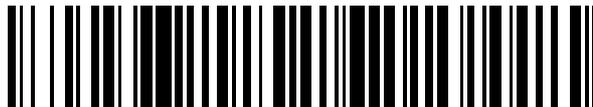


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 447 299**

51 Int. Cl.:

H01M 2/20 (2006.01)

H01M 6/40 (2006.01)

H01M 10/04 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0585 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2011 E 11710002 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 2543095**

54 Título: **Microbatería y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

01.03.2010 FR 1000822

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.03.2014

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**OUKASSI, SAMI y
CORONEL, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 447 299 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 Y PROCEDIMIENTO PARA SU FABRICACIÓN

5 **Ámbito técnico de la invención**

La invención se refiere a una microbatería que comprende un apilamiento de capas delgadas sólidas formadas sobre un sustrato, estando recubierto dicho apilamiento por una capa de encapsulación y que comprende sucesivamente:

- 10 - un primer conjunto de colector/electrodo en contacto directo con el sustrato,
 - un electrolito sólido,
 - un segundo conjunto de colector/electrodo que tiene una cara frontal en contacto directo con la cara interna de la capa de encapsulación y una cara posterior en contacto directo con el electrolito sólido, y
 15 - medios de conexión eléctrica del segundo conjunto de colector/electrodo a una carga eléctrica externa.

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

20 **Estado de la técnica**

Un microbatería se define como un generador electroquímico completamente sólido formado por un apilamiento activo de capas delgadas que constituye los electrodos (positivo y negativo) separados por un electrolito. Una microbatería de este tipo comprende, además, unos colectores de corriente metálicos. Todas las capas de la
 25 microbatería se hallan en forma de películas delgadas obtenidas por PVD (depósito físico a partir de la fase vapor, del inglés «*Physical Vapor Deposition*») o CVD (depósito químico a partir de la fase vapor, del inglés «*Chemical Vapor Deposition*»).

El electrodo positivo es generalmente un material de inserción del litio, por ejemplo, los óxidos de metales litiados, y
 30 el electrolito es un aislante eléctrico con una alta conductividad iónica.

En el caso de las microbaterías de litio, se distinguen tres categorías principales de microbatería en las que participan los iones Li^+ , en función de la naturaleza del electrodo negativo: las microbaterías llamadas de «litio-metal», de «iones de litio» o «exentas de litio» (del inglés «*lithium-free*»).

35 Las microbaterías llamadas de «litio-metal» presentan las mejores propiedades electroquímicas, en particular en cuanto a potencial y estabilidad de la capacidad de carga y de descarga. Esta primera categoría de microbatería de litio comprende un electrodo negativo de litio metálico.

40 Las microbaterías llamadas de «iones de litio» (o *Li-ion*) tienen un electrodo negativo formado por un material de intercalación o de inserción de litio. Los cationes Li^+ efectúan recorridos de ida y vuelta entre los electrodos negativo y positivo con cada carga y descarga de la microbatería. Esta categoría de microbatería permite la utilización de las técnicas usuales de microfabricación, pero generalmente presenta unas prestaciones electroquímicas menos buenas con los sucesivos ciclos.

45 Por último, las microbaterías llamadas «exentas de litio» («*lithium-free*») comprenden un colector metálico de corriente en calidad de electrodo negativo. Durante una primera carga, los iones Li^+ migran desde el electrodo positivo y quedan bloqueados por el colector de corriente. Los iones Li^+ forman sobre el colector de corriente, por electrodeposición, una capa de litio metálico. A continuación, la batería se comporta de la misma manera que una
 50 batería de litio-metal, con una pequeña caída de la capacidad en el primer ciclo.

Las microbaterías de litio son particularmente interesantes debido a su alta densidad másica, su gran superficie de almacenamiento útil de energía y su baja toxicidad. Sin embargo, son muy sensibles al aire y, en particular, a la humedad. Con el fin de proteger el apilamiento activo de la microbatería de litio, generalmente se realiza una
 55 encapsulación para aislar el apilamiento de todo contacto con el exterior, evitando así cualquier contaminación procedente del entorno.

Existen diferentes arquitecturas de las microbaterías, en particular arquitecturas que presentan una conexión eléctrica plana o vertical, es decir, en las que la conexión eléctrica final de la microbatería a una carga externa se

hace ya sea en el mismo plano que el del colector de corriente o en un plano que es vertical con respecto a este último.

A título de ejemplo, el documento WO2008/011061 describe una microbatería con una conexión eléctrica plana. Como se representa en la figura 1, la microbatería comprende típicamente un apilamiento 1 sobre un sustrato 2. El apilamiento 1 está constituido, sucesivamente, por un primer colector de corriente 3, un primer electrodo 4 recubierto por un electrolito sólido 5, un segundo electrodo 6 y un segundo colector de corriente 7. El apilamiento 1 está encapsulado por un revestimiento 8 que es inerte con respecto a los elementos que forman el apilamiento 1 y destinado a sellarlo herméticamente y protegerlo frente a la contaminación externa. Se realiza una conexión de contacto por medio de una capa metálica 9 sobre el revestimiento 8 y acoplada al segundo colector de corriente 7 por medio de un orificio transversal 10 realizado en el revestimiento 8. La conexión de contacto conecta el segundo colector de corriente 7 situado por encima del apilamiento 1 y el primer colector de corriente 3. El orificio transversal 10 pasa a través del revestimiento 8 y define una zona localizada 11 del apilamiento 1 recubierta únicamente por la capa metálica 9 que forma la conexión de contacto. La zona localizada 11 constituye entonces un punto de fragilidad de la microbatería que es más sensible a las tensiones mecánicas. En particular, dado que el funcionamiento de la microbatería de litio se basa en el transporte de la corriente por los iones de litio, durante la carga y descarga de la microbatería, los electrodos sufren deformaciones debidas a la inserción y la extracción, también llamada desinserción, de los iones de litio en los electrodos. Estas repetidas modificaciones de volumen dan lugar rápidamente a daños mecánicos. Las partes de la capa 9 comprendidas entre las zonas localizadas 11 y el punto fijo de conexión con la capa 3 son más sensibles a las tensiones mecánicas, lo que, por consiguiente, puede dar lugar a fallos durante el uso y ser la causa de una merma de las prestaciones de la microbatería.

Como se representa en la figura 1, la conexión eléctrica de este tipo de arquitectura a la carga eléctrica externa (no representada) se lleva a cabo convencionalmente por medio de terminales de contacto 12 dispuestos en cada lado del revestimiento 8, en la prolongación del primer colector de corriente 3. Los terminales de contacto 12 constituyen bornes de contacto que permiten conectar la microbatería a la carga eléctrica externa, por ejemplo, a una o más microbaterías suplementarias, a un chip electrónico o a cualquier carga eléctrica. La conexión final a la carga externa se efectúa típicamente por una etapa de soldadura con alambre. Además de suponer una puesta en práctica compleja y delicada, este tipo de arquitectura presenta un inconveniente en términos de integración. En efecto, una parte de la superficie del primer colector de corriente 3 está ocupada por los terminales de contacto 12 que, por consiguiente, limitan la superficie dedicada al primer electrodo 4. Non obstante, las propiedades electroquímicas de la microbatería y, por ejemplo, la capacidad (en $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$) son proporcionales a la superficie activa de la microbatería, en particular, a las dimensiones de las interfases primer electrodo 4/electrolito 5 y primer electrodo 4/primer colector de corriente 3. Se observa entonces una pérdida de superficie activa que es sinónimo de una pérdida tanto de prestaciones electroquímicas como de densidad de integración (número de dispositivos por unidad de superficie sobre el sustrato).

