comprende a continuación una capa delgada de 1,5 µm de espesor que forma el electrodo positivo 4 y una capa delgada que forma el electrolito sólido 6. El electrodo positivo 4 se forma únicamente sobre el primer colector de corriente 2 y está recubierto por la capa delgada de electrolito 6.

El electrodo negativo 5 se deposita a continuación, ventajosamente, por evaporación a través de una máscara mecánica, para formar una capa delgada homogénea de 3,5 µm de espesor, para cubrir la totalidad del electrolito 6. Una mezcla homogénea 10, líquida, de dos precursores de la capa de protección 7 se realiza mezclando 2,5 g de HDODA y 7,5 g de OG142-13 durante 5 min, a una velocidad de agitación comprendida entre 1.000 y 1.500 vueltas/min y a temperatura ambiente. La disolución homogénea obtenida tiene una viscosidad dinámica comprendida entre 0,1 y 0,4 Pa. s, preferiblemente igual a 0,25 Pa. s.

Como se representa en la figura 4, la mezcla homogénea 10 así obtenida, se extiende ventajosamente en forma de una capa delgada sobre la totalidad de la superficie de apilamiento descrita anteriormente, por ejemplo, por depósito de torniquete (« spin coating » en inglés) o por serigrafía. Después, la capa de mezcla homogénea es fotopolimerizada. El espesor de la capa de protección 7, comprendido entre 2 y 5 µm, se controla ajustando la velocidad de depósito. Como se representa en la figura 5, la capa de mezcla homogénea 10 es fotopolimerizada por irradiación por radiación UV o por un haz de electrones (« e-beam » en inglés). Esta fotopolimerización se efectúa a través de un resto 11 para no polimerizar una zona de la capa de mezcla homogénea 10 que recubre una parte de los colectores primero y segundo de corriente 2 y 3. La fotopolimerización está localizada por lo tanto sobre una parte de la capa de mezcla homogénea 10 que recubre el electrodo positivo 4, el electrolito 6, el electrodo negativo 5 y una parte solamente de los dos colectores 2 y 3. Para obtener una capa de protección 7 que tenga un espesor de 4 µm, a partir de una mezcla 75% HDODA / 25% OG 142-13, la mezcla homogénea 10 se deposita, por ejemplo, en torniquete sobre un sustrato de silicio de 150 mm de diámetro, a una velocidad de 4.000 vueltas/min sometida después a una exposición ultravioleta durante 1 minuto. La capa de protección 7 obtenida posee entonces una homogeneidad superior al 95%. La parte de la capa de mezcla homogénea 10 no fotopolimerizada se elimina a continuación (figura 6).

Una capa barrera de 200 nm de espesor se deposita entonces, por cualquier procedimiento conocido, sobre la totalidad de la capa de protección 7 y preferentemente, sobre una parte solamente del segundo colector de corriente 3, que permite así el acceso a los colectores de corriente 2 y 3 para una conexión ulterior, aunque encapsulando las partes de la microbatería sensibles al aire.

Según una variante, antes de la formación de la capa barrera (8), la totalidad de la capa de disolución de mezcla homogénea 10 está sometida a una irradiación, como se representa en la figura 7, para obtener una capa de protección 7 sobre la totalidad del apilamiento descrito precedentemente (figura 8). Una o varias aberturas 12 se realizan a continuación en la capa de protección 7, por grabado seco selectivo, por ejemplo, con un plasma de oxígeno O₂, para liberar una parte de la superficie de los colectores primero y segundo 2 y 3.

La realización de la capa de protección 7 pone en práctica las técnicas convencionales de depósito al torniquete, serigrafía y/o fotolitografía, que se integran ventajosamente en un procedimiento de fabricación de microbatería. Por

5 otro lado, la fotopolimerización realizada a temperatura ambiente se adapta a litio, térmicamente inestable. Contrariamente a los procedimientos de la técnica anterior, los riesgos de contaminación de la microbatería de litio son reducidos ya que en la cadena de fabricación la capa de protección 7 se realiza sobre el mismo puesto que el utilizado para las otras capas y no requiere, como consecuencia, operación arriesgada de transferencia sobre otro puesto. Además, la microbatería que comprende la capa de protección 7 descrita anteriormente presenta una estabilidad en temperatura que permite la conexión ulterior de los colectores de corriente 2 y 3 por soldadura por ola y una duración de vida mejorada.

