

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 22.10.01.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 25.04.03 Bulletin 03/17.

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 de caractère scientifique technique et industriel — FR.

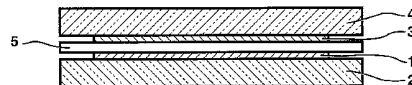
72) Inventeur(s) : SALOT RAPHAEL, MARTINET SEBASTIEN, BRUN JEAN et POUPON GILLES.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : CABINET HECKE.

54) PROCEDE DE FABRICATION D'UNE MICRO-BATTERIE.

57) Les électrodes (1, 3) sont formées par enduction et compression à froid sur des feuillards métalliques (2, 4). Elles sont ensuite assemblées, par pressage à chaud, avec une membrane électrolytique (5). Les feuillards métalliques (2, 4) sont ensuite retirés, de préférence par décollement mécanique. Des collecteurs de courant sont ensuite formés, sur chacune des électrodes, par des techniques, du type PVD, classiques en microélectronique. La micro-batterie, de faible épaisseur et de grande capacité surfacique, ainsi obtenue peut alors être intégrée dans un circuit intégré, notamment par collage par l'intermédiaire de billes de connexion en indium.



Procédé de fabrication d'une micro-batterie

Domaine technique de l'invention

5

L'invention concerne un procédé de fabrication d'une micro-batterie comportant une membrane électrolytique disposée entre des première et seconde électrodes et des collecteurs de courant disposés de part et d'autre des première et seconde électrodes.

10

État de la technique

Une micro-batterie au lithium, sous forme de films minces, dont l'épaisseur est comprise entre $7\mu\text{m}$ et $30\mu\text{m}$ (de préférence de l'ordre de $15\mu\text{m}$), est classiquement formée par les techniques de dépôt en phase vapeur par voie chimique (« chemical vapor deposition » :CVD) ou physique (« physical vapor deposition » :PVD). Une micro-batterie de ce type est, par exemple décrite dans le document WO-A-9848467.

20

Le principe de fonctionnement d'une micro-batterie repose sur l'insertion et la désinsertion d'un ion de métal alcalin ou d'un proton dans l'électrode positive de la micro-batterie, de préférence un ion lithium Li^+ issu d'une électrode en lithium métallique. La micro-batterie est formée par un empilement de couches obtenues par dépôt CVD ou PVD, constituant respectivement deux collecteurs de courant, une électrode positive, un électrolyte, une électrode négative et, éventuellement, une encapsulation.

25

Les éléments de la micro-batterie peuvent être réalisés en divers matériaux :

- Les collecteurs de courant, métalliques, peuvent, par exemple, être à base de platine (Pt), de chrome (Cr), d'or (Au) ou de titane (Ti).
- L'électrode positive peut être constituée de LiCoO_2 , de LiNiO_2 , de LiMn_2O_4 ,
5 de CuS , de CuS_2 , de WO_yS_z , de TiO_yS_z , de V_2O_5 ou de V_3O_8 ainsi que des formes lithiées de ces oxydes de vanadium et de sulfures métalliques.
- L'électrolyte, bon conducteur ionique et isolant électrique, peut être constitué par un matériau vitreux à base d'oxyde de bore, d'oxydes de lithium ou de sels de lithium.
- 10 - L'électrode négative peut être constituée par du lithium métallique déposé par évaporation thermique, par un alliage métallique à base de lithium ou par un composé d'insertion de type SiTON , SnN_x , InN_x , SnO_2 , etc...
- L'encapsulation éventuelle a pour objet de protéger l'empilement actif de l'environnement extérieur et, plus spécifiquement, de l'humidité. Elle peut être
15 constituée par de la céramique, par un polymère (hexaméthylsiloxane, parylène, résines époxy), par un métal ou par une superposition de couches de ces différents matériaux.

20 Selon les matériaux utilisés, la tension de fonctionnement d'une micro-batterie est comprise entre 2V et 4V, avec une capacité surfacique de l'ordre de $100\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$. La recharge d'une micro-batterie ne nécessite que quelques minutes de chargement. Les techniques de réalisation utilisées permettent d'obtenir toutes les formes et toutes les surfaces désirées.

