

Table des matières

Introduction	1
1 Étude bibliographique	3
1.1 Introduction	4
1.1.1 Contexte de l'étude	4
1.1.2 Objectifs	7
1.2 Les microbatteries	7
1.2.1 Etat de l'art	7
1.2.2 Le V_2O_5	12
1.3 Intégration des microbatteries	18
1.3.1 La miniaturisation	18
1.3.2 L'encapsulation	21
1.4 conclusion	24
2 Élaboration et caractérisation	25
2.1 Élaboration	26
2.1.1 Électrode positive	29
2.1.2 Électrolyte	46
2.1.3 Électrode négative	47
2.2 Caractérisation	49
2.2.1 Comportement électrochimique	49
2.2.2 Étude cinétique de la réaction d'insertion d'ions Li^+ dans le V_2O_5	56
2.2.3 Caractérisation physicochimique en mode dynamique des micro- batteries tout solide	72
2.3 Simulation	72
2.3.1 Description du modèle	72
2.3.2 Résultats	73
2.4 Conclusion	80
3 Microfabrication	83
3.1 Principe général de la microfabrication	84
3.1.1 La photolithographie	84
3.1.2 Les procédés de gravure	87

3.2	Développement du procédé de microfabrication	91
3.2.1	Le Niveau électrode positive	91
3.2.2	Le Niveau électrolyte	102
3.2.3	Qualification électrochimique intermédiaire de la microfabrication des niveaux V_2O_5 et LiPONB	108
3.2.4	Le Niveau électrode négative	110
3.3	Conception et réalisation	115
3.3.1	Conception : architecture et dimensionnement	115
3.3.2	Résultats préliminaires	117
3.4	Conclusion	121
	Conclusion	123
	A Dispositifs de caractérisation électrochimique en électrolyte liquide	125
	B Modèle de batterie lithium sous Comsol Multiphysics™	127
	Bibliographie	133

Introduction

L'essor considérable du domaine de la microélectronique au cours des dernières décades a été motivé par une intégration soutenue des systèmes et des fonctionnalités. Ceci a contribué au développement d'une large gamme de dispositifs, en particulier les Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) qui ont atteint un niveau élevé de miniaturisation, avec l'utilisation des technologies usuelles de la microélectronique. Les MEMS, entre autres, ont amené au développement de micro-sources d'énergie qui soient au même niveau de miniaturisation, et qui permettent l'intégration complète de l'ensemble d'une manière autonome.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons aux microbatteries au lithium tout solide. Ce sont des dispositifs bi-dimensionnels présentant un empilement de couches actives (électrodes et électrolyte), de collecteurs de courant ainsi que d'une couche d'encapsulation, l'ensemble est obtenu par des techniques de dépôt physique en phase vapeur. L'épaisseur totale du dispositif est de quelques microns. Le transfert de motifs dans les différentes couches des microbatteries tout solide est réalisé par une technique de masquage mécanique, ne permettant pas à l'état actuel un haut niveau de miniaturisation (quelques dizaines de mm^2 pour la surface minimale). L'objectif dans ce contexte est de développer un procédé de microfabrication mettant en oeuvre les techniques usuelles du domaine de la microélectronique afin d'atteindre des dimensions réduites de ces composants (surface active de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$).

Le premier chapitre est consacré à la présentation générale des microbatteries tout solide, avec une description de l'état de l'art concernant les différentes couches actives présentes dans l'empilement : électrode positive, négative et électrolyte.

Une analyse détaillée des données de la littérature est présentée. Les arguments pris en compte pour la sélection des matériaux de cette étude (V_2O_5 , LiPONB et Li) sont présentés. De plus, Une synthèse des performances électrochimiques de microbatteries tout solide comportant les matériaux sélectionnées est effectuée. Nous avons mis en évidence le nombre réduit d'études portant sur la microfabrication et l'intégration de ces dispositifs.

Le second chapitre présente dans un premier temps les procédés d'élaboration des couches actives. Une attention particulière est portée à l'électrode positive en V_2O_5

polycristallin, à travers un suivi par spectroscopie ellipsométrique de l'évolution des propriétés morphologiques et structurales au cours de la croissance de cette couche.

Une deuxième partie porte sur le comportement électrochimique de l'électrode positive dans deux configurations : en présence soit d'un électrolyte liquide, soit d'un électrolyte solide. Une étude par titration galvanostatique intermittente (GITT) de la cinétique de diffusion des ions Li^+ au sein du V_2O_5 et une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) de la variation de l'impédance au cours de la décharge viennent compléter les résultats des caractérisations électrochimiques précédentes, dans l'objectif d'une meilleure compréhension des phénomènes entrant en jeu. Les résultats expérimentaux et les hypothèses avancées seront finalement discutées en s'appuyant sur des résultats de simulation.

Ce chapitre comporte également la description du procédé d'élaboration et les caractérisations électrochimiques de microbatteries tout solide $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5|\text{LiPONB}|\text{W}$ et $\text{Li}|\text{LiPONB}|\text{V}_2\text{O}_5$ amorphe. La première architecture ne comporte pas de lithium métallique, tandis que la deuxième présente une électrode positive amorphe avec une morphologie homogène et compacte. Dans le premier cas, le remplacement du lithium métallique permet de s'affranchir des contraintes induites par la présence de ce matériau (sensibilité à l'air, point de fusion bas) dans la suite du procédé de microfabrication. Dans le deuxième cas, le V_2O_5 amorphe présente une faible rugosité de surface permettant de simplifier de la même façon certaines briques technologiques.

Le troisième chapitre de la thèse est consacré à la microfabrication des microbatteries tout solide. Des briques technologiques sont proposées pour le niveau V_2O_5 , LiPONB et Li métallique. Le transfert de motifs dans les couches actives est réalisé par photolithographie optique (ultra-violet). Différentes techniques de formation des motifs dans les couches (soustractives : gravure par voie humide et sèche ou additives : lift-off) sont mis en oeuvre en fonction des niveaux considérés.

Les matériaux sont par ailleurs caractérisés avant et après microfabrication afin de déterminer l'influence des briques technologiques sur leurs comportements électrochimiques respectifs. Un procédé de microfabrication global est ainsi présenté et discuté en termes de dimensions critiques et de compatibilité avec les matériaux mis en jeu.

Une dernière étape de conception est réalisée afin de proposer l'architecture finale des microbatteries miniaturisées. Nous présentons l'architecture et le dimensionnement en fonction des niveaux actifs, et nous comparons les résultats de conception aux résultats préliminaires obtenus à l'issue des premières réalisations effectuées.

Chapitre 1

Étude bibliographique

Sommaire

1.1	Introduction	4
1.1.1	Contexte de l'étude	4
1.1.2	Objectifs	7
1.2	Les microbatteries	7
1.2.1	Etat de l'art	7
1.2.2	Le V_2O_5	12
1.3	Intégration des microbatteries	18
1.3.1	La miniaturisation	18
1.3.2	L'encapsulation	21
1.4	conclusion	24

1.1 Introduction

1.1.1 Contexte de l'étude

Après l'observation faite par Gordon Moore en 1965, stipulant que le nombre de transistors par circuit de même taille doublait tous les 18 mois, la microélectronique n'a cessé d'occuper une place de plus en plus importante dans notre vie, et ce dans des domaines aussi nombreux que variés, tels que santé, transport, communication, éducation et pratiquement dans tout aspect de notre vie quotidienne. Depuis, l'innovation dans le domaine de la microélectronique a toujours suivi la loi de Moore, jusqu'à l'actuelle nanoélectronique. Néanmoins, pour satisfaire des besoins de plus en plus nombreux et variés, la loi de Moore s'avère insuffisante et on fait appel à ce qu'on appelle de nos jours le "more than Moore". Cette nouvelle tendance vise une multifonctionnalité du composant final, mise en oeuvre par l'intégration hybride de plusieurs dispositifs obtenus par des technologies hétérogènes (cf. fig. 1.1).

Dans ce contexte, l'intégration d'une source d'énergie dans le composant final fait partie des thématiques abordées (HV/Power sur la figure 1.1). L'intégration de composants passifs et l'utilisation des dispositifs MEMS¹ ont contribué en grande partie à la création d'un besoin en microsources d'énergie intégrées, avec des dimensions réduites qui s'accordent avec les dimensions des dispositifs qu'ils alimentent. Cette intégration apporte une "autonomie" à l'ensemble. Elle peut aussi participer à une réduction significative de la masse totale du composant (allègement au niveau de la connectique et de l'encapsulation, suppression de certains circuits devenant inutiles).

Une microbatterie est constituée d'un empilement de différentes couches actives comprenant les collecteurs de courant, deux électrodes, positive et négative séparées par un électrolyte (cf. fig. 1.2). L'épaisseur totale des couches présentes ne dépasse pas la dizaine de microns. Une étape d'encapsulation est ensuite nécessaire pour protéger la microbatterie. Cette protection consiste à inhiber la dégradation de certaines couches actives de la microbatterie (exemple : lithium métallique) suite à des réactions avec des éléments de l'environnement ambiant.

La faible épaisseur des microbatteries constitue un avantage majeur pour une intégration de ce dispositif, par exemple avec un ensemble des microsystèmes (MEMS) et de circuits intégrés. Néanmoins, cette intégration nécessite la réduction des dimensions latérales actuelles (quelques dizaines de μm^2). La miniaturisation nécessite dans ce cas l'utilisation des techniques de microfabrication (entre autres *photolithographie* et *gravure*).

La problématique de miniaturisation commence à se poser et à s'affirmer comme un défi technologique incontournable pour l'intégration des microbatteries. Toutefois, à notre connaissance, la littérature comporte très peu de travaux traitant de ce sujet. Les résultats les plus intéressants seront évoqués dans le courant du chapitre 3.

La mise en oeuvre de techniques de microfabrication augmente le nombre d'étapes

¹abréviation de Micro Electro Mechanical System

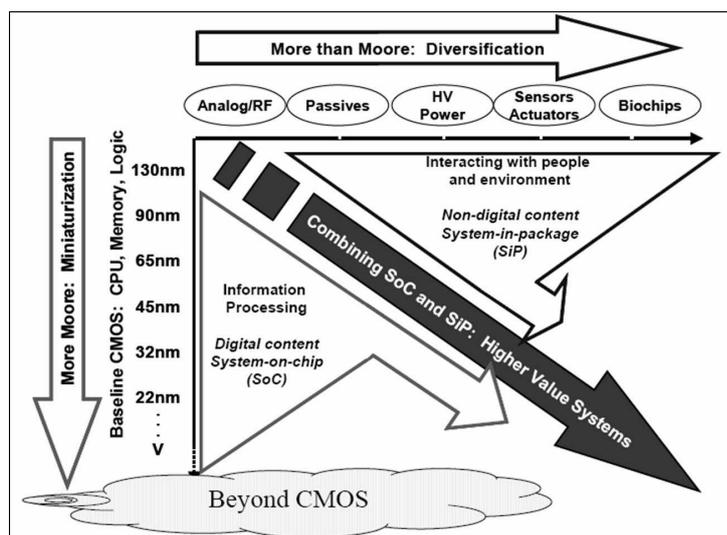


FIG. 1.1 – Évolution des approches de l'intégration dans les composants microélectroniques

technologiques. L'empilement actif entre en contact avec une large gamme de matériaux (résines, masques durs...) ainsi que de solutions (bains de développement, de retrait de résine, de rinçage..), d'où l'importance d'étudier l'influence de chacune de ces étapes sur ces matériaux.

Jusqu'à présent, les microbatteries sont réalisées par des techniques de dépôt sous vide avec masquage mécanique pour définir les motifs de la microbatterie sur le substrat. Les microbatteries sont placées sous atmosphère contrôlée (utilisation de boîtes à gants, boîtes de transfert) entre chaque étape de dépôt.

Dans le contexte de cette étude, le procédé de fabrication des microbatteries est entrepris dans un environnement de salle blanche en utilisant les procédés usuels de l'industrie microélectronique. L'ensemble des étapes technologiques introduites pour miniaturiser la microbatterie doit satisfaire une compatibilité avec la technologie d'intégration verticale sur circuits dite "Above IC". Aussi, la technologie de microfabrication développée doit respecter certains critères parmi lesquels on peut citer :

- Le budget thermique : la température ne doit pas dépasser une valeur limite (un équivalent d'un palier de 250°C pendant 30 mn) pour éviter l'altération des propriétés des différents matériaux (diffusion non contrôlée des dopants, formation d'intermétalliques aux interconnexions ...)
- La stabilité physicochimique des matériaux déjà présents sur les niveaux inférieurs (contrôle de la gravure, introduction de matériaux contaminants ...)

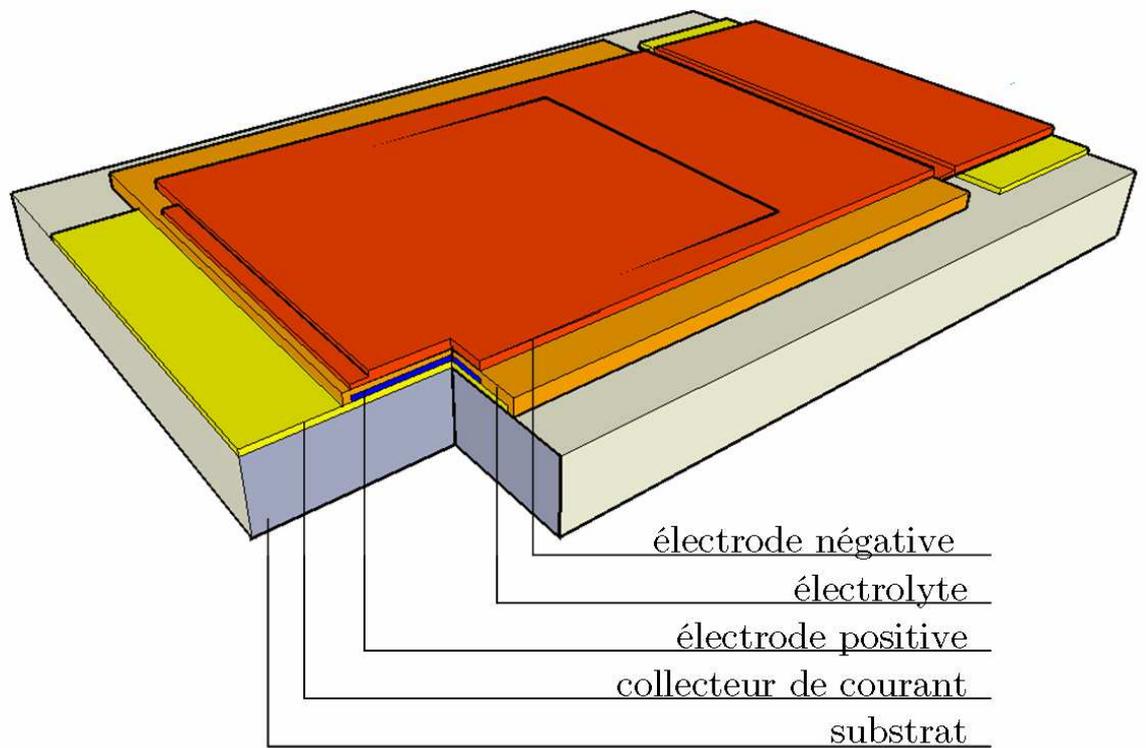


FIG. 1.2 – Schéma descriptif d'une microbatterie tout solide

1.1.2 Objectifs

Les objectifs fixés dans le cadre de ce travail sont les suivants :

- Maîtriser le procédé de dépôt de l'empilement microbatterie tout solide, caractériser les couches actives ainsi que le dispositif final pour conclure sur les performances électrochimiques obtenues pour une technologie par masquage mécanique. Les caractérisations prendront en considération les aspects physico-chimiques (diffraction des rayons X DRX, microscopie électronique à balayage MEB, microscopie à force atomique AFM, ellipsométrie spectroscopique SE) et électrochimiques (cyclage galvanostatique, méthodes impulsives, spectroscopie d'impédance électrochimique). Cette étude aboutira à une meilleure compréhension des différents paramètres mis en jeu et à la proposition d'améliorations sur le système global qui tiendront compte des contraintes induites par un procédé de microfabrication.
- Développer, qualifier et valider les différentes étapes technologiques nécessaires à la microfabrication des microbatteries miniaturisées, en tenant compte des différentes contraintes imposées (exemple : budget thermique, stabilité physico-chimiques des matériaux pendant les étapes de microfabrication, fonctionnalité électrochimique du dispositif après les étapes du procédé de microfabrication).
- La validation de l'ensemble des étapes du procédé de fabrication global.
- la conception du jeu de masque à utiliser avec les motifs portant les dimensions finales visées et la réalisation d'une source de tension élevée, (20-40V) par la connexion en série des microbatteries unitaires, nécessaire à l'alimentation d'un dispositif MEMS, ainsi que les résultats préliminaires obtenus à l'issue des premières structures miniaturisées.

1.2 Les microbatteries

1.2.1 Etat de l'art

1.2.1.1 Électrodes négatives

La plupart des microbatteries tout solide présentent une électrode négative en lithium métallique, déposée par simple évaporation thermique et permettant d'obtenir les meilleures performances électrochimiques. L'utilisation du lithium métallique produit la tension la plus élevée pour le matériau d'électrode positive considéré, une bonne capacité de décharge et une densité d'énergie élevée. Il existe néanmoins deux inconvénients à cette utilisation :

- Une température de fusion relativement basse du Lithium métallique (181°C). cette caractéristique peut être un facteur limitant dans la mesure où les microbatteries sont destinées à une intégration avec des circuits intégrés. De ce fait, elles sont assujetties au passage par une étape de connectique classique où la température

atteint des valeurs de l'ordre de 250°C. Néanmoins, le passage en température étant bref, des solutions basées sur le packaging sont en cours d'évaluation pour gérer la présence de lithium métallique.

- Une très forte réactivité avec l'air, d'où le fait que l'ensemble des étapes de fabrication s'effectue actuellement sous atmosphère contrôlée (utilisation des boîtes à gants sous Argon).

Ceci a incité au développement de nouveaux types d'anodes en couches minces, l'objectif à long terme est d'obtenir des microbatteries sans Lithium métallique.

Une première solution pour une anode non métallique consiste à étudier des oxydes de métaux de transitions, des oxynitrides ainsi que des oxydes mixtes, la plupart du temps sous forme lithiée [1,2]. Neudecker *et al.* [1] ont proposé une électrode négative non métallique pour microbatteries en couches minces, le matériau étant un oxynitride de formule chimique $\text{SiSn}_{0.87}\text{O}_{1.2}\text{N}_{1.72}$ (SITON) obtenu par dépôt radiofréquence magnétron. Cette électrode négative présente une capacité de décharge stable de $300 \mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$ pour un courant de décharge de $1\text{mA}/\text{cm}^2$. Par ailleurs, l'électrode négative SITON marque une forte irréversibilité au cours de la première décharge (45%) et son utilisation nécessite une étape de charge précédent l'utilisation étant donné que la microbatterie est réalisée à l'état déchargé.

Le Silicium suscite un intérêt particulier comme matériau d'électrode négative. Ceci revient à des propriétés électrochimiques très intéressantes : une capacité théorique de $4200 \text{mAh}/\text{g}$ pour $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$, un potentiel inférieur à 0.3V par rapport à Li/Li^+ . Par ailleurs, l'inconvénient majeur du système Si-Li réside dans une tenue en cyclage limitée conjuguée à une perte de capacité au cours du cyclage. L'explication la plus soutenue semble être la détérioration du matériaux suite aux contraintes mécaniques ayant lieu au cours des réactions d'intercalation mises en jeu (l'expansion volumique du Silicium lors de l'insertion de Li est de l'ordre de 300%). Les alliages et les structures multicouches peuvent participer en partie à la relaxation de ces contraintes et la consolidation de la structure globale.

Cette approche consiste à utiliser deux ou plusieurs matériaux sous forme d'alliages ou sous forme de multicouches pour l'électrode négative. Un matériau électrochimiquement inactif est associé au Silicium, il est caractérisé par une ductilité mécanique ainsi qu'une forte affinité chimique avec le Silicium, supérieure à celle du système Li-Si. Ces deux propriétés semblent contribuer d'une façon marquante à améliorer la tenue en cyclage. Le tableau 1.1 présente quelques exemples d'études portant sur cette approche pour l'électrode négative, la fourchette de valeurs de capacité citée représente les valeurs minimum et maximum de capacité stables obtenues et notées stables pour quelques dizaines de cycles.

Le silicium a aussi fait l'objet d'autres études, qui s'intéressent notamment à l'influence des caractéristiques morphologiques et structurales du dépôt (structure amorphe [3, 4], morphologie poreuse [5]) sur les performances électrochimiques, plus particulièrement sur la tenue en cyclage. Les résultats montrent une amélioration relative de la tenue en cyclage de ces électrodes négatives.

D'autres matériaux cristalllogènes sont en cours d'étude, on peut citer par exemple le Germanium [6, 7] ainsi que le carbone sous différentes formes (nanotubes [8, 9] et piliers [10, 11], voire les deux combinés).

Pour finir, une autre méthode consiste à former l'électrode négative in-situ. Le lithium métallique est ainsi formé par un plaquage électrochimique entre le collecteur de courant anodique et une couche de recouvrement [12]. Ceci permet de s'affranchir de la réactivité du lithium au cours de la fabrication mais les résultats montrent des problèmes lors du cyclage attribuées à la croissance dendritique du lithium lors de sa formation.

TAB. 1.1 – Exemples d'électrodes négatives en alliages et multicouches

Configuration	Matériaux	Élaboration	T(°C)	C($\mu\text{Ahcm}^{-2}\text{-}\mu\text{m}$)	Réf.
Alliages	Sn-N	pulv. RF, N ₂	25-200	100-450	[13]
	Si-Zr	co-pulv. RF			[14]
	Sn-Zr-Ag	evap. e-beam		50-150	[15]
Multicouches	Si/(Zr-Ag)	pulv. RF		140-360	[16]
	Si/Fe	evap. e-beam	150-300	60-450 ^a	[17]
	Si/Co	evap. e-beam	25-350	100-300	[18]

^aobtenue pour un multicouche 3x(Fe/Si) après recuit à 300°C

1.2.1.2 Électrolytes

L'électrolyte est l'élément qui assure à la fois la conductivité ionique et l'isolation électronique entre les deux électrodes de la microbatterie. L'électrolyte doit satisfaire certains critères :

- Une conductivité ionique σ élevée et isotrope. L'électrolyte présente généralement une conductivité ionique de l'ordre de 10^{-6} S.cm⁻¹ à température ambiante, associée à un nombre de transport² unitaire par rapport aux ions Li⁺
- Une faible énergie d'activation E_a
- Une conductivité électronique négligeable
- Une bonne stabilité chimique et électrochimique. Dans le cas de microbatteries lithium, l'électrolyte doit être chimiquement stable par rapport aux deux électrodes considérées et ceci dans une large fenêtre de potentiel (0-5 V vs. Li⁺/Li)

Différentes familles de matériaux ont été étudiées en tant qu' électrolyte solide. les résultats les plus intéressants ont été obtenus avec les verres conducteurs ioniques. Les verres sont des solides amorphes présentant un désordre à longue distance bien qu'ils soient ordonnés à courte distance. Ces matériaux associent généralement trois composantes de base : (i) un formateur de réseau ; (ii) un modificateur de réseau et (iii) un

²le nombre de transport d'un ion i est défini comme la fraction, du courant total portée par cet ion

sel dopant [19]. Leurs avantages par rapport aux matériaux cristallisés sont liés à leur nature désordonnée, à savoir une isotropie de la conductivité ionique, une absence de joints de grains, ainsi qu'une possibilité de variation de la composition chimique sur un large domaine.

