

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 873 856

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

04 51740

⑤1 Int Cl⁸ : H 01 M 10/38 (2006.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30.07.04.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 03.02.06 Bulletin 06/05.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement public à caractère scientifique technique et industriel — FR.

⑦2 Inventeur(s) : SALOT RAPHAEL et BOUCHER HENRI.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : BREVATOME.

⑤4 PROCÉDE POUR AUGMENTER LA CONDUCTIVITE IONIQUE D'UN ELECTROLYTE SOLIDE LITHIE, ELECTROLYTE SUSCEPTIBLE D'ETRE OBTENU PAR CE PROCÉDE ET SES UTILISATIONS.

⑤7 La présente invention se rapporte à un procédé pour augmenter la conductivité ionique d'un électrolyte solide lithié, qui comprend le dépôt sur un substrat d'au moins une couche de cet électrolyte et d'au moins une couche de lithium, la couche d'électrolyte étant déposée sur le substrat avant ou après la couche de lithium.

Elle se rapporte également à un électrolyte susceptible d'être obtenu par ce procédé ainsi qu'aux utilisations de cet électrolyte: réalisation de batteries au lithium en couches minces et, notamment, de microbatteries pour cartes à puces, étiquettes "intelligentes", articles d'horlogerie, outils de communication miniaturisés, microsystèmes du type capteurs, actuateurs, circuits microfluidiques; réalisation de cellules électrochromes et de supercapacités en couches minces.

FR 2 873 856 - A1



**PROCEDE POUR AUGMENTER LA CONDUCTIVITE IONIQUE D'UN
ELECTROLYTE SOLIDE LITHIE, ELECTROLYTE SUSCEPTIBLE
D'ETRE OBTENU PAR CE PROCEDE ET SES UTILISATIONS**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à un procédé pour augmenter la conductivité ionique d'un électrolyte solide lithié, à un électrolyte susceptible
10 d'être obtenu par ce procédé ainsi qu'aux utilisations de cet électrolyte.

Un tel électrolyte peut, en premier lieu, être utilisé pour la réalisation de batteries au lithium en couches minces et, en particulier, de
15 microbatteries destinées à entrer dans la constitution de cartes à puces, notamment en vue d'en renforcer la sécurité, d'étiquettes "intelligentes", d'articles d'horlogerie, d'outils de communication miniaturisés tels que des téléphones et micro-ordinateurs portables,
20 ou encore de microsystemes du type capteurs physiques, chimiques ou biocapteurs, actuateurs, circuits microfluidiques et analogues.

Il peut, également, être utilisé pour la réalisation de cellules électrochromes ou de
25 supercapacités en couches minces.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Les microbatteries "tout solide" sont des batteries dont tous les composants (collecteurs de courant, électrodes positive et négative, électrolyte)
30 se présentent sous forme de couches minces et

constituent un empilement actif qui mesure au total de l'ordre de 10 à 15 microns d'épaisseur. Cet empilement actif est encapsulé dans un matériau propre à le protéger du milieu environnant et, notamment, de l'humidité, et qui se présente également sous forme de films minces.

Le principe de fonctionnement de ces microbatteries repose sur l'insertion et la désinsertion (intercalation-désintercalation) d'ions d'un métal alcalin ou de protons dans l'électrode positive. Il s'agit le plus souvent d'ions lithium issus d'une électrode en lithium métallique.

Les couches minces sont réalisées par dépôt physique en phase vapeur (ou PVD pour *Physical Vapor Deposition*) ou par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour *Chemical Vapor Deposition*) selon la nature des matériaux qui les constituent. Différents matériaux peuvent, en effet, être utilisés. Ainsi, par exemple :

- les collecteurs de courant, qui sont métalliques, peuvent être à base de platine, de chrome, d'or ou de titane ;

- l'électrode positive peut être constituée de LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , CuS , CuS_2 , WO_yS_z , TiO_yS_z ou de V_2O_5 ;

- l'électrolyte, qui doit être à la fois bon conducteur ionique et isolant électronique, peut être un matériau vitreux à base d'un oxyde de bore, d'un oxyde de lithium ou d'un sel de lithium, et notamment à base de phosphate lithié comme un LiPON ou un LiSiPON qui représentent à ce jour les électrolytes les plus performants ;

- l'électrode négative peut être formée de lithium métallique, d'un alliage métallique à base de lithium ou bien d'un composé d'insertion du type SiTON, SnN_x, InN_x ou SnO₂ ; tandis que

5 • le matériau d'encapsulation peut être une céramique, un polymère du type hexaméthylsiloxane ou parylène, un métal ou bien il peut être formé par la superposition de différentes couches constituées par ces matériaux.