25 La capacité d'une micro-batterie peut, en principe, être augmentée par augmentation de l'épaisseur des électrodes ou par superposition de micro-batteries connectées en parallèle. Ces modifications sont cependant délicates à mettre en œuvre. Il est en effet difficile d'obtenir des couches d'épaisseur

supérieure à 10 μ m par dépôt en phase vapeur tout en conservant ses propriétés initiales. Par ailleurs, les changements volumiques occasionnés dans les différentes couches par la diffusion du lithium créent d'importants problèmes de contraintes dans le cas d'un empilement de micro-batteries.

5

Par ailleurs des mini-batteries, actuellement disponibles sur le marché et élaborées à partir de techniques d'enduction, ont une épaisseur comprise entre 300 μ m et 650 μ m, avec une capacité surfacique de l'ordre de quelques mAh/cm², soit très supérieure à celle d'une micro-batterie. L'épaisseur trop
10 importante des mini-batteries actuelles ne permet pas leur positionnement sur un circuit intégré, notamment dans le cas d'une carte à puce dont l'épaisseur maximale est inférieure à 0,76mm.

15 **Objet de l'invention**

L'invention a pour but l'augmentation de la capacité surfacique d'une source d'énergie pouvant être disposée sur un circuit intégré.

20 Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que la première électrode est formée sur un premier feuillard métallique par enduction, puis compression à froid, le premier feuillard métallique étant retiré avant formation des collecteurs de courant.

25 Selon un premier développement de l'invention, la seconde électrode est formée sur un second feuillard métallique par enduction, puis compression à froid, le second feuillard métallique étant retiré avant formation des collecteurs de courant.

Selon un second développement de l'invention, la seconde électrode est formée par enduction sur la membrane électrolytique.

- 5 Les électrodes et la membrane électrolytique sont assemblées par pressage à chaud avant retrait du ou des feuillards métalliques.

- 10 Selon une autre caractéristique de l'invention, les collecteurs de courant sont constitués par des films minces formés sur les électrodes par dépôt physique en phase vapeur.

Description sommaire des dessins

- 15 D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs, et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

- 20 Les figures 1 à 5 illustrent les étapes successives d'un mode particulier de réalisation d'un procédé de fabrication selon l'invention.

La figure 6 illustre une variante de réalisation des premières étapes du procédé selon l'invention.

25

Description de modes particuliers de réalisation.

Dans une première étape, une électrode négative 1 est préparée. Une encre est, par exemple, constituée par un mélange des quatre constituants suivants :

- du graphite SPG6™ et des billes de mésocarbène, qui constituent le matériau actif chargé d'insérer le lithium.
- du polymère PVDF, qui a pour fonction d'assurer la cohésion mécanique de l'électrode.

- 5
- du noir de carbone, qui permet d'améliorer la conductivité électronique de l'électrode.

L'encre ainsi formée est enduite sur un premier feuillard métallique 2, en cuivre, et comprimée sous 2 tonnes/cm². La compression à froid, en une ou plusieurs fois, permet d'obtenir l'épaisseur désirée pour l'électrode 1 et de la faire adhérer

10 au feuillard métallique 2 qui lui sert de support mécanique.

Dans une seconde étape, une électrode positive 3 est préparée sous forme d'une encre à base d'oxyde de manganèse (LiMn₂O₄), de PVDF et de noir de carbone, enduite sur un second feuillard métallique 4, en aluminium, et

15 comprimée sous 2 tonnes/cm².

Dans une troisième étape, une membrane électrolytique 5, en copolymère PVDF/HFP est préparée. La membrane 5 est une membrane isolante électriquement et ioniquement conductrice après activation. Elle est formée par

20 un procédé d'inversion de phase, qui permet d'obtenir une membrane ayant une microporosité contrôlée. Ce procédé comporte les trois étapes suivantes :

- l'enduction sur un support en verre d'un mélange binaire ou ternaire comportant le copolymère, un solvant (qui crée la porosité dans le polymère avant d'être évacué) et, éventuellement, un non-solvant ;
 - l'évacuation du solvant par immersion dans une phase de non-solvant ou séchage sélectif ;
 - le séchage final de la membrane.
- 25

Dans une quatrième étape, les électrodes 1 et 3, respectivement supportées par les feuilards métalliques 2 et 4, et la membrane 5 sont assemblées. La membrane 5 est disposée entre les électrodes disposées en vis-à-vis. L'ensemble électrode positive / membrane / électrode négative est collé par
5 pressage à chaud ($0,5 \text{ tonnes/cm}^2$, 120°C) avec un contrôle de l'épaisseur qui permet d'obtenir pour l'ensemble, tel que représenté sur la figure 1, une épaisseur de $50\mu\text{m}$ à $100\mu\text{m}$.

