

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 914**

51 Int. Cl.:

H01M 2/10 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0585 (2010.01)

H01M 2/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10354025 .8**

96 Fecha de presentación: **28.05.2010**

97 Número de publicación de la solicitud: **2262036**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.12.2010**

54 Título: **Dispositivo de encapsulación flexible de una microbatería**

30 Prioridad:
09.06.2009 FR 0902784

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2012

73 Titular/es:
**Commissariat à l'Énergie Atomique et aux
Énergies Alternatives
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:
**Martin, Steve;
Bedjaoui, Messaoud;
Poulet, Sylvain y
Salot, Raphaël**

74 Agente/Representante:
Polo Flores, Carlos

ES 2 381 914 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

Dispositivo de encapsulación flexible de una microbatería.

5 **Ámbito técnico de la invención**

La invención se refiere a un dispositivo de encapsulación de una microbatería dispuesto sobre una cara de un soporte flexible, que tiene un módulo de Young E_{sub} y un espesor t_{sub} , en donde el dispositivo comprende al menos una capa delgada que constituye una barrera de protección y que recubre la totalidad de la microbatería y dicha cara de soporte en la periferia de la microbatería.

La invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de dicho dispositivo.

15 **Estado de la técnica**

Las microbaterías de litio suelen estar constituidas por dos electrodos (positivo y negativo) separados por un electrolito. Tal microbatería comprende además colectores de corriente metálicos, fabricados, por ejemplo, de platino o wolframio. El electrodo positivo está hecho de un material que presente una buena conductividad iónica, por ejemplo TiOS. El electrolito es un aislante eléctrico con una alta conductividad iónica, tal como el LiPON. El electrodo negativo está constituido, por ejemplo, de litio metálico. Puesto que los materiales que contienen litio son muy sensibles al aire, y en particular al oxígeno, al nitrógeno y a la humedad, es necesario recubrirlos con una barrera de protección inerte y estanca. El dominio de la técnica de encapsulación es un factor primordial que condiciona la eficacia de las microbaterías con el paso del tiempo.

Una primera solución de encapsulación consiste en pegar sobre el componente una cobertura, generalmente de vidrio, con un espesor de aproximadamente 1 mm. Este dispositivo de encapsulación presenta la ventaja de que reduce considerablemente la difusión de las especies hacia el componente. No obstante, la cobertura es gruesa en comparación con el espesor de la batería y no es flexible. Para numerosas aplicaciones, tales como las etiquetas de RFID («identificación por radiofrecuencia») o los sensores integrados en los neumáticos, se ha de preservar un alto grado de flexibilidad del conjunto de la microbatería / dispositivo encapsulación.

La solución adoptada generalmente en la técnica consiste en depositar sobre la microbatería un dispositivo de encapsulación que comprende al menos una capa delgada que constituye una barrera de protección. La figura 1 representa, sobre un soporte flexible 1 constituido por un sustrato, una microbatería 2 recubierta por una barrera de protección 3 de este tipo. El espesor de estos dispositivos de encapsulación preparados por depósito de capas delgadas no excede de 50 μm . En efecto, por encima de este espesor, las técnicas de depósito utilizadas no resultan adecuadas y las tensiones mecánicas internas en el dispositivo de encapsulación conducen a una pérdida del efecto de barrera de difusión.

Los materiales poliméricos poseen interesantes propiedades mecánicas para la fabricación de dispositivos de encapsulación flexibles. Sin embargo, no presentan propiedades suficientes para evitar la difusión de las especies que reaccionan con el litio. Por consiguiente, siempre se asocian con al menos una capa de un material denso de tipo cerámico o metálico.

En la patente de EE. UU. nº 5.561.004 describe un dispositivo de encapsulación para baterías realizado a partir de capas delgadas de litio. El dispositivo de encapsulación comprende una primera capa, de tipo polimérico, depositada sobre la microbatería. El polímero es, por ejemplo, parileno. El objeto de esta primera capa es, por un lado, limitar los defectos relacionados con la rugosidad del sustrato y, por otro lado, permitir las deformaciones de adaptación del componente durante su utilización. El dispositivo comprende obligatoriamente una segunda capa que forma una barrera de protección. Esta barrera de protección está constituida, por ejemplo, por una capa de un material cerámico o de un material metálico. Puede estar compuesta por una superposición de capas cerámicas o metálicas para una mayor eficacia. Debido a su pequeño espesor (unos pocos micrómetros) y a la naturaleza de los materiales poliméricos, este dispositivo presenta una flexibilidad mayor que las coberturas de vidrio. Sin embargo, su rango de flexión sigue siendo limitado. De hecho, ante tensiones de flexión demasiado grandes, aparecen microfisuras en el dispositivo de encapsulación de capas delgadas que se traducen en una reducción de la protección.