REIVINDICACIONES

1. Microbatería de litio que comprende una capa de encapsulación formada sucesivamente por una capa de protección (7) de material polimérico, coronada por una capa barrera (8), **caracterizada porque** dicha capa de protección (7) comprende un copolímero formado a partir de una mezcla homogénea (10) de al menos dos materiales precursores fotopolimerizables, respectivamente, a base de acrilato y a base de epóxido.
2. Microbatería de litio según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el acrilato es un diacrilato alifático y/o el epóxido un poliepóxido aromático.
3. Microbatería de litio según la reivindicación 2, **caracterizada porque** el diacrilato es el diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDODA) y el poliepóxido aromático es el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).
4. Microbatería de litio según la reivindicación 3, **caracterizada porque** la mezcla homogénea contiene entre 25% y 75% en peso de diacrilato de 1,6-hexanodiol con respecto al peso total de mezcla.
5. Microbatería de litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** la mezcla es líquida y tiene una viscosidad dinámica comprendida entre 0,1 Pa. s y 0,4 Pa. s.
6. Microbatería de litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la capa barrera (8) es una capa metálica.
7. Procedimiento de fabricación de una microbatería de litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** comprende las siguientes etapas sucesivas:
- realización sobre un soporte de un apilamiento constituido por un primer y un segundo colector de corriente (2, 3), un electrodo positivo (4), un electrolito sólido (6) y un electrodo negativo (5).
 - depósito de una capa delgada de mezcla homogénea (10) sobre la totalidad de la superficie del apilamiento,
 - fotopolimerización de al menos inaparte de la capa de mezcla homogénea (10) y
 - formación de la capa barrera (8).
8. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la fotopolimerización está localizada en una parte de la capa de mezcla homogénea (10) que recubre el electrodo positivo (4), el electrolito (6), el electrodo negativo (5) y una parte solamente de dos colectores (2, 3), comprendiendo el procedimiento a continuación la eliminación de la parte de la capa de mezcla homogénea (10) no fotopolimerizada antes de la formación de la capa barrera (8).
9. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la fotopolimerización se realiza sobre la totalidad de la capa de mezcla homogénea (10) y va seguida de un grabado seco selectivo, preferiblemente, al plasma de O₂, antes de la formación de la capa barrera (8).