A título de ejemplo, el documento US-A20070238019 describe una microbatería con conexión eléctrica vertical con respecto al plano principal del sustrato 2. En esta configuración representada en la figura 2, un apilamiento depositado sobre un sustrato 2 comprende convencionalmente un cátodo 4 y un ánodo 6 separados por un electrolito 5. El sustrato 2 presenta una cara frontal 13 y una cara posterior 14. El primer y el segundo colectores de corriente, respectivamente 3 y 4, están dispuestos en la cara frontal 13 del sustrato 2. El sustrato 2 presenta conexiones transversales 15 desde los colectores de corriente, 3 y 4, en la cara frontal 13 hasta una carga exterior 16 para conectarla al nivel de la cara posterior 14 del sustrato 2. Esta configuración permite aumentar la superficie activa de la microbatería y mejorar asimismo las propiedades electroquímicas y la densidad de integración. No obstante, esta arquitectura presenta una puesta en práctica compleja, en la medida en que son precisas varias etapas de microfabricación (depósito, grabado, pulido mecanoquímico) para realizar las conexiones eléctricas verticales.

Se han propuesto otras arquitecturas de microbatería con una conexión vertical. Por ejemplo, se pueden citar los documentos JP-A-61165965, US-A2007087230 y DE-A-102008011523.

Sin embargo, las soluciones descritas en la técnica anterior siguen siendo insuficientes para superar los problemas relacionados con las tensiones mecánicas generadas por la conexión de contacto o siguen siendo difíciles de poner en práctica. En particular, la presencia de una zona localizada induce un punto de fragilidad dentro de la microbatería, más particularmente sujeto a deformaciones de volumen de la microbatería, que es susceptible de agrietarse, fisurarse o deslaminarse.

Objeto de la invención

El objeto de la invención es realizar una microbatería y un procedimiento de fabricación de una microbatería de este tipo que solucione los defectos de la técnica anterior.

5 En particular, el objeto de la invención es dar a conocer una microbatería que presenta un rendimiento de almacenamiento de energía optimizado, una alta densidad de integración y una vida útil mejorada. La microbatería está destinada a ser fabricada de acuerdo con un procedimiento de fabricación industrial que es fácil de poner en práctica, económicamente viable y compatible con las tecnologías aplicadas en el campo de la microelectrónica.

10 De acuerdo con la invención, este objeto se consigue mediante una microbatería y un procedimiento de fabricación de una microbatería de este tipo según las reivindicaciones adjuntas.

En particular, este objetivo se logra mediante el hecho de que los medios de conexión eléctrica están constituidos por al menos dos tabiques eléctricamente conductores que atraviesan la capa de encapsulación desde la cara interior hasta la cara exterior de dicha capa de encapsulación, presentando cada uno de dichos tabiques una pared inferior en contacto directo con la cara frontal del segundo conjunto de colector/electrodo y una pared superior que se abre sobre la cara exterior de la capa de encapsulación y por el hecho de que dichos tabiques forman una red de compartimentación dentro de la capa de encapsulación.

20 De acuerdo con un desarrollo particular, al menos dos tabiques son adyacentes y paralelos entre sí y están separados por una parte de la capa de encapsulación.

De acuerdo con una forma de realización preferente, al menos dos tabiques son adyacentes y paralelos entre sí y están separados por una parte de la capa de encapsulación y la distancia que separa los dos tabiques adyacentes y paralelos es menor que o igual a la inversa de la raíz cuadrada de la densidad de dislocaciones de dicha capa de encapsulación.

Breve descripción de los dibujos

30 Otras ventajas y características se extraerán más claramente de la descripción que viene a continuación de las formas particulares de realización de la invención, dadas a título de ejemplos no limitativos y representadas en los dibujos anexos, en los que:

La figura 1 representa, esquemáticamente y en sección, una microbatería con una conexión eléctrica plana de acuerdo con la técnica anterior.

La figura 2 representa, esquemáticamente y en sección, una microbatería con una conexión eléctrica vertical de acuerdo con la técnica anterior.

40 La figura 3 representa, esquemáticamente y en sección, una microbatería de acuerdo con una primera forma de realización particular de la invención.

Las figuras 4 a 10 representan, esquemáticamente y en sección, diferentes etapas de un procedimiento de fabricación de una microbatería de acuerdo con la figura 3.

45 La figura 11 representa, esquemáticamente y en sección, una microbatería de acuerdo con una segunda forma de realización particular de la invención.

La figura 12 representa, esquemáticamente y en vista desde arriba, una microbatería de acuerdo con una tercera forma de realización particular de la invención.

La figura 13 representa, esquemáticamente y en sección a lo largo de la línea AA de la figura 12, una microbatería según la tercera forma de realización particular de la invención.

55 La figura 14 representa, esquemáticamente y en vista desde arriba, una microbatería de acuerdo con una cuarta forma de realización particular de la invención.

La figura 15 representa, esquemáticamente y en sección a lo largo de la línea BB de la figura 14, una microbatería según la cuarta forma de realización particular de la invención.

Descripción de las formas particulares de realización

Haciendo referencia a la figura 3, una microbatería, también llamada batería «completamente sólida», comprende un apilamiento 17 de capas delgadas sólidas formado sobre un sustrato 2. El sustrato 2 puede ser una placa de silicio o una placa de silicio que contiene un circuito integrado para aplicaciones específicas, también llamado ASIC («*Application Specific Integrated Circuit*»). El sustrato 2 también puede estar recubierto por una capa de pasivación (no representada) constituida por un material dieléctrico, tal como dióxido de silicio (SiO_2) o por una bicapa constituida sucesivamente por una capa de SiO_2 y una capa de nitruro de silicio (Si_3N_4). La microbatería es, preferentemente, una microbatería de litio.

El apilamiento 17 tiene un espesor, ventajosamente, comprendido entre $2\ \mu\text{m}$ y $20\ \mu\text{m}$, preferentemente $15\ \mu\text{m}$.

El apilamiento 17 está recubierto por una capa de encapsulación 18 y comprende sucesivamente:

- un primer conjunto de colector/electrodo 19 en contacto directo con el sustrato 2,
- un electrolito sólido 20,
- un segundo conjunto de colector/electrodo 21 que tiene una cara frontal 22 (en la parte superior de la figura 3) en contacto directo con la cara interna 23 de la capa de encapsulación 18 y una cara posterior 14 (en la parte inferior de la figura 3) en contacto directo con el electrolito sólido 20, y
- medios de conexión eléctrica 25 del segundo conjunto de colector/electrodo 21 a una carga eléctrica exterior.

El primer y el segundo conjunto de colector/electrodo, respectivamente 19 y 21, están formados cada uno por lo menos por una capa delgada.

De acuerdo con una primera forma de realización particular representada en la figura 3, el primer conjunto de colector/electrodo 19 puede estar formado por un primer colector de corriente 26 y un electrodo positivo 27. El primer colector de corriente 26 está entonces en contacto directo con el sustrato 2 y el electrodo positivo 27 está situado entre el primer colector de corriente 26 y el electrolito sólido 20.

El segundo conjunto de colector/electrodo 21 puede comprender una capa delgada que constituye un electrodo negativo 28 y una capa delgada que constituye un segundo colector de corriente 29. El segundo conjunto 21 está formado, preferentemente, por el electrodo negativo 28 y el segundo colector de corriente 29. Como se representa en la figura 3, el segundo colector de corriente 29 está formado sobre el electrodo negativo 28 y el electrolito sólido 20 está dispuesto entre el electrodo positivo 27 y el electrodo negativo 28. En este caso, la cara frontal 22 y la cara posterior 24 del segundo conjunto de colector/electrodo 21 están formadas, respectivamente, por la cara frontal del segundo colector de corriente 29 y la cara posterior del electrodo negativo 28.

El primer y el segundo colectores de corriente, respectivamente 26 y 29, son metálicos, por ejemplo de platino (Pt), cromo, (Cr), oro (Au), titanio (Ti), tungsteno (W) o molibdeno (Mo).

El electrodo positivo 27 tiene una dimensión menor que la del primer colector de corriente 26, de manera que el electrodo positivo 27 no se extienda más allá del perímetro del primer colector de corriente 26 y no esté en contacto con el sustrato 2 o con la capa de pasivación del sustrato 2. Los materiales utilizados como materiales activos del electrodo positivo 27 puede ser o bien materiales no litados tales como, por ejemplo, los sulfuros o disulfuros de cobre (CuS o CuS_2), los oxisulfuros de wolframio (WO_yS_z), los disulfuros de titanio (TiS_2), los oxisulfuros de titanio (TiO_xS_y) o los óxidos de vanadio (V_xO_y), o bien materiales litados tales como, por ejemplo, los óxidos mixtos a base de litio tales como el óxido de litio y de cobalto (LiCoO_2), el óxido de litio y de níquel (LiNiO_2), el óxido de litio y de manganeso (LiMn_2O_4), el pentóxido de litio y de vanadio (LiV_2O_5) o el fosfato de litio y de hierro (LiFePO_4).