10 Selon les matériaux utilisés, la tension de fonctionnement des microbatteries "tout solide" est comprise entre 1 et 4 volts, tandis que leur capacité surfacique est de l'ordre de quelques dizaines de microampères heure par cm².

15 Ces microbatteries présentent de nombreux avantages. En particulier, le caractère solide et, qui plus est, en couches minces des éléments qui les constituent permet de les fabriquer dans une grande variété de formes et de surfaces, avec une potentialité
20 de production industrielle automatisée, à cadence élevée et donc à faible coût.

De nombreuses applications imposent, toutefois, d'étendre leur gamme de fonctionnement vers les basses températures. Ceci implique de réduire leur
25 résistance interne et donc d'augmenter la conductivité ionique de l'électrolyte. L'électrolyte lithié le plus performant actuellement préconisé a une conductivité ionique de $2 \cdot 10^{-6}$ à 10^{-5} siemens/cm (S/cm). Il est, par ailleurs, nécessaire que l'électrolyte présente une
30 épaisseur de l'ordre du micron pour éviter un court-

circuit et une autodécharge. De ce fait, la résistance due à l'électrolyte est de l'ordre de 100 ohm.cm².

Les Inventeurs se sont, donc, fixés pour but de parvenir à augmenter la conductivité ionique des électrolytes solides lithiés classiquement utilisés dans les batteries au lithium et, notamment, dans les microbatteries.

Les Inventeurs se sont, de plus, fixés pour but d'obtenir cette augmentation de conductivité ionique en n'utilisant que des techniques compatibles avec les procédés de production industrielle de la microélectronique et, en particulier, avec un montage des microbatteries dans des microsystemes par la technologie dite "Above-IC" qui vise à placer ces microbatteries en partie supérieure des circuits intégrés.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ces buts sont atteints, et d'autres encore, par un procédé pour augmenter la conductivité ionique d'un électrolyte solide lithié, qui comprend le dépôt sur un substrat :

- d'au moins une couche de cet électrolyte, et
 - d'au moins une couche de lithium,
- et dans lequel la couche d'électrolyte est déposée sur le substrat avant ou après la couche de lithium.

Ainsi, le procédé selon l'invention utilise le principe selon lequel la conductivité ionique d'un matériau est directement liée au nombre d'ions mobiles présents dans ce matériau, et consiste à enrichir

l'électrolyte, dont on souhaite augmenter la conductivité ionique, en ions lithium au cours de sa fabrication, en associant une ou plusieurs couches de cet électrolyte à une ou plusieurs couches de lithium.

5 Le lithium ayant tendance à diffuser naturellement dans l'électrolyte, on obtient au final un matériau homogène dont la conductivité ionique est augmentée.

Le procédé selon l'invention comprend, de préférence, le dépôt sur le substrat de plusieurs
10 couches d'électrolyte et de plusieurs couches de lithium de sorte à obtenir un empilement constitué d'une alternance de couches d'électrolyte et de couches de lithium.

Conformément à l'invention, on préfère que
15 cet empilement commence et se termine par une couche d'électrolyte de manière à ce que ce dernier serve d'encapsulant au lithium et l'empêche de réagir avec le milieu environnant.

Aussi, le procédé selon l'invention
20 comprend-t-il, préférentiellement, le dépôt sur le substrat :

- a) d'une couche d'électrolyte,
- b) d'une couche de lithium, et
- c) d'une couche d'électrolyte,

25 les étapes b) et c) étant répétées une ou plusieurs fois.

Avantageusement, les étapes b) et c) sont répétées de 1 à 30 fois, ce qui conduit à un empilement comprenant de 3 à 32 couches d'électrolyte pour de 2 à
30 31 couches de lithium.

Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend, de plus, une étape de recuit de cet empilement de couches à une température allant de 100 à 300°C et sous atmosphère neutre, par exemple d'argon, un tel recuit permettant, en effet, de favoriser la diffusion du lithium dans les couches d'électrolyte et, ainsi, de conférer au matériau final une concentration en lithium très homogène et d'augmenter encore sa conductivité ionique (de l'ordre de 25%).