Il existe deux grandes classes de verres conducteurs ioniques de lithium :

- Les verres à base d'oxydes, dont la conductivité ionique est généralement faible (10^{-8} à 10^{-5} S.cm $^{-1}$), mais par ailleurs faciles à utiliser et à manipuler
- les verres à base de chalcogénures, dont la conductivité ionique est beaucoup plus élevée (10^{-3} S.cm $^{-1}$) mais qui sont généralement hygroscopiques et très difficiles à utiliser.

Plusieurs systèmes et compositions d'électrolytes ont été proposés. En 1992, *Bates et al.* ont présenté un nouvel électrolyte, un verre phosphate nitruré appelé LiPON [20]. Les couches minces de LiPON 1.2 sont généralement déposées par pulvérisation cathodique magnétron haute fréquence à partir d'une cible de Li_3PO_4 avec un gaz de décharge composé à 100 % de N_2 . Le LiPON a été aussi déposé par PECVD (par l'entreprise Excellatron). L'incorporation de l'azote a augmenté de plus d'un ordre de grandeur la conductivité ionique par rapport aux verres phosphates, la conductivité électronique est par ailleurs très faible, de l'ordre de 10^{-13} Scm $^{-1}$.

TAB. 1.2 – Propriétés électrochimiques des couches minces de LiPON

Réf.	Composition	% at. N	σ ($\times 10^{-6}$ S.cm $^{-1}$)	E_a (eV)
[21]	$\text{Li}_{3.1}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.16}$	2	2	0.570
	$\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.22}$	3	2.4	0.560
	$\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$	6	3.3	0.540
[22]	$\text{Li}_{2.854}\text{PO}_{2.931}\text{N}_{0.420}$	0.4	0.21	0.594
	$\text{Li}_{2.708}\text{PO}_{2.920}\text{N}_{0.420}$	0.42	0.28	0.551
	$\text{Li}_{2.795}\text{PO}_{2.670}\text{N}_{0.750}$	0.74	0.75	0.551
	$\text{Li}_{2.410}\text{PO}_{2.651}\text{N}_{0.909}$	0.9	0.62	0.499
	$\text{Li}_{2.971}\text{PO}_{1.875}\text{N}_{1.250}$	1.25	1.67	0.492

^aconductivité ionique à T=25°C

Le LiPON présente par ailleurs une faible énergie d'activation et surtout une bonne stabilité électrochimique au contact du lithium. La fenêtre de stabilité en potentiel du LiPON a été estimée par *Bates et al.* à 0-5.8 V.

Une étude menée par P. Birke et al. [23] a montré que le LiPON n'est pas stable au contact de l'humidité de l'air. Il se dégagerait du PH_3 d'après les auteurs de cette étude. Une modification de la composition de l'électrolyte LiPON en LiPON-B via l'incorporation de l'élément Bore amène une amélioration de la stabilité globale de la couche tout en préservant les propriétés électrochimiques [24], ce qui s'avère très important pour le développement d'un procédé microfabrication sur cette couche.

La littérature comporte d'autres solutions concernant l'élaboration et la caractérisation d'électrolytes solides. Le tableau 1.3 regroupe quelques exemples de résultats récents obtenus à l'issue d'études effectuées sur des verres conducteurs ioniques. Les matériaux ont été élaborés par pulvérisation magnétron.

TAB. 1.3 – Exemples de verres conducteurs ioniques

Composition	σ (10^{-6} S.cm $^{-1}$) à 25°C	E_a (eV)	Réf.
(1-x)LiBO $_2$ -xLi $_2$ SO $_4$	0.75-2.51	0.09-16	[25]
Li $_{0.29}$ S $_{0.28}$ O $_{0.35}$ N $_{0.09}$	20	0.47	[26]
Li $_{1.9}$ Si $_{0.28}$ PO $_{1.1}$ N	8.8		[27]
Li $_{2.2}$ V $_{0.54}$ Si $_{0.46}$ O $_{3.4}$	0.25	0.54	[28]

1.2.1.3 Électrodes positives

La spécificité majeure d'un matériau d'électrode positive est la bonne conductivité mixte : ionique et électronique. En effet, Au cours de la réaction d'insertion dans l'électrode positive, les ions lithium diffusent de la surface vers l'intérieur du matériau hôte et simultanément un taux équivalent d'électrons occupe la bande de conduction du solide. Par ailleurs, le matériau de cathode doit aussi présenter une bonne stabilité du réseau hôte, ceci afin d'assurer une insertion réversible des ions Li $^+$ au cours des réactions électrochimiques ayant lieu.

Une large gamme de matériaux a été étudiée et utilisée en tant qu'électrode positive dans les batteries Lithium en configuration "massif" (*cf.* fig 1.3). On peut distinguer en particulier les oxydes des métaux de transition (V,Mn,Co,Ni), très stables chimiquement et présentant un potentiel élevé par rapport au lithium. Tous ces matériaux sont théoriquement susceptibles d'être intégrés dans des microbatteries sous réserve d'une possible élaboration en couches minces.

Plusieurs procédés de dépôt ont été utilisés pour élaborer des électrodes positives, en particulier le dépôt en phase vapeur. La variation des différents paramètres (Pression, débit molaire de gaz, température pendant ou après dépôt) permet de modifier les propriétés physicochimiques des matériaux déposés (cristallinité, taille de grains etc..).

Le LiCoO $_2$ cristallin est un des matériaux les plus étudiés comme électrode positive pour microbatteries (*cf.* fig. 1.4). Le dépôt est réalisé par pulvérisation cathodique magnétron (Cible LiCoO $_2$ et un mélange gazeux 3 :1 Ar/O $_2$). Un recuit à 700°C est ensuite appliqué sur le dépôt initialement amorphe pour obtenir une structure cristallographique hexagonale. Une perte en capacité a été observée pendant le cyclage, fortement corrélée à la cristallinité de la couche de LiCoO $_2$, à l'épaisseur de dépôt et à la température (et du temps) de recuit.

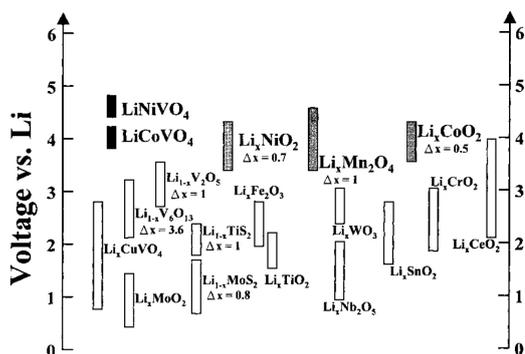


FIG. 1.3 – Potentiel de travail approximatif d'oxydes et de sulfides lithiés de matériaux de transition [29]. La position horizontale ne représente aucune signification électrochimique

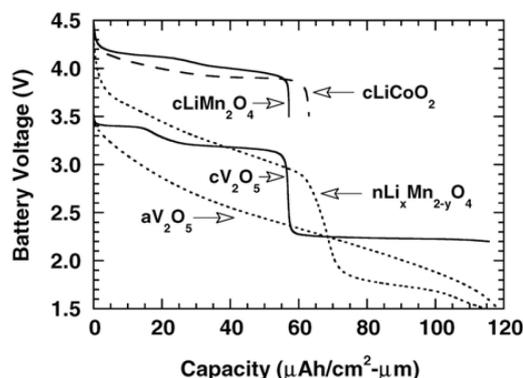


FIG. 1.4 – Courbes de décharge pour différentes microbatteries [30]. Les notations "c", "n" et "a" réfèrent respectivement à un état cristallin, nanocristallin et amorphe de la cathode

D'autres matériaux ont été aussi étudiés et testés dans des microbatteries en configuration "couches minces" (*cf.* fig 1.4), on peut citer par exemple le LiMn_2O_4 qui suscite un intérêt croissant étant donné ses propriétés électrochimiques remarquables ainsi que la non toxicité qu'il présente par rapport à d'autres matériaux.

La partie suivante portera sur le pentoxyde de vanadium, V_2O_5 . On évoquera les résultats issus des études axés sur ce matériau qui constituera par ailleurs le composé d'électrode positive pour les microbatteries développées dans le cadre de ce travail. Ce composé présente un intérêt industriel évident : une capacité élevée, un potentiel moyen d'environ 2.5 V (*cf.* fig 1.4) ainsi qu'une bonne cyclabilité. Il est aussi élaboré à des températures relativement basses ($T < 200^\circ\text{C}$), ce qui autorise l'intégration des microbatteries avec des circuits intégrés.

1.2.2 Le V_2O_5

Différents travaux ont eu comme objectif l'intégration du V_2O_5 dans des microbatteries en tant que matériau d'électrode positive. Ce composé présente aussi un intérêt académique et scientifique, plusieurs études ont été consacrées à l'insertion du lithium dans le V_2O_5 , et au caractère non-topotactique¹ de cette réaction.

1.2.2.1 Structure cristallographique

Le pentoxyde de vanadium présente initialement (phase $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$) une structure en feuillets (*cf.* fig. 1.5.a), elle peut être décrite à partir de deux mailles unitaires : soit avec une pyramide à base carrée (*cf.* fig 1.5.b), soit à partir d'un pseudo-octaèdre (*cf.*

¹La réaction du Li avec le composé d'intercalation est dite non-topotactique si elle entraîne des modifications importantes de la structure cristallographique hôte

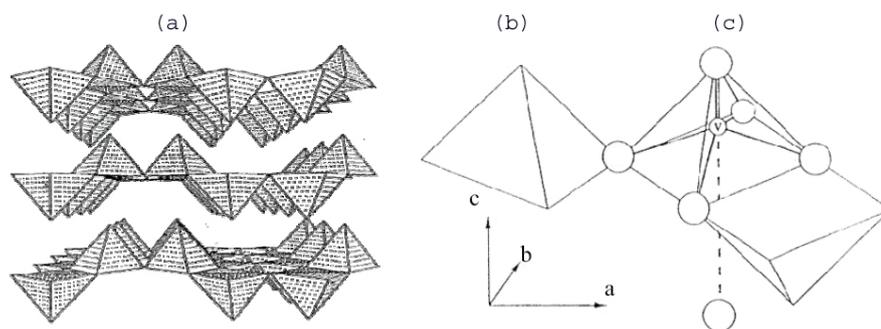
FIG. 1.5 – structure cristallographique du V_2O_5 [31]

fig 1.5.c). Le vanadium forme avec l'oxygène une liaison $V=O$ courte apicale (liaison vanadyle : 1,54 Å) et quatre liaisons $V-O$ plus longues (liaison basale $\simeq 2$ Å). Une sixième liaison peut ensuite être considérée comme venant compléter la coordination pseudo-octaédrique. la structure peut être décrite à partir de pyramides à base carrée, elle consiste en l'empilement selon l'axe c de feuillets V_2O_5 interagissant faiblement entre eux. Le feuillet en lui-même est construit à partir de l'association de pyramides à base carrée VO_5 partageant des arêtes et des sommets.

1.2.2.2 Insertion électrochimique du lithium

- Comportement électrochimique

La figure 1.6 représente une courbe chronopotentiométrique de décharge d'une électrode de V_2O_5 . On observe la présence de plusieurs plateaux de potentiel (vs. Li^+/Li). Ces plateaux traduisent les différentes transitions de phase qui ont lieu lors de l'insertion du lithium dans la structure du matériau hôte.

- Comportement structural

L'intégration de V_2O_5 au sein des batteries au lithium s'est faite au fur et à mesure de la découverte des domaines électrochimiques (domaines délimités par x , la fraction de lithium inséré) présentant une bonne réversibilité :

- le domaine de type " α " : de $x \approx 0$ à $x \approx 1$;
- le domaine de type " γ " : de $x \approx 0$ à $x \approx 2$;
- le domaine de type " ω " : de $x \approx 0$ à $x \approx 3$.

Dans le premier domaine cité ci-dessus, on assiste à la formation successive des phases α , ε , et δ . la structure cristallographique de V_2O_5 subit alors un premier changement consistant en une ondulation des feuillets proportionnelle au taux d'insertion du lithium. la phase α - $Li_xV_2O_5$, est thermodynamiquement stable.

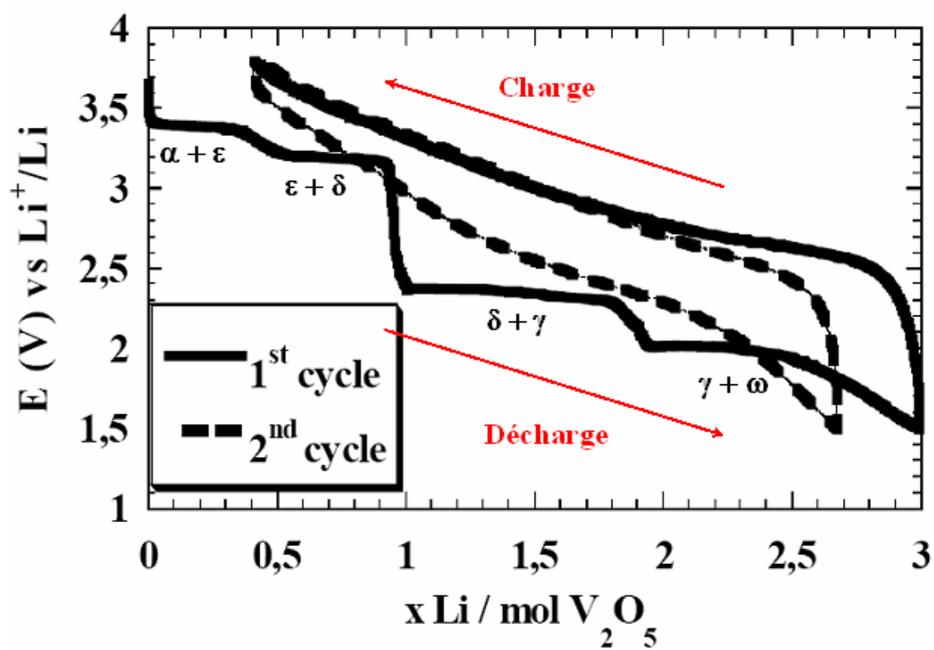


FIG. 1.6 – Courbe chronopotentiométrique d’une électrode positive de V_2O_5 à un régime de décharge de C/108 dans la fenêtre de potentiel 3.8/1.5 V et les transitions de phases relatives [32].

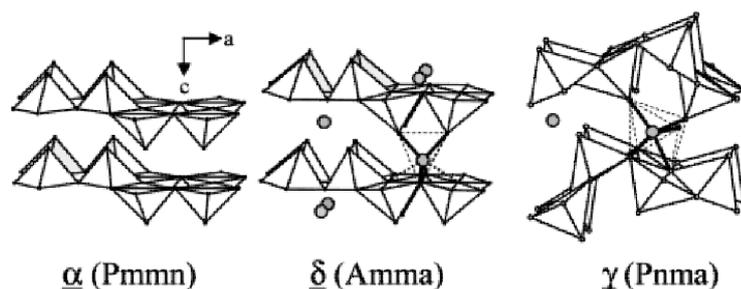


FIG. 1.7 – Représentation schématique des structures des phases α , δ et γ relatives au système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (lithium en cercles gris) [33].

Pour $x < 0.1$, elle présente des ions Li^+ entre les feuillets de VO_5 .

Dans la deuxième phase $\varepsilon\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0.35 < x < 0.5$), l'empilement est identique à celui de la phase α .

La troisième phase $\delta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0.9 < x < 1$) présente des distorsions plus accentuées, l'insertion de ce taux de lithium à température ambiante a pour effet un décalage de $b/2$ le long de l'axe $[010]$ pour un feuillet sur deux, ce qui fait doubler le paramètre de maille c . Les ions lithium se situent alors dans un environnement tétraédrique ou au sein d'une pyramide à base carrée (cf. fig. 1.7). La transition de phase $\delta\text{-}\varepsilon$ est réversible pour une température supérieure à l'ambiante [34]. À ce niveau, on observe des courbes chronopotentiométriques présentant deux plateaux : un premier à environ 3.4 V, correspondant à la transition de α vers ε et un deuxième aux alentours de 3.2 V pour la transition de ε vers δ (cf. fig. 1.6).

L'insertion de plus de 1 $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ engendre des distorsions structurales plus sévères. La formation de la phase $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ nécessite des ruptures de liaisons et la rotation de 180° d'un grand nombre de polyèdres VO_5 . la distorsion des feuillets est plus prononcée que dans le cas de la phase δ , les bipyramides pointent alternativement vers le haut et le bas. Un troisième plateau à 2.4 V vient s'ajouter sur la courbe de chronopotentiométrie illustrant ainsi la transition de δ vers γ , et on observe par ailleurs une augmentation des potentiels des deux autres plateaux (3.6 et 3.5 V au lieu de 3.4 et 3.2) lors de la charge.

Pour $x=3$, la transition de phase est irréversible. La structure perd totalement son aspect bidimensionnel. On se retrouve donc avec une structure tridimensionnelle (type NaCl) [35], le lithium et le vanadium occupent tous les deux des sites octaédriques. le comportement électrochimique est tout à fait différent de ce que nous avons vu jusque là, le potentiel varie continuellement avec le taux d'insertion et aucun plateau marqué n'est visible.

- *Récapitulation*

Différentes modifications structurales sont observées sur le V_2O_5 en fonction de la quantité de lithium inséré. pour une faible quantité insérée, les phases α ($x < 0.01$) et ε ($0.35 < x < 0.7$) présentent une structure similaire à celle du V_2O_5 avec un plissement

croissant des feuillets. Pour la composition LiV_2O_5 , un glissement d'un feuillet sur deux engendre une structure de type δ . Toutes ces réactions sont réversibles et la structure initiale du V_2O_5 est retrouvée après désinsertion

Pour des taux d'insertion supérieurs, on assiste à une transformation de phase $\delta - \gamma$ suivant un mécanisme irréversible. la phase $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ peut être cyclée d'une manière réversible dans la fenêtre $0 < x < 2$ maintenant ainsi la structure de type γ .

L'insertion d'un troisième atome de lithium dans V_2O_5 engendre la formation d'une manière irréversible d'une phase ω avec une structure tridimensionnelle. La quasi-totalité du lithium inséré ne peut être alors désinséré.

1.2.2.3 Élaboration et performances électrochimiques

De nombreux travaux ont porté sur les techniques d'élaboration du pentoxyde de vanadium pour l'application microbatterie. Dans le cadre de cette étude on ne s'intéresse qu'aux techniques d'élaboration sous vide, compte tenu de la compatibilité de ces procédés avec la technologie des semi-conducteurs, ceci afin de se rapprocher de l'application finale et des objectifs déjà mentionnés.

Une large gamme de techniques sous vide a été explorée pour l'élaboration de couches minces de V_2O_5 . La sélection du procédé ainsi que l'ensemble des paramètres entrant en jeu influence d'une manière directe les caractéristiques du dépôt. En effet, il existe souvent une forte corrélation entre certaines propriétés du dépôt (morphologiques, structurales, stoechiométriques etc.) et des paramètres de procédés (flux de gaz, pression, puissance, température, etc.). Les propriétés physicochimiques du dépôt influencent par ailleurs les performances électrochimiques du matériau d'électrode comme le montrent les exemples ci-après. A noter que la caractérisation électrochimique a été réalisée en électrolyte liquide permettant ainsi l'obtention des caractéristiques intrinsèques du matériau d'électrode élaboré avant de l'intégrer dans un dispositif de microbatterie tout solide.

Des dépôts de V_2O_5 ont été élaborés par voie chimique en phase vapeur (CVD) [36], ainsi qu'avec assistance plasma (PECVD) [37, 38]. Les dépôts sont réalisés à faible température, à partir de précurseurs de la famille des oxychlorures de vanadium, et d'une atmosphère oxygénée. Un dépôt de V_6O_{13} amorphe est alors obtenu et un recuit à 500°C (2h, à l'air) permet d'obtenir la forme cristallisée du V_2O_5 . Le matériau obtenu présente un bon comportement électrochimique avec une forte capacité proche de la valeur théorique pour la fenêtre de potentiel 3.8-2.2V et la mise en évidence d'une stabilité de capacité sur plusieurs milliers de cycles.

Le V_2O_5 a été obtenu par dépôt laser pulsé (PLD) [37, 39]. Dans ce cas, le dépôt est réalisé en utilisant une cible de V_6O_{13} en atmosphère Ar/O_2 sur un substrat chauffé. Les caractéristiques structurales du dépôt dépendent fortement des flux de gaz ainsi que de la température du substrat. Les dépôts réalisés sous les deux formes (amorphe et cristallisé) présentent un bon comportement électrochimique avec une capacité avoisinant la valeur théorique entre 4 et 2V, avec une excellente stabilité en cyclage.

Plusieurs études ont mis en évidence l'élaboration de dépôts de V_2O_5 par pulvérisation cathodique [40–45]. Cette technique permet d'obtenir des dépôts qui peuvent

présenter des caractéristiques physico-chimiques variées. La modification des caractéristiques du dépôt (structure cristallographique, rugosité de surface, densité, stoechiométrie etc.) est pilotée par la variation des conditions et paramètres du procédé (cible, flux gaz, pression de travail, puissance, température etc.). Les meilleures performances électrochimiques ont été obtenues par pulvérisation réactive sans chauffage de substrat avec une pression de travail élevée.

Le tableau 1.4 regroupe quelques résultats obtenus pour des microbatteries tout solide comportant une électrode en V_2O_5 élaborée par pulvérisation réactive. On observe que l'utilisation du V_2O_5 à l'état amorphe est prédominante. Ceci s'explique par la recherche d'une forte capacité de la microbatterie sur une large fenêtre de potentiel 3.8-1.5 V enveloppant une large gamme d'applications. L'utilisation du V_2O_5 amorphe permet aussi une configuration plus simple du système de gestion de la microbatterie. En effet l'état de charge est dans ce cas directement lié au potentiel de la microbatterie, ce qui n'est pas le cas pour le V_2O_5 cristallisé dont le profil de décharge présente des paliers et donc un potentiel constant pour différents états de charge. La technique de pulvérisation cathodique d.c. prévaut étant donné sa parfaite adéquation pour l'élaboration du V_2O_5 amorphe. La majorité des microbatteries présentent une couche de LiPON et de lithium respectivement pour électrolyte et électrode négative.

TAB. 1.4 – microbatteries tout solide présentant une électrode en V_2O_5

configuration	élaboration V_2O_5	potentiel (V)	capacité ^a	Réf.
c- V_2O_5 PEO Li	RF	3.8-1.5	145	[46]
c- V_2O_5 LiPON Li	RF	3.8-2.15	50	[45]
LiMn ₂ O ₄ LiPON a- V_2O_5	RF	3.5-0.3	18*	[47]
Ag :a- V_2O_5 LiPON Li	DC	3.6-1.5	78*	[48]
a- V_2O_5 LiPON Li	DC	3.6-1.5	55*	[49]
a- V_2O_5 LiPON Li	DC	3.8-1.5	130	[50]
a- V_2O_5 LiPON Li	DC	3.6-2.7	15.4*	[51]
a- V_2O_5 LiPON Li	DC	3.6-1.5	130*	[52]

^a(*) capacité normalisée par rapport à l'épaisseur de l'électrode positive, en $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}$

Les capacités citées sont en $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, et plusieurs présentent une valeur normalisée par rapport à l'épaisseur de l'électrode positive pour une plus simple comparaison. La capacité maximale est observée pour une électrode positive en V_2O_5 initialement cristallisé et un électrolyte polymère gel. Pour la majorité des cas, la capacité est relativement élevée avec une bonne tenue en cyclage.