Las figuras 2 y 3 representan respectivamente una estructura unidimensional 4 en reposo y en flexión. La figura 4 representa esquemáticamente las tensiones mecánicas en tal estructura en flexión. La deformación de la estructura 4 causada por la flexión impone una reducción de la superficie superior y un aumento de la superficie inferior, o viceversa, dependiendo de la dirección del esfuerzo de flexión. Por consiguiente, la estructura está sometida a esfuerzos de compresión en una primera parte (la parte superior en la figura 4) y a esfuerzos de tensión en una segunda parte (la parte inferior en la figura 4). En el centro de la estructura 4, los esfuerzos de compresión y tensión se compensan entre sí creando un plano neutro, es decir, una zona (ilustrada por la línea de puntos y trazos) en la que las tensiones son cero.

La patente FR2831327 describe un dispositivo de encapsulación de una microbatería que comprende una capa de

protección y una cubierta.

De manera convencional, las microbaterías se depositan sobre un sustrato que actúa como soporte mecánico. El sustrato presenta generalmente un espesor comprendido entre 100 μm , y unos pocos milímetros, mientras que la microbatería presenta generalmente un espesor comprendido entre 5 y 10 μm . Como se ilustra en las figuras 5 y 6, una microbatería 2 que está situada sobre una cara de la estructura 4, por ejemplo un sustrato, se encuentra por lo tanto en una zona de tensión muy alta. Así pues, existe el riesgo de que aparezcan microfisuras en el dispositivo de encapsulación (no mostrado en las figuras 5 y 6).

10 **Objeto de la invención**

El objeto de la invención es el de dar a conocer un dispositivo de encapsulación de una microbatería que solucione los defectos de la técnica anterior. Más particularmente, la invención tiene por objeto dar a conocer un dispositivo flexible y fácil de fabricar, que evite al mismo tiempo la aparición de las microfisuras causantes de la disminución de la protección ante un esfuerzo de flexión.

Según la invención, este objeto se consigue por el hecho de que el dispositivo de encapsulación de una microbatería dispuesto sobre una cara de un soporte flexible, que tiene un módulo de Young E_{sub} y un espesor t_{sub} , comprende al menos una capa delgada que constituye una barrera de protección y que recubre la totalidad de la microbatería y dicha cara de soporte en la periferia de la microbatería, y por el hecho de que el dispositivo comprende una cubierta flexible de compensación dispuesta sobre la barrera de protección y fabricada de un material que tiene un módulo de Young E_{comp} y un espesor t_{comp} elegidos de forma que cumplan, con una precisión de $\pm 30\%$, la ecuación 1

$$t_{\text{comp}} = \frac{t_{\text{sub}}}{\sqrt{\eta}},$$

25 en la que

$$\eta = \frac{E_{\text{comp}}}{E_{\text{sub}}}.$$

30 La invención tiene como objeto además un procedimiento para la fabricación de dicho dispositivo.

El procedimiento comprende la formación de la microbatería sobre el soporte, la formación de la barrera de protección y la formación de la cubierta flexible que tiene un módulo de Young E_{comp} y un espesor t_{comp} elegidos de forma que cumplan, con una precisión de $\pm 30\%$, la ecuación

35

$$t_{\text{comp}} = \frac{t_{\text{sub}}}{\sqrt{\eta}},$$

en la que

40

$$\eta = \frac{E_{\text{comp}}}{E_{\text{sub}}}.$$

Breve descripción de los dibujos

Otras ventajas y características se extraerán más claramente de la descripción que viene a continuación de los modos particulares de realización de la invención, dados a título de ejemplos no limitativos y representados en los dibujos anexos, en los que:

- 5 - la figura 1 representa un dispositivo de encapsulación de una microbatería según la técnica anterior.
- las figuras 2 y 3 representan esquemáticamente una estructura en reposo y sometida a un esfuerzo de flexión, respectivamente.
- 10 - la figura 4 representa esquemáticamente las tensiones mecánicas en la estructura según la figura 3.
- la figura 5 representa una estructura en flexión que comprende una microbatería según la técnica anterior.
- 15 - la figura 6 representa esquemáticamente las tensiones en la estructura según la figura 5.
- la figura 7 representa una estructura en flexión que comprende una microbatería según la invención.
- la figura 8 representa esquemáticamente las tensiones en la estructura según la figura 7.
- 20 - la figura 9 representa un dispositivo de encapsulación de una microbatería según la invención.
- las figuras 10 y 11 representan respectivamente una estructura compuesta y una estructura no compuesta equivalente.
- 25 - la figura 12 representa la posición del plano neutro de la estructura según la figura 10, en función del espesor de la cubierta.
- La figura 13 representa un modo particular de realización del dispositivo según la invención.