De préférence, le recuit est effectué à une température d'environ 200°C pendant environ 1 heure, soit *in situ*, c'est-à-dire dans le même bâti que celui où est réalisé le dépôt des couches d'électrolyte et de lithium sur le substrat, soit dans un autre bâti.

Le dépôt des couches d'électrolyte et de lithium peut être réalisé par les techniques classiques de dépôt de couches minces et, en particulier, par les techniques PVD. Notamment, on dépose les couches d'électrolyte par pulvérisation cathodique radiofréquence (ou RF pour "radiofrequency") ou en courant continu (ou DC pour "direct current"), tandis que l'on dépose les couches de lithium par évaporation thermique sous vide.

Le substrat peut notamment être constitué par une électrode (négative ou positive), elle-même déposée sur un collecteur de courant.

Selon l'invention, l'électrolyte peut être tout électrolyte contenant du lithium qui est apte à être déposé en couches et, en particulier, en couches

minces, c'est-à-dire en couches d'épaisseur au plus égale à 5 microns.

Il peut, en particulier, être choisi parmi les verres à base de phosphate lithié comme un LiPON, par exemple de formule $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, ou un LiSiPON, par exemple de formule $\text{Li}_{2,9}\text{Si}_{0,45}\text{PO}_{1,6}\text{N}_{1,3}$, dont les conductivités ioniques varient de 10^{-7} à 10^{-5} S/cm ; les verres à base de borate comme les LiBSO de formule $x\text{Li}_2\text{SO}_4-(1-x)\text{LiBO}_2$, les verres de formule $(1-x)[y\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3]-x\text{Li}_2\text{SO}_4$ ou encore le verre $\text{Li}_2\text{O}-\text{SeO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$, dont les conductivités ioniques varient de 10^{-7} à $2 \cdot 10^{-6}$ S/cm ; les verres sulfure comme le verre $\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Li}_2\text{S}$, dont la conductivité ionique est de l'ordre de 10^{-4} S/cm, ou le verre $\text{P}_2\text{S}_5\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{LiI}$; les verres oxysulfure comme le verre $\text{SiS}_2-\text{LiS}-\text{Li}_4\text{GeO}_4$, dont la conductivité ionique est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5}$ S/cm ; et les verres sulfate comme LiSO_4 , dont la conductivité ionique est de l'ordre de 10^{-5} S/cm.

Parmi ceux-ci, on préfère utiliser un LiPON ou un LiSiPON, qui présentent l'avantage d'être stables électrochimiquement et d'être chimiquement inertes par rapport au lithium.

Avantageusement, les couches d'électrolyte présentent chacune une épaisseur de 50 nm à 1 μm environ, tandis que les couches de lithium présentent chacune une épaisseur de 10 nm à 0,5 μm environ.

Le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages. En effet, bien qu'il comprenne le dépôt sur un substrat de deux matériaux différents sous forme de couches, il conduit à l'obtention d'un électrolyte très homogène, enrichi en ions lithium (de

+ 10 à + 100% en poids de lithium) et qui présente, de ce fait, une conductivité ionique nettement augmentée. Il présente aussi l'avantage d'être parfaitement compatible avec les procédés de production industrielle
5 utilisés en microélectronique et, notamment, avec un montage de microbatteries dans des microsystèmes en "Above-IC".

L'invention a, aussi, pour objet un électrolyte solide lithié à conductivité ionique
10 renforcée, qui est susceptible d'être obtenu par un procédé tel que précédemment défini.

Un tel électrolyte est apte à abaisser la résistance interne des batteries et, en particulier, des microbatteries, dans lequel il est intégré et, par
15 voie de conséquence, d'améliorer leur comportement en puissance et d'étendre leur gamme de fonctionnement vers les basses températures.

L'invention a donc, encore, pour objet une batterie au lithium qui comprend au moins un
20 électrolyte solide lithié tel que précédemment défini, disposé entre deux électrodes. L'une de ces électrodes peut être, par exemple, en lithium métallique (électrode négative), tandis que l'autre peut être constituée, par exemple, d'oxysulfure de titane
25 (électrode positive).