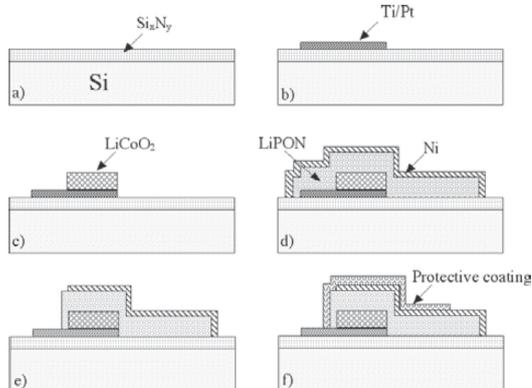


FIG. 1.8 – Schéma des étapes du procédé de fabrication des microbatteries [53]

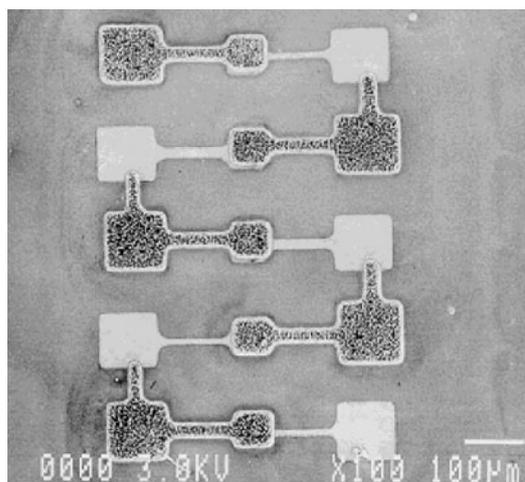


FIG. 1.9 – Image MEB de cinq microbatteries ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$) montées en série [53]

1.3 Intégration des microbatteries

Les microbatteries correspondent bien aux critères de sélection pour les sources d'énergie intégrées. En effet, ils présentent d'un côté des performances électrochimiques de très haute qualité et qui sont susceptibles de répondre aux spécifications de certains systèmes et dispositifs, et d'un autre côté une compatibilité du procédé d'élaboration avec la technologie des semi-conducteurs. L'intégration des microbatteries passe par une miniaturisation, en utilisant des briques technologiques de base de la microélectronique.

Différentes difficultés sont à noter :

- Les microbatteries présentent des dimensions latérales de quelques dizaines de mm^2 et les motifs sont obtenus sur le substrat en utilisant des masques mécaniques. Cette technique est inadaptée pour des tailles réduites, ceci pour plusieurs raisons (contamination particulière des couches déposées, effets de bords, rayure des couches du niveau inférieur)
- les étapes de fabrication sont effectuées "in situ", dans des boîtes à gants du fait de la sensibilité des matériaux présents (le lithium ou les composés lithiés) et de leur réactivité avec l'air, l'eau et l'humidité. Or, les procédés de microfabrication impliquent nécessairement le transfert des plaques entre équipements (contact avec l'air) et l'application de différents traitements faisant appel à des milieux liquides (gravure, développement résine, rinçage etc.)

1.3.1 La miniaturisation

À notre connaissance, la littérature ne comporte pas beaucoup d'études traitant de la miniaturisation des microbatteries "tout solide". Une étude a particulièrement attiré

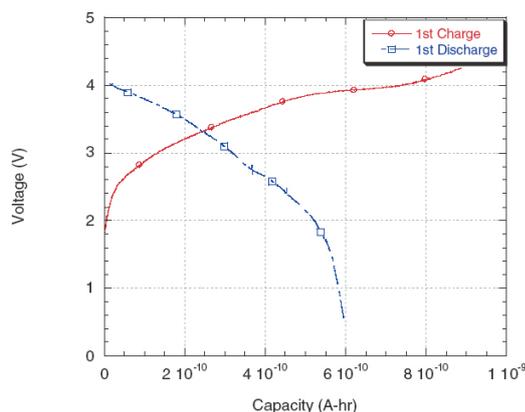


FIG. 1.10 – Chronopotentiogramme de charge-décharge des microbatteries $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ [53]

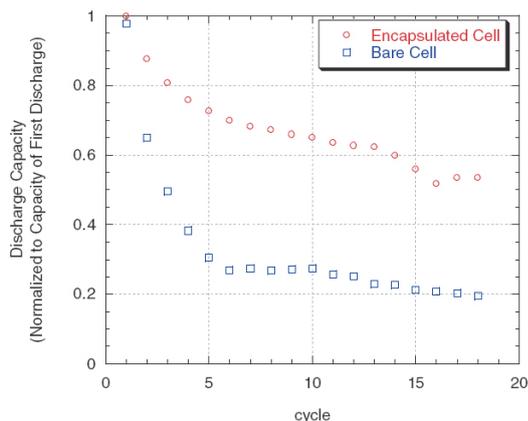


FIG. 1.11 – Chute de capacité pour les microbatteries avec et sans couche d'encapsulation [53]

notre attention, celle de West *et al.* [53]. Les microbatteries ont été réalisées par un procédé faisant appel à des étapes de photolithographie. Il n'y a pas de procédés de gravure, les motifs ont été réalisés par un procédé lift-off¹ pour l'électrode positive (LiCoO_2) et l'électrolyte (LiPON). Les microbatteries ne présentent pas de lithium métallique, l'électrode négative est formée "in situ" [12] par électrodéposition (pendant la charge) entre le collecteur de courant anodique et une couche de recouvrement (Nickel) (*cf.* fig.1.8). Certaines microbatteries ont été montées en série et en parallèle en vue d'obtenir une augmentation de la tension ou de la capacité d'alimentation (*cf.* fig.1.9). le contrôle de la charge et de la décharge des microbatteries ainsi connectées peut être réalisé par un système matriciel de commande d'alimentation [54], le concept est basé sur un jeu de microcommutateurs disposés en matrice autour des microbatteries et permettant des décharges et/ou charges suivant différents montages (parallèle ou série). La conception comporte aussi des solutions de protection, notamment la dérivation d'une microbatterie défectueuse dans un montage en série.

Des caractérisations électrochimiques ont été ensuite réalisées sur les microbatteries. La capacité ainsi mesurée avoisine la moitié de celle obtenue pour les microbatteries fabriquées par un procédé macroscopique (utilisation de masques mécaniques) dans les mêmes conditions (courant de décharge et épaisseur de LiCoO_2). Le profil de la courbe chronopotentiométrique lors de la décharge présente un profil plongeant comparé au plateau classiquement observé pour le matériau d'électrode positive utilisé (*cf.* fig.1.10 et 1.11). Aucun résultat de caractérisations électrochimiques des microbatteries en séries n'a été évoqué.

¹Au lieu de former un motif en déposant une couche mince sur toute la surface du substrat et en éliminant les parties indésirables au moyen d'une gravure à travers un masque de résine, le lift-off consiste à réaliser le masque de résine avant de déposer la couche mince. En disparaissant, la résine élimine le matériau déposé sur sa surface et ne laisse que les motifs recherchés.

La dégradation des propriétés électrochimiques observée a été attribuée à une réaction du matériau d'électrode positive, plus précisément du lithium incorporé dans le LiCoO_2 ainsi que le lithium formé "in situ", avec l'environnement de test (vapeur d'eau ou oxygène résiduel) ainsi qu'avec les solutions chimiques utilisées lors des étapes de photolithographie.

L'utilisation d'une couche de LiPON comme encapsulation a considérablement amélioré la capacité des microbatteries (*cf.* fig. 1.11). Ceci met bien en exergue l'importance de la présence d'une couche d'encapsulation, surtout avec la complexité des procédés mis en place. Toutefois, les performances électrochimiques restent dégradées en dépit de cette encapsulation.

Cette étude montre la faisabilité d'une miniaturisation des microbatteries en utilisant des procédés industriels classiques de la microélectronique et met l'accent sur les difficultés qu'on pourrait rencontrer au cours de cette opération. À noter que toutes les expériences de cette étude ont été effectuées en salle anhydre.

Le même groupe a réalisé aussi une autre étude sur des microbatteries en utilisant un procédé de photolithographie similaire, à la différence près que les microbatteries comportent une électrode négative en lithium métallique. Cette étude souligne la difficulté d'effectuer de la photolithographie sur le lithium. En effet les motifs en lithium ont été réalisés par une simple application de ruban adhésif sur la couche. Une différence d'adhérence permet d'enlever le lithium en excès avec le ruban adhésif et il ne reste que le motif souhaité sur la plaque [55].

Récemment, une équipe du Commissariat à l'Energie Atomique (Laboratoire des Composants Hybrides) a déposé un brevet [56] mettant en oeuvre un procédé d'encapsulation pendant la microfabrication des microbatteries. L'innovation du procédé réside dans le fait d'introduire des couches supplémentaires situées au-dessus des matériaux actifs (en particulier l'électrolyte), faisant office de masques durs au cours des étapes de photolithographie. Les couches supplémentaires sont au nombre de deux, (i) une première couche mince sert de protection et (ii) une deuxième couche mince oeuvrant comme couche de masquage.

- le masque de photolithographie (résine insolée) est réalisé au-dessus de la couche de masquage,
- on procède ensuite à une gravure sélective de la couche de masquage et au retrait de la résine
- on procède à une gravure sélective de la couche mince de protection et de la couche électrolytique ce qui permet d'obtenir les motifs d'électrolyte
- et il ne reste que le retrait des premières couches de protection et de masquage.

Les couches supplémentaires de protection et de masquage permettent ainsi d'effectuer les étapes de photolithographie en inhibant tout contact des couches actives (ici l'électrolyte) de la microbatterie avec les produits chimiques utilisés (résine, solutions de développement et de rinçage).

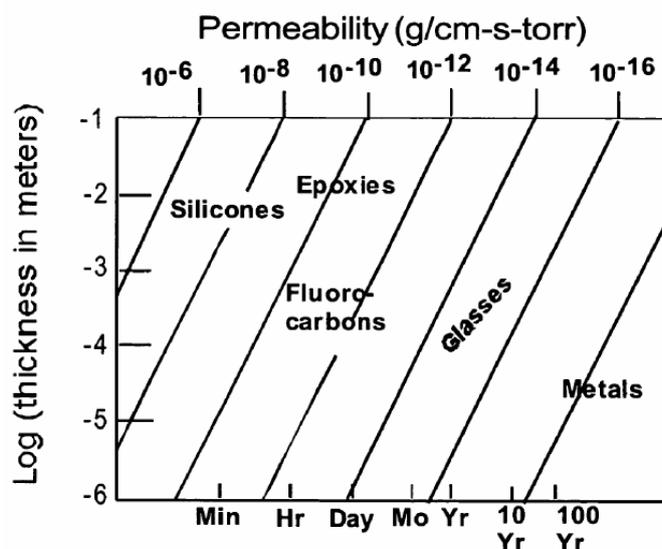


FIG. 1.12 – illustration du taux de perméation à l’humidité (vapeur d’eau) de différentes familles de matériaux. L’axe des abscisses (temps) correspond à la durée à laquelle la valeur du taux d’humidité dans le milieu encapsulé correspond à 50% de la valeur de son environnement extérieur [57].

1.3.2 L’encapsulation

Le contact entre le lithium métallique constituant l’électrode négative de la microbatterie ainsi que les composés lithiés (électrolyte ou cathode lithiée) et des éléments tels que l’oxygène, l’azote ou l’humidité (sous forme de vapeur d’eau) présents dans l’air provoque une forte réactivité, qui nuit au bon fonctionnement du système électrochimique. Pour inhiber l’occurrence de cette réactivité, la solution la plus évidente consiste à déposer une ou plusieurs couches d’encapsulation au-dessus de la microbatterie. Plusieurs matériaux ont été sélectionnés pour former ces couches d’encapsulation, en fonction des propriétés physicochimiques souhaitées.

Les premières couches barrière à la pénétration de l’air et de l’humidité ont été constituées par des métaux, stables chimiquement par rapport au lithium (Cr, Ni, V) [58] et présentant les plus faibles taux de perméation (*cf.* fig. 1.12). Ces tentatives n’ont pas été concluantes, en raison de la différence de comportement mécanique des couches présentes (ductilité du lithium et fragilité des couches métalliques) et de la forte rugosité de la couche de lithium.

Une autre solution d’encapsulation consiste à utiliser un dépôt de deux couches de la forme LiPON/SiO₂ ou LiPON/Métal et de recouvrir l’ensemble par une résine epoxy. Les résultats sont encourageants mais la mise en œuvre est très complexe [58].

Le problème de rugosité du lithium a amené à l’utilisation de matériaux à haut pouvoir de couverture. Le parylène-C fait partie de cette famille de matériaux. Ce polymère

est très connu pour son excellent pouvoir couvrant et ses propriétés, bien que limitées, en tant que barrière à la diffusion de l'air et de la vapeur d'eau (se situant entre les époxyes et les matériaux fluorocarbonés sur la figure 1.12).

Le parylène-C est généralement obtenu par dépôt en phase vapeur et polymérisation sous vide, mais d'autres méthodes peuvent être utilisées, tel que la PECVD [59]. Le polymère est formé par sublimation du dimère solide (paracyclophane) à une température de 150°C. Une pyrolyse (à 650°C, 1 mbar) des vapeurs obtenues conduit à la formation d'un gaz de monomères. L'acheminement de ce gaz vers la chambre de dépôt engendre la formation sur le substrat (20-40°C, 10^{-1} mbar) de la couche de polymère. Les propriétés physicochimiques dépendent des conditions de dépôt.

L'utilisation du parylène-C seul en tant que couche d'encapsulation n'a pas empêché la dégradation du lithium, ceci a été attribué à la présence de porosité traversant toute la couche du polymère jusqu'à la surface libre. Cette caractéristique intrinsèque au parylène constitue un chemin de diffusion pour les éléments présents dans l'environnement de la microbatterie qui réagissent avec le lithium présent. L'alternance de couches P/M où P représente le parylène-C et M un métal (V ou Ti) a permis une amélioration significative de la protection (début de dégradation observé à partir de la quatrième semaine après encapsulation).

Dans le cas de microbatteries intégrées sur puce, cette étape d'encapsulation propre au procédé de fabrication est suivie d'une deuxième étape d'encapsulation "classique" pour protéger l'ensemble de la puce (packaging). Cette étape comporte entre autre une injection sous pression d'une résine à 250°C. Les matériaux constituant les couches d'encapsulation doivent présenter de bonnes propriétés mécaniques, en particulier une bonne dureté pour résister à la pression d'injection de la résine. Les matériaux polymères tel que le parylène-C présentent une dureté relativement faible n'autorisant pas a priori la réalisation de cette étape. Deux solutions se présentent à ce niveau.

La première solution consiste à adopter la même approche multicouches et à remplacer le parylène-C par d'autres matériaux [60]. une première couche est alors déposée sur l'électrode négative en lithium, le matériau est choisi parmi un carbure de silicium amorphe hydrogéné (SiC_xH_z), un oxycarbure de silicium amorphe hydrogéné ($\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$), un carbone amorphe hydrogéné (CH_z), un carbure amorphe fluoré (CF_x) et un silicium amorphe hydrogéné (SiH_z). la deuxième couche est formée par un matériau choisi parmi un carbonitrure de silicium amorphe hydrogéné ($\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$), un nitrure de silicium amorphe hydrogéné (SiN_xH_z) et un carbone amorphe fluoré (CF_x). l'avantage de cette solution est double, car non seulement on utilise des matériaux présentant une dureté plus importante que celle du parylène-C, mais on a aussi une compatibilité du procédé avec les procédés usuels de la microélectronique ainsi qu'un respect du budget thermique (150°C). Ceci permet d'effectuer l'étape d'encapsulation sur les plaques comportant à la fois les microbatteries et les circuits intégrés.

La deuxième solution consiste à adopter une approche différente de l'encapsulation multicouches. La microbatterie est située à l'intérieur d'une cavité [61]. Cette cavité peut être créée par scellement d'un capot (de silicium ou d'un autre matériau) sur le substrat et dans ce cas elle peut être sous vide ou remplie d'un gaz inerte. L'assemblage peut se

faire par plusieurs méthodes, notamment par le biais d'un anneau métallique de scellement (constitué d'un alliage eutectique à basse température de fusion). La dite cavité peut aussi être remplie par un matériau choisi parmi une résine de silicone, de polymère, de verre fusible et d'un métal (indium, étain, plomb ou leurs alliages). Cette méthode apporte une robustesse mécanique à l'ensemble supérieure en théorie à la première alternative déjà citée.

1.4 conclusion

Une microbatterie tout solide est un dispositif réalisé par le dépôt successif de plusieurs couches actives : collecteurs de courants, électrodes (positive et négative) séparées par un électrolyte. L'empilement actif est protégé par une ou plusieurs couches d'encapsulation ayant pour fonction de protéger la structure et d'inhiber toute dégradation par réaction avec l'air et/ou l'humidité.

Le pentoxyde de vanadium suscite un grand intérêt en tant que matériau d'électrode positive, grâce à un potentiel relativement élevée, une importante capacité volumique et une forte densité d'énergie. De nombreuses études ont montré la faisabilité de l'élaboration par des techniques sous vide et notamment la pulvérisation cathodique, et ce à des températures basses ($<200^{\circ}\text{C}$), permettant une intégration monolithique des microbatteries avec d'autres composants microélectroniques.

Des dépôts de V_2O_5 ont été caractérisées en configuration microbatterie tout solide, en présence de LiPON comme électrolyte et de lithium comme électrode négative. Des performances intéressantes ont été observées, avec des capacités élevées et une stabilité marquée de la capacité en cours du cyclage.

Pour un grand nombre d'applications, l'intégration des microbatteries passe par une étape de miniaturisation. Peu d'études ont traité cet aspect. Les quelques résultats de l'état de l'art présentent une démonstration de faisabilité : procédé de microfabrication avec des briques technologiques (tels que lift-off et photolithographie) réalisé en salle anhydre, ainsi qu'un chronopotentiogramme d'une microbatterie obtenue par ce procédé, d'une surface active de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$.

L'objectif de la thèse est de développer un procédé de microfabrication d'une microbatterie compatible avec une intégration verticale "Above IC", le procédé est par ailleurs à réaliser dans un environnement salle blanche. Le système considéré après sélection des différents matériaux est le suivant : $\text{V}_2\text{O}_5|\text{LiPON-B}|\text{Li}|\text{PPX}|(\text{Ti}/\text{Cu})$. Le dispositif développé vise comme application l'alimentation à haute tension (40V) de microsystèmes radio-fréquences (RF).

Chapitre 2

Élaboration et caractérisation des couches actives des microbatteries

Sommaire

2.1	Élaboration	26
2.1.1	Électrode positive	29
2.1.2	Électrolyte	46
2.1.3	Électrode négative	47
2.2	Caractérisation	49
2.2.1	Comportement électrochimique	49
2.2.2	Étude cinétique de la réaction d'insertion d'ions Li^+ dans le V_2O_5	56
2.2.3	Caractérisation physicochimique en mode dynamique des microbatteries tout solide	72
2.3	Simulation	72
2.3.1	Description du modèle	72
2.3.2	Résultats	73
2.4	Conclusion	80

Ce chapitre a pour objectif d'exposer les procédés d'élaboration des couches actives présentes dans l'empilement de la microbatterie tout solide, ainsi que les différentes caractérisations mises en oeuvre pour l'investigation des relations entre les performances électrochimiques et les propriétés physico-chimiques des matériaux et des systèmes élaborés.

La première partie met en avant les procédés d'élaboration des couches minces d'électrodes (positive et négative) ainsi que de l'électrolyte. Une attention particulière a été portée à l'évolution des propriétés morphologiques et structurales de l'électrode positive V_2O_5 au cours du processus de croissance.

La deuxième partie concerne les caractérisations à l'échelle du dispositif. Ceci comporte une étude de la cinétique de diffusion des ions Li^+ dans le V_2O_5 en configuration microbatterie tout solide et pile bouton, de même que des caractérisations physico-chimiques en mode dynamique.

Enfin, une dernière partie est consacrée à l'exposition de résultats préliminaires concernant une modélisation multi-physique de chaînes électrochimiques et de simulations prédictives des performances en fonction de la variation de certains paramètres.

2.1 **Élaboration des matériaux fonctionnels**

Au cours de ce travail, l'ensemble des couches minces actives présentes dans l'empilement de la microbatterie tout solide ont été réalisées par dépôt physique en phase vapeur (PVD).

Les couches minces de lithium métallique ont été obtenues par évaporation thermique. Ce procédé consiste à chauffer par effet joule, dans une enceinte sous vide, un matériau dans un creuset et à l'évaporer. Les atomes présents dans la vapeur se déposent ainsi sur un substrat placé en regard du creuset.

Les couches minces de LiPON-B et de V_2O_5 ont été déposées par pulvérisation cathodique réactive magnétron. La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible du matériau à déposer avec des particules énergétiques, majoritairement des ions, afin d'en éjecter des atomes. Certains de ces atomes viennent se déposer sur un substrat placé en regard de la cible et forment la couche mince. Les particules énergétiques sont produites par le biais d'un plasma, obtenu par la création et l'entretien d'une décharge électrique entre deux électrodes (cathode polarisée négativement connectée à la cible et anode généralement à la masse connectée au porte substrat) dans un milieu gazeux à faible pression.

Le plasma est constitué d'un ensemble de particules libres comprenant des espèces neutres (atomes, molécules, radicaux, espèces excitées), des ions, des photons et des électrons. L'ensemble respecte globalement la neutralité électrique. Les particules se trouvant au sein du plasma sont en mouvement sous l'action de la source d'énergie électrique et de l'agitation thermique. La différence de mobilité entre les ions et les électrons fait que la plus grande partie de la tension appliquée se retrouve aux bornes de la cathode, zone appelée espace sombre ou gaine de cathode.

Les ions formés dans le plasma sont accélérés par le champ électrique de la gaine

de cathode et viennent bombarder la cible, d'où une éjection d'atomes superficiels et d'électrons secondaires. Ces électrons sont accélérés par le même potentiel de gaine pour pénétrer dans le plasma où ils entrent en collision avec des atomes ou des molécules, ce qui engendre une ionisation qui contribue à entretenir la décharge.

Dans le cas d'une pulvérisation magnétron, des aimants permanents sont additionnés au niveau de la cathode (emplacement au-dessous de la cible) afin de créer un champ magnétique. Grâce au couplage du champ magnétique et électrique, les électrons s'enroulent autour des lignes cycloïdales du champ, ce qui augmente d'une manière considérable la probabilité d'ionisation à ce niveau. L'utilisation de ce dispositif permet l'augmentation de la vitesse de dépôt (augmentation de la densité d'ions à proximité de la cathode, d'où une augmentation du bombardement et par conséquent du flux d'atomes éjectés), de même qu'un abaissement de la pression de travail synonyme de dépôts de plus haute pureté.