Descripción de los modos particulares de realización

En el modo de realización preferente de la figura 7, la batería 2, recubierta por la barrera de protección (no mostrada) está colocada lo más cerca posible del plano neutro (representado por la línea de puntos y trazos) de la estructura 4. En esta zona, denominada plano neutro o eje neutro, las tensiones mecánicas cuando se produce una flexión son mínimas (figura 8) y la barrera conserva su integridad. Tal configuración se representa en la figura 9. El dispositivo de encapsulación de una microbatería 2 dispuesto sobre una cara de un soporte flexible 1 comprende al menos una capa delgada que constituye una barrera de protección 3 y una cubierta flexible de compensación 5. La barrera 3 recubierta por la cubierta 5 está dispuesta sobre la microbatería 2 y sobre el soporte 1 en la periferia de la microbatería.

La cubierta de compensación 5 está hecha de un material cuyo espesor y módulo de Young se eligen de modo que presenten unas propiedades mecánicas equivalentes a las del soporte 1. El espesor y módulo de Young de la cubierta se eligen de modo que la microbatería, dispuesta sobre el soporte flexible, quede situada lo más cerca posible del plano neutro de esta estructura compuesta de soporte / microbatería / cubierta. La cubierta 5 no constituye por sí misma una capa protectora contra la difusión de las especies. Por consiguiente, siempre está asociada con al menos una capa delgada que forma una barrera de protección 3, colocada lo más cerca posible de la microbatería. La barrera de protección está formada generalmente por una capa dieléctrica o metálica, o por un sistema multicapa de polímero / metal o polímero / dieléctrico.

La figura 10 representa una estructura compuesta, es decir, compuesta de una capa de un primer material y una capa de un segundo material, diferente del primer material. La capa superior corresponde, por ejemplo, a la cubierta de compensación 5 que posee un espesor t_{comp} y un módulo de Young E_{comp} . La capa inferior corresponde, por ejemplo, al soporte flexible, que posee un espesor t_{sub} y un módulo de Young E_{sub} , diferente de E_{comp} . Tomando una de las capas como material de referencia, las otras capas pueden ser asimiladas a capas del mismo material que la capa de referencia, pero que poseen una anchura que es proporcional a la relación entre los módulos de Young. Por ejemplo, en la figura 11, se elige el soporte flexible como material de referencia (E_{sub} y t_{sub}). La anchura equivalente b_{comp} de la cubierta de compensación en el mismo material (E_{sub}) viene determinada por la ecuación:

$$b_{comp} = b_{sub} \cdot \frac{E_{comp}}{E_{sub}} = b \cdot \eta \quad \text{Eq. 1}$$

en la que $\eta = \frac{E_{comp}}{E_{sub}}$ representa la relación entre los módulos de Young de las dos capas. Por lo tanto, la figura 11

representa una estructura no compuesta equivalente a la estructura representada en la figura 10. A partir de esta estructura no compuesta equivalente, se puede realizar el cálculo de la posición del plano neutro, o eje neutro. La posición del plano neutro a lo largo del eje z viene determinada por la siguiente ecuación para un número de capas n:

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n z_i A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \quad \text{Eq. 2}$$

siendo Z_i la coordenada en el eje z del eje neutro de cada capa, es decir, el medio de cada capa, y siendo A_i la superficie de la sección transversal de cada capa en el plano xz. A título de ejemplo, en la figura 11, en la capa inferior $Z_i = t_{sub} / 2$. Con la estructura de la figura 11, la ecuación Eq. 2 se puede desarrollar de la siguiente manera:

$$S = \frac{\left(\frac{t_{sub}}{2}\right) \cdot t_{sub} \cdot b_{sub} + \left(t_{sub} + \frac{t_{comp}}{2}\right) \cdot t_{comp} \cdot b_{comp}}{t_{sub} \cdot b_{sub} + t_{comp} \cdot b_{comp}} \quad \text{Eq. 3}$$

La anchura equivalente b_{comp} de la cubierta de compensación, expresada en función de la anchura del soporte b_{sub} y de la relación entre los módulos de Young η según la ecuación Eq. 1, permite simplificar esta ecuación:

$$S = \frac{1}{2} \cdot \frac{t_{sub}^2 + 2\eta t_{comp} \cdot t_{sub} + \eta t_{comp}^2}{t_{sub} + \eta t_{comp}} \quad \text{Eq. 4}$$

Esta última ecuación permite calcular la posición en el eje z del plano neutro en una estructura de soporte flexible / cubierta compuesta de materiales con módulos de Young diferentes.