De manera convencional, el electrodo negativo 28 puede estar formado por uno o más materiales seleccionados entre los metales de transición y sus aleaciones, los metaloides y sus aleaciones, y los materiales de intercalación o de inserción de litio. El electrodo negativo 28 puede ser generador de iones Li^+ o también comprender un material activo de intercalación de litio. Los materiales utilizados como material activo del electrodo negativo 28 pueden ser materiales no litados tales como, por ejemplo, el silicio (Si) y sus aleaciones, tales como la aleación de silicio/germanio (SiGe), el estaño y sus aleaciones, tales como la aleación de estaño/cobre (Cu_6Sn_5), el carbono o un material de intercalación o de inserción de litio elegido entre los oxinitruros de estaño y silicio (SiTON), los nitruros de estaño (SnN_x), los nitruros de indio (InN_x), los óxidos de estaño, tales como el dióxido de estaño (SnO_2). Los materiales utilizados como materiales activos del electrodo negativo 28 pueden ser materiales litados, por ejemplo,

una aleación de SiLi_x o GeLi_x que comprenden menos del 30 % de litio o de un óxido mixto a base de litio tal como el óxido de litio y de níquel (LiNiO_2).

Evidentemente, los electrodos positivo y negativo, respectivamente 27 y 28, pueden tener invertidas sus posiciones en el apilamiento 17. Por ejemplo, el electrodo positivo 27 puede estar en la parte superior de la figura 3 y el electrodo negativo 28 en la parte inferior.

El electrolito sólido 20 está constituido por un material que permite la conducción de los iones de litio Li^+ . Preferentemente, se elegirán materiales eléctricamente aislantes y conductores iónicos. El electrolito sólido 20 puede ser un material vítreo a base de óxido de boro, de óxidos de litio o de sales de litio o, ventajosamente, un compuesto a base de litio tal como un oxinitruro de fósforo y de litio (LiPON) o un oxinitruro de fosfosilicato de litio (LiSiPON).

De manera convencional, la capa de encapsulación 18 está constituida por uno o más materiales elegidos a partir de los materiales poliméricos, cerámicos o metálicos.

Los medios de conexión eléctrica 25 están constituidos por al menos un tabique eléctricamente conductor que atraviesa la capa de encapsulación 18 desde la cara interior 23 (en la parte inferior de la figura 3) hasta la cara exterior 30 (en la parte superior de la figura 3) de la capa de encapsulación 18. En otras palabras, el tabique se abre sobre la cara exterior 30 de la capa de encapsulación 18. Se entiende por tabique un elemento delgado de poco grosor que determina las separaciones dentro de la capa de encapsulación 18. El tabique tiene una pared inferior 31, una pared superior 32 y paredes laterales 33 y tiene, preferentemente, una sección rectangular. El grosor del tabique está comprendido, de forma ventajosa, entre $0,5 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$, preferentemente entre $1 \mu\text{m}$ y $5 \mu\text{m}$. La altura del tabique o de las paredes laterales 33 del tabique es por lo menos igual al grosor de la capa de encapsulación 18. La pared inferior 31 está en contacto directo con la cara frontal 22 del segundo conjunto de colector/electrodo 21 y la pared superior 32 se abre sobre la cara exterior 30 de la capa de encapsulación 18.

Preferentemente, el tabique está formado por al menos un material eléctricamente conductor, elegido de forma ventajosa entre los metales y sus aleaciones, los polímeros y los óxidos metálicos. De forma ventajosa, el tabique está constituido únicamente por materiales conductores, por ejemplo titanio, wolframio, platino, níquel o cobre. Preferentemente, el tabique es sólido, es decir, completamente relleno de materiales.

Como se representa en la figura 3, la pared superior 32 del tabique forma, preferentemente, con la cara exterior 30 de la capa de encapsulación 18 una superficie plana común. Así pues, el tabique no sobresale de la superficie de la capa de encapsulación 18.

Asimismo, las paredes laterales 33 de cada tabique (a la derecha y a la izquierda en la figura 3) son perpendiculares a la cara frontal 22 del segundo conjunto de colector/electrodo 21. De esta manera, la expansión de volumen debida a la inserción y la desinserción de litio tiene poco efecto sobre una arquitectura de este tipo, dado que las tensiones mecánicas se generan principalmente en una misma dirección, representada por la flecha vertical en la figura 3, ortogonal con respecto al plano principal del sustrato 2.

Para una capa de encapsulación 18 que tiene un grosor uniforme por encima del segundo conjunto de colector/electrodo 21, la altura del tabique es sustancialmente igual al grosor de la capa de encapsulación 18 situada por encima del segundo conjunto 21. Se entiende por altura del tabique la altura de las paredes laterales 33 del tabique.

Para una capa de encapsulación 18 que tiene un grosor de capa no uniforme por encima del segundo conjunto de colector/electrodo 21, la altura del tabique es sustancialmente igual al grosor de la parte de la capa de encapsulación 18 situada en cada lado del tabique.

La presencia del tabique dentro de la capa de encapsulación 18 permite crear una discontinuidad de los defectos presentes en la capa de encapsulación 18 y reducir así las vías críticas de difusión de las especies susceptibles de degradar los elementos activos del apilamiento 17 de la microbatería. El tabique bloquea las impurezas y crea una zona de parada de la propagación de las fisuras en la capa de encapsulación 18.

Asimismo, dado que el tabique que tiene un grosor pequeño, la sección de contacto entre la pared inferior 31 y la cara interior 23 de la capa de encapsulación 18 se reduce en gran medida. Por consiguiente, la zona frágil de la microbatería, que está desprovista de encapsulación y protegida únicamente por el tabique, se reduce en gran

medida.

De acuerdo con una forma de realización particular, la fabricación de una microbatería de este tipo puede realizarse de acuerdo con un procedimiento de fabricación que comprende las etapas sucesivas representadas en las figuras 4 a 11 y que se describe a continuación.

Como se representa en la figura 4, el procedimiento de fabricación comprende el depósito en placa completa, sobre el sustrato 2, de un apilamiento 17 de capas delgadas que forman sucesivamente un primer colector de corriente 26, un electrodo positivo 27, un electrolito sólido 20, un electrodo negativo 28 y un segundo colector de corriente 29. En primer colector de corriente 26 y el electrodo positivo 27 forman el primer conjunto de colector/electrodo 19 y el segundo colector de corriente 29 y el electrodo negativo 28 forman el segundo conjunto de colector/electrodo 21.

Esta etapa viene seguida por el depósito en placa completa sobre el segundo conjunto de colector/electrodo 21 de una primera capa de protección 34. En esta configuración, la primera capa de protección 34 se deposita directamente sobre el segundo colector de corriente 29.

El depósito en placa completa se efectúa mediante cualquier procedimiento conocido, por ejemplo, mediante depósito PVD o CVD. El grosor de las capas delgadas está típicamente comprendido entre 0,1 μm y 5 μm .

La primera capa de protección 34 está constituido por uno o más materiales seleccionados entre los materiales poliméricos o cerámicos, que son de forma ventajosa no conductores, por ejemplo epóxido, acrilato, parileno, sílice o nitruro.

Cuando se precisa una etapa de recocido térmico para aumentar la cristalización de la capa delgada que constituye uno de los electrodos y mejorar su capacidad de inserción, esta etapa de recocido se puede realizar, de forma ventajosa, después del depósito en placa completa de la primera capa delgada, constituyendo así electrodo 27.