Dans le cadre de ce travail, le plasma a été généré par une alimentation électrique en mode Radio-Fréquence (RF). Ce type d'alimentation assure la pulvérisation de matériaux conducteurs et isolants. Le principe de fonctionnement repose sur la différence qui existe entre la mobilité des ions et des électrons présents dans le plasma. La fréquence d'alimentation électrique f vérifie :

$$\underbrace{\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_i e}{m_i \varepsilon_0}}}_{\text{fréquence ionique}} < f < \underbrace{\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_e e}{m_e \varepsilon_0}}}_{\text{fréquence électronique}}$$

où le terme de gauche représente la fréquence ionique de plasma et le terme de droite la fréquence électronique de plasma (n et m représentent respectivement le nombre par unité de volume et la masse des entités électron et ion dans le plasma, e étant la charge électrique élémentaire et ε_0 la permittivité du vide).

Dans cette gamme de fréquences, les ions répondent uniquement à la moyenne temporelle du champ électrique tandis que les électrons suivent la variation de ce champ. Lors de l'alternance négative, les ions viennent bombarder la cathode (donc la cible), et lors de l'alternance positive, comme les ions sont peu mobiles, les électrons changent de sens et viennent décharger la cible. Le champ électrique intense qui règne ainsi dans la gaine de cathode communique une grande énergie cinétique aux ions situés à proximité, qui la transfèrent à leur tour aux atomes de la cible. S'agissant de fréquences utilisées en radiocommunication, les seules fréquences permises sont 13.56 MHz ou ses harmoniques (27.12, 40.68 MHz). En pratique, on utilise 13.56 MHz.

Dans le cadre de notre étude (dépôt V_2O_5 et LiPON-B), la pulvérisation est dite réactive dans la mesure où un gaz réactif est injecté dans l'enceinte et participe à la formation du dépôt. Dans ce cas un ajustement de la pression partielle du gaz réactif est nécessaire afin d'atteindre le régime de pulvérisation du composé.

La figure 2.1 montre un schéma descriptif de l'équipement de dépôt utilisé au cours de ce travail. Il s'agit d'un bâti ALCATEL SCM600 à électrodes asymétriques (enceinte cylindrique, avec un diamètre de 600 mm et une hauteur de 450 mm) et présentant quatre sources, ce qui permet la réalisation de l'ensemble des couches actives constituant l'empilement de la microbatterie tout solide :

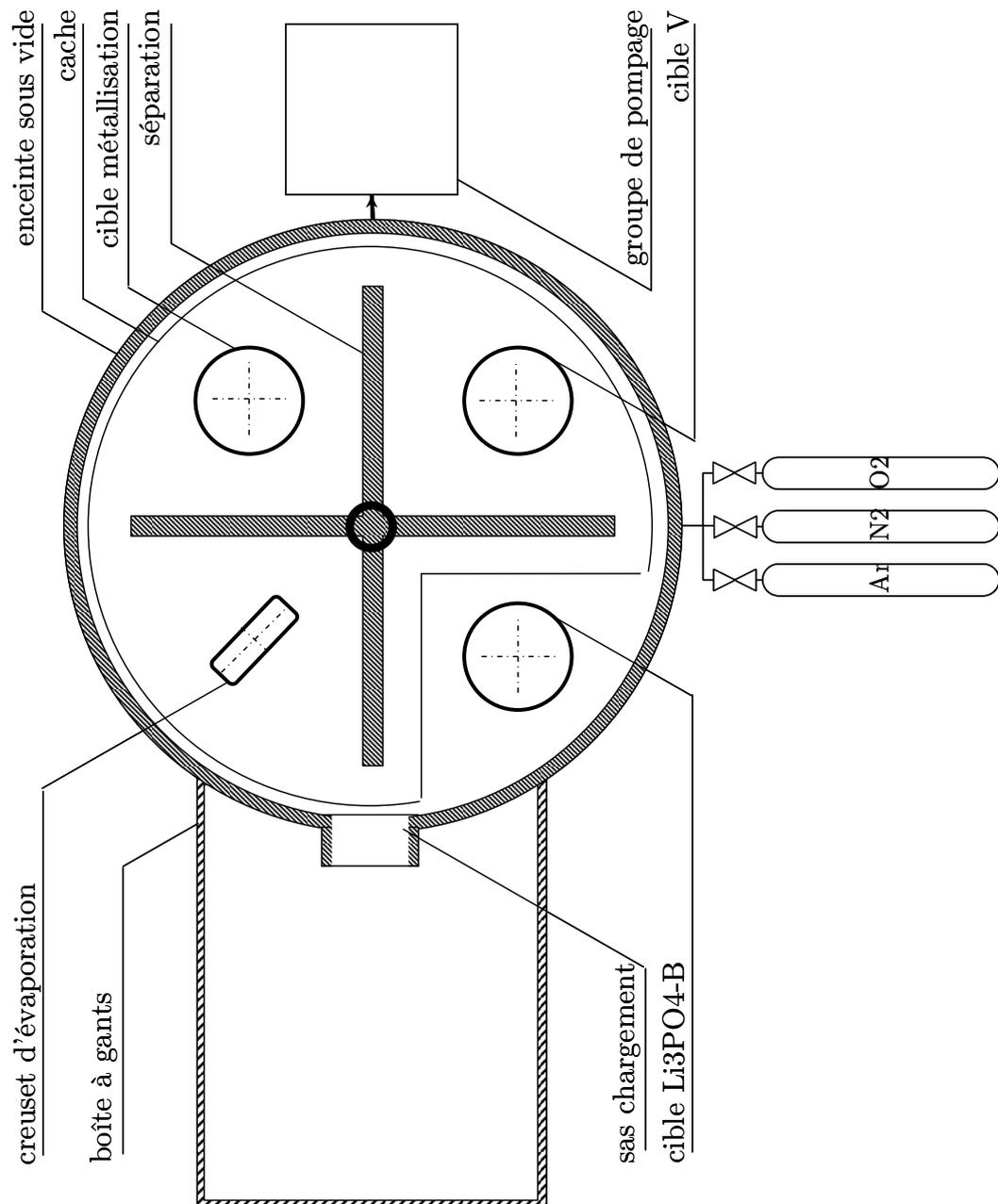


FIG. 2.1 – Description schématique de l'équipement de dépôt

- une cible de Ti (ou W, Au, Pt) pour la réalisation des collecteurs de courant (métallisation)
- une cible de V (99.99 %) pour la réalisation de l'électrode positive V_2O_5
- une cible de Li_3PO_4 -B pour la réalisation de l'électrolyte LiPON-B
- un creuset d'évaporation thermique pour la réalisation de l'électrode négative Li.

L'enceinte de dépôt est connectée à un groupe de pompage à deux étages (primaire et secondaire) permettant d'atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-6} mbar. La mise en place du substrat en regard avec la source désirée est réalisé grâce à un plateau porte-substrat rotatif. Pour chaque niveau de couche active, le substrat est chargé puis déchargé de l'enceinte de dépôt via un sas. Le vide est réalisé dans le sas de chargement avant communication avec l'enceinte en évitant ainsi une remise à pression atmosphérique entre deux dépôts, la cinétique de stabilisation du vide secondaire à l'intérieur de l'enceinte est alors très rapide (quelques minutes).

Un système de refroidissement à eau permet de limiter la température du substrat à $T < 150^\circ\text{C}$ pendant le dépôt, l'échauffement étant dû à la forte puissance appliquée dans la majorité des procédés utilisés. L'évolution de la température en fonction du temps a été suivie pendant le dépôt d'une couche de V_2O_5 en utilisant un thermo-couple en chromel/alumel placé en contact du porte-substrat, les résultats sont présentés sur la figure 2.2. La température du substrat augmente rapidement pendant les premières phases de dépôt et continue à croître d'une manière moins prononcée par la suite jusqu'à atteindre 140°C au bout de 100 minutes de dépôt.

Du fait de la sensibilité de certaines couches actives de l'empilement et de leur forte réactivité avec l'air et la vapeur d'eau, une boîte à gants sous atmosphère inerte (argon, teneur en $O_2/H_2O < 3$ ppm) a été installée à proximité de l'enceinte sous vide, la communication entre ces deux blocs étant effectuée via le sas de chargement. Cette disposition assure la mise en oeuvre des étapes ayant lieu entre deux dépôts consécutifs (stockage, mise en place et alignement des masques mécaniques sans passage à l'air).

La réalisation des motifs dans les couches de la microbatterie tout solide est effectuée en utilisant la technique de masquage mécanique (dépôt à travers les motifs dessinés dans un masque rigide).

2.1.1 **Électrode positive**

Cette partie porte sur le suivi de la croissance de la couche de V_2O_5 polycristallin et de l'évolution des propriétés morphologiques et structurales du dépôt au cours du temps. Pour se faire, l'étude a été réalisée sur trois échantillons de V_2O_5 présentant trois temps de dépôts différents : 20, 40 et 60 minutes. Le dépôt a été réalisé sur des substrats silicium d'orientation cristalline (100) et acier inoxydable ($500 \mu\text{m}$), les échantillons sont destinées par la suite à des caractérisations électrochimiques respectivement en électrolyte solide et liquide.

Dans un premier temps, des caractérisations par diffraction des rayons X ont été mises en oeuvre afin de déterminer l'orientation cristalline du dépôt.

La croissance de la couche a été suivie par spectroscopie éllipsométrique. Un modèle physique a été développé "couche par couche" afin de décrire la réponse optique du matériau pendant cette caractérisation. Ceci a permis de remonter à certaines propriétés du dépôt tels que indices optiques, épaisseur et rugosité. Les résultats obtenus à l'issue de cette caractérisation ont été comparés pour validation avec des résultats obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM).

Des électrodes positives réalisées dans les mêmes conditions ont été finalement utilisées pour la réalisation de microbatteries tout solide et piles boutons. Des caractérisations électrochimiques ont été accomplies sur les deux systèmes dans l'objectif :

- d'étudier l'influence éventuelle des propriétés structurales et morphologiques des couches élaborées sur la réponse électrochimique
- de comparer les performances électrochimiques de l'électrode positive dans les deux configurations (électrolyte liquide et solide).

Sont aussi présentés des résultats obtenus pour un dépôt dense de V_2O_5 . Le procédé de dépôt développé a été inspiré des résultats obtenus à l'issue de l'étude réalisée sur le V_2O_5 polycristallin.

2.1.1.1 **Élaboration du V_2O_5 polycristallin**

Le tableau 2.1 regroupe les paramètres utilisés lors du procédé de dépôt de la couche de V_2O_5 . Le procédé de dépôt et l'ensemble des paramètres utilisés ont été développés et optimisés au cours des travaux de thèse de Christelle Navone [45]. D'excellentes performances électrochimiques ont été démontrées pour des électrodes positives de V_2O_5 élaborées avec ce procédé.

TAB. 2.1 – Paramètres du procédé de dépôt du V_2O_5 polycristallin

cible	V (99,99%), 150 mm diamètre		
distance cible-substrat (mm)	95		
puissance RF (W)	800		
débit (sccm^a)	Ar	50	
	O ₂	5	
pression (Pa)	Ar	0,5	
	O ₂	0,05	

^asccm :unité de mesure du flux gazeux, correspondant à 1cm³/min, à T=0°C et à pression atmosphérique

2.1.1.2 **Etude de l'orientation cristallographique du V_2O_5**

Les échantillons élaborés sur silicium, ainsi que ceux sur inox ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur un appareil D8 Advance Bruker (utilisation de la raie $K\alpha$ du cuivre, vitesse de balayage du détecteur de 0.045 degré.s⁻¹). L'indexation des raies de diffraction observées a été entreprise par comparaison avec une fiche de référence

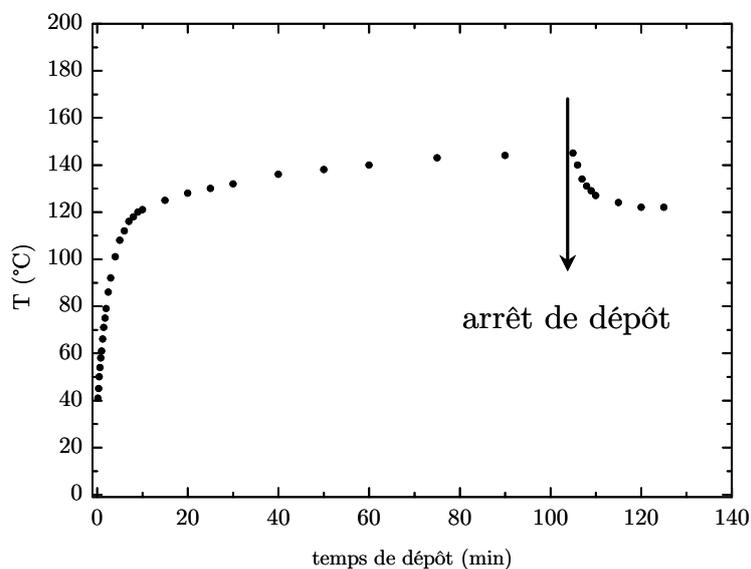
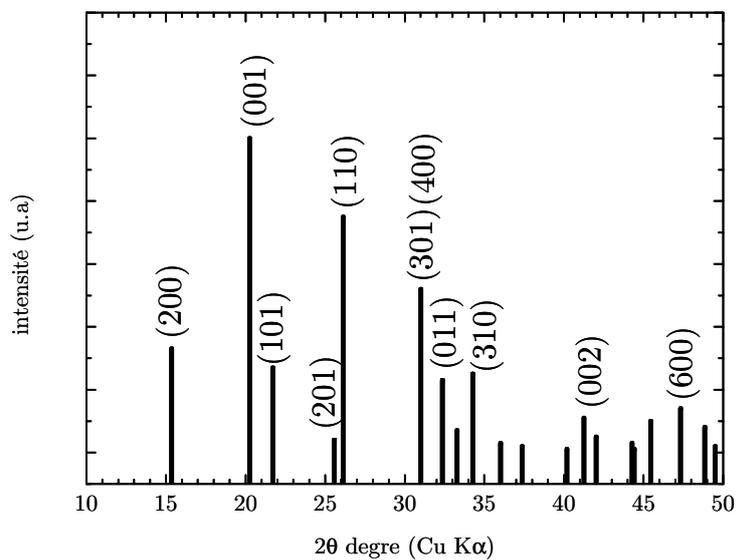


FIG. 2.2 – Évolution de la température du substrat en fonction du temps de dépôt

FIG. 2.3 – représentation graphique de la fiche PDF 041-1426 de la poudre de V_2O_5

dans la base de données JCPDS. Dans notre cas, la fiche PDF 041-1426 correspondant à une poudre de V_2O_5 a été retenue comme référence. La fiche correspond à un V_2O_5 orthorhombique, les raies les plus intenses par ordre décroissant correspondent à 001, 110, 301, 400 et 200 (figure 2.3). Les spectres de diffraction obtenus à l'issue de cette caractérisation sont regroupées dans la figure 2.4.

Des raies de diffraction ont été observées sur les spectres de tous les échantillons caractérisés, ce qui reflète le caractère cristallisé du dépôt. Les pics notés avec le caractère (*) ont été identifiés et correspondent à la contribution des substrats utilisés (silicium et acier inox).

Sur la figure 2.4 on remarque une évolution similaire des spectres pour les deux substrats considérés :

- dans les deux cas, le spectre relatif au dépôt le plus fin (20 min) présente deux raies de diffraction, indexées (001) et (002), ce qui manifeste une orientation cristallographique préférentielle suivant [001]. Cette constatation implique que l'axe \vec{c} de la structure cristallographique du V_2O_5 est orienté perpendiculairement à la surface libre du substrat, les feuillets (plan (\vec{a}, \vec{b})) ont tendance à croître parallèlement à cette surface.

- à partir de 40 min de temps de dépôt, on assiste à l'apparition supplémentaire des raies de diffraction de la famille (h00) représentée par (200), (400) et (600). La comparaison du rapport d'intensité de raies $\frac{I_{200}}{I_{001}}$ calculé à partir des spectres caractérisés et du spectre de la poudre (fiche JCPDS) montre que celui-ci est nettement plus grand dans le cas des échantillons de l'étude. Étant donné l'équiprobabilité statistique de la représentation des orientations cristallines dans le cas de la poudre, on peut conclure d'une manière légitime que les dépôts considérés ont une orientation cristallographique préférentielle suivant [h00]. Ceci implique que l'axe \vec{c} de la structure cristallographique du V_2O_5 est parallèle à la surface libre du substrat et que les feuillets (plan (\vec{a}, \vec{b})) présentent une croissance perpendiculaire à cette surface.

- l'échantillon le plus épais (60 min) déposé sur substrat inox se distingue par la présence de la raie (110) sur le spectre de diffraction relatif. La présence de cette raie a été attribuée au basculement (ou rotation) des plans (\vec{a}, \vec{b}) perpendiculairement à la surface du substrat [45]. L'axe \vec{c} reste ainsi parallèle à cette surface et les feuillets continuent de croître perpendiculairement à cette dernière.

Ces résultats mettent en évidence une évolution de l'orientation cristallographique du dépôt au cours de la croissance. Les premiers grains de V_2O_5 déposés suivent une orientation préférentielle (001) qui évolue ensuite en une orientation (h00). À ce stade, la nature du substrat (Si, inox) ne semble pas influencer l'orientation cristallographique des couches déposées.

2.1.1.3 Étude de la croissance du V_2O_5 par spectroscopie ellipsométrique

Dans cette partie, seuls les dépôts sur substrat silicium ont été considérés. Les échantillons obtenus après 20, 40 et 60 min de temps de dépôt sont désormais notés respectivement A, B et C.

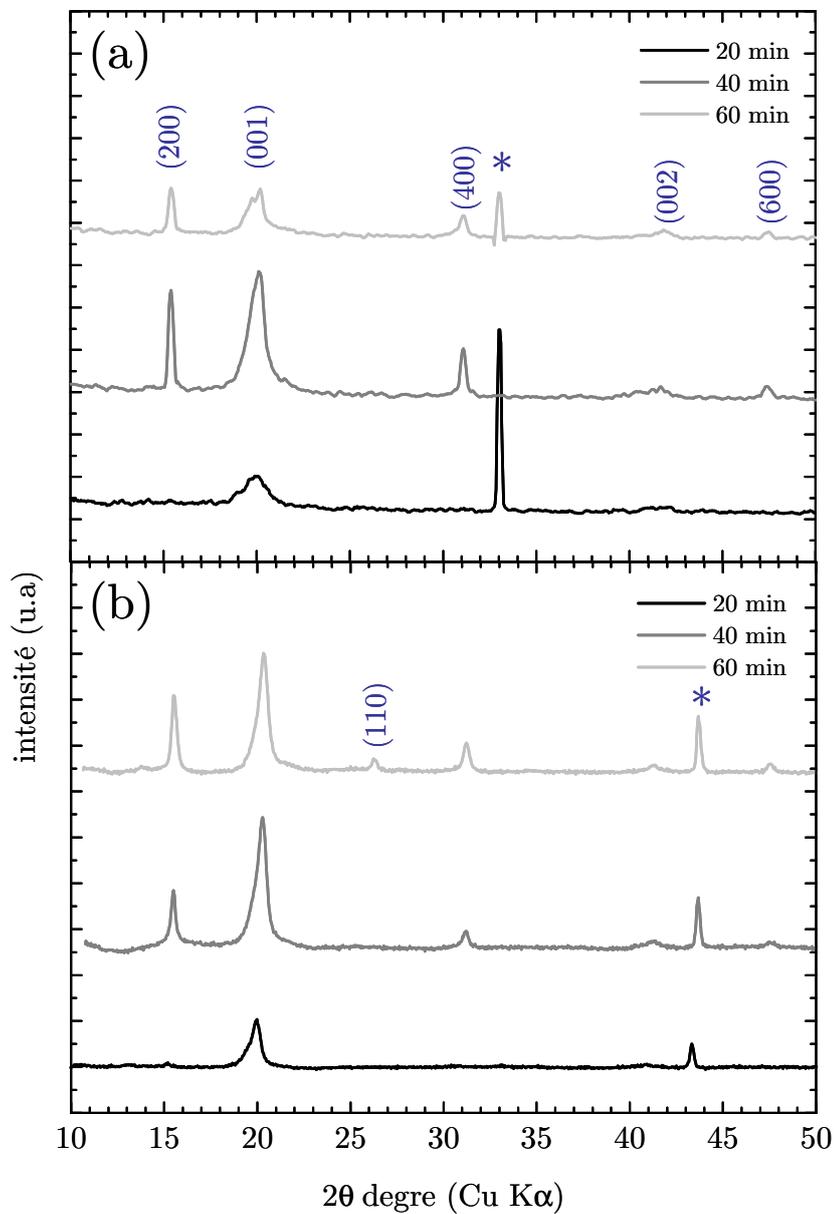


FIG. 2.4 – Évolution des spectres de diffraction des échantillons de V_2O_5 déposés sur substrats silicium (a) et acier inoxydable (b). les raies marquées par le symbole (*) représentent dans les deux cas la contribution du substrat

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode d'analyse optique de surface qui permet de caractériser à différentes échelles et à différentes morphologies les propriétés physiques et morphologiques d'un échantillon plan transparent ou semi-transparent. L'ellipsométrie présente plusieurs avantages, notamment le caractère non destructif et non contaminant de la mesure, la possibilité de mise en oeuvre de suivis in-situ et en temps réel de même que l'applicabilité à une large gamme d'échantillons et de matériaux.

Le principe de la technique repose sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'un faisceau lumineux après réflexion sur une surface. De ce fait, la mesure physique en ellipsométrie concerne deux paramètres : l'état de polarisation de la lumière et l'intensité du rayonnement réfléchi. Les paramètres physiques propres à l'échantillon, entre autres l'épaisseur, les indices optiques et la rugosité, sont obtenus d'une manière indirecte en faisant appel à différents modèles traitant des interactions onde-matière.

La figure 2.5 illustre le principe de la technique. Une onde plane rencontre la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence Φ_0 , une partie de cette onde est transmise ou absorbée et une partie est réfléchie par la surface. Le champ électrique incident \vec{E}_i présente deux composantes $\vec{E}_{p,i}$ et $\vec{E}_{s,i}$ respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. Le champ électrique après réflexion \vec{E}_r peut être représenté par le coefficient de réflexion propre à l'échantillon pour une polarisation parallèle r_p et une polarisation perpendiculaire r_s :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p|e^{j\delta_p} \quad \text{et} \quad r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s|e^{j\delta_s} \quad (2.1)$$

Les coefficients de réflexion sont des grandeurs complexes, leur module $|r|$ représente la modification de l'amplitude de la composante du champ électrique et leur phase δ le retard induit par la réflexion.

En pratique, la quantité mesurée en ellipsométrie est le rapport entre le coefficient parallèle et le coefficient perpendiculaire que l'on présente de la manière suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{j(\delta_p - \delta_s)} = \tan(\Psi) e^{j\Delta} \quad (2.2)$$

On appelle alors "angles ellipsométriques" les paramètres Ψ et Δ qui représentent respectivement l'amplitude réfléchie du champ électrique et la différence de phase après réflexion. Après réflexion d'une onde plane sur une surface, l'extrémité du vecteur du champ électrique décrit généralement une ellipse dont l'ellipticité est décrite par Ψ et l'angle de rotation par Δ [62]. Les deux paramètres peuvent être mesurés d'une manière indépendante et absolue sans la nécessité d'aucune référence.