La figura 12 representa la posición S en función del espesor de la cubierta de compensación t_{comp} , para un espesor del soporte t_{sub} de 100 μm y diferentes valores de η . Las diferentes curvas de la figura 12 muestran que el plano neutro de la estructura no está necesariamente situado en la interfase del soporte y la cubierta de compensación, es decir, a 100 μm . Por consiguiente, es necesario elegir el espesor de la cubierta t_{comp} y el módulo de Young de la cubierta E_{comp} , vinculado con el material de este último, con el fin de situar el plano neutro en la interfase entre el soporte y la cubierta. En este caso, S es igual al espesor del soporte t_{sub} y la ecuación Eq. 4 se puede simplificar:

$$t_{comp} = \frac{t_{sub}}{\sqrt{\eta}} \quad \text{Eq. 5}$$

La ecuación Eq. 5 permite por lo tanto calcular el espesor de la cubierta t_{comp} en función de los módulos de Young y el espesor del soporte t_{sub} , de modo que el plano neutro de esta estructura quede situado al nivel de la cara superior del soporte. En este caso, se dice que esta estructura está equilibrada. En el caso de una estructura con tres capas, por ejemplo soporte / microbatería / cubierta, si el par de soporte / cubierta está equilibrado, el plano neutro se encuentra entonces situado en la capa intermedia, la microbatería en este ejemplo. Ya que la microbatería está situada en la proximidad del plano neutro, se encuentra sometida a poca tensión durante una flexión.

Por ejemplo, en la figura 12, para $\eta = 0,01$ y un espesor del sustrato de $100 \mu\text{m}$, un plano neutro situado a $100 \mu\text{m}$ da un espesor t_{comb} de la cubierta de $1000 \mu\text{m}$. Puesto que el material de la cubierta tiene un módulo de Young cien veces menor que el del soporte, su espesor es diez veces mayor que el del soporte. En otro ejemplo, para $\eta = 100$, el espesor de la cubierta t_{comp} es de $10 \mu\text{m}$ para obtener, de manera análoga, un plano neutro situado a $100 \mu\text{m}$.

El espesor de la cubierta de compensación se calcula a partir de la ecuación Eq. 5 con una precisión del 30 %. En un modo de realización preferente, la precisión es del $\pm 10 \%$. Además, el espesor de la cubierta es, preferentemente, al menos cinco veces mayor que el de la microbatería y la barrera de protección, lo que permite reducir el nivel de tensión en la microbatería.

Puesto que el dispositivo de encapsulación descrito anteriormente tiene que ser flexible, el material de la cubierta se elige preferentemente entre la familia de los polímeros. El material de la cubierta se puede elegir entre la siguiente lista no exhaustiva, en la que se incluyen también los módulos de Young asociados (en MPa):

15	Polimetacrilato de metilo (PMMA)	2300 a 3200
	Poliamida	3000 a 5000
	Policarbonato (PC)	2300
	Polietileno (PE)	200 a 700
20	Poliestireno (PS)	3000 a 3400
	Policloruro de vinilo (PVC)	3000
	Naftalato de polietileno (PEN)	500 a 1500
	Politetrafluoroetileno (PTFE)	750
	Polifluoruro de vinilideno (PVDF)	350 a 1100
25	Polipropileno (PP)	1500
	Polixilileno (PPX)	2400 a 3200
	Silicona	5 a 500
	Poliimida	3200
	Resina epoxi	3500

En la práctica, la cubierta tiene que estar íntimamente ligada, en todos los sitios, a la microbatería para que la ecuación Eq. 5 sea válida. Las técnicas de depósito de la cubierta sobre la microbatería y la barrera de protección están particularmente bien adaptadas. Se pueden utilizar el depósito químico en fase vapor («*Chemical Vapor Deposition*», CVD), el depósito por rotación y el depósito por chorro. También es posible aplicar otras técnicas de unión con adhesivos o laminación en caliente. Por el contrario, no resultan adecuadas las técnicas de unión mediante cordón adhesivo periférico.

En el modo de realización particular de la figura 13, la cubierta de compensación y el soporte están formados del mismo material, por ejemplo Kapton. La microbatería 2 se deposita sobre un sustrato de Kapton con un espesor de $150 \mu\text{m}$ que actúa como soporte mecánico 1 y se recubre con una capa de wolframio 6 con un espesor de aproximadamente 200 nm . La barrera de protección 3 se forma por el apilamiento sucesivo de cinco capas delgadas, por ejemplo alternativamente de óxido de silicio (SiO_2) con un espesor de aproximadamente 100 nm y de nitruro de silicio (Si_3N_4) con un espesor de aproximadamente 50 nm . Esta barrera de protección 3 se deposita sobre la cubierta 5, de Kapton, con un espesor de $150 \mu\text{m}$. Seguidamente, la cubierta 5, recubierta por la barrera de protección, se fija sobre la microbatería y el soporte mediante unión con adhesivos. El adhesivo es, por ejemplo, una resina epoxi representada por la capa 7 en la figura 13. La reticulación del adhesivo, que permite unir la cubierta 5 a la microbatería 2 y al soporte 1, se realiza preferentemente por exposición a rayos ultravioletas.