Como se representa en la figura 5, seguidamente se realiza al menos una zanja 35 en la primera capa de protección 34 mediante cualquier procedimiento conocido. De manera convencional, la zanja 35 se efectúa mediante procedimientos convencionales de enmascaramiento por fotolitografía, seguido de un grabado, por ejemplo, un grabado selectivo en seco de tipo grabado iónico reactivo (RIE, «*Reactive Ion Etching*»), o por grabado selectivo por vía húmeda.

La zanja 35 forma una matriz para realizar un tabique. El tabique está diseñado para introducir una discontinuidad en la primera capa de protección 34. Se entiende por matriz una hendidura hueca en el tabique. La zanja 35 atraviesa el grosor de la primera capa de protección 34 y se abre sobre la cara frontal 22 del segundo conjunto de colector/electrodo 21, es decir, la cara frontal del segundo colector de corriente 29.

De forma ventajosa, una o más zanjas periféricas 36 también se realizan de forma simultánea con la zanja 35 con el fin de definir la forma y las dimensiones finales de la microbatería. Las zanjas periféricas 36 atraviesan igualmente el grosor de la primera capa protección 34 y se abren sobre la cara frontal 22 del segundo conjunto de colector/electrodo 21, es decir, la cara frontal del segundo colector de corriente 29.

Como se representa en las figuras 6 y 7, la zanja 35 se rellena entonces con un material eléctricamente conductor. Esta la etapa de llenado comprende el depósito de una capa delgada 37 de material eléctricamente conductor sobre la primera capa de protección 34 mediante cualquier procedimiento conocido, seguido por un grabado selectivo de dicha capa delgada 37. A título de ejemplo, el grabado selectivo puede ser un proceso de grabado por vía seca.

Como se representa en la figura 6, el grosor de la zanja 35, denotado X_1 , es preferentemente menor que o igual al doble del grosor de la capa delgada 37, denotado X_2 , con el fin de que la zanja 35 esté completamente rellena por el material eléctricamente conductor que forma la capa delgada 37.

El grosor de la zanja o de las zanjas periféricas 36, denotadas X_3 , es preferentemente mayor que o igual al doble del grosor X_2 de la capa delgada 37. Así pues, las zanjas periféricas 36 que delimitan la microbatería no están completamente rellenas.

Como se representa en la figura 7, la capa delgada 37 se graba mediante cualquier procedimiento conocido, por ejemplo, mediante grabado por vía seca. A causa de la dimensionamiento particular de las zanjas 35 y 36, la capa delgada 37 situada en las zanjas periféricas 36 y sobre la cara exterior 30 de la primera capa de protección 34 (en la

parte superior de la figura 7) se elimina, dado que las partes de la capa delgada 37 están directamente expuestas a la solución de ataque del grabado, mientras que la parte de la capa delgada 37 en la zanja 35, que es más estrecha, no lo está. Al finalizar esta etapa de grabado, solo subsiste la parte de la capa delgada 37 en la zanja 35.

5 Esta etapa permite obtener un tabique dentro de la primera capa de protección 34 y, además, no requiere una operación de enmascaramiento antes del grabado.

Como se representa en la figura 8, después del llenado de la zanja 35, se realizan una o más etapas de grabado del apilamiento 17 mediante cualquier procedimiento conocido, para localizar la microbatería sobre el sustrato 2. El tipo
10 de grabado utilizado es función de la naturaleza de las capas delgadas que se han de grabar. Por lo tanto, se puede contemplar la realización de un enmascaramiento por fotolitografía seguido de una sola operación de grabado para grabar simultáneamente el segundo colector de corriente 29, el electrodo negativo 28, el electrolito sólido 20 y el electrodo positivo 27. A continuación se expone una parte de la superficie de la primera capa de protección 34 (a la derecha y a la izquierda en la figura 8). Esta etapa de grabado permite dar la forma final del apilamiento activo 17 de
15 la microbatería. La parte expuesta de la primera capa de protección 34 puede estar situada alrededor del apilamiento 17.

De acuerdo con una variante, el grabado del apilamiento 17 se realiza por una sucesión de grabados selectivos para una o más capas delgadas correspondientes al segundo colector de corriente 29, al electrodo negativo 28, al
20 electrolito sólido 20 o al electrodo positivo 27.

Como se representa en la figura 9, una segunda capa de protección 38 se realiza mediante cualquier procedimiento conocido, por ejemplo, mediante depósito seguido de grabado. La segunda capa de protección 38 forma con la segunda capa de protección 38 una capa continua ininterrumpida. De manera convencional, la segunda capa de
25 protección 38 está constituida por uno o más materiales elegidos a partir de los materiales poliméricos, cerámicos o metálicos. Las primera y segunda capas de protección, respectivamente 34 y 38, están constituidas de forma ventajosa por el mismo o los mismos materiales. La segunda capa de protección 38 recubre todas las partes laterales del apilamiento 17 (a la derecha y a la izquierda en la figura 9) y se extiende en cada lado del apilamiento 17 sobre el primer colector de corriente 26, sin recubrir, no obstante, la totalidad de la parte expuesta del primer
30 colector de corriente 26. Por lo tanto, las primera y segunda capas de protección, respectivamente 34 y 38, forman la capa de encapsulación 18.

La superficie expuesta del primer colector de corriente 26, situado en la periferia de la microbatería, constituye los puntos de contacto para una conexión a una carga eléctrica externa. Por lo tanto, como se ilustra en la figura 10, los
35 terminales de contacto 39 permiten conectar una carga eléctrica externa (no mostrada) a los primero y segundo colectores de corriente, respectivamente 26 y 29 y, por consiguiente, al electrodo positivo 27 y al electrodo negativo 28 de la microbatería. Los terminales de contacto 39 pueden estar dispuestos a cada lado del apilamiento 17, sobre la superficie expuesta del primer colector de corriente 26. De manera convencional, se sueldan alambres de contacto sobre los terminales de contacto 39 y se conectan a la carga eléctrica externa (figura 10).
40

De acuerdo con una segunda forma de realización particular representada en la figura 11, la microbatería es una microbatería «Li free». Antes de la primera carga de la microbatería, el segundo conjunto de colector/electrodo 21 está formado inicialmente por una sola capa delgada. Esta última está constituida por un metal o una aleación metálica. Esta capa delgada constituye una capa de revestimiento por depósito electrolítico de litio metálico. A
45 continuación, el depósito de litio se activa durante una carga de la microbatería. Como se describe en el documento WOA1-0060689, antes de su carga inicial, la microbatería no comprende la capa delgada de litio metálico que constituye el electrodo negativo 28. Esta última está constituida por el depósito electrolítica de litio metálico durante la carga de la microbatería. Después de la primera carga de la microbatería, el segundo conjunto de colector/electrodo 21 está formado por una capa delgada que constituye el segundo colector de corriente 29 y una
50 capa delgada de litio metálico que constituye el electrodo negativo 28 (figura 10).

El procedimiento para la fabricación de una microbatería de acuerdo con la segunda forma de realización particular es idéntico a la primera realización descrita anteriormente, con la excepción de que el electrodo negativo 28 y el segundo colector de corriente 29 se realizan mediante el depósito de una sola capa delgada.
55

De acuerdo con una tercera forma de realización particular representada en las figuras 12 y 13, los medios de conexión eléctrica 25 están constituidos por al menos dos tabiques eléctricamente conductores. Los tabiques forman una red de compartimentación 40 dentro de la capa de encapsulación 18.

Se entiende por «red de compartimentación» un conjunto formado por al menos dos tabiques de compartimentación que se entrecruzan, ventajosamente de forma regular, dividiendo dichos tabiques la capa de encapsulación 18 en varios compartimentos. La red de compartimentación crea así una o más zonas de parada de la propagación de las fisuras 41, que son susceptibles de formarse dentro de la capa de encapsulación 18, durante el funcionamiento de la microbatería.

Cada uno de los tabiques de la pared inferior 31 está en contacto directo con la cara frontal 22 del segundo conjunto de colector/electrodo 21 y la pared superior 32 se abre sobre la cara exterior 30 de la capa de encapsulación 18.