L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un ellipsomètre GES5 (SOPRA) à modulation par polariseur tournant. Le déroulement de la mesure (en l'occurrence ex-situ) est décrit dans la figure 2.6. La source (lampe xénon-néon) fournit une lumière avec une polarisation isotrope. La polarisation devient rectiligne après traversée du polariseur et elliptique après réflexion sur la surface de l'échantillon. Enfin elle redevient linéaire après l'analyseur, avant le passage dans le détecteur (photo-multiplieur).

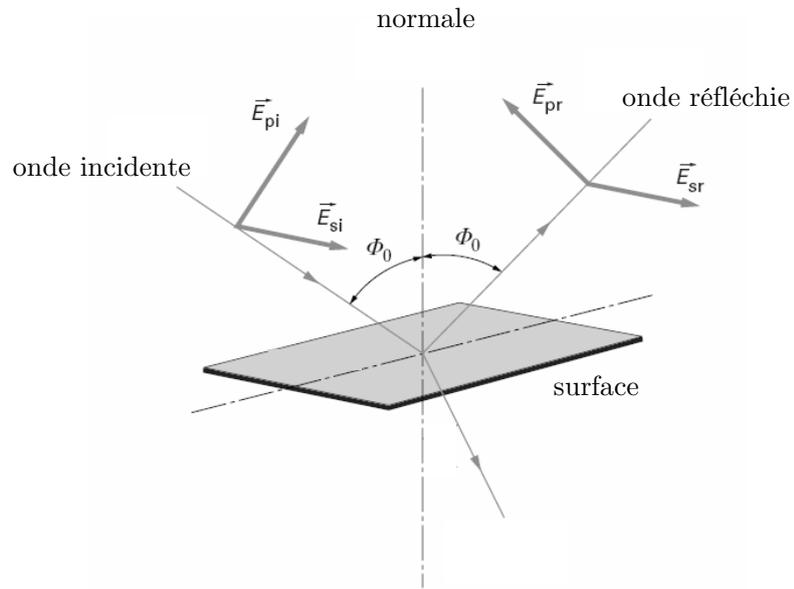


FIG. 2.5 – Réflexion des axes de polarisation à la surface

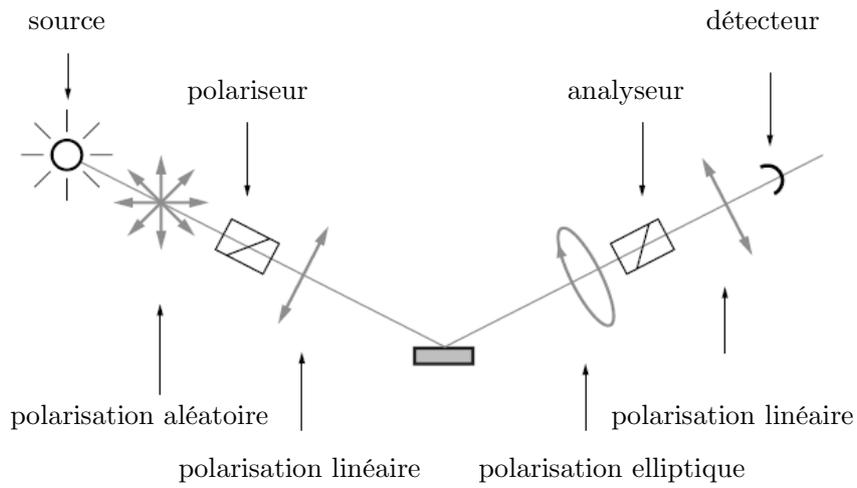


FIG. 2.6 – État de polarisation après les différents éléments de la chaîne de mesure ellipsométrique

L'ensemble des mesures ellipsométriques réalisées sont spectroscopiques : les dépôts sont caractérisés dans une gamme de longueurs d'onde allant de 0.24 à $2\mu\text{m}$ avec des pas de 4 nm. Les mesures sont effectuées à un angle d'incidence Φ de 70° . Les mesures sont ensuite saisies via le logiciel GESPACK v7.99 (SOPRA-SA) et sont modélisées avec le logiciel WINELLI v4.07 (SOPRA-SA).

La modélisation optique des données à l'issue de la caractérisation a été réalisée d'une manière séquentielle en épaisseur. En effet, les caractéristiques optiques du dépôt sont susceptibles d'évoluer au cours de la croissance, dans la mesure où la structure cristallographique du dépôt varie d'une épaisseur à l'autre.

La modélisation a été ainsi réalisée en premier sur le dépôt le plus mince (échantillon A). Le modèle dit de Cauchy a été choisi pour sa bonne description de la réponse optique des matériaux diélectriques et semi-conducteurs (dont fait partie le V_2O_5). Ce modèle est basé sur les équations empiriques proposées par Cauchy, reliant la longueur d'onde λ (exprimée en μm) à l'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption k du matériau [63] :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (2.3)$$

et

$$k(\lambda) = D + \frac{E}{\lambda^2} + \frac{F}{\lambda^4} \quad (2.4)$$

où A,B,C,D,E, et F représentent les paramètres de régression.

Afin de rendre compte de l'absorption du V_2O_5 dans le domaine balayé de longueurs d'onde, le modèle optique a été complété par l'utilisation d'oscillateurs de Lorentz [63] décrits par les équations suivantes :

$$n^2 - k^2 = 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - (\lambda_0)^2 + \frac{g\lambda^2}{(\lambda^2 - (\lambda_0)^2)}} \quad (2.5)$$

$$2nk = \frac{A\sqrt{g}\lambda^3}{(\lambda^2 - (\lambda_0)^2)^2 + g\lambda^2} \quad (2.6)$$

Ces oscillateurs permettent de décrire les pics d'absorption figurant sur les courbes de variation des indices optiques du matériau, généralement centrés sur une longueur d'onde notée ici λ_0 , présentant une certaine intensité notée A et un facteur d'amortissement g. Au total, six oscillateurs de Lorentz ont été ajoutés afin de décrire la réponse optique du V_2O_5 .

Pour l'échantillon B, l'hypothèse de travail a été la suivante : la croissance jusqu'à 20 min se déroule de la même manière que sur l'échantillon A, de ce fait une certaine épaisseur (dont on ignore la valeur) du dépôt peut être interprétée par le modèle décrit auparavant. L'épaisseur restante du dépôt a été considéré comme étant un mélange entre deux milieux, d'une part le V_2O_5 déposé durant le début de la croissance (et dont on connaît le modèle) et d'autre part du vide qui dans ce cas exprime la porosité induite par

un changement d'orientation cristalline et une croissance en feuillets perpendiculaires au substrat. Ce type de modélisation est connu sous le nom d'approximation des milieux effectifs, où il est considéré que les propriétés optiques et diélectriques des milieux varient en fonction des proportions des constituants (dans notre cas V_2O_5 et vide). Dans le cas où les constituants ne réagissent pas entre eux et que la taille des défauts est faible (valable pour la configuration couche mince), cette variation est exprimée par la relation de Bruggeman [64], qui appliquée à la fonction diélectrique dans notre cas donne :

$$f_v \frac{(\varepsilon_v - \varepsilon_{eff})}{(\varepsilon_v + 2\varepsilon_{eff})} + (1 - f_v) \frac{(\varepsilon_{V_2O_5} - \varepsilon_{eff})}{(\varepsilon_{V_2O_5} + 2\varepsilon_{eff})} = 0 \quad (2.7)$$

avec f_v la fraction de vide, ε_v , $\varepsilon_{V_2O_5}$ et ε_{eff} les fonctions diélectriques, respectivement du vide, du V_2O_5 et du milieu effectif (mélange).

La même approche a été adoptée pour la modélisation de la réponse optique de l'échantillon C, toujours par rapport à l'échantillon le plus fin (A, 20 min). L'approximation des milieux effectifs a été aussi appliquée pour estimer la rugosité surfacique des dépôts.

La partie suivante expose les résultats obtenus à l'issue des caractérisations par ellipsométrie spectroscopique. Les valeurs correspondant à l'épaisseur et la rugosité relative à chaque échantillon ont été comparées à celles obtenues par microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique.

L'ajustement des données avec le modèle optique a été mis en oeuvre par régression sur les paramètres intrinsèques (paramètres présents dans équations 2.3-2.7) ainsi que sur les épaisseurs des différentes couches présentes. La procédure d'ajustement suit un algorithme de minimisation non linéaire au sens des moindres carrés, utilisant le code Levenberg-Marquard. La minimisation s'applique sur le résiduel entre les valeurs expérimentales (exp) et calculées (mod), exprimé par la relation suivante [65] :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{(\Psi_i)^{mod} - (\Psi_i)^{exp}}{(\sigma_{\Psi,i})^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{(\Delta_i)^{mod} - (\Delta_i)^{exp}}{(\sigma_{\Delta,i})^{exp}} \right)^2 \right] \quad (2.8)$$

où σ est la valeur de l'écart type du point expérimental considéré et N le nombre total des mesures. Une valeur de résiduel $\chi^2 = 10^{-4}$ a été obtenue pour l'ensemble des ajustements réalisés, ce qui est mis en évidence sur la figure 2.7 (a et b) par la superposition des résultats expérimentaux (tracés en motifs) avec les valeurs issues du modèle (tracées en trait continu).

La figure 2.7 (a et b) montre l'évolution des angles ellipsométriques ($\tan \Psi$ et $\cos \Delta$) en fonction de la longueur d'onde λ . On remarque une différence notable entre les courbes relatives à l'échantillon A et celles aux échantillons B et C, principalement en terme de nombres d'oscillations. En première approximation, le nombre d'oscillations croît proportionnellement avec l'épaisseur du dépôt analysé.

La validation du modèle a permis ensuite le calcul des indices optiques (indice de réfraction n et coefficient d'absorption k) du matériau analysé. La figure 2.7 (c et d)

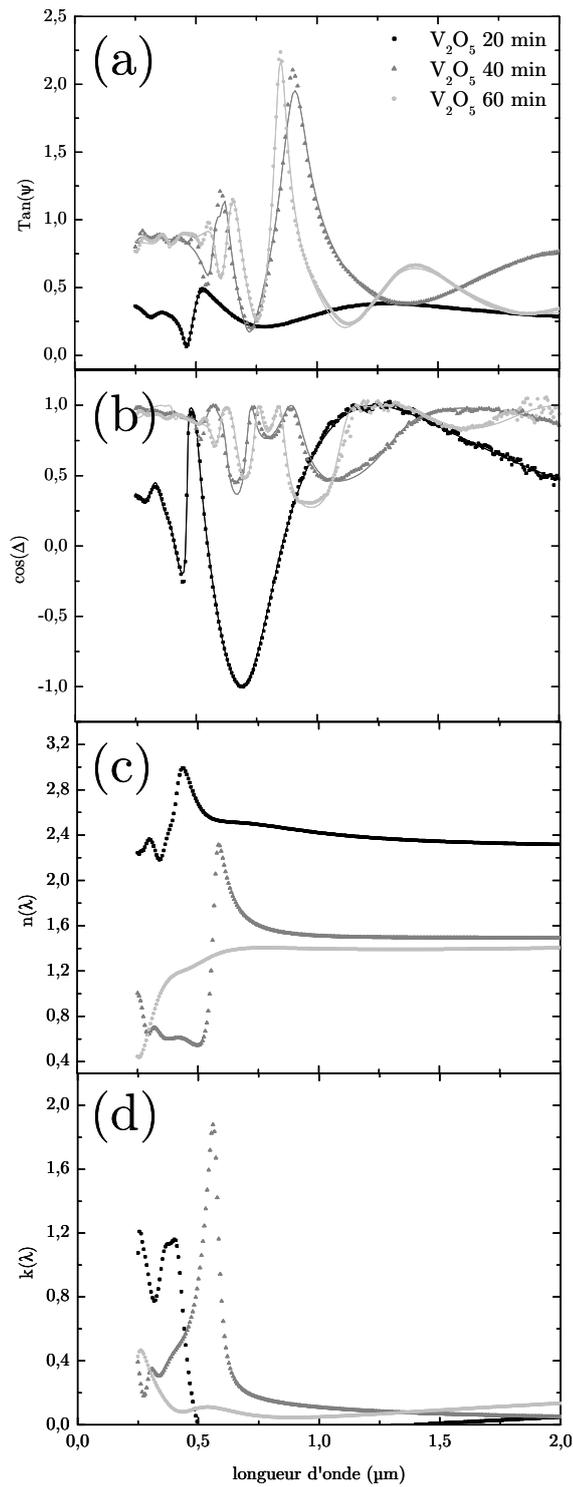


FIG. 2.7 – Variation des angles ellipsométriques (a,b) et des indices optiques (c,d) en fonction de la longueur d'onde

présente l'évolution des indices optiques calculés en se basant sur le modèle physique développé.

Il est important pour la suite de préciser que les indices présentés sur cette figure ne sont pas relatifs à l'épaisseur totale des dépôts de V_2O_5 respectifs mais aux couches successives déposées au cours de la croissance. Ainsi, l'attribution des indices optiques sur la figure 2.7.c et 2.7.d se décrit de la manière suivante :

- tracés en motifs carrés : relatifs à la couche de V_2O_5 qui a crû pendant les 20 premières minutes
- tracés en motifs triangles : relatifs à la couche qui a crû entre la vingtième et la quarantième minute du dépôt
- tracés en motifs cercles : relatifs à la couche qui a crû entre la quarantième et la soixantième minute

On s'intéresse particulièrement aux indices de réfractions n des trois couches mentionnées. On remarque la présence de pics d'absorption dans le domaine ultraviolet-visible (250-700 nm) uniquement sur les indices des deux premières couches déposées. L'absence de ces pics dans l'évolution de l'indice de la dernière couche peut être synonyme de fortes hétérogénéités (défauts, rugosité, porosité etc.).

L'indice de réfraction relatif à la première couche déposée (20 min) correspond en terme d'allure et de valeur à des indices de réfraction de dépôts V_2O_5 similaires (200 nm, orientation (001)) de la littérature [66,67]. À notre connaissance, il n'existe pas dans l'état de l'art d'études par spectroscopie ellipsométrique sur des couches aussi épaisses de V_2O_5 et d'orientation cristalline (h00). L'indice de réfraction marque une décroissance tout au long du dépôt, en passant de 2.4 pour la partie inférieure à 1.4 pour la partie supérieure de la couche. De ce fait on peut émettre l'hypothèse d'un gradient de densité tout le long de l'épaisseur de la couche. En effet, l'indice de réfraction d'un milieu peut être considéré comme une résistance au passage de la lumière dans le matériau. De ce fait elle dépend de plusieurs paramètres dont la densité. Plusieurs formulations, majoritairement empiriques, ont été proposées pour exprimer la relation entre la densité ρ du matériau et son indice de réfraction n , la plus connue étant la formule de Lorentz-Lorentz [68,69] :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \alpha_p \rho \quad (2.9)$$

avec α_p ¹ la polarisabilité du matériau et ε_0 la permittivité du vide.

Cette relation montre d'une manière explicite l'augmentation de la densité avec l'augmentation de l'indice de réfraction et inversement. La formule montre aussi que dans notre cas la diminution de la densité est significative² à travers l'épaisseur du dépôt.

Il est à noter que l'évolution de l'indice de réfraction peut être reliée à d'autres variations susceptibles d'avoir lieu dans le matériau au cours de la croissance. Il peut s'agir par exemple d'une variation de composition ou de niveau de contrainte interne. La spectroscopie ellipsométrique a permis de mettre en évidence la présence d'un gradient

¹la dérivée première du moment induit dans un atome sous l'action d'un champ électrique

²une variation de 60% du rapport $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ induite par une variation de n de 2.4 à 1.4

d'indice de réfraction à travers l'épaisseur, aucun élément à ce stade ne permet d'en fournir l'explication. Ceci étant, la variation de la densité semble être une hypothèse probable.

Le modèle optique a permis aussi de calculer l'épaisseur des dépôts de V_2O_5 ainsi que la rugosité de surface des échantillons A, B et C. Des caractérisations MEB et AFM ont été réalisées sur ces mêmes échantillons afin de comparer les différents résultats obtenus. La figure 2.8 montre les fractographies MEB effectuées sur les trois échantillons considérés ainsi que les images AFM réalisées sur des zones de $5 \times 5 \mu m^2$ en mode "tapping"¹.

L'échantillon A présente un dépôt compact et peu rugueux (figure 2.8.a,d). En se basant sur le spectre de diffraction relatif (figure 2.4), il pourrait s'agir d'une coalescence de grains orientés (001). La morphologie du dépôt change d'une manière catégorique pour les échantillons B et C. Le dépôt est marqué par la présence de feuillets ou plaquettes désordonnées et dispersées d'une façon aléatoire sur la première couche compacte de croissance (figure 2.8.b,c). Ces plaquettes ont la particularité commune d'être disposées perpendiculairement à la surface du substrat. En outre la taille des ces plaquettes apparaît plus importante sur l'échantillon C et semble générer une rugosité plus prononcée, du moins un facteur de forme plus élevé (figure 2.8.e,f). En se référant au spectre de diffraction des échantillons B et C (figure 2.4), ces plaquettes se composent de feuillets (plan (\vec{a}, \vec{b}) de la structure cristallographique du V_2O_5), l'axe \vec{c} étant parallèle à la surface du substrat.

Une étude proposée par Nam *et al.* [70] a noté une évolution de croissance analogue aux résultats présentés dans cette étude, avec un dépôt de V_2O_5 réalisé en mode DC présentant une première phase de croissance amorphe suivie d'un dépôt cristallisé avec la même morphologie en plaquettes. L'explication proposée dans l'étude citée fait référence à une diminution du flux des entités adsorbées suite à une oxydation graduelle et continue de la cible métallique de vanadium sous atmosphère O_2 . La diminution du flux contribue à un meilleur arrangement des atomes adsorbés et à l'amorce d'une phase ordonnée (cristallisée). Dans notre cas, la croissance débute par la phase la plus dense (d'un point de vue cristallographique, plan (\vec{a}, \vec{b})) et évolue vers une phase moins dense.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer ce phénomène. On peut citer par exemple un effet inverse à ce qui a été décrit précédemment, à savoir une augmentation du flux (et/ou de l'énergie cinétique, causée par une augmentation de la température du substrat) d'adsorbats impliquant un réarrangement plus désordonné, ce qui peut être induit par un changement d'état de surface de la cible et un échauffement du substrat lié au bombardement au cours du dépôt. La croissance de la phase orientée (h00) peut être favorisée par la présence éventuelle de sites de germination spécifiques, se trouvant à la surface de la phase orientée (001) (joints de grains, défauts etc..) ou créés pendant le dépôt (bombardement). Ces sites seraient alors inexistantes sur la surface du silicium monocristallin.

¹la pointe du microscope n'est jamais au contact de la surface, la détection du relief se fait en enregistrant les mouvements de la pointe dus aux forces de *Van der Waals*

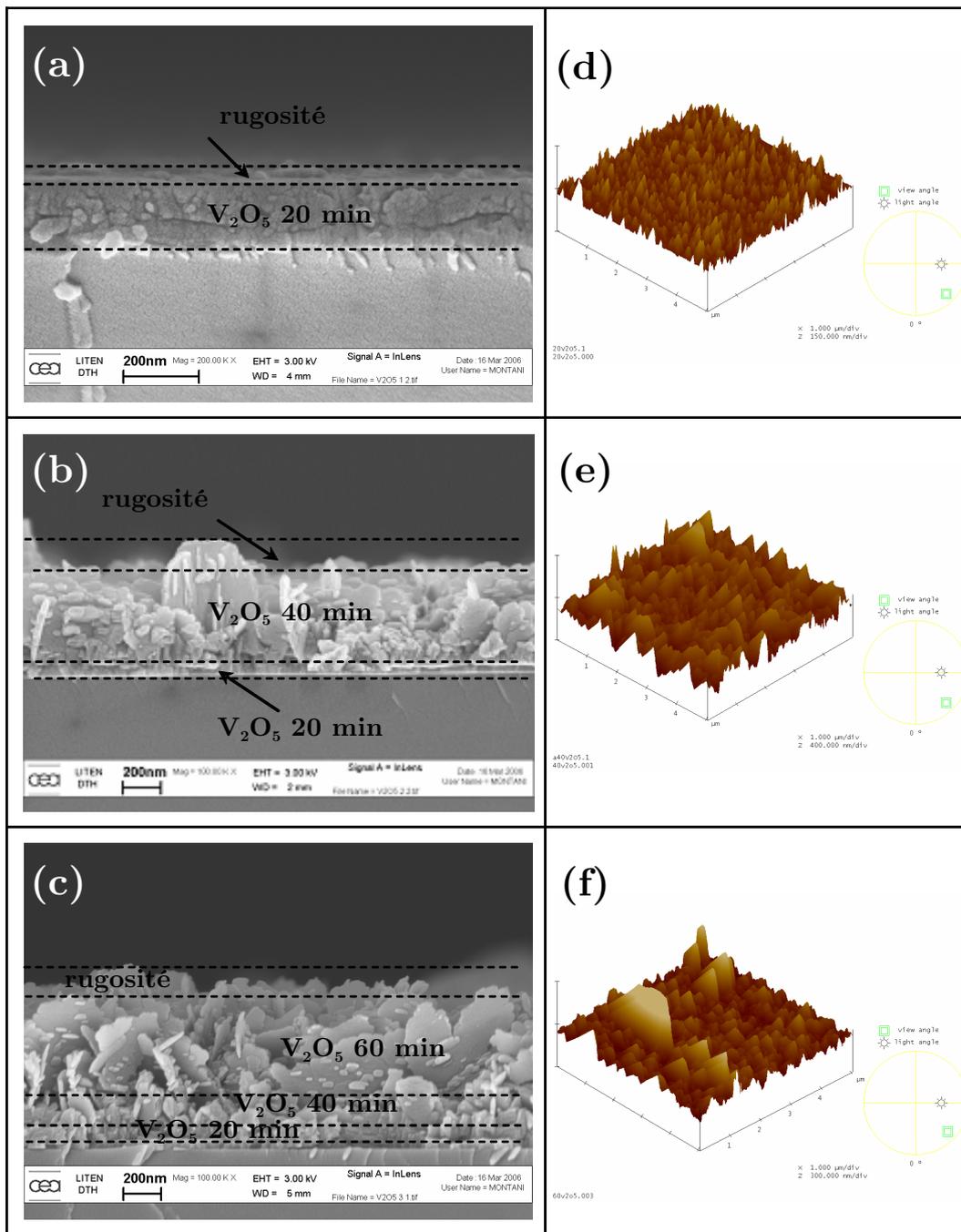


FIG. 2.8 – Fractographies MEB des échantillons A, B et C (respectivement a, b et c) et images AFM respectifs (d, e et f)

Les épaisseurs des couches intermédiaires ont été tracées (trait discontinu) sur les fractographies des échantillons respectifs (figure 2.8.a,b,c). La délimitation des zones de densités différentes est difficile à établir à partir des fractographies. Les épaisseurs totales calculées par ellipsométrie et celles mesurées par MEB sont regroupées sur la figure 2.9.

Une très bonne concordance est constatée entre les résultats issues des deux techniques de caractérisation, avec des épaisseurs de 170, 610 et 930 nm respectivement pour les échantillons A, B et C. En se basant sur ces résultats, l'estimation de la vitesse de dépôt révèle une augmentation marquée de cette grandeur, qui passe de 7.3 à 16.8 nm/min. Cette constatation corrobore l'hypothèse d'un gradient de densité le long de l'épaisseur de la couche. On note aussi la présence probable d'un temps de latence avant dépôt (germination) mis en évidence par une droite épaisseur vs. temps de dépôt ne passant pas par l'origine.