Dans une cinquième étape, les feuilards métalliques 2 et 4 sont retirés, de
10 préférence par décollement mécanique. L'ensemble obtenu après retrait des feuilards métalliques 2 et 4 est représenté à la figure 2. Les conditions d'enduction et de pressage des étapes précédentes sont optimisées pour faciliter le décollement mécanique des feuilards métalliques au cours de la cinquième étape.

Dans une sixième étape, illustrée à la figure 3, des collecteurs de courant, destinés à servir de bornes de connexion, sont formés sur les électrodes, sous forme de films minces obtenus par dépôt physique en phase vapeur. Un premier collecteur de courant 6, constitué par une couche de cuivre de $0,2\mu\text{m}$
15 d'épaisseur, est déposé sur l'électrode négative 1. Un second collecteur de courant 7, constitué par une couche d'aluminium de $0,2\mu\text{m}$ d'épaisseur, est ensuite déposé sur l'électrode positive 3.
20

Dans une septième étape, illustrée à la figure 4, la micro-batterie est intégrée
25 sur un circuit intégré 8. Ceci peut être réalisé par toute technique appropriée connue en microélectronique (« flip chip », collage, scellement direct ou anodique). Cette intégration est, de préférence réalisée par collage par l'intermédiaire de billes de connexion 9 en matériau fusible à basse

température, destinées à réaliser simultanément la connexion mécanique entre la micro-batterie et le circuit intégré et la connexion électrique entre un des collecteurs de courant (6 sur la figure 4) et le circuit intégré. Les billes de connexion 9 sont, de préférence, en indium, matériau dont la température de fusion (157°C) est compatible avec les matériaux de la micro-batterie.

Dans une huitième étape, illustrée à la figure 5, le collecteur de courant 7, qui n'est pas connecté électriquement au circuit intégré 8 par les billes de connexion 9, est connecté au circuit intégré par au moins un fil 10, soudé à une extrémité sur le collecteur de courant 7 et, à l'autre extrémité sur le circuit intégré 8.

Dans une dernière étape, la mini-batterie est activée par remplissage, sous vide, par un électrolyte constitué par un sel de lithium. La micro-batterie peut ensuite être encapsulée, par exemple au moyen d'un capot de protection en silicium.

Le procédé de fabrication décrit ci-dessus utilise ainsi, en partie, des technologies analogues à celles qui sont utilisées classiquement pour la fabrication des mini-batteries (enduction des couches de l'empilement actif constitué par les électrodes et la membrane électrolytique). Cependant, le retrait des feuillards métalliques permet de réduire au maximum l'épaisseur de cet empilement, qui est ensuite complété par le dépôt des collecteurs de courant par des techniques, du type PVD, classiques en microélectronique.

Ceci permet, par exemple, de fabriquer une micro-batterie de 25mm² de surface, de 50µm d'épaisseur, avec une capacité surfacique de l'ordre de 500µAh/cm² (soit 125µAh), c'est-à-dire cinq fois supérieure à la capacité surfacique des micro-batteries actuelles. Cette micro-batterie peut être disposée

sur un circuit intégré qui assure la gestion de sa charge et de sa décharge. La micro-batterie obtenue combine ainsi les avantages des mini-batteries (capacité surfacique élevée notamment) et les avantages des micro-batteries (possibilité d'intégration sur un circuit intégré). Une micro-batterie de ce type peut, 5 notamment, être utilisée pour améliorer la sécurité des cartes à puce ainsi que dans les étiquettes intelligentes.

Dans une variante de réalisation, illustrée à la figure 6, un seul feuillard métallique est utilisé. Comme précédemment, une des électrodes, par exemple 10 l'électrode négative 1, est formée sur le feuillard métallique 2. La membrane électrolytique 5 est ensuite disposée sur l'électrode négative 1 et l'autre électrode (électrode positive 3) est formée par enduction directement sur la membrane électrolytique 5. Après pressage à chaud de l'ensemble, le feuillard métallique 2 est retiré. L'ensemble ainsi formé est analogue à celui qui est 15 représenté à la figure 2 et les étapes de fabrication ultérieures sont inchangées.