10 De acuerdo con una configuración ventajosa, al menos dos tabiques son adyacentes y paralelos entre sí. Así pues, los dos tabiques están separados entre sí por una parte de la capa de encapsulación 18. Las paredes laterales 33 de los tabiques son perpendiculares a la cara frontal 22 del segundo conjunto de colector/electrodo 21 y paralelas entre sí (figura 13).

15 La distancia que separa los dos tabiques adyacentes y paralelos, denotada L_1 , es preferentemente menor que o igual a la inversa de la raíz cuadrada de la densidad de dislocación, denotada d_d , de la capa de encapsulación 18. Se entiende por densidad de dislocaciones de la capa de encapsulación 18 la densidad de defectos por unidad de superficie. Por lo tanto, para reducir o eliminar la discontinuidad de los defectos, la configuración de la microbatería, en particular, la disposición de los tabiques uno con respecto al otro, tiene que cumplir la siguiente relación:

20

$$L_1 \leq \frac{1}{\sqrt{d_d}}$$

Por ejemplo, para una densidad de dislocaciones de 4 disloc/ μm^2 , la distancia L_1 que separa los dos tabiques adyacentes y paralelos tiene que ser menor que o igual a 0,5 μm^2 .

25

La red de compartimentación 40 crea una discontinuidad de los defectos presentes en la capa de encapsulación 18 y reduce así las vías críticas de difusión de las especies susceptibles de degradar los elementos activos del apilamiento 17 de la microbatería. De igual manera, cada tabique de la red de compartimentación 40 crea una zona de parada de la propagación de las fisuras 41 en la capa de encapsulación. Por lo tanto, la arquitectura de la microbatería limita las zonas frágiles de la microbatería, aumenta la densidad de integración y tiene el efecto de mejorar las prestaciones de la microbatería.

30

De acuerdo con una cuarta forma de realización particular representada en las figuras 14 y 15, la red de compartimentación 40 tiene una estructura de emparrillado con patrones en forma de paralelogramo, por ejemplo, un patrón cuadrado o rectangular.

35

Como se ilustra en la figura 14, la red de compartimentación 40 tiene, preferentemente, una estructura en forma de rejilla. La malla de tabiques forma en la capa de encapsulación 18 compartimentos aislados entre sí, lo que impide cualquier difusión de las especies susceptibles de deteriorar los elementos que constituyen el apilamiento 17 y las fisuras 41.

40

Asimismo, las paredes superiores 32 de los tabiques forman en la superficie de la capa de encapsulación 18 líneas de conexión que permiten la conexión eléctrica de la microbatería a una o más cargas eléctricas externas. Como se ilustra en la figura 14, se puede, por ejemplo, colocar al menos un terminal de contacto 39 sobre una línea de conexión, en contacto con una de las paredes superiores 32 de la red de compartimentación 40 y conectado al borne negativo de una carga eléctrica externa (no representada). Seguidamente, se coloca al menos otro terminal de contacto 39 en la superficie expuesta del primer colector de corriente 26 y conectado al borne positivo de la carga eléctrica externa.

45

De acuerdo con una variante no representada, la superficie expuesta del primer colector de corriente 26 está situada únicamente en un lado del apilamiento encapsulado 17, con el fin de limitar la superficie del sustrato dedicada al colector de corriente y mejorar la densidad de integración.

50

El procedimiento de fabricación de una microbatería de acuerdo con la tercera y cuarta formas de realización es idéntico al de la primera forma de realización descrita anteriormente, con la excepción de la forma de la matriz que permite realizar los tabiques que constituyen los medios de conexión eléctrica 25. Así pues, el procedimiento comprende la realización en la primera capa de protección 34 de al menos una zanja 35 que forma la matriz para

55

realizar los tabiques. De manera convencional, los tabiques se pueden realizar a partir de una sola zanja o de varias zanjas.

5 La invención no está en modo alguno limitada a las formas de realización descritas anteriormente. En particular, la capa de encapsulación 18 está constituida únicamente por la primera capa de protección 34. Así pues, el procedimiento de fabricación difiere del de la primera forma de realización descrita anteriormente en que el grabado del apilamiento 17 se realiza antes que el de la primera capa de protección 34 y en que la primera capa de protección 34 se deposita sobre el primer colector de corriente 26 y el apilamiento 17 de manera que recubra completamente el apilamiento 17. Seguidamente, la zanja o las zanjas se realizan directamente sobre la capa de
10 encapsulación 18.

Se ha realizado un microbatería de litio que tiene una arquitectura optimizada, con conexión vertical, de acuerdo con el procedimiento de fabricación de la invención. La arquitectura de esta batería evita la presencia de una conexión de contacto que fragiliza la capa de encapsulación 18 y deteriora sus propiedades mecánicas y herméticas.

15 La microbatería de acuerdo con la invención tiene una arquitectura que permite limitar la superficie del sustrato dedicada a los colectores de corriente y mejorar la densidad de integración. Asimismo, la presencia de tabiques y, en particular, de una red de compartimentación, permite conservar el efecto de barrera de la capa de encapsulación, limitando las zonas frágiles, y mejorar las prestaciones de la batería, en particular, su vida útil, en comparación con
20 las microbaterías de la técnica anterior.

Estas microbaterías encuentran numerosas aplicaciones industriales, en particular en el campo de la microelectrónica, donde la miniaturización de los componentes y los requisitos de autonomía imponen el uso de acumuladores más pequeños, más potentes y con vidas útiles más prolongadas.

25 A diferencia de los procedimientos de fabricación de acuerdo con la técnica anterior, que requieren varias etapas, a menudo complejas, de depósito y grabado de las diferentes capas que forman la microbatería de litio, el procedimiento de fabricación de acuerdo con la invención es fácil de poner en práctica y simple. De manera característica, el procedimiento de fabricación se puede realizar con un número reducido de etapas de grabado y de
30 enmascaramiento, en particular, solo es necesaria una etapa para el grabado del apilamiento 17. Puesto que las interfases funcionales de la microbatería están protegidas durante el curso del procedimiento de fabricación, se conserva adicionalmente la calidad de estas interfases.

Tal procedimiento de fabricación de una microbatería de litio es compatible con las tecnologías aplicadas en el
35 campo de la microelectrónica, lo que permite, en particular, incorporar una microbatería de litio de este tipo sobre un microcomponente y reducir los costes de fabricación.

REIVINDICACIONES

1. Microbatería que comprende un apilamiento (17) de capas delgadas sólidas formadas sobre un sustrato (2), estando recubierto dicho apilamiento (17) por una capa de encapsulación (18) y que comprende 5 sucesivamente:
- un primer conjunto de colector/electrodo (19) en contacto directo con el sustrato (2),
 - un electrolito sólido (20),
 - un segundo conjunto de colector/electrodo (21) que tiene una cara frontal (22) en contacto directo con la cara 10 interna (23) de la capa de encapsulación (18) y una cara posterior (24) en contacto directo con el electrolito sólido (20), y
 - medios de conexión eléctrica (25) del segundo conjunto de colector/electrodo (21) a una carga eléctrica externa,
- Microbatería **caracterizada porque** los medios de conexión eléctrica (25) están constituidos por al menos dos 15 tabiques eléctricamente conductores que atraviesan la capa de encapsulación (18) desde la cara interior (23) hasta la cara exterior (30) de dicha capa de encapsulación (18), presentando cada uno de dichos tabiques una pared inferior (31) en contacto directo con la cara frontal (22) del segundo conjunto de colector/electrodo (21) y una pared superior (32) que se abre sobre la cara exterior (30) de la capa de encapsulación (18) y **porque** dichos tabiques forman una red de compartimentación (40) dentro de la capa de encapsulación (18). 20
2. Microbatería de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** al menos dos tabiques son adyacentes y paralelos entre sí y están separados por una parte de la capa de encapsulación (18).
3. Microbatería de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada porque** la distancia que separa los dos 25 tabiques adyacentes y paralelos es menor que o igual a la inversa de la raíz cuadrada de la densidad de dislocaciones de dicha capa de encapsulación (18).
4. Microbatería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la red de compartimentación (40) tiene una estructura de emparrillado con patrones en forma de paralelogramo, 30 preferentemente en forma de una rejilla.
5. Microbatería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** las paredes laterales (33) de cada tabique son perpendiculares a la cara frontal (22) del segundo conjunto de colector/electrodo (21). 35
6. Microbatería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la pared superior (32) del tabique forma junto con la cara exterior (30) de la capa de encapsulación (18) una superficie plana común.
- 40 7. Procedimiento de fabricación de una microbatería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** comprende las siguientes etapas sucesivas:
- depósito en placa completa, sobre el sustrato (2), de un apilamiento (17) de capas delgadas formando sucesivamente un primer conjunto de colector/electrodo (19), un electrolito sólido (20), un segundo conjunto de 45 colector/electrodo (21),
 - depósito en placa completa sobre el segundo conjunto de colector/electrodo (21) de una primera capa de protección (34),
 - realización en la primera capa de protección (34) de al menos una zanja (35) que forma una matriz para realizar los tabiques, atravesando dicha zanja (35) el espesor de la primera capa de protección (34) y abriéndose sobre la cara 50 frontal (22) del segundo conjunto de colector/electrodo (21), y
 - llenado de la zanja (35) con un material eléctricamente conductor.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** la etapa de llenado comprende el depósito de una capa delgada (37) de material eléctricamente conductor sobre la primera capa de 55 protección (34), seguido por un grabado selectivo de dicha capa delgada (37).
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 y 8, **caracterizado porque** comprende, después del llenado de la zanja (35), una o más etapas de grabado del apilamiento (17) para localizar la microbatería sobre el sustrato (2).