Finalement, les valeurs de rugosité calculées par ellipsométrie spectroscopique ont été comparées aux mesures obtenues par AFM. Les résultats sont regroupés dans la figure 2.10. Des mesures supplémentaires par AFM ont été effectuées sur les épaisseurs plus importantes dans l'objectif d'une description plus complète de l'évolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur. La rugosité du V_2O_5 semble augmenter progressivement en début de croissance, probablement avec l'apparition des premières plaquettes perpendiculaires à la surface du substrat, puis se stabiliser à une valeur constante de l'ordre de 100 nm en mesure R_q ¹ (350 nm en mesure R_a ²). La rugosité est relativement faible pour l'échantillon A (14 nm) puis augmente fortement pour les échantillons B et C (R_{rms} de 60 nm et R_a de 330 nm). Bien entendu, la concordance parfaite entre les valeurs issues des caractérisations AFM et ellipsométrie n'est pas exigée dans la mesure où les données comparées expriment des entités différentes (valeurs moyennes statistiques pour AFM et épaisseur de couche surfacique biphasée V_2O_5 /vide suivant l'approximation des milieux effectifs pour l'ellipsométrie). Néanmoins, l'évolution similaire de la rugosité dans les deux cas témoigne d'un accord raisonnable entre les deux méthodes de caractérisation.

Les couches de V_2O_5 étudiées dans cette partie ont été caractérisées d'un point de vue électrochimique en tant qu'électrode positive, dans deux configurations différentes : chaîne électrochimique en présence d'un électrolyte liquide dans un système Swagelock et pile bouton (voir annexe) et solide (microbatterie). Les résultats figurent dans la partie caractérisation.

2.1.1.4 Cas du V_2O_5 amorphe

En se basant sur les résultats obtenus à la suite du suivi de la croissance du V_2O_5 cristallisé, nous avons introduit certaines modifications sur le procédé de dépôt afin de cibler une morphologie et une structure cristallographique bien spécifique pour l'électrode positive.

¹ $R_q = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N Y_i^2$, valeur moyenne quadratique, Y_i ième mesure parmi un total de N
² $R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_i$, valeur moyenne arithmétique

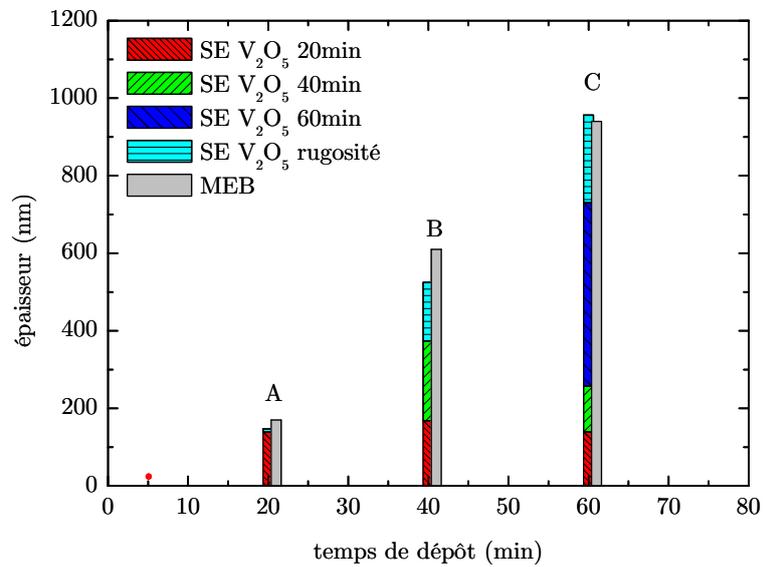


FIG. 2.9 – Calcul des épaisseurs (couches intermédiaires et couches totales) par ellipsométrie, et comparaison avec les épaisseurs totales mesurées par MEB

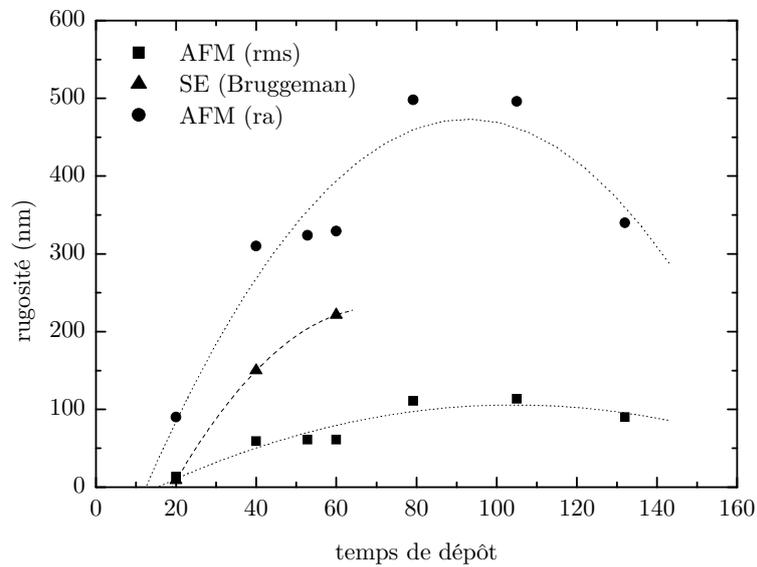


FIG. 2.10 – Évolution de la rugosité du V_2O_5 au cours de la croissance par AFM et ellipsométrie

La première phase de croissance du V_2O_5 cristallisé présente une structure compacte et homogène, avec une densité relativement élevée et une rugosité de surface très faible. Ces faits sont une conséquence directe de l'absence de plaquettes disposées perpendiculairement à la surface du substrat, phénomène qui se produit plus tard dans le processus de croissance. Les caractéristiques citées s'avèrent intéressantes dans le cas de microbatteries tout solide. En effet, la qualité de l'interface électrolyte|électrode d'insertion dans une configuration tout solide est fonction de plusieurs facteurs, dont la rugosité de la couche d'électrode et la conformité de la couche d'électrolyte. De plus, cette morphologie peut simplifier le développement de procédé de microfabrication (voir chapitre 3).

L'objectif de cette partie est d'étudier la possibilité de reproduire la même morphologie compacte et homogène observée dans les premières étapes de croissance sur une épaisseur plus importante, afin d'évaluer les performances électrochimiques d'un tel dépôt en configuration microbatterie tout solide.

Dans l'étude de la croissance du V_2O_5 cristallisé, plusieurs facteurs ont été discutés afin d'expliquer l'évolution de la croissance vers une morphologie en plaquettes, notamment la variation de la température du substrat comme le montre la figure 2.2. L'état d'oxydation surfacique de la cible métallique de vanadium a été aussi mentionné.

Une épaisseur totale de $1\mu\text{m}$ a été fixée comme objectif. Le protocole expérimental de dépôt reprend les mêmes paramètres utilisées précédemment (tableau 2.1). L'épaisseur totale est déposée en plusieurs étapes, un refroidissement du substrat jusqu'à température ambiante et une re-pulvérisation de la cible (ions Argon) sont effectués entre deux étapes successives de dépôt et le processus recommence. Le nombre d'étapes nécessaires est fonction de la vitesse de dépôt estimée. Cette description se résume en la reproduction du procédé de dépôt de l'échantillon A plusieurs fois successives en recréant à chaque fois quasiment les mêmes conditions initiales. L'hypothèse sous-jacente à l'adoption de cette approche s'exprime par une forte influence de la température sur le type de morphologie de la couche ainsi qu'une similitude de croissance (en terme de réarrangement d'adsorbats) du V_2O_5 sur la surface du silicium et celle du V_2O_5 (001).

Deux types de dépôts ont été ainsi réalisés, présentant deux durées différentes d'étapes de dépôts : 20 min et 30 min. Le premier échantillon a été réalisé par la succession de six étapes de dépôt de 20 min chacune, le deuxième par la succession de 3 étapes de 30 min chacune. Dans les deux cas, le dépôt a été réalisé sur silicium monocristallin (100).

La figure 2.11 montre les fractographies MEB obtenues sur les échantillons étudiés. La microstructure observée témoigne d'une très forte densité dans les deux dépôts observés, accompagnée par une faible rugosité de surface. L'échantillon réalisé en 6x20 min présente une morphologie très compacte, avec quasi-absence d'interfaces intermédiaires liés au procédé de dépôt. La surface libre est très lisse, dépourvue de toute type de défauts.

L'épaisseur du dépôt dans ce cas est de 780 nm. Le deuxième dépôt réalisé en 3x30 min montre aussi une morphologie compacte, on note la présence d'une couche surfacique d'aspect différent par rapport au reste du dépôt, ainsi qu'un certain nombre de protubérances de forme sphériques disposées sporadiquement sur la surface du dépôt. L'épaisseur dans ce cas est de 850 nm si on ne tient pas compte de la "rugosité" de la

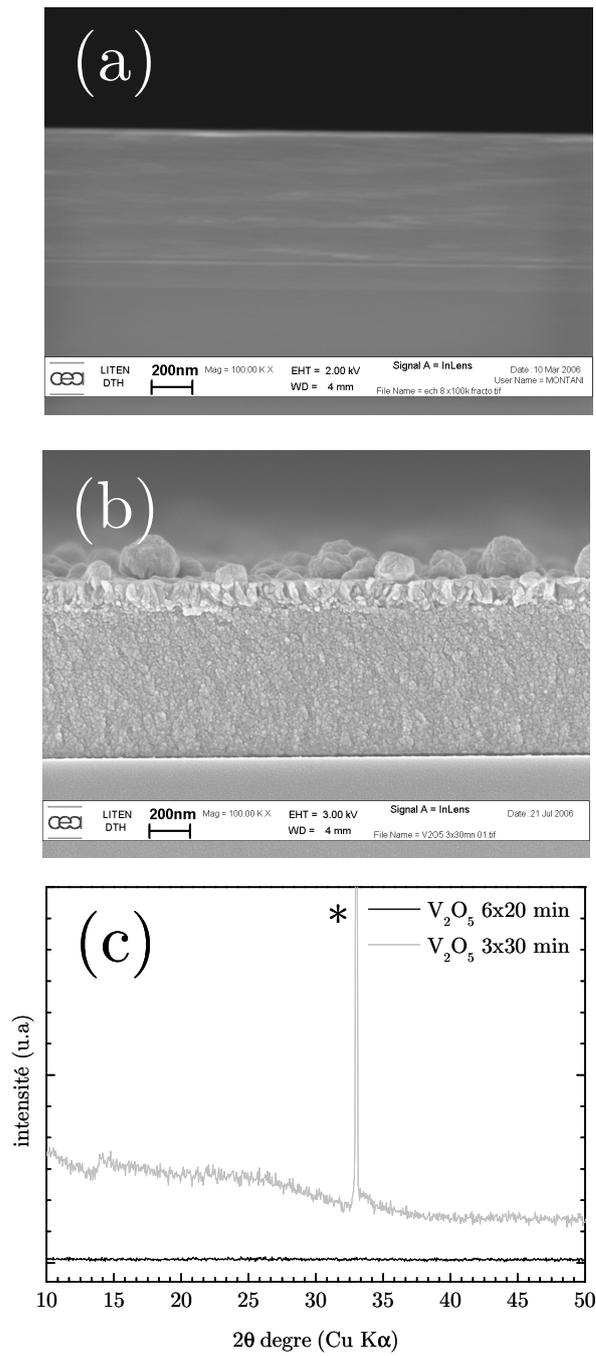


FIG. 2.11 – Fractographies MEB des échantillons de dépôts successifs 6x20 min (a) et 3x30min (b) ; spectres de diffractions respectifs, raie marquée par (*) relative au substrat Si

couche.

La caractérisation par diffraction des rayons X appliquée aux deux échantillons a révélé une structure amorphe des deux dépôts (du moins à l'échelle de la méthode de caractérisation) dans la mesure où aucune raie de diffraction n'a été observée sur les spectres obtenus (2.11.c).

Dans la partie consacrée à la caractérisation, on présentera les résultats obtenus suite à l'utilisation du dépôt 3x30 min en tant qu'électrode positive d'une microbatteries tout solide $V_2O_5|LiPON-B|Li$.

2.1.2 *Électrolyte*

Le LiPON, un oxynitrure phosphaté de lithium est l'électrolyte solide de référence en ce qui concerne les microbatteries tout solide, comme il a déjà été évoqué dans le premier chapitre.

Dans la majeure partie des cas, le dépôt est obtenu par pulvérisation d'une cible d'ortho-phosphate de lithium Li_3PO_4 sous atmosphère d'azote pur [20–22], étant donné que la conductivité ionique augmente avec la teneur en azote dans la couche. La puissance de travail est un paramètre à optimiser dans la mesure où une trop forte puissance engendre une fissuration de la cible tandis qu'une puissance trop faible conduit à des vitesses de dépôt très lentes et une éventuelle détérioration des propriétés électrochimiques (détérioration possible de la tenue en cyclage des microbatteries [22]).

Le tableau 2.2 présente les conditions opératoires du procédé de dépôt utilisé lors de ce travail.

TAB. 2.2 – Paramètres du procédé de dépôt du LiPON

cible	Li_3PO_4 (95%)-(Li ₂ O-B ₂ O ₃)(5%) 150 mm
distance cible-substrat (mm)	95
puissance (W)	350
débit N₂ (sccm)	80
pression (Pa)	2

La vitesse de dépôt a été estimée dans les conditions mentionnées à 6.6 nm/min (mesure profilomètre Tencor α -step). Dans tout ce qui suit, sauf mention contraire, la couche de LiPON-B présente dans l'empilement de la microbatterie possède une épaisseur de 1.4 μ m.

La conductivité ionique de l'électrolyte LiPON a été réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique (voir p.58). La caractérisation a été réalisée sur une cellule électrochimique symétrique à électrodes bloquantes : Pt|LiPON-B|Pt. La conductivité ionique de l'électrolyte a été estimée à $\sigma = 7.5 \cdot 10^{-7} S.cm^{-1}$.

Dans un système de microbatterie tout solide, la qualité des interfaces entre les différentes couches actives de l'empilement revêt une importance de premier ordre. En effet, la présence de défauts à ce niveau peut engendrer un effet barrière à la diffusion

des ions Li^+ et influencer les performances électrochimiques du dispositif. Par ailleurs, dans une technologie planaire (2-dimensionnelle), un contact intime entre les couches est indispensable pour que toute la surface géométrique puisse être considérée comme électrochimiquement active. Compte tenu de ces remarques, des fractographies MEB ont été réalisées sur des échantillons présentant un empilement $\text{LiPON}|\text{V}_2\text{O}_5$ polycristallin afin d'examiner l'état de l'interface entre ces deux couches.

Il apparaît sur la figure 2.12.a une couche de LiPON continue et homogène, avec une uniformité de l'épaisseur sur la zone observée. Il est globalement connu que la technique de pulvérisation cathodique produit des dépôts non conformes ou à très faible couverture de marche [71]. Ce phénomène résulte d'un effet d'ombrage lié au facteur de forme (rapport hauteur sur largeur) caractéristique de la topologie de surface, qui se traduit par une limitation du flux d'ions arrivant depuis le plasma sur les flancs des motifs présents sur le substrat.

L'examen de la figure 2.12.a ne permet pas de conclure sur la qualité de l'interface $\text{LiPON-B}|\text{V}_2\text{O}_5$. Le LiPON-B a été déposé sur une surface texturée présentant des plots de résine photo-sensible ($0.25 \mu\text{m}$ de largeur) sur silicium [45]. la figure 2.12.b montre une fractographie MEB réalisée sur ce type d'échantillons. Il apparaît d'une manière explicite une très faible couverture de marche du dépôt de LiPON-B. Cette couche ne couvre pas les flancs de motifs et forme au cours de la croissance des cavités au niveau de l'interface.

Ces observations permettent de conclure sur la non conformité du dépôt LiPON. Dans le cas des microbatteries, ceci pourrait impliquer une résistance interfaciale conséquente ainsi qu'une faible surface d'échange d'éléments électro-actifs (surface électrochimiquement active).

2.1.3 **Électrode négative**

Au cours de ce travail, le lithium métallique a été sélectionné comme matériau d'électrode négative étant donné son excellent comportement électrochimique (voir p.7). Le dépôt a été réalisé par évaporation thermique ($I=100 \text{ A}$, vitesse de dépôt calibrée par microbalance à quartz, égale à 30 \AA/s). L'épaisseur de la couche de lithium présente dans l'empilement de la microbatterie est de $3.5 \mu\text{m}$.

Le lithium métallique présente certains inconvénients, parmi lesquels une instabilité prononcée à l'air et un point de fusion bas qui implique une certaine complexité quand au développement d'un procédé de microfabrication le concernant. Bien que le développement soit réalisé sur le lithium métallique (voir chapitre 3), une étude a été menée pour évaluer l'architecture sans lithium métallique suivante : $\text{W}|\text{LiPON-B}|\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. L'électrode positive est constituée d'un dépôt V_2O_5 polycristallin ($1\mu\text{m}$), avec une incorporation physique du lithium par évaporation thermique. l'électrode négative est constituée d'une couche de Tungstène (300 nm) qui de part son caractère bloquant sert de site d'électro-déposition des ions Li^+ . La caractérisation du système décrit figure dans la partie suivante.

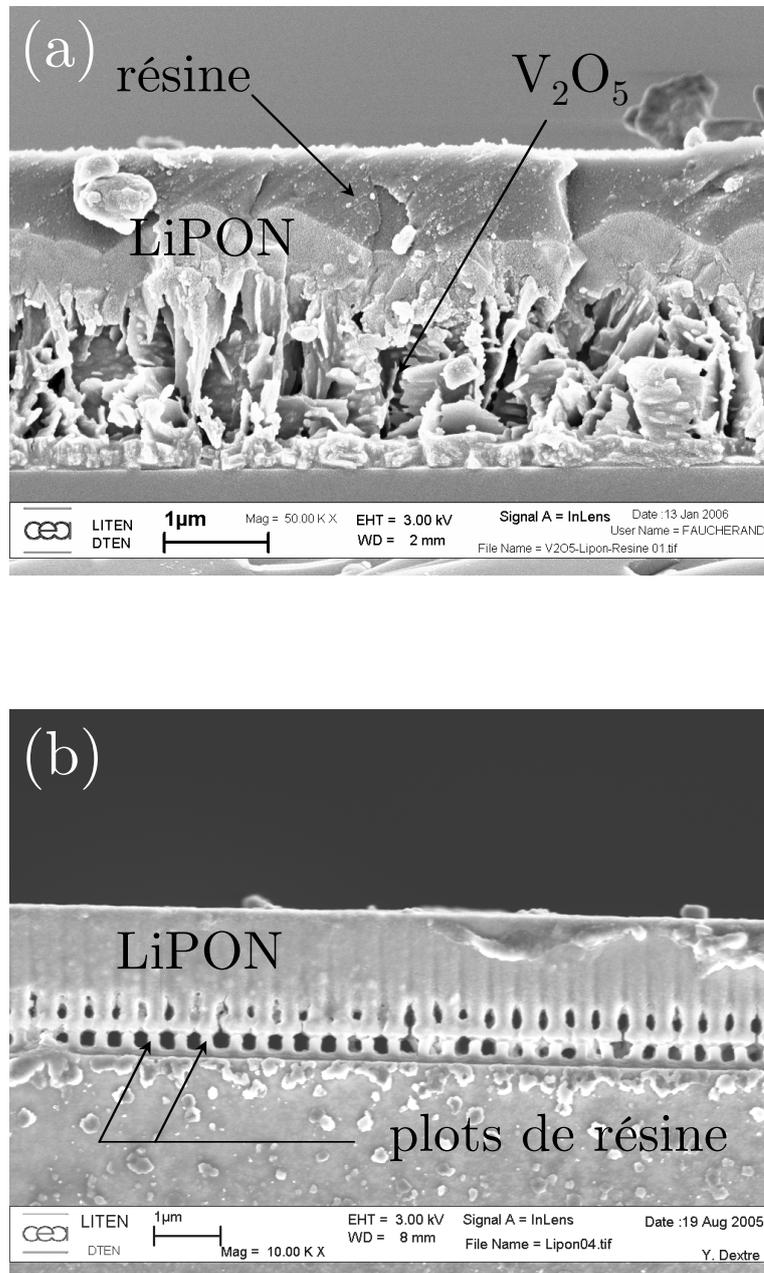


FIG. 2.12 – Fractographies MEB d'un échantillon Si| V_2O_5 1 μ m|LiPON 0.5 μ m|résine (a) et d'un échantillon Si|résine 0.25 μ m|LiPON 1.5 μ m (b)

2.2 Caractérisation des microbatteries

Dans cette partie on s'intéresse à la caractérisation électrochimique de systèmes composés des matériaux étudiés précédemment. Les propriétés électrochimiques du V_2O_5 polycristallin ont été suivies par chronopotentiométrie en présence d'un électrolyte liquide et en configuration microbatterie.

Des différences de comportement ont été observées entre les deux configurations. Une étude cinétique a été effectuée dans l'objectif d'une meilleure compréhension des résultats obtenus. Sont aussi reportés les résultats de caractérisation électrochimique de microbatteries tout solide avec d'une part une électrode positive en V_2O_5 amorphe et d'autre part une électrode négative bloquante en W.

2.2.1 Comportement électrochimique

2.2.1.1 Le V_2O_5 polycristallin

Une analyse chronopotentiométrique a été réalisée sur des systèmes électrochimiques comportant des électrodes positives en V_2O_5 polycristallin pour trois épaisseurs différentes (170, 610 et 930 nm, valeurs mesurées pour les échantillons A, B et C). L'analyse couvre la fenêtre de potentiel 3.8-2.15 V avec un courant de $10 \mu A \cdot cm^{-2}$ et porte sur deux types de systèmes : type swagelock pour le cas de l'électrolyte liquide (voir annexe A) et microbatterie pour l'électrolyte solide. Les différents profils de décharge/charge sont reportés sur la figure 2.13.

En présence d'un électrolyte liquide ($LiClO_4$ 1M-PC), on remarque que pour les trois épaisseurs étudiées (figures 2.13.a, 2.13.b, et 2.13.c respectivement pour 170, 610 et 930 nm), les signaux électrochimiques sont typiques de l'électrode positive V_2O_5 à l'état cristallisé. Ceci est marqué par la présence de trois plateaux de potentiels à 3.4, 3.2 et 2.3 V traduisant les transformations de phases ayant lieu au cours de l'insertion des ions Li^+ au sein du V_2O_5 .

D'autre part, une certaine polarisation du système est mise en évidence par la présence d'un hystérésis entre la courbe de charge et de décharge des cycles considérés. On note une perte de capacité relativement importante qui s'opère au début du cyclage, et qui semble exister quelque soit l'épaisseur de l'électrode positive.