Revendications

5 1. Procédé de fabrication d'une micro-batterie comportant une membrane électrolytique (5) disposée entre des première et seconde électrodes (1, 3) et des collecteurs de courant (6, 7) disposés de part et d'autre des première et seconde électrodes, procédé caractérisé en ce que la première électrode (1) est formée sur un premier feuillard métallique (2) par enduction, puis compression à froid, le premier feuillard métallique (2) étant retiré avant formation des collecteurs de courant (6, 7).
10

15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la seconde électrode (3) est formée sur un second feuillard métallique (4) par enduction, puis compression à froid, le second feuillard métallique (4) étant retiré avant formation des collecteurs de courant (6, 7).

20 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les électrodes et la membrane électrolytique sont assemblées par pressage à chaud avant retrait des feuillets métalliques.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la seconde électrode (3) est formée par enduction sur la membrane électrolytique (5).

25 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les électrodes et la membrane électrolytique sont assemblées par pressage à chaud avant retrait du premier feuillard métallique.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le retrait du feuillard métallique (2, 4) est réalisé par décollement mécanique.
- 5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les collecteurs de courant (6, 7) sont constitués par des films minces formés sur les électrodes (1, 2) par dépôt physique en phase vapeur.
- 10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la micro-batterie est collée sur un circuit intégré (8) par l'intermédiaire de billes de connexion (9) en matériau fusible à basse température, destinées à réaliser simultanément la connexion mécanique entre la micro-batterie et le circuit intégré et la connexion électrique entre un des collecteurs de courant et le circuit intégré.
- 15 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les billes de connexion (9) sont en indium.
- 20 10. Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que l'autre collecteur de courant est connecté électriquement au circuit intégré par au moins un fil (10).