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque**, después del grabado del apilamiento (17), se realiza una segunda capa de protección (38) que recubre todas las partes laterales del apilamiento (17) y formando con la primera capa de protección (34) una capa de encapsulación (18).

5

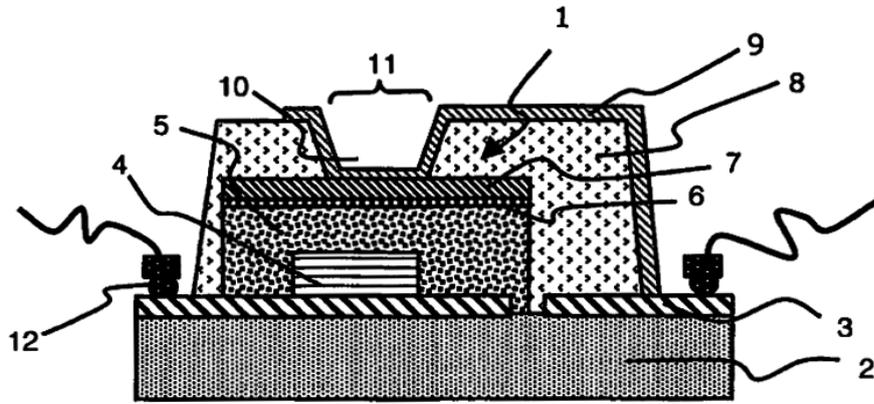


Figura 1 (Técnica anterior)

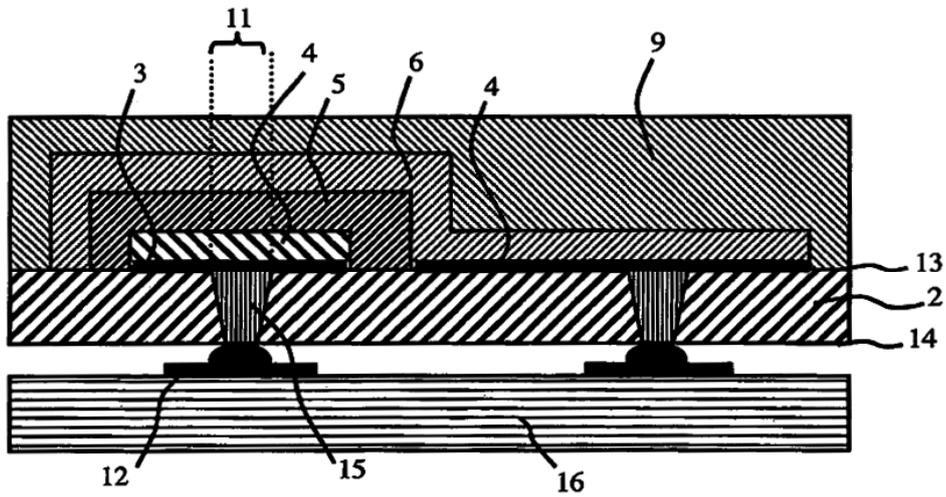


Figura 2 (Técnica anterior)