En una realización alternativa, la microbatería se deposita sobre un soporte hecho de polimetacrilato de metilo (PMMA) con un espesor de $50 \mu\text{m}$, recubierto por una capa de aproximadamente 100 nm de nitruro de silicio. La barrera de protección, depositada directamente sobre la microbatería y su sustrato, está compuesta por el apilamiento de una capa de parileno con un espesor de $2 \mu\text{m}$, producida por evaporación en vacío, y una capa de titanio con un espesor de aproximadamente 200 nm , producida por pulverización catódica en vacío. Finalmente, la cubierta de compensación se produce por depósito por rotación de una resina epoxi de $35 \mu\text{m}$, reticulada por exposición a rayos ultravioletas durante 50 min .

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo de encapsulación de una microbatería (2) dispuesto sobre una cara de un soporte flexible (1), que tiene un módulo de Young E_{sub} y un espesor t_{sub} , en donde el dispositivo comprende al menos una capa delgada que constituye una barrera de protección (3) y que recubre la totalidad de la microbatería y dicha cara de soporte en la periferia de la microbatería, estando el dispositivo **caracterizado porque** comprende una cubierta flexible de compensación (5) dispuesta sobre la barrera de protección (3) y fabricada de un material que tiene un módulo de Young E_{comp} y un espesor t_{comp} elegidos de forma que cumplan, con una precisión de $\pm 30 \%$, la ecuación

$$t_{comp} = \frac{t_{sub}}{\sqrt{\eta}},$$

10 en la que

$$\eta = \frac{E_{comp}}{E_{sub}}.$$

2. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la precisión es de $\pm 10 \%$.

15 3. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** el soporte (1) y la cubierta (5) están formados en un mismo material.

4. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el material que constituye la cubierta (5) es un polímero.

20 5. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la cubierta (5) es como mínimo cinco veces más gruesa que la microbatería (2).

25 6. Procedimiento para la preparación de un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** comprende la formación de la microbatería (2) sobre el soporte (1), la formación de la barrera de protección (3) y la formación de la cubierta flexible (5), en donde la cubierta flexible tiene un módulo de Young E_{comp} y un espesor t_{comp} elegidos de forma que cumplan, con una precisión de $\pm 30 \%$, la ecuación

$$t_{comp} = \frac{t_{sub}}{\sqrt{\eta}},$$

30 en la que

$$\eta = \frac{E_{comp}}{E_{sub}}.$$

35 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** comprende sucesivamente la formación de la barrera de protección (3) mediante el depósito de capas delgadas sobre la cubierta (5) y la fijación mediante un adhesivo de la cubierta recubierta de la barrera sobre el soporte (1) provisto de la microbatería (2).

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** el adhesivo es una resina epoxi.

40 9. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** comprende la formación de la cubierta (5) por depósito sobre la barrera de protección (3) previamente depositado sobre la microbatería (2) y el soporte (1).

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** la formación de la cubierta (5) se realiza mediante depósito por rotación.

45 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizado porque el material que forma la cubierta (5) es una resina epoxi.

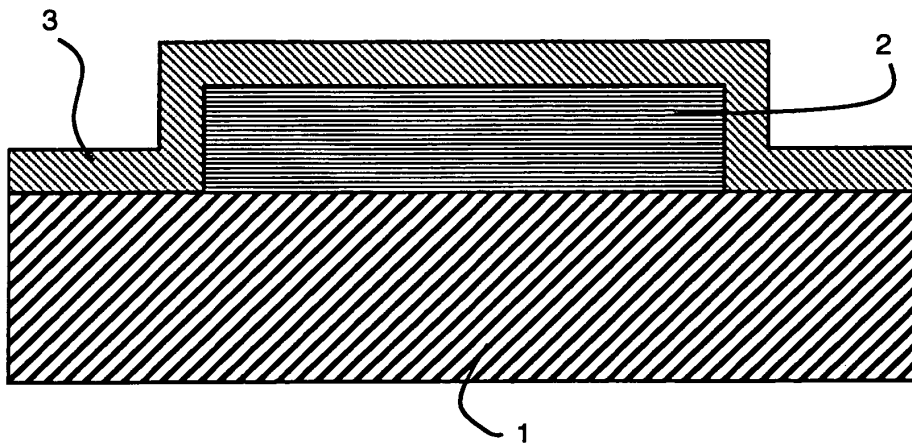


Fig. 1 (técnica anterior)