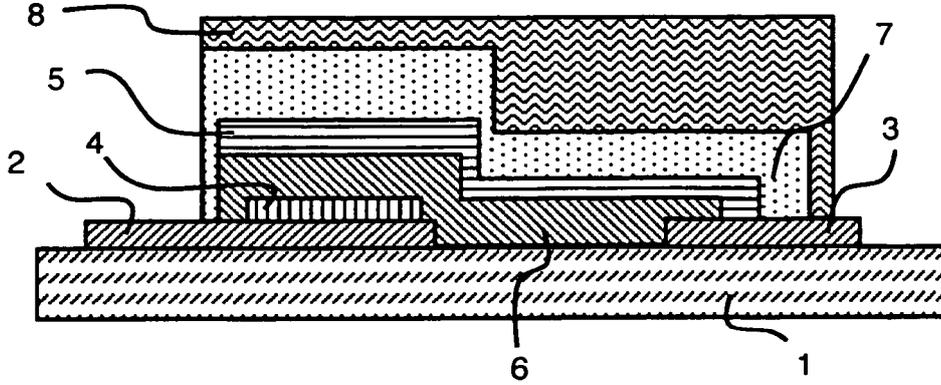


Figura 1

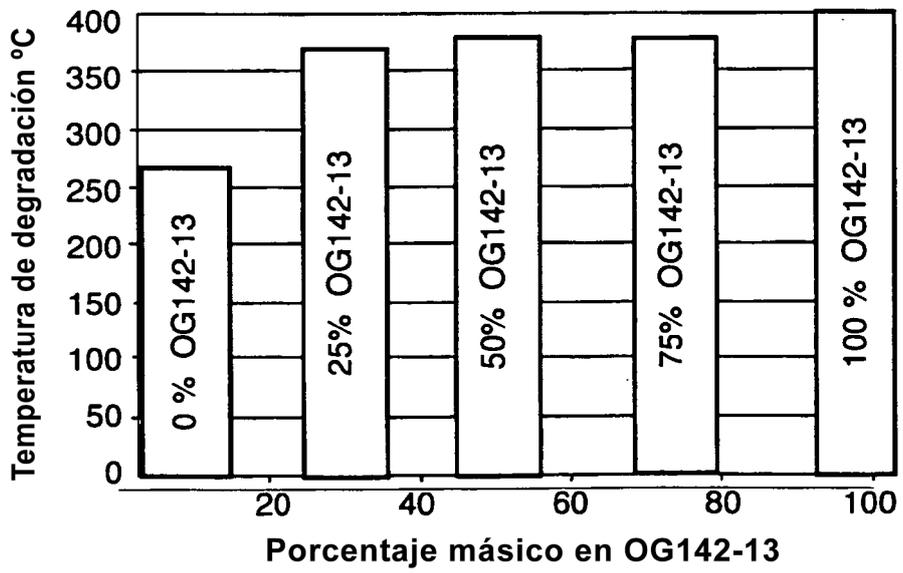


Figura 2

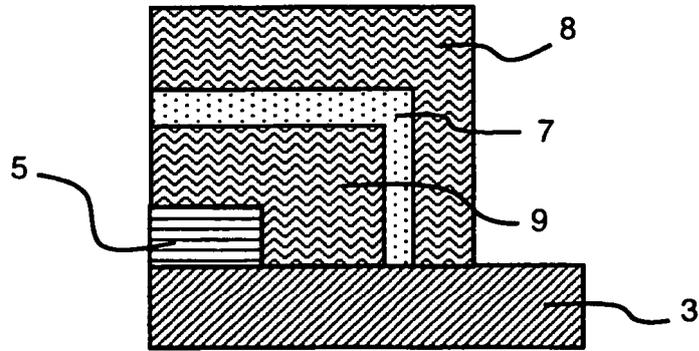


Figura 3

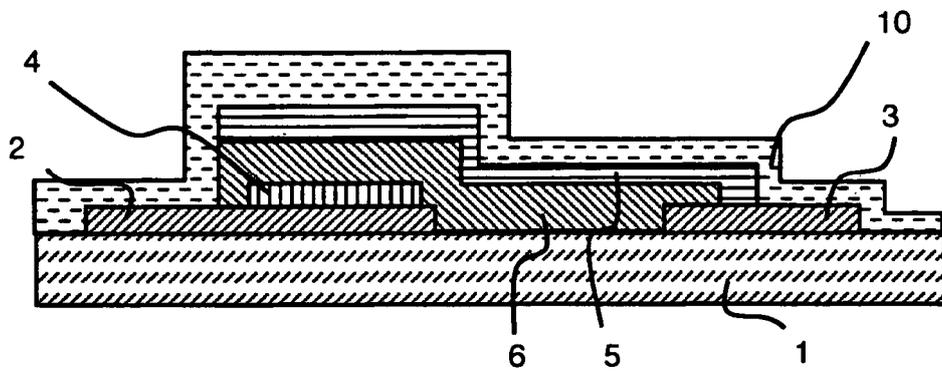


Figura 4

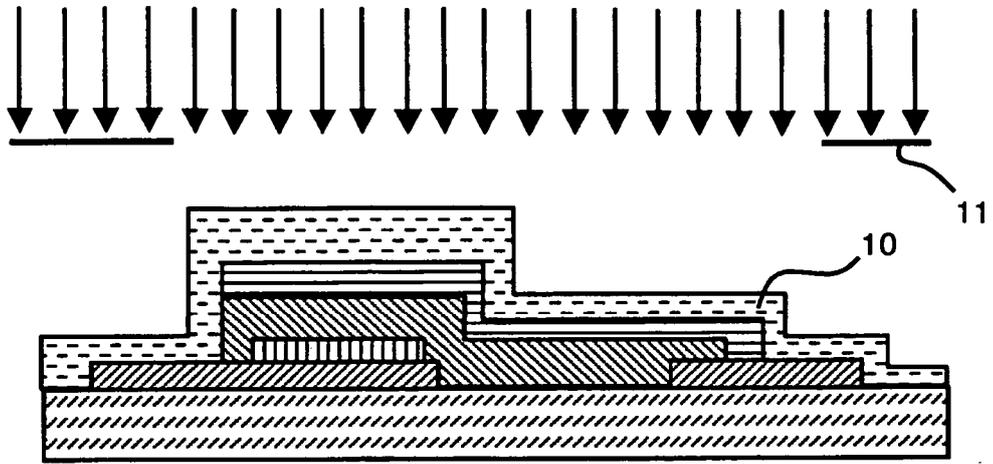


Figura 5

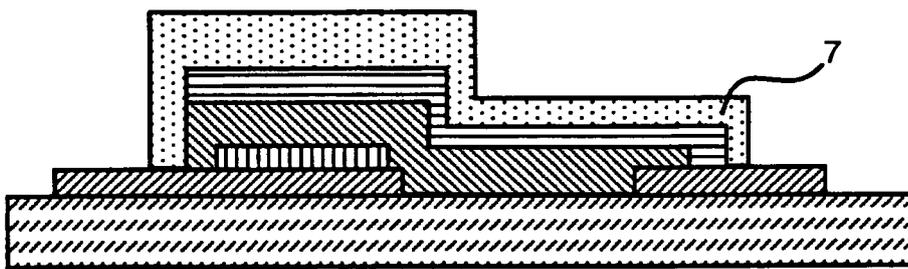


Figura 6

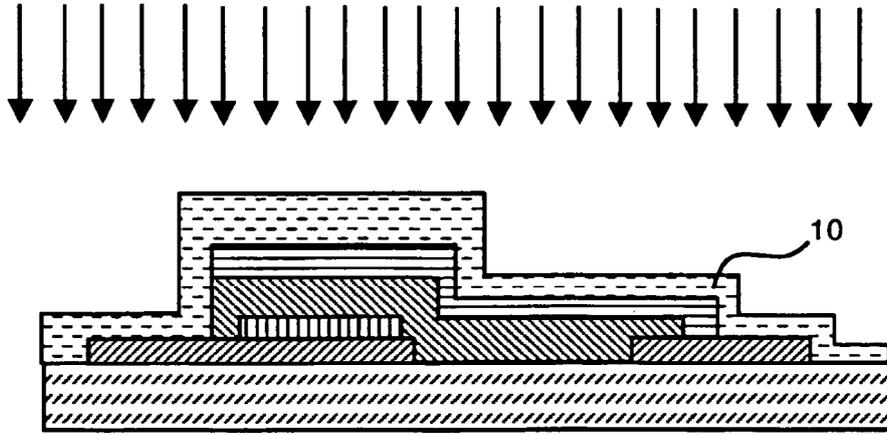


Figura 7

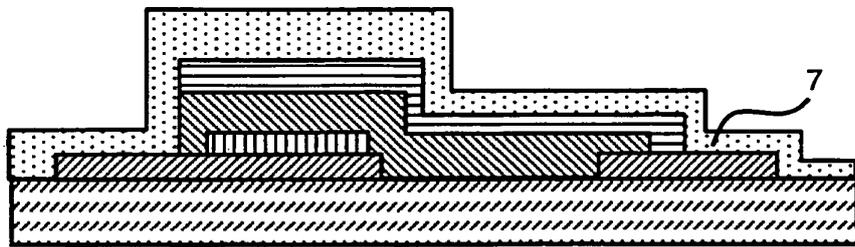


Figura 8

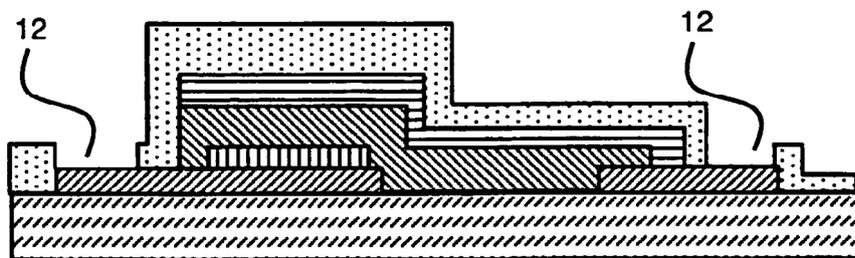


Figura 9

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 La presente lista de referencias que cita el solicitante es sólo para comodidad del lector. La misma no forma parte del documento de patente europea. A pesar de que se ha prestado gran atención a la hora de recopilar las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patente citados en la descripción

- | | | |
|----|---|---|
| 10 | <ul style="list-style-type: none">• US 2007048604 A [0007]• US 2007091543 A [0008]• US 2005141170 A [0009]• US 2002071989 A [0010] | <ul style="list-style-type: none">• US 6387563 B [0011]• US 2008044732 A [0012]• WO 2008011061 A [0013]• US 6994933 B [0014] |
|----|---|---|