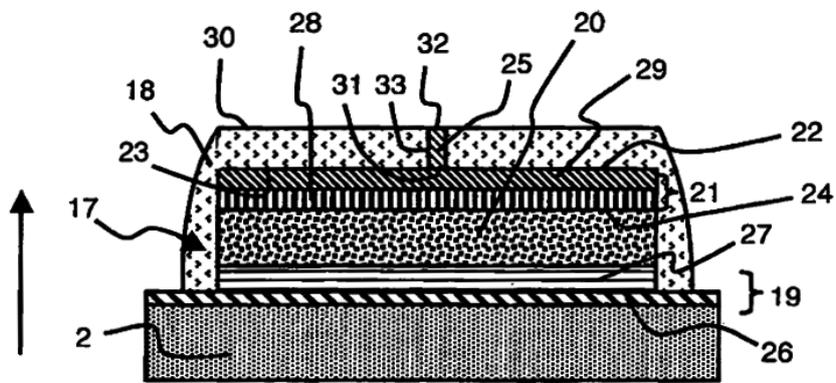


Figura 3

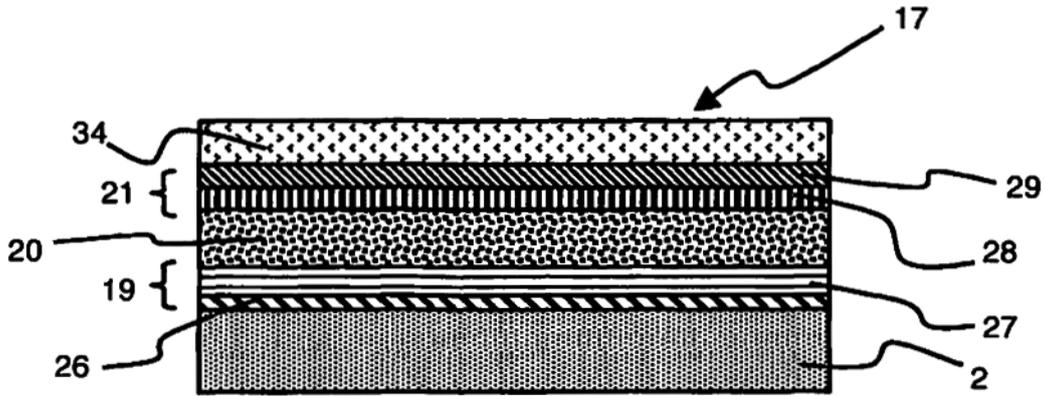


Figura 4

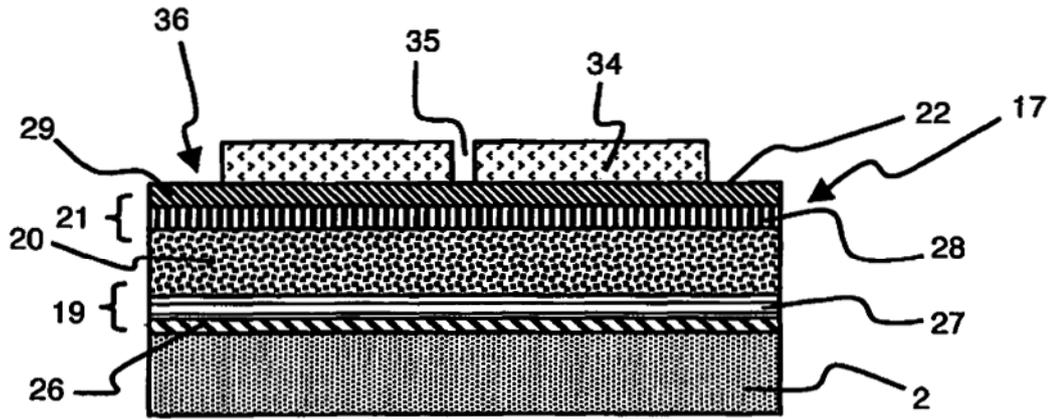


Figura 5

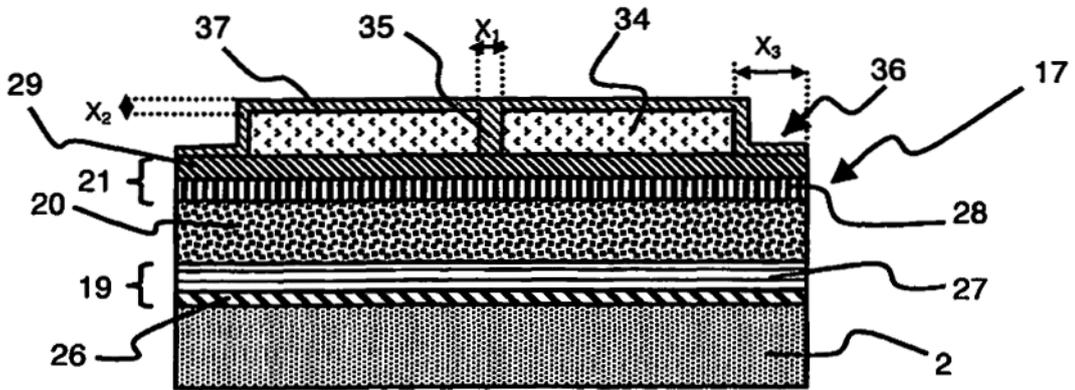


Figura 6

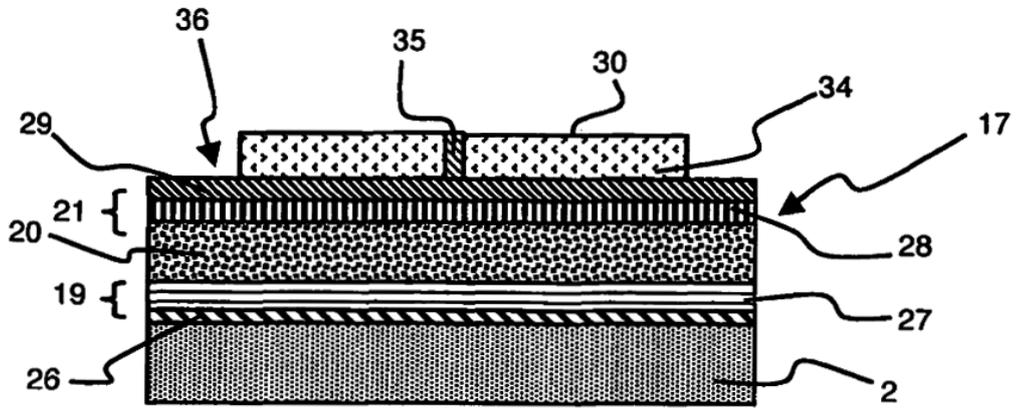


Figura 7

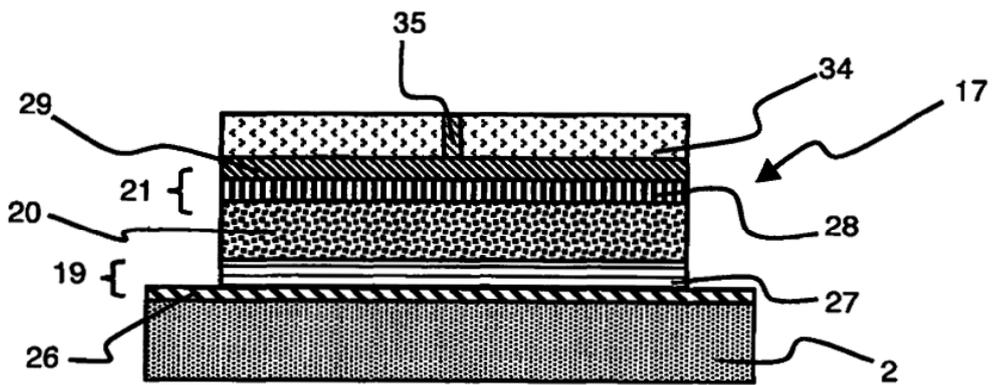


Figura 8

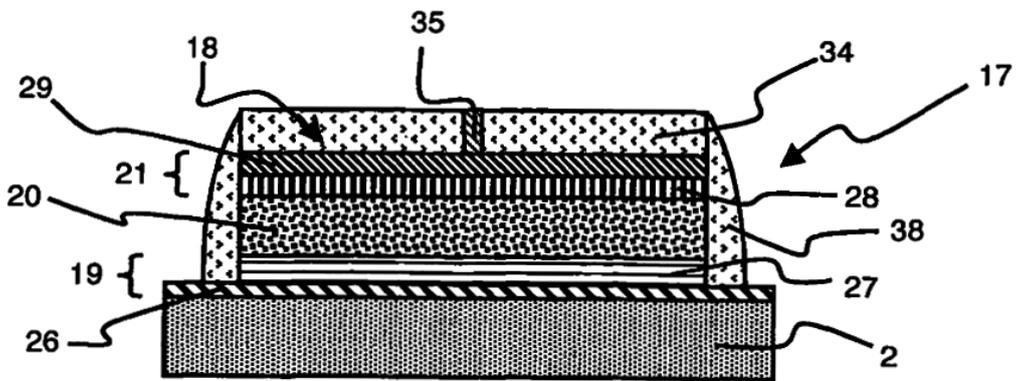