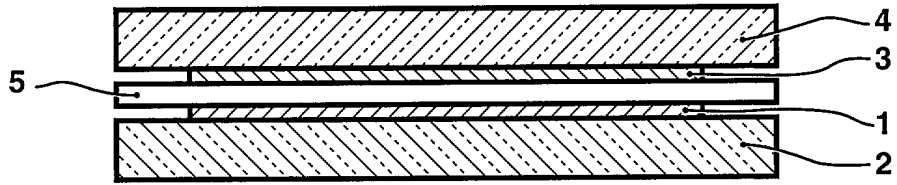


Fig.1

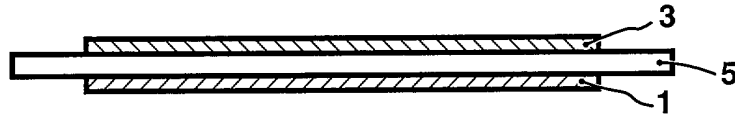


Fig.2

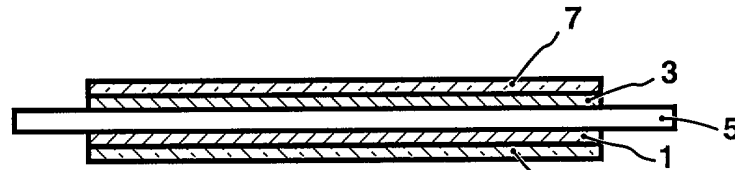


Fig.3

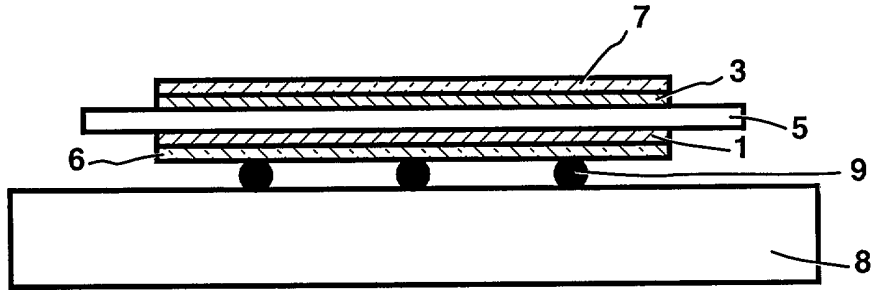


Fig.4

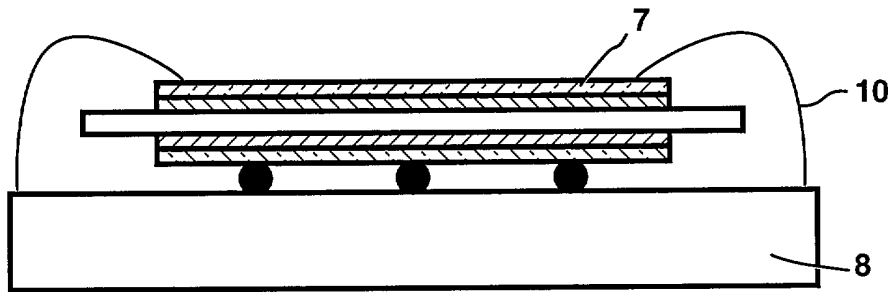


Fig.5

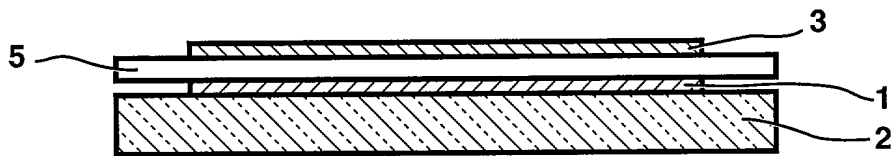


Fig.6

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 613217
FR 0113570

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 5 582 623 A (CHU MAY-YING) 10 décembre 1996 (1996-12-10) * colonne 6, ligne 66 - colonne 7, ligne 40 * * colonne 11, ligne 11 - colonne 18, ligne 25; revendications 1,7,12-22 *	1-3	H01M4/58 H01M10/28 H01L23/488
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 14, 22 décembre 1999 (1999-12-22) & JP 11 260355 A (TDK CORP), 24 septembre 1999 (1999-09-24) * abrégé *	1-3	
A	EP 1 075 037 A (NISSAN MOTOR) 7 février 2001 (2001-02-07) * colonne 8, ligne 11-41 * * revendications 1-13 *	1-6	
A	US 6 030 421 A (VASSORT GUY ET AL) 29 février 2000 (2000-02-29) * colonne 6, ligne 17 - colonne 6, ligne 21; revendications 1-28 *	1-6	
A	EP 0 497 633 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 5 août 1992 (1992-08-05) * colonne 2, ligne 14 - colonne 4, ligne 5; revendications 1-10 *	1-6	
A	EP 1 100 142 A (SONY CORP) 16 mai 2001 (2001-05-16) * colonne 8, ligne 10 - colonne 10, ligne 2; revendications 1-11 *	1-6	
A	US 5 978 230 A (KUMAR KRISHNA ET AL) 2 novembre 1999 (1999-11-02) * colonne 3, ligne 38 - colonne 5, ligne 61 *	8-10	
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		11 juillet 2002	De Vos, L
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0113570 FA 613217**

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 11-07-2002

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 5582623	A	10-12-1996	US 5523179 A	04-06-1996
			AU 706408 B2	17-06-1999
			AU 3888295 A	17-06-1996
			BR 9506539 A	28-10-1997
			CA 2181822 A1	30-05-1996
			CN 1144017 A	26-02-1997
			EP 1182717 A2	27-02-2002
			EP 0739544 A1	30-10-1996
			JP 9511615 T	18-11-1997
			RU 2143768 C1	27-12-1999
			US 6025094 A	15-02-2000
			WO 9616450 A1	30-05-1996
			US 6017651 A	25-01-2000
			US 6165644 A	26-12-2000
			US 6358643 B1	19-03-2002
			US 5686201 A	11-11-1997
			US 6376123 B1	23-04-2002
			US 5789108 A	04-08-1998
			US 5814420 A	29-09-1998
			US 6030720 A	29-02-2000
US 5532077 A	02-07-1996			
JP 11260355	A	24-09-1999	AUCUN	
EP 1075037	A	07-02-2001	JP 2001052753 A	23-02-2001
			EP 1075037 A1	07-02-2001
US 6030421	A	29-02-2000	CA 2203490 A1	23-10-1998
			CA 2203869 A1	28-10-1998
			CA 2235884 A1	23-10-1998
			DE 69802134 D1	29-11-2001
			DE 69802134 T2	07-03-2002
			EP 0875952 A1	04-11-1998
			JP 11097065 A	09-04-1999
EP 0497633	A	05-08-1992	US 5154784 A	13-10-1992
			DE 69210266 D1	05-06-1996
			DE 69210266 T2	23-01-1997
			EP 0497633 A1	05-08-1992
			JP 5101844 A	23-04-1993
EP 1100142	A	16-05-2001	JP 2001135306 A	18-05-2001
			CN 1295353 A	16-05-2001
			EP 1100142 A2	16-05-2001
			NO 20005635 A	10-05-2001

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0113570 FA 613217**

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 11-07-2002

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 5978230 A	02-11-1999	US 6161281 A	19-12-2000