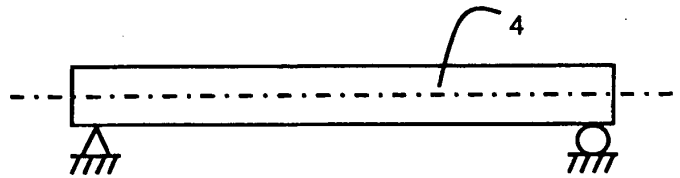


Fig. 2

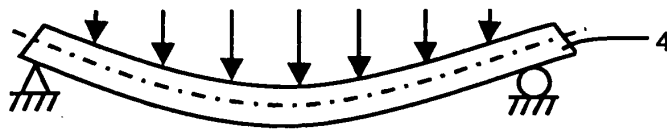


Fig. 3

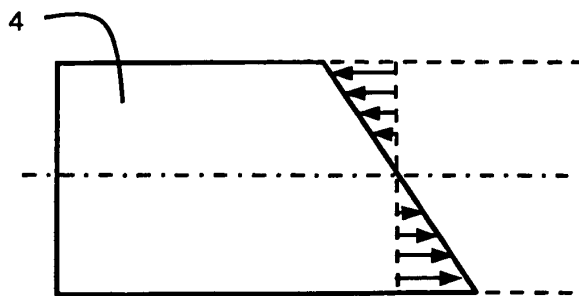


Fig. 4

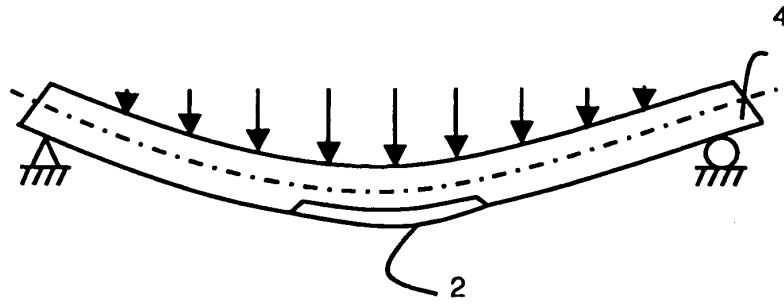


Fig. 5 (técnica anterior)

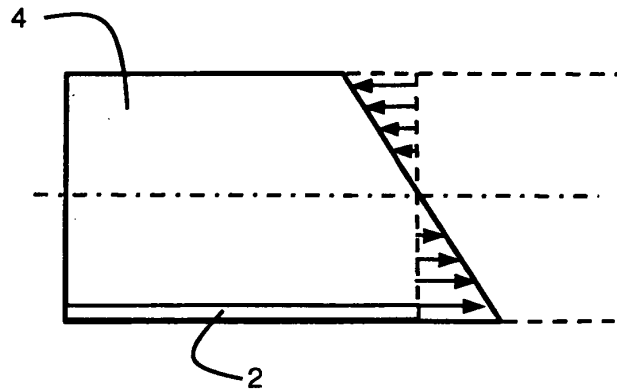


Fig. 6 (técnica anterior)