En particulier, cette batterie est une microbatterie.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du
30 complément de description qui suit, qui se rapporte à

un exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Bien entendu, cet exemple n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne constitue en aucun cas une limitation de cet objet.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ D'UN MODE DE MISE EN OEUVRE PARTICULIER

Dans un bâti ALCATEL 650 multicible (diamètre des cibles de pulvérisation : 150 mm), on réalise un électrolyte solide lithié en déposant, sur un wafer de silicium de 100 mm de diamètre, trois couches de LiPON de formule $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$ de 300 nm d'épaisseur chacune, séparées les unes des autres par une couche de lithium de 100 nm d'épaisseur, et en soumettant l'empilement de couches ainsi obtenu (LiPON/Li/LiPON/Li/LiPON) à un recuit à 200°C pendant 1 heure, sous atmosphère d'argon.

Le dépôt des couches de LiPON est effectué par pulvérisation cathodique RF, à partir d'une cible de Li_3PO_4 , sous atmosphère d'azote. Les paramètres de ce dépôt sont les suivants :

cible refroidie à l'eau
substrat non refroidi
distance cible/substrat : 95 mm
pression résiduelle dans l'enceinte : 10^{-6} mbar
puissance : 1,5 W/cm²
pression pendant le dépôt : 2 Pa (N₂ pur)
vitesse de dépôt : 0,37 μm/heure (l'épaisseur des couches de LiPON est une fonction linéaire du temps de dépôt).

Le dépôt des couches de lithium est, lui, effectué par évaporation thermique, à partir d'une cible de lithium métallique avec les paramètres suivants :

- 5 substrat non refroidi
 distance cible/substrat : 95 mm
 pression résiduelle dans l'enceinte : 10^{-6} mbar
 puissance : 110 A
 vitesse de dépôt : 0,8 $\mu\text{m}/\text{heure}$ (l'épaisseur des
10 couches est également une fonction linéaire du
 temps de dépôt et est contrôlée par microbalance
 à quartz).

 L'électrolyte solide lithié ainsi obtenu
 présente une conductivité ionique de 5.10^{-6} S/cm, soit
15 2,5 fois plus élevée que celle du LiPON qui est de
 2.10^{-6} S/cm.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour augmenter la conductivité ionique d'un électrolyte solide lithié, comprenant le dépôt sur un substrat :

- d'au moins une couche de cet électrolyte, et
 - d'au moins une couche de lithium,
- et dans lequel ladite couche d'électrolyte est déposée sur le substrat avant ou après la couche de lithium.

2. Procédé selon la revendication 1, qui comprend le dépôt sur le substrat de plusieurs couches d'électrolyte et de plusieurs couches de lithium de sorte à obtenir un empilement constitué d'une alternance de couches d'électrolyte et de couches de lithium.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, qui comprend le dépôt sur le substrat :

- a) d'une couche d'électrolyte,
 - b) d'une couche de lithium, et
 - c) d'une couche d'électrolyte,
- et dans lequel les étapes b) et c) sont répétées une ou plusieurs fois.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel les étapes b) et c) sont répétées de 1 à 30 fois.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend, de plus, une étape de recuit de l'électrolyte à une température allant de 100 à 300°C et sous atmosphère neutre.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le recuit est effectué à une température d'environ 200°C pendant environ 1 heure.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la ou les couches d'électrolyte sont déposées par pulvérisation cathodique.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la ou les couches de lithium sont déposées par évaporation thermique sous vide.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrolyte est choisi parmi les verres à base de phosphate lithié, les verres à base de borate lithié, les verres sulfure, les verres oxysulfure et les verres sulfate.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'électrolyte est un LiPON ou un LiSiPON.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la ou les couches d'électrolyte présentent chacune une épaisseur de 50 nm à 1 μm environ.

5

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la ou les couches de lithium présentent chacune une épaisseur de 10 nm à 0,5 μm environ.

10

13. Electrolyte solide lithié à conductivité ionique renforcée, susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

15

14. Batterie au lithium, comprenant au moins un électrolyte solide lithié selon la revendication 13, disposé entre deux électrodes.

20

15. Batterie au lithium selon la revendication 14, qui est une microbatterie.

25

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0451740 FA 656009

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 08-03-2005

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004023106 A1	05-02-2004	US 2004219434 A1	04-11-2004
US 4645726 A	24-02-1987	JP 1965321 C	25-08-1995
		JP 6101335 B	12-12-1994
		JP 61126770 A	14-06-1986
WO 03043108 A	22-05-2003	WO 03043108 A1	22-05-2003
		US 2003162094 A1	28-08-2003
JP 56156673 A	03-12-1981	AUCUN	