Le comportement électrochimique pour les trois épaisseurs d'électrode en configuration microbatterie tout solide est reporté sur les figures 2.13.d, 2.13.e, et 2.13.f (respectivement pour 170, 610 et 930 nm). Une allure très différente des cycles est observée quelque soit l'épaisseur, caractérisée par une absence totale des plateaux de potentiel. Quel que soit l'épaisseur de V_2O_5 , la première décharge commence par une chute importante du potentiel, suivie par une décroissance (en fonction du potentiel) en deux étapes, la première avec une pente proche de l'horizontale et la deuxième avec une pente plus importante. La charge présente une allure "en diagonale", qu'on retrouve dans tous les cycles suivants. Ce comportement semble à priori découler d'une très forte polarisation du système électrochimique.

À l'instar de la configuration en électrolyte liquide, une perte de capacité est

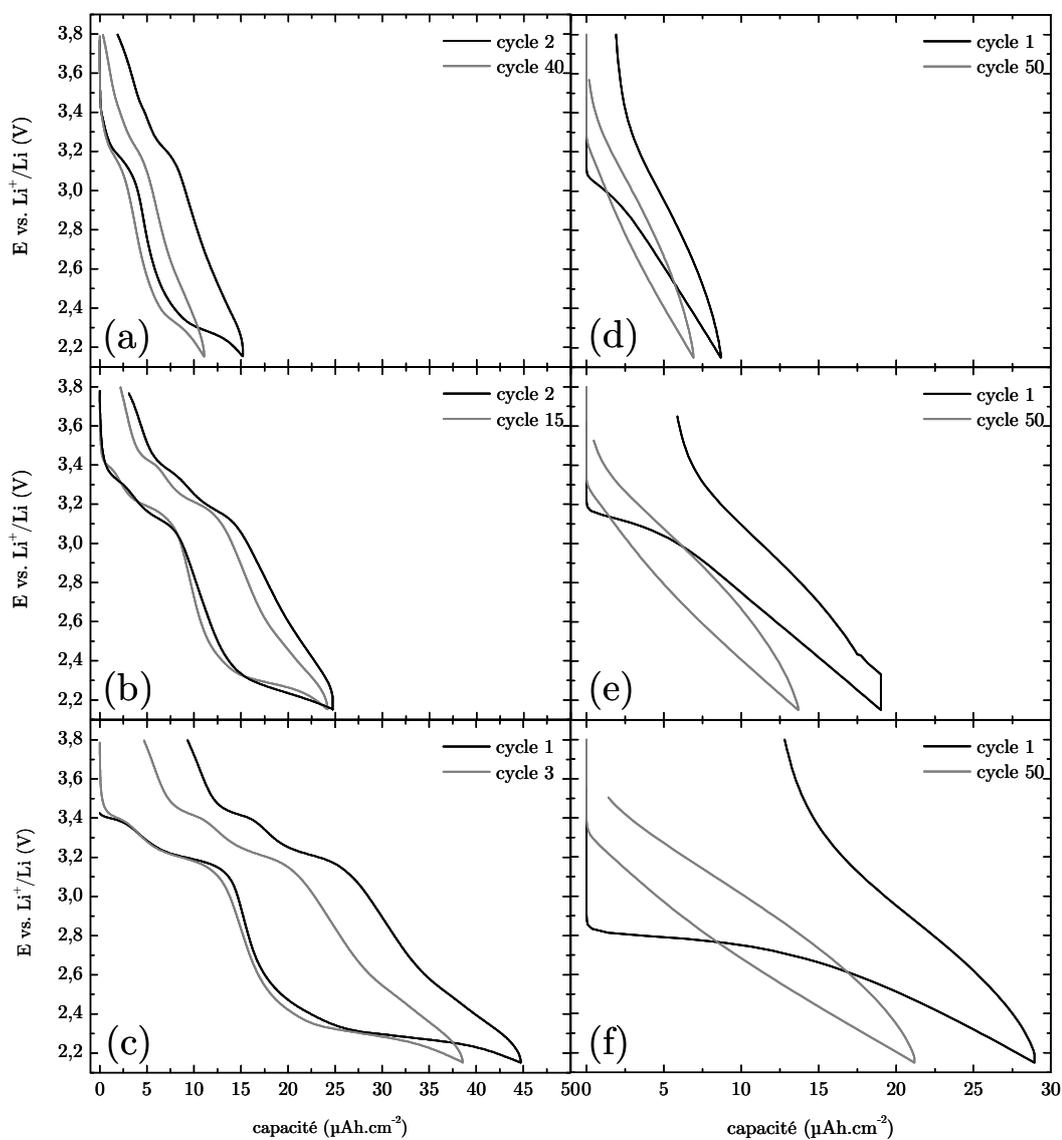


FIG. 2.13 – Courbes chronopotentiométriques à $10\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ de dépôts V_2O_5 en trois épaisseurs 170, 610 et 930 nm en électrolyte liquide (respectivement a,b,c) et solide (d,e,f)

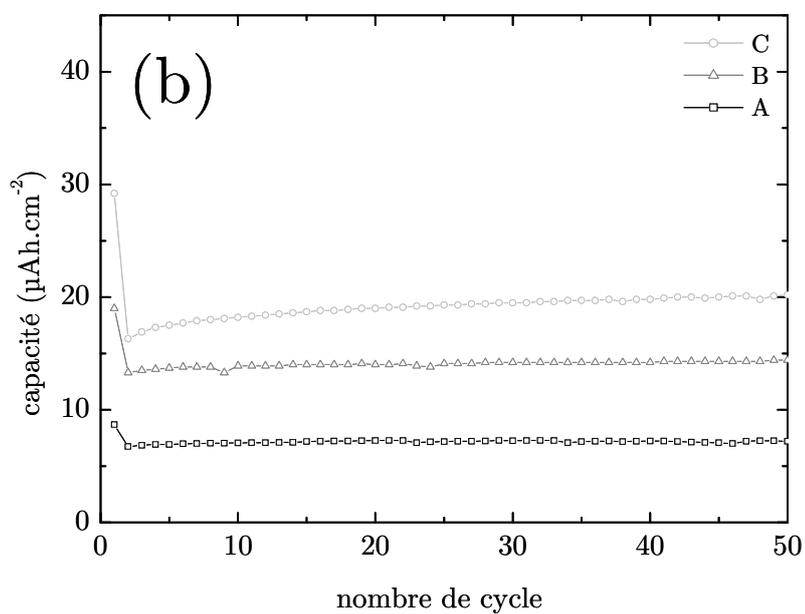
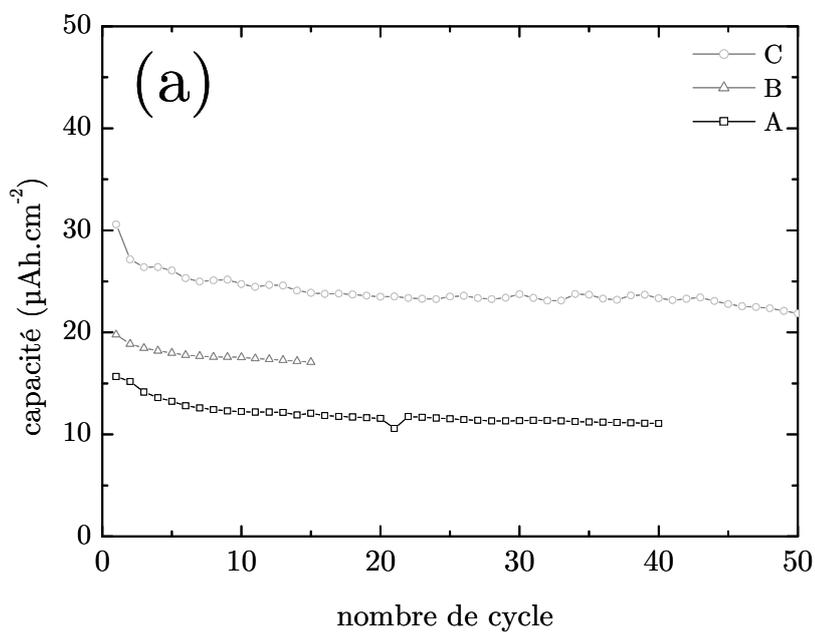


FIG. 2.14 – Évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour des cellules swagelock (a) et microbatteries (b). A, B et C respectivement pour 170, 620 et 930 nm d'épaisseur de V_2O_5

observée au début du cyclage pour les trois épaisseurs mises en jeu. On note par ailleurs qu'à épaisseur égale de V_2O_5 , la capacité est globalement plus faible dans le cas des microbatteries tout solide que des cellules swagelock.

La variation de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles pour les cellules swagelock et les microbatteries est représentée dans la figure 2.14. La capacité chute d'une manière graduelle en électrolyte liquide. D'une manière différente, la capacité de la microbatterie subit une forte chute au cours du premier cycle, et reste quasiment constante par la suite.

Dans les deux configurations, et en se basant sur les valeurs recueillies pour les cinquante premiers cycles, la capacité évolue d'une manière non proportionnelle avec l'épaisseur de l'électrode positive. Ceci témoigne d'une réponse électrochimique inhomogène des couches de V_2O_5 étudiées, ce qui rejoint les constatations de changements structuraux et morphologiques au cours de la croissance (partie précédente de ce chapitre).

Il est à noter que l'étude a été réalisée à une densité de courant constante ($10 \mu A.cm^{-2}$), ce qui implique des régimes de cyclage différents pour les trois épaisseurs considérées, cela dit la capacité volumique décroît pour une croissance de l'épaisseur ($44.1, 22.6$ et $21.5 \mu Ah.cm^{-2}\mu m^{-1}$ respectivement pour 170, 620 et 930 nm pour les microbatteries au 50ème cycle), ce qui peut être expliqué en partie par le gradient de densité observé dans l'épaisseur du V_2O_5 .

2.2.1.2 Le V_2O_5 amorphe

Les résultats présentés dans cette session concernent les caractérisations par chronopotentiométrie de microbatteries tout solide avec une électrode positive en V_2O_5 amorphe (dépôt 3x30 min, épaisseur $1 \mu m$), la surface active étant de $2cm^2$. Les cyclages ont été effectués sur la fenêtre de potentiel 3.8-1.5 V, correspondant à la possibilité d'insérer 3 Li^+/V_2O_5 . La chronopotentiométrie a été réalisée à plusieurs densités de courant. Les résultats sont regroupés dans la figure 2.15, en termes d'évolution de l'allure du cycle ainsi que de l'évolution de la capacité en fonction de la densité de courant appliquée et du nombre de cycle.

Le cycle de charge-décharge présente une allure typique en diagonale, traduisant la structure amorphe du matériau et l'absence de toute transformation de phase au cours de l'insertion. Une polarisation (hystérésis entre charge et décharge) peut être observée sur les différents cycles présents sur la figure 2.15.a., cette polarisation est plus accentuée pour les fortes densités de courant. La résistance interne de la microbatterie peut être calculée à partir de ces courbes. Ceci est effectué en traçant pour une capacité donnée l'évolution du potentiel correspondant en fonction de la densité de courant appliquée, la résistance interne n'est autre que la pente de la droite $E=f(I)$. En appliquant cette méthode, on obtient une résistance interne de $2,2 K\Omega$ (point calculé en milieu de décharge). À titre de comparaison, elle est de $5.4 K\Omega$ pour le V_2O_5 amorphe dans l'étude de Bates *et al.* [72], et reste largement plus grande que des cellules avec une électrode en $LiCoO_2$ cristallisé qui est de l'ordre de quelques centaines d' Ω [73].

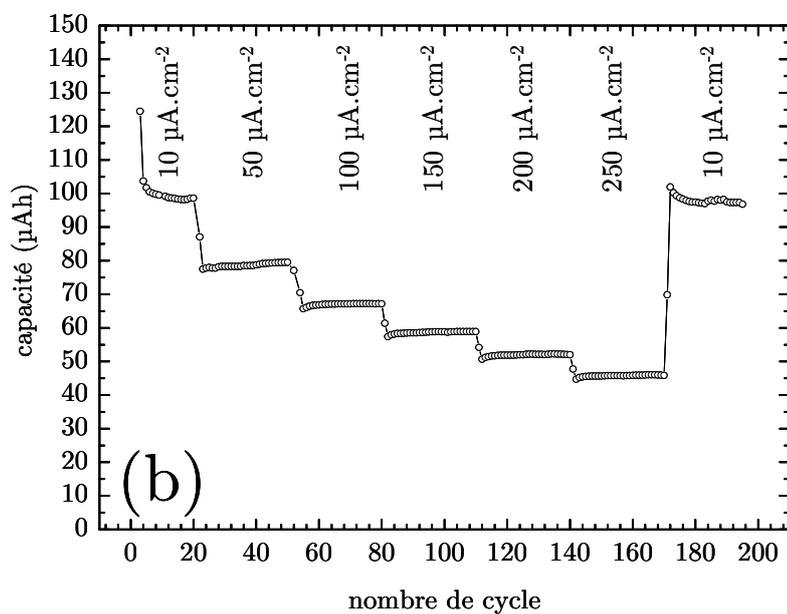
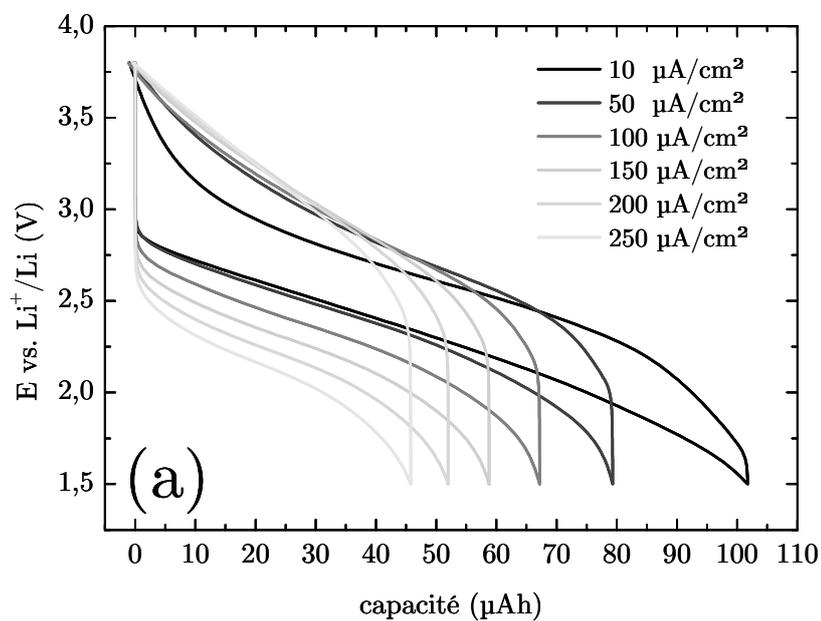


FIG. 2.15 – Évolution de l'allure du cycle (a) et de la capacité (b) en fonction de la densité de courant pour une microbatterie $\text{Li}|\text{LiPON}|\text{V}_2\text{O}_5$ amorphe (surface active de 2 cm^2)

L'évolution de la capacité en fonction de la densité de courant appliquée est reportée sur la figure 2.15.b. Une perte importante de capacité de décharge est observée au cours du premier cycle (20% en passant de 63 à 51 $\mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$, calculée en supposant l'épaisseur de l'électrode positive égale à 1 μm). La capacité demeure stable à 50 $\mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ pendant une vingtaine de cycles et pour une densité de courant de 10 $\mu\text{A.cm}^{-2}$.

La multiplication par un facteur 10 et 20 des courants de charge et de décharge engendre une chute de capacité, respectivement de 32% (34 $\mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$) et 46% (27 $\mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$) par rapport à la valeur initiale. L'utilisation de fortes densités de courant semble alors ne pas dégrader le matériau d'électrode positive, dans la mesure où un cyclage ultérieur réalisé à 10 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ permet de retrouver la capacité initiale (50 $\mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$). La chute de capacité en fonction de la densité de courant serait liée à des problèmes d'ordre cinétique.

2.2.1.3 Le Tungstène comme électrode négative

Des caractérisations par chronopotentiométrie ont été réalisées sur des microbatteries W|LiPON|Li_xV₂O₅. L'épaisseur de l'électrode V₂O₅ cristallisé est de 1 μm . La lithiation du V₂O₅ a été mise en oeuvre par évaporation thermique du lithium (100 nm), la surface des microbatteries étudiée est de 1 cm^2 . Les résultats des caractérisations sont reportées sur la figure 2.16.

Le principe de fonctionnement de cette architecture repose sur la diffusion lors de la décharge des ions Li⁺ de l'électrode d'insertion vers l'électrode bloquante, ce qui engendre une électro-déposition de lithium métallique à l'interface électrolyte|électrode bloquante. Ce type d'architecture a déjà été présenté dans la littérature [12].

Au cours de l'électro-déposition, les couples rédox présents dans le système changent, d'une configuration initiale W|Li_xV₂O₅ à celle Li|Li_xV₂O₅ une fois le lithium métallique déposé sur l'électrode bloquante. Ceci explique le changement brusque du potentiel ayant lieu à la charge du premier cycle (figure 2.16.a, cycle 1). La capacité de première charge est importante et avoisine dans notre cas les 60 $\mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$.

À partir du cycle 2, la variation du potentiel au cours de la décharge est marquée par une absence de paliers de potentiel (figure 2.16.a, cycle 2, 50 et 100). On assiste d'un autre côté à une chute considérable de la capacité pendant le cyclage, qui passe de 36 à 12 $\mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ entre le cycle 2 et 100, soit une perte de 66%. Ce comportement peut être dû à une diffusion du lithium dans l'électrode bloquante. En effet, du fait de la microstructure a priori polycristalline des électrodes bloquantes (dépôt par pulvérisation réactive), l'existence de joints de grains semble très probable, et de ce point de vue une diffusion inter-granulaire du lithium n'est pas à écarter. Un phénomène de diffusion irréversible de ce genre pourrait être la cause de la perte de capacité observée.

L'intégration de microbatteries dans des boîtiers standard de l'industrie microélectronique nécessite un traitement thermique à des températures supérieures à 200°C. Des essais en température ont été ainsi réalisés sur les microbatteries W|LiPON|Li_xV₂O₅ afin d'évaluer l'impact de cette étape sur le comportement électrochimique ultérieur. Le traitement thermique se résume en une montée en température jusqu'à 220°C avec

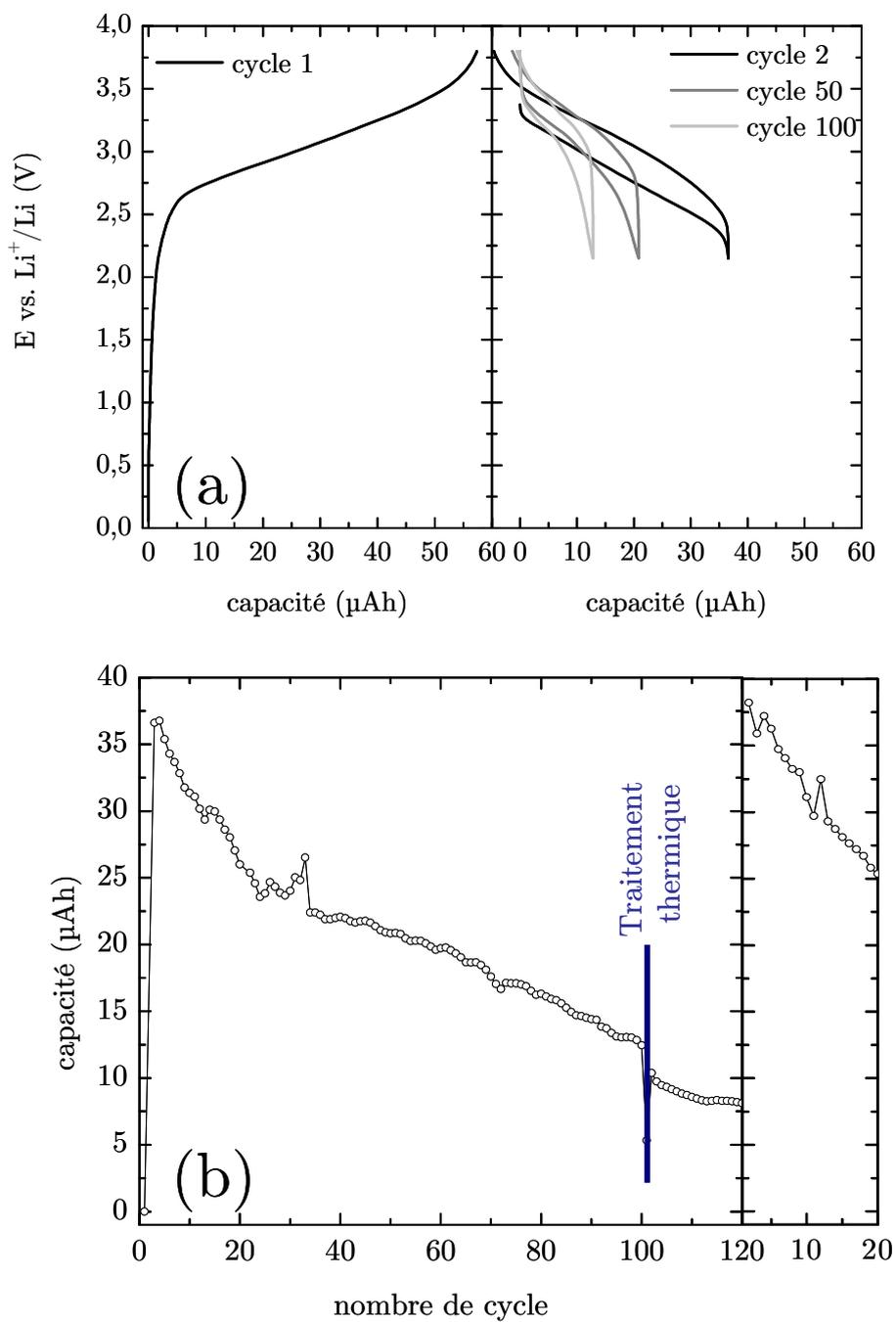


FIG. 2.16 – Évolution de l’allure du cycle de microbatteries $\text{W}|\text{LiPON}|\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (a) ; évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles avant et après traitement thermique (b)

une rampe de 10°C, suivie d'une stabilisation pendant 10 min et enfin une descente à température ambiante.

Ces essais ont été réalisés sur des microbatteries ayant déjà cyclé (donc en présence de lithium métallique dans le système électrochimique) et sur des microbatteries n'ayant pas cyclé (sans lithium métallique). Les résultats sont regroupés sur la figure 2.16.b (cycle 100 à 120 pour le premier cas et 1 à 20 pour le deuxième).

Sur la microbatterie ayant déjà cyclé, la capacité après cyclage reprend des valeurs en continuité avec celles d'avant traitement thermique, ce qui suggère l'absence de dégradations éventuelles. Dans le deuxième cas, l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycle est comparable avec les résultats observés pour des microbatteries avant traitement thermique. On peut donc conclure que pour ce type d'architecture, aucune dégradation ne semble avoir lieu après des traitements thermiques à des températures inférieures à 220°C.

2.2.1.4 Conclusion

On s'est intéressé aux procédés d'élaboration des différentes couches actives présentes dans la structure de la microbatterie tout solide, en particulier à l'électrode positive en V_2O_5 . Une étude structurale par diffraction des rayons X a mis en avant l'évolution de l'orientation cristalline des couches minces de V_2O_5 au cours de la croissance.

La spectroscopie ellipsométrique a été utilisée pour le suivi de la croissance des couches minces de V_2O_5 cristallisé. Le modèle développé au cours de ce travail a montré un très bon ajustement de la réponse optique des couches minces considérées et a permis par la suite de mettre en évidence la présence d'une hétérogénéité en fonction de l'épaisseur, notamment en terme de densité. Les résultats de cette technique ont été confirmés par des caractérisations MEB et AFM.