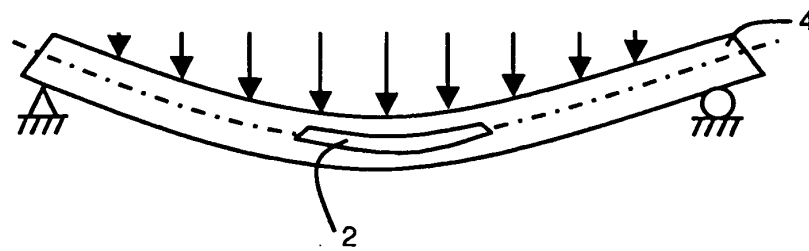


Fig. 7

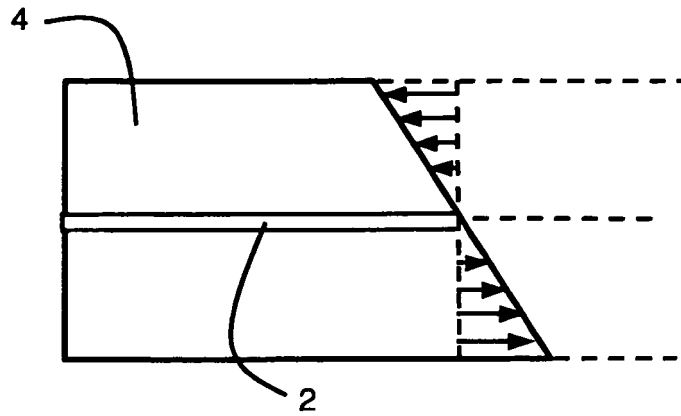


Fig. 8

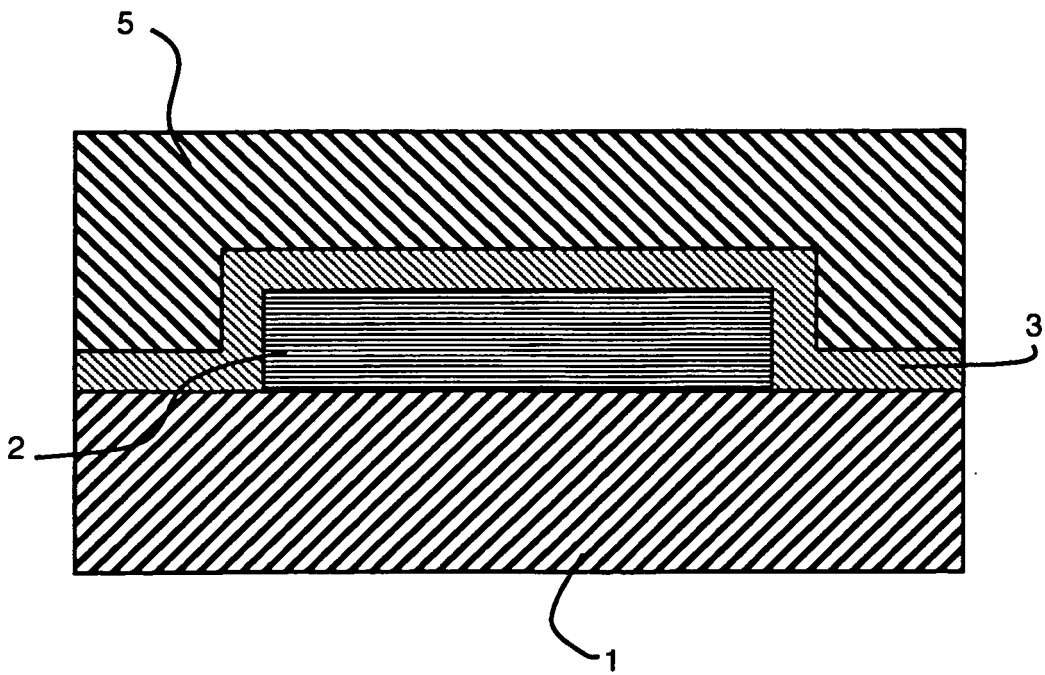


Fig. 9

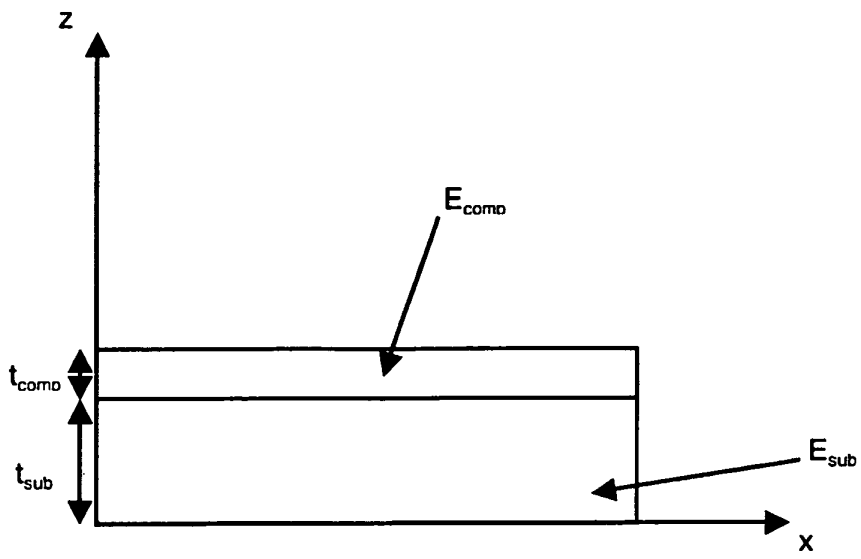