Figura 9

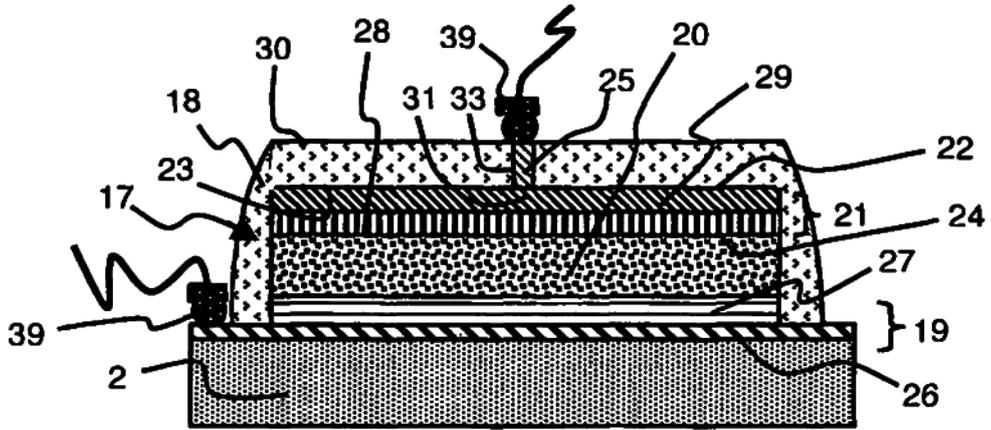


Figura 10

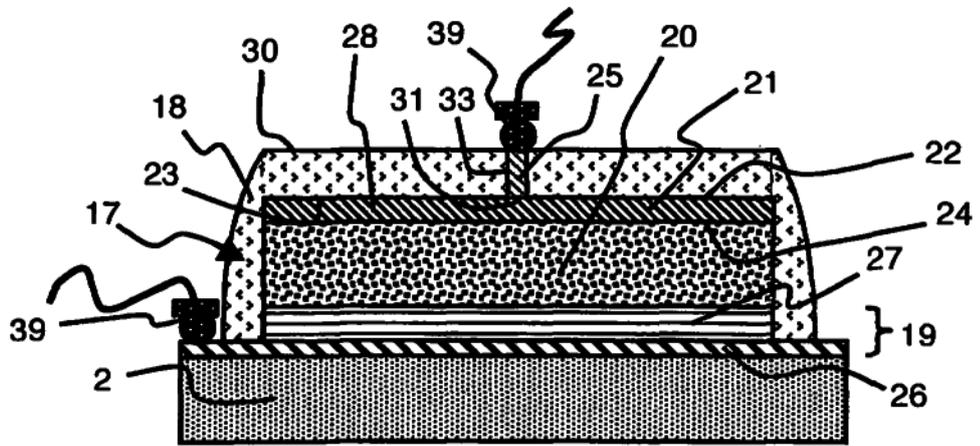


Figura 11

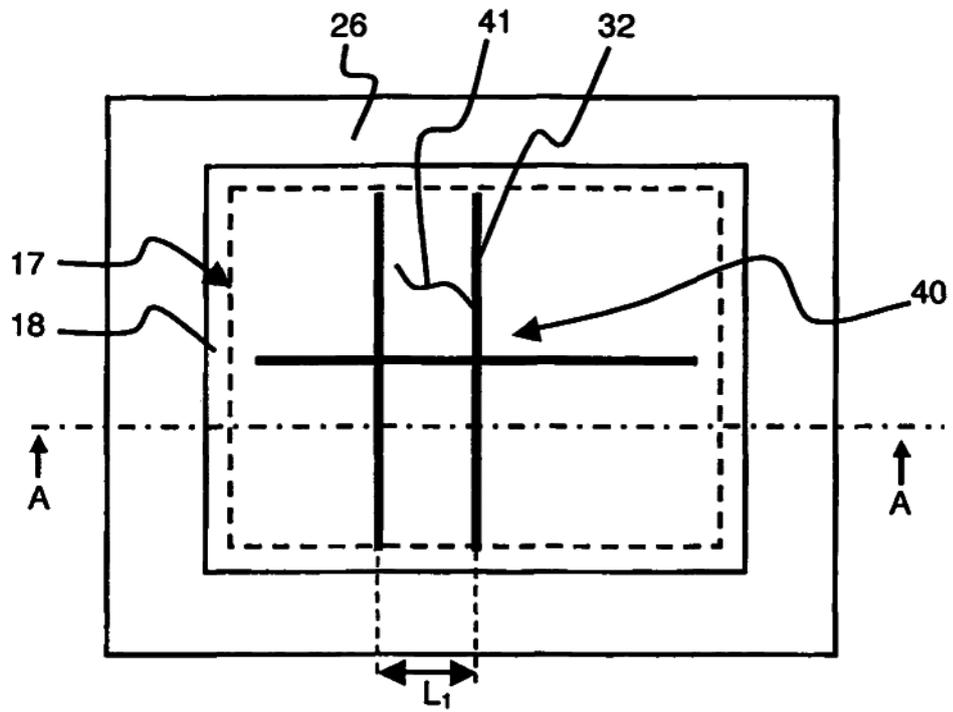


Figura 12

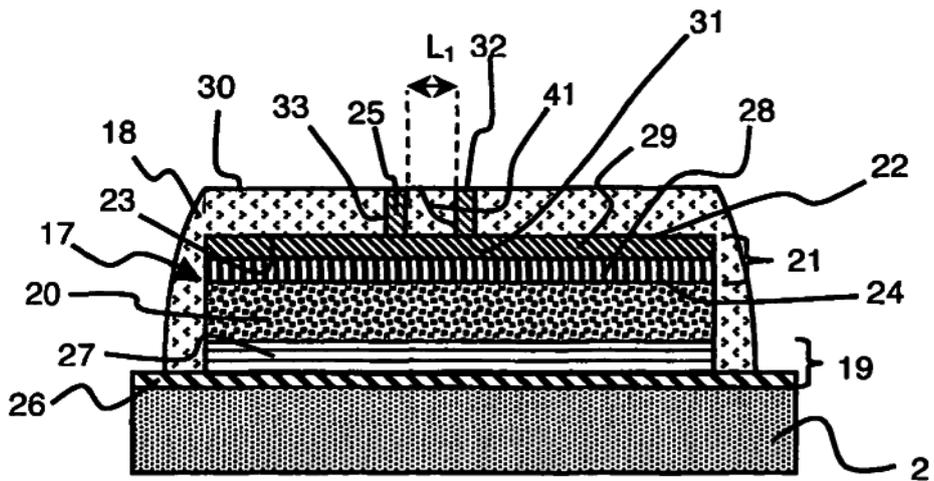


Figura 13

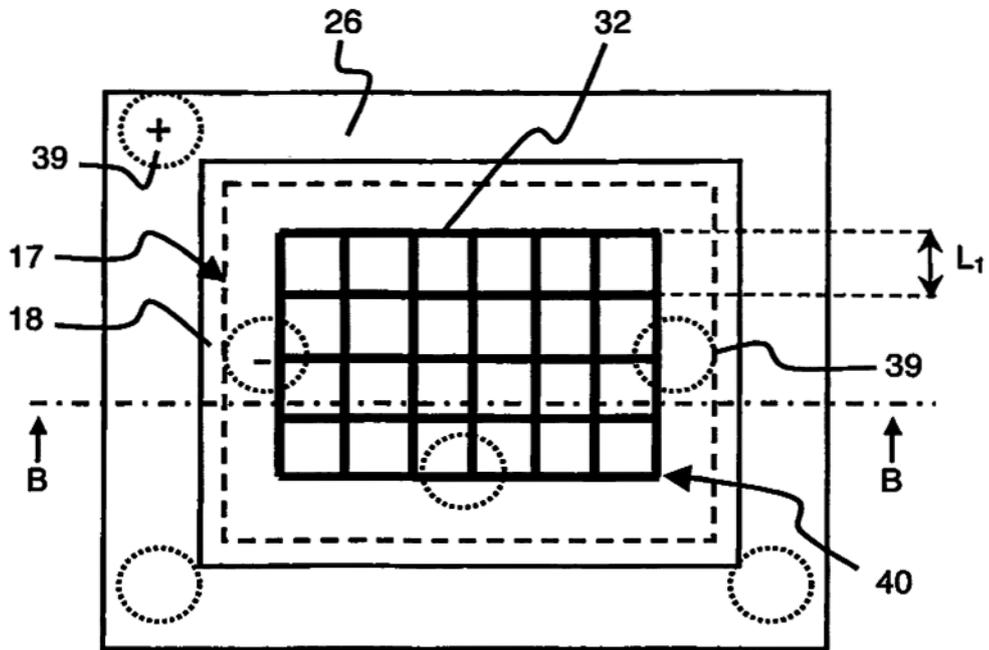


Figura 14

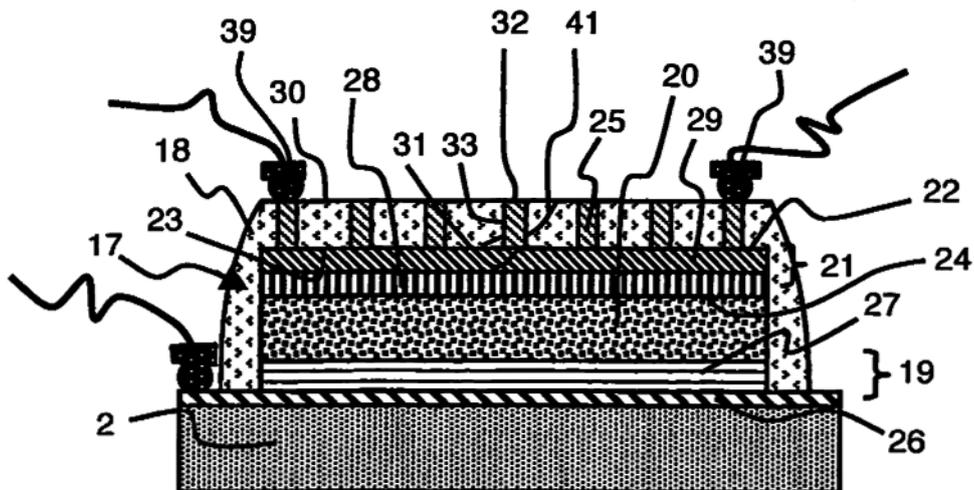


Figura 15