Fig. 10

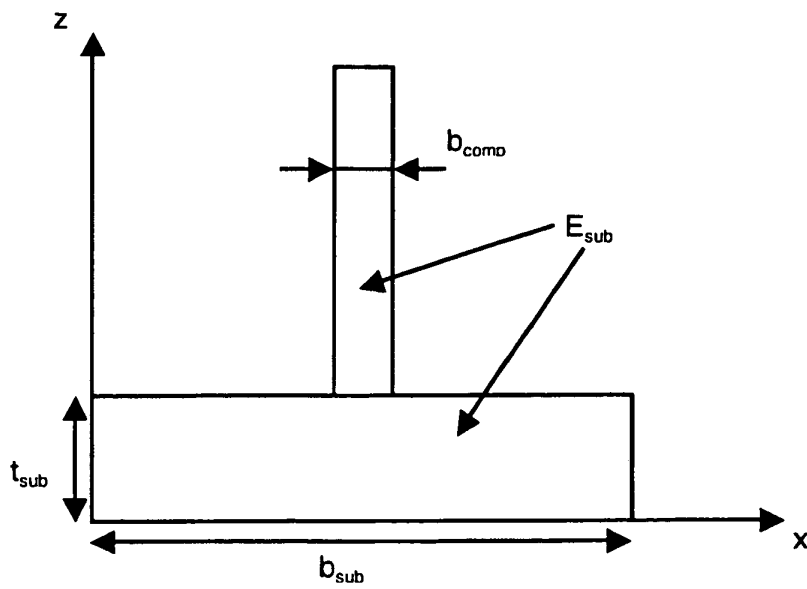


Fig. 11

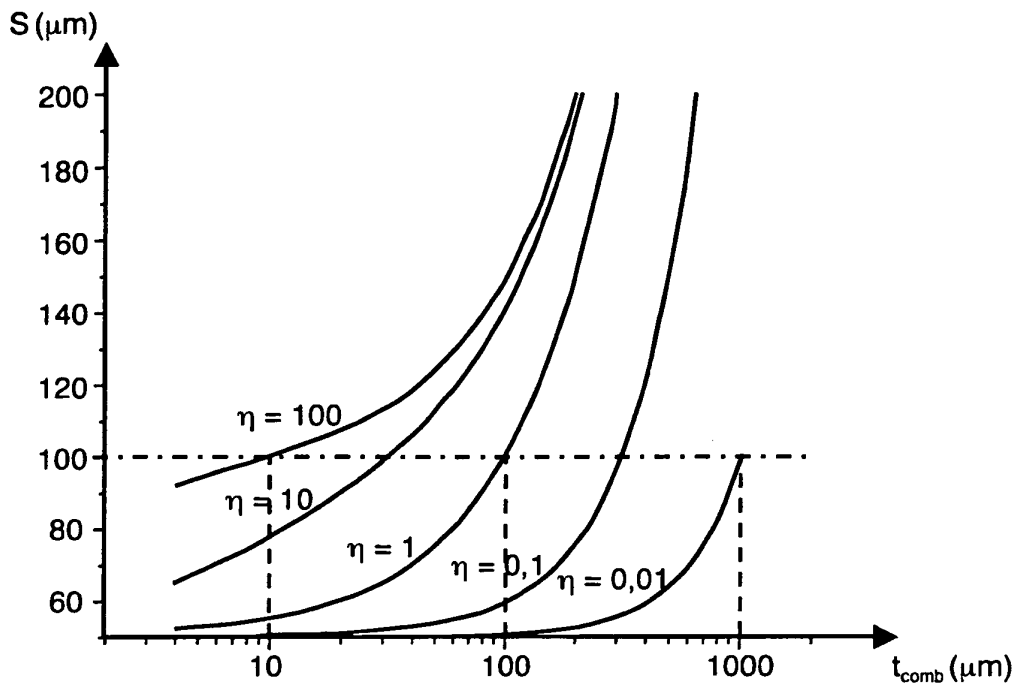


Fig. 12

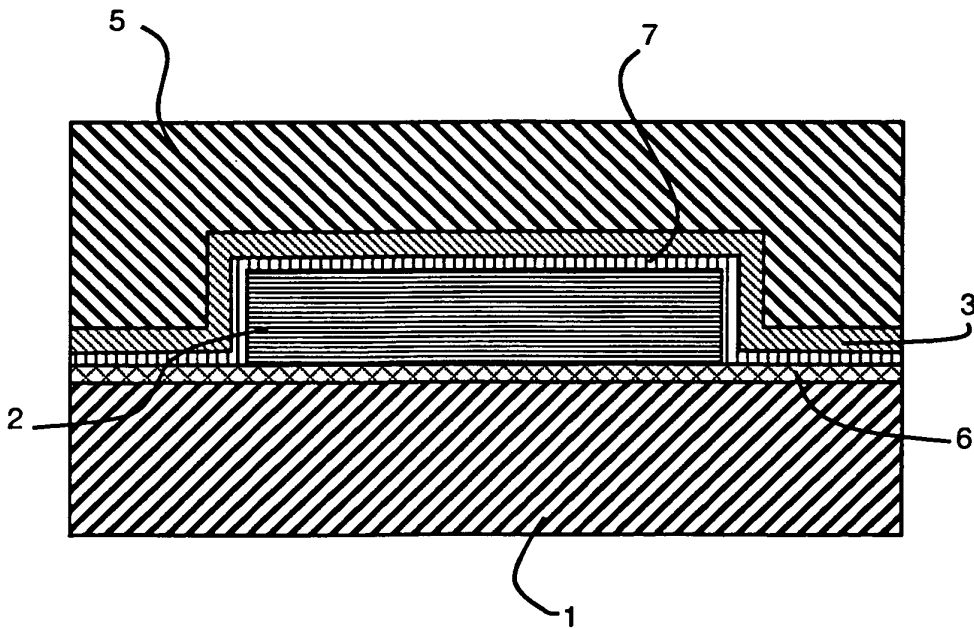


Fig. 13