Un nouveau procédé de dépôt a été proposé concernant une électrode positive en V_2O_5 amorphe. Le dépôt obtenu a été intégré dans une microbatterie et les résultats issus de caractérisations par chronopotentiométrie montrent une bonne réponse électrochimique, en particulier une capacité de $50 \mu Ah cm^{-2}$, une bonne stabilité en cyclage et une bonne réponse à des densités de courant relativement élevées, le tout pour une épaisseur de 1 μm . La comparaison de ce résultat avec l'état de l'art est présenté dans la figure 2.17.

Par ailleurs on a noté une différence de comportement électrochimique pour les mêmes électrodes positives en V_2O_5 cristallisé dans des systèmes électrochimiques en présence d'électrolyte liquide et solide. Une capacité plus faible ainsi qu'une absence de plateaux de potentiel a été observée pour le système microbatterie tout solide. Afin de mieux comprendre ce phénomène, on s'intéresse dans la partie suivante à l'étude de la cinétique de diffusion des ions Li^+ dans le V_2O_5 cristallisé pour les deux configurations mentionnées.

2.2.2 Étude cinétique de la réaction d'insertion d'ions Li^+ dans le V_2O_5

La caractérisation du système $V_2O_5|$ électrolyte $|Li$ en électrolyte liquide et solide a révélé la présence de différences notables au niveau de la réponse électrochimique, no-

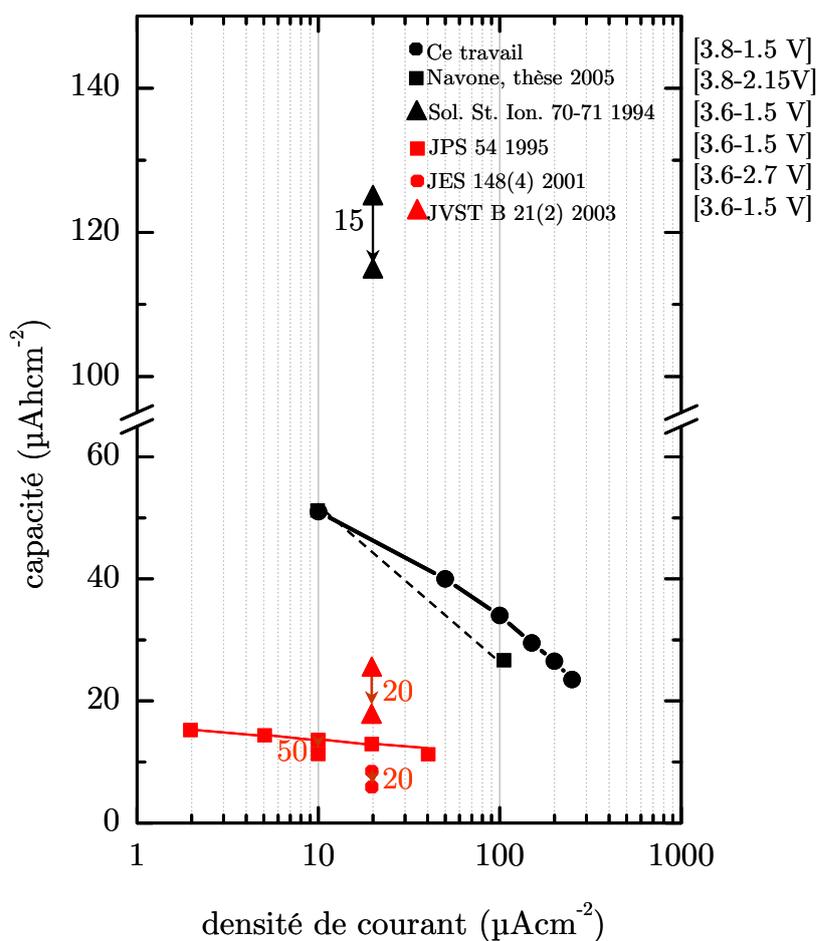


FIG. 2.17 – comparaison des performances du V_2O_5 amorphe (ce travail) avec des résultats de l'état de l'art des microbatteries tout solide $\text{Li}|\text{LiPON}|\text{V}_2\text{O}_5$. Les flèches verticales correspondent à une perte de capacité après le nombre de cycles indiqué ; noir : épaisseur V_2O_5 de $1\mu\text{m}$ et rouge : épaisseur inférieure. Tous les résultats pour V_2O_5 amorphe sauf thèse Navone (cristallisé)

tamment en ce qui concerne la capacité et l'allure de la courbe d'évolution de potentiel de décharge. Les conditions opératoires et les paramètres de dépôt du V_2O_5 sont par ailleurs identiques pour les deux configurations. Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude de la cinétique d'insertion des ions Li^+ dans le V_2O_5 et aux processus physicochimiques s'y rattachant. Les deux configurations (électrolytes liquide et solide) ont été investiguées et les résultats respectifs comparés, dans l'intention d'une meilleure compréhension des différences de comportement électrochimique.

2.2.2.1 Principe et protocole expérimental

une microbatterie tout solide et une pile bouton (voir annexe) présentant chacune une électrode positive de V_2O_5 cristallisé ($1 \mu m$ d'épaisseur, $1 cm^2$ de surface géométrique) ont été réalisées pour cette étude. Le dépôt a été effectué dans les mêmes conditions opératoires, sur substrat inox pour l'étude en électrolyte liquide (pile bouton) et sur Si/W(250 nm) pour celle en électrolyte solide (microbatterie). Les deux dispositifs ont été caractérisés électrochimiquement par la technique de titration galvanostatique intermittente (GITT) pour la détermination des coefficients de diffusion des ions Li^+ dans le V_2O_5 , ainsi que par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour le suivi de l'évolution de la résistance interne en cours de décharge.

- Principe :

La méthode de titration galvanostatique intermittente développée par Weppner et Huggins [74] pour mesurer le coefficient de diffusion d'ions dans une phase à insertion consiste à imposer un échelon de courant au système, initialement à l'équilibre, à analyser la réponse transitoire en potentiel correspondante ainsi que la nouvelle valeur de potentiel à l'équilibre après passage de courant. Cette technique permet de donner accès au coefficient de diffusion des ions Li^+ dans le matériau d'insertion à un potentiel donné, suivant la relation suivante (obtenue après résolution des équations de Fick sous certaines approximations) :

$$\tilde{D}_{Li} = \frac{4L^2}{\pi\tau} \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (2.10)$$

avec :

\tilde{D}_{Li} le coefficient de diffusion des ions Li^+ dans le matériau d'insertion (cm^2/s)

L le parcours moyen des ions lithium dans le matériau d'insertion (cm)

τ la durée de l'application de l'échelon de courant

ΔE_s la variation de potentiel à l'équilibre après relaxation

ΔE_t la variation totale de potentiel après passage de courant

La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE est une méthode transitoire qui consiste à imposer à un système stable et linéaire une grandeur d'entrée périodique, généralement une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence, et à analyser la grandeur de sortie correspondante. La fonction de transfert

du système représente dans ce cas l'impédance $Z(\omega)$, rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, et peut être définie par un nombre complexe :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E e^{j\omega t}}{\Delta I e^{j\omega t - \varphi}} = |Z| e^{j\varphi} = |Z|(\cos(\varphi) + j \sin(\varphi)) \quad (2.11)$$

avec φ le déphasage induit, $j = \sqrt{-1}$ et $\omega = 2\pi f$. Les données recueillies lors des mesures SIE sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique dit équivalent. Le circuit électrique est composé d'éléments simples tels que résistances, capacités qui sont associés à des processus physiques, ce qui permet de décrire le comportement de la chaîne électrochimique suite à la perturbation appliquée. Le circuit électrique développé n'est pas unique ; différents circuits électriques équivalents peuvent présenter des impédances identiques dans un intervalle de fréquences considéré.

- Protocole expérimental :

Les caractérisations électrochimiques GITT et SIE ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat multi-voies VMP2 Biologic science instruments piloté par ordinateur avec le logiciel EC-Lab V9.40. Au cours des mesures GITT, un courant faible de $1 \mu \text{ A/cm}^2$ a été appliqué pendant 3600 s, suivi d'un temps de relaxation de 14400 s et ceci dans la fenêtre de potentiel 3.8-2.15 V. A la fin de chaque phase de relaxation, une mesure de SIE est réalisé sur le système, en appliquant une perturbation en potentiel avec une amplitude de 10 mV crête à crête et couvrant la gamme de fréquences 2.10^5 - 10^{-3} Hz, en espacement logarithmique avec six points de mesure par décade.

Dans les deux types de systèmes considérés (électrolyte liquide et solide), l'étude à été menée avec un montage en deux électrodes. La contre électrode est en lithium métallique (feuille de $135 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour la pile bouton et dépôt de $3.5 \mu\text{m}$ par évaporation thermique pour la microbatterie) et fait également office d'électrode de référence. La configuration en pile bouton s'est imposée dans la mesure où d'un côté la faisabilité d'un montage en trois électrodes est très complexe à réaliser en configuration tout solide, et de l'autre côté que l'étude comparative de la cinétique nécessite l'utilisation du même montage dans les deux configurations.

2.2.2.2 Étude en électrolyte liquide

La figure 2.18 montre la courbe GITT de l'évolution du potentiel en fonction du temps obtenue sur une pile bouton $\text{V}_2\text{O}_5|\text{LiPF}_6\text{1M-EC/DEC}(1:1)|\text{Li}$, ainsi que l'évolution du coefficient de diffusion des ions lithium dans le V_2O_5 .

Dans l'hypothèse d'une insertion homogène, généralement assurée par une très faible intensité de courant imposé, la courbe $E(t)$ après relaxation vs. t peut également être représentée sous la forme $E(t)$ vs. $x(t)$ où x désigne le taux d'insertion uniforme dans le matériau hôte. L'hypothèse supplémentaire d'une réversibilité cinétique du transfert de charge permet l'identification de la courbe $E(t)$ vs. $x(t)$ à la courbe potentiel d'équilibre vs. taux d'insertion, appelée aussi isotherme d'insertion, qui est une caractéristique intrinsèque du matériau d'insertion considéré. Comme le montre la figure 2.18.a, une

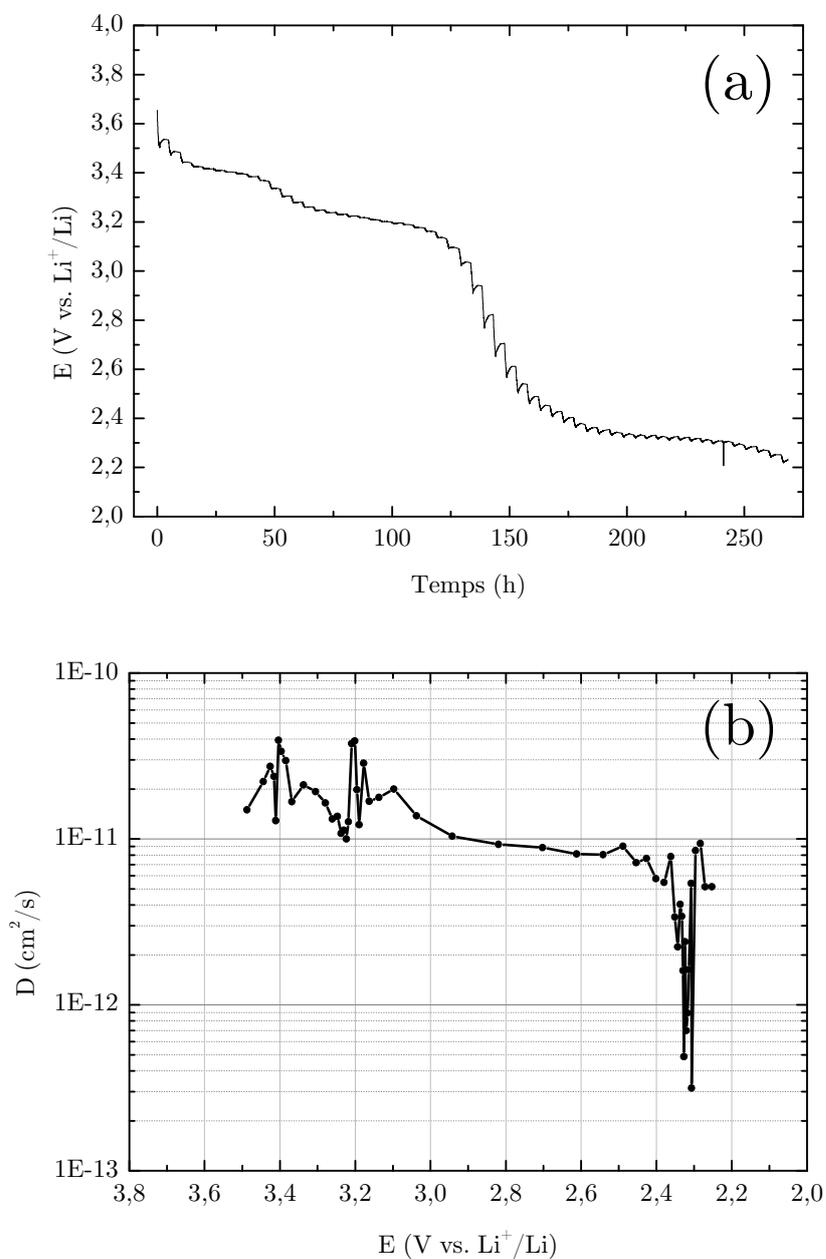


FIG. 2.18 – (a) Courbe de titration galvanostatique intermittente d'une cellule $\text{V}_2\text{O}_5|\text{LiPF}_6\text{1M-EC/DEC}(1:1)|\text{Li}$, et (b) évolution du coefficient de diffusion du lithium dans le V_2O_5 en fonction du potentiel de décharge

stabilisation du potentiel $E(t)$ est observée d'une façon générale en fin de chaque période de relaxation, cette stabilisation semble plus approximative dans le domaine monophasé δ .

L'évolution du coefficient de diffusion des ions Li^+ en fonction du potentiel est illustrée sur la figure 2.18.b. Le calcul a été réalisé en utilisant la relation (2.10). La valeur du chemin de diffusion a été supposée égale à l'épaisseur du film de V_2O_5 . Certaines grandeurs physiques sont sujettes à des approximations (surface active électrochimiquement, longueur de chemin de diffusion) ce qui restreint la discussion des résultats obtenus en terme d'évolution et non de valeurs absolues. Par ailleurs, les valeurs de coefficient de diffusion issues de la mesure GITT sont dérivées des lois de Fick, ce qui suppose d'une manière implicite un système monophasé. Dès lors, les valeurs calculées dans les domaines biphasés (au voisinage des potentiels 3.4, 3.2 et 2.3 V) ne sont pas définis et peuvent être considérés comme une mesure effective traduisant l'intensité des interactions des espèces pendant le mécanisme d'insertion [75–79].

Compte tenu de ces considérations, on observe une faible amplitude (une décade) de la variation du coefficient de diffusion dans la gamme de potentiel étudiée. Le coefficient de diffusion initial avoisine $1.5 \cdot 10^{-11}$, il augmente pour atteindre $3 \cdot 10^{-11}$ pour un potentiel proche de 3.4 V pour décroître ensuite jusqu'à 10^{-11} . Il repasse ensuite par un maximum égal à sa valeur initiale à 3.3 V et décroît enfin d'une façon monotone jusqu'à $4 \cdot 10^{-12}$ pour 2.2 V. La variation du coefficient de diffusion du lithium dans le V_2O_5 cristallisé réalisé par dépôt en phase vapeur a été corrélée aux différentes transformations de phases advenant au cours de l'insertion du lithium [40, 45, 78–80]. La faible amplitude observée de la variation du coefficient de diffusion est cohérente avec les résultats d'études réalisés sur des couches minces de V_2O_5 obtenus par pulvérisation cathodique RF et présentant la même orientation cristalline préférentielle (h00) [40, 45, 78].

L'analyse du processus d'insertion du lithium dans un large domaine de fréquences permet l'identification et l'interprétation physique des phénomènes électrochimiques à travers leurs constantes de temps respectives.

La figure 2.19 illustre l'évolution du diagramme d'impédance (dans le plan de Nyquist) obtenu après caractérisation de la chaîne $\text{V}_2\text{O}_5|\text{LiPF}_6\text{1M-EC/DEC}(1:1)|\text{Li}$ par spectroscopie d'impédance électrochimique. On remarque une évolution des diagrammes d'impédance en fonction du potentiel (donc de la teneur en lithium dans $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$), néanmoins ces diagrammes se décomposent invariablement de la même façon : un demi cercle présent aux hautes fréquences, suivi d'une droite à 45° d'inclinaison par rapport à l'axe des abscisses aux moyennes fréquences, et enfin une remontée plus ou moins verticale dans le domaine des basses fréquences. L'allure de ces diagrammes est typique de la réponse d'une électrode d'insertion du lithium en couche mince dans un électrolyte liquide [43, 80–82], et les différentes zones ont été attribués aux différents phénomènes entrant en jeu dans le processus d'insertion de la manière suivante :

- dans le domaine des hautes fréquences, le demi cercle correspond au phénomène de transfert de charge ayant lieu à l'interface électrolyte|électrode d'insertion. L'intersection du demi cercle avec l'axe des abscisses aux plus hautes fréquences donne la valeur de la résistance de l'électrolyte R_e (et éventuellement des connexions du montage expérimental).

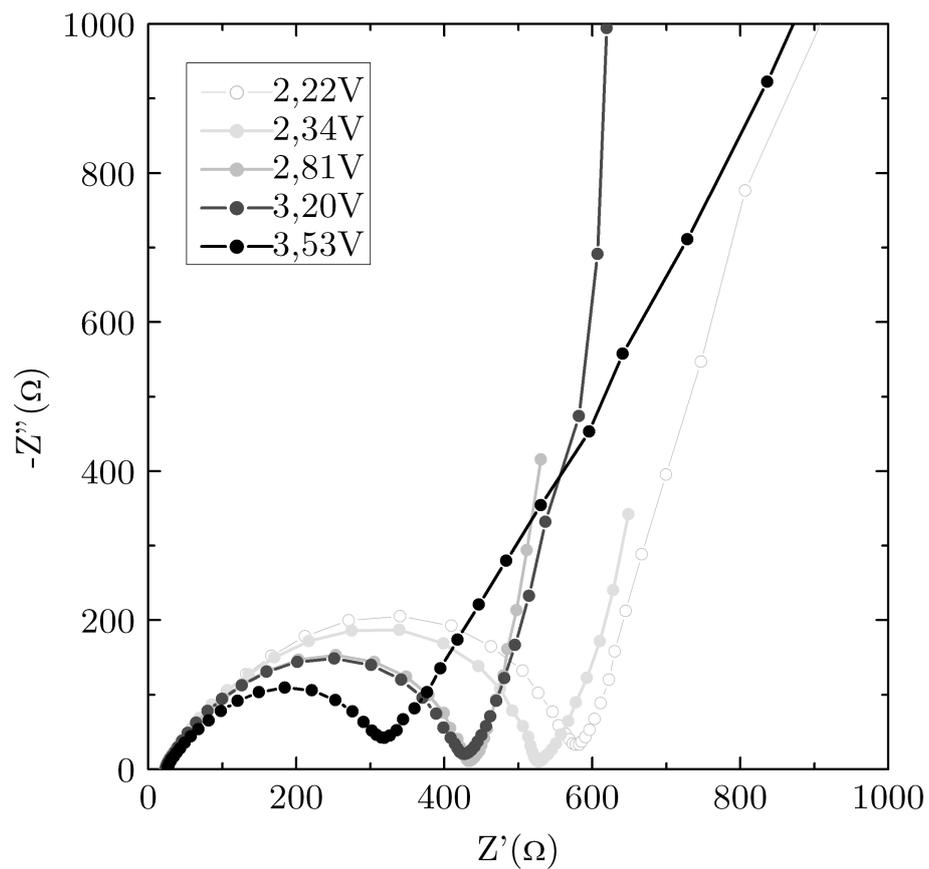


FIG. 2.19 – Évolution du diagramme d'impédance du système $V_2O_5|LiPF_6 1M-EC/DEC(1 :1)|Li$ en fonction du potentiel

tal), le diamètre de ce demi cercle équivaut à la valeur de la résistance de transfert de charge R_{ct} .

- dans le domaine des moyennes fréquences, la droite inclinée correspond à l'insertion du lithium dans le matériau hôte dans les conditions de diffusion semi-infinie.

- dans le domaine des basses fréquences, la montée verticale correspond à un comportement capacitif lié à l'accumulation des ions dans l'électrode d'insertion synonyme d'une diffusion restreinte.

Le circuit équivalent utilisé pour la description de la réponse en impédance du système, ainsi que l'évolution des différents paramètres de ces composants est présenté dans la figure 2.20. Le circuit équivalent est un circuit de Randles-Ershler modifié qui a été utilisé avec succès pour modéliser la réponse en impédance d'une électrode d'insertion du lithium en couche mince [83–85] en contact avec un électrolyte liquide.

Dans le circuit équivalent, R_e représente la résistance de l'électrolyte, R_{ct} la résistance de transfert de charge, l'élément CPE (pour Constant Phase Element) la capacité double couche créée à l'interface électrolyte|électrode d'insertion, Z_w l'impédance de Warburg traduisant la diffusion des ions Li^+ au sein de l'électrode d'insertion. La capacité d'insertion C a été ajoutée en série de manière à rendre compte de l'accumulation des ions dans la faible épaisseur de l'électrode (diffusion linéaire restreinte).

La résistance de transfert de charge est reliée au courant d'échange j_0 par la relation 2.12 ($\frac{RT}{F} = 26\text{mV}$ à $T=25^\circ\text{C}$, z est le nombre d'électrons échangés par mole de matériau d'insertion).

$$j_0 = \frac{RT}{zFR_{ct}} \quad (2.12)$$

L'évolution de R_{ct} semble être corrélée avec les phénomènes de transformation de phases, avec une valeur initiale de 250Ω suivie d'une croissance jusqu'à 500Ω à 3.2 V , une stabilisation à cette valeur jusqu'à 2.3 V ou a lieu une deuxième croissance jusqu'à plus de 750Ω à 2.2 V . Le courant d'échange passe de $26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ initialement à $17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en fin de décharge.

Un élément CPE a été utilisé à la place d'un simple condensateur pour modéliser la capacité de double couche afin de tenir compte de l'hétérogénéité et la rugosité prononcée de la surface du V_2O_5 . En effet, l'élément CPE est défini par l'équation suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (2.13)$$

Cette formulation lui confère une flexibilité notable (comportement inductif, résistif ou capacitif respectivement pour $\alpha=-1, 0$ ou 1) appréciée pour l'ajustement des diagrammes dans le cas de dispersions de capacités induites par des inhomogénéités de surface [86, 87]. L'élément CPE affiche une valeur constante ($Q=27\mu\text{F}\cdot\text{s}^{1.33}$ pour un exposant $\alpha=0.75$) synonyme d'absence de changement de la condition de l'interface électrolyte| V_2O_5 .

Dans les conditions de diffusion semi-infinie ($\omega \gg \frac{\tilde{D}}{L^2}$), l'impédance liée à l'insertion des ions Li^+ dans le matériau hôte est régie par l'impédance de Warburg Z_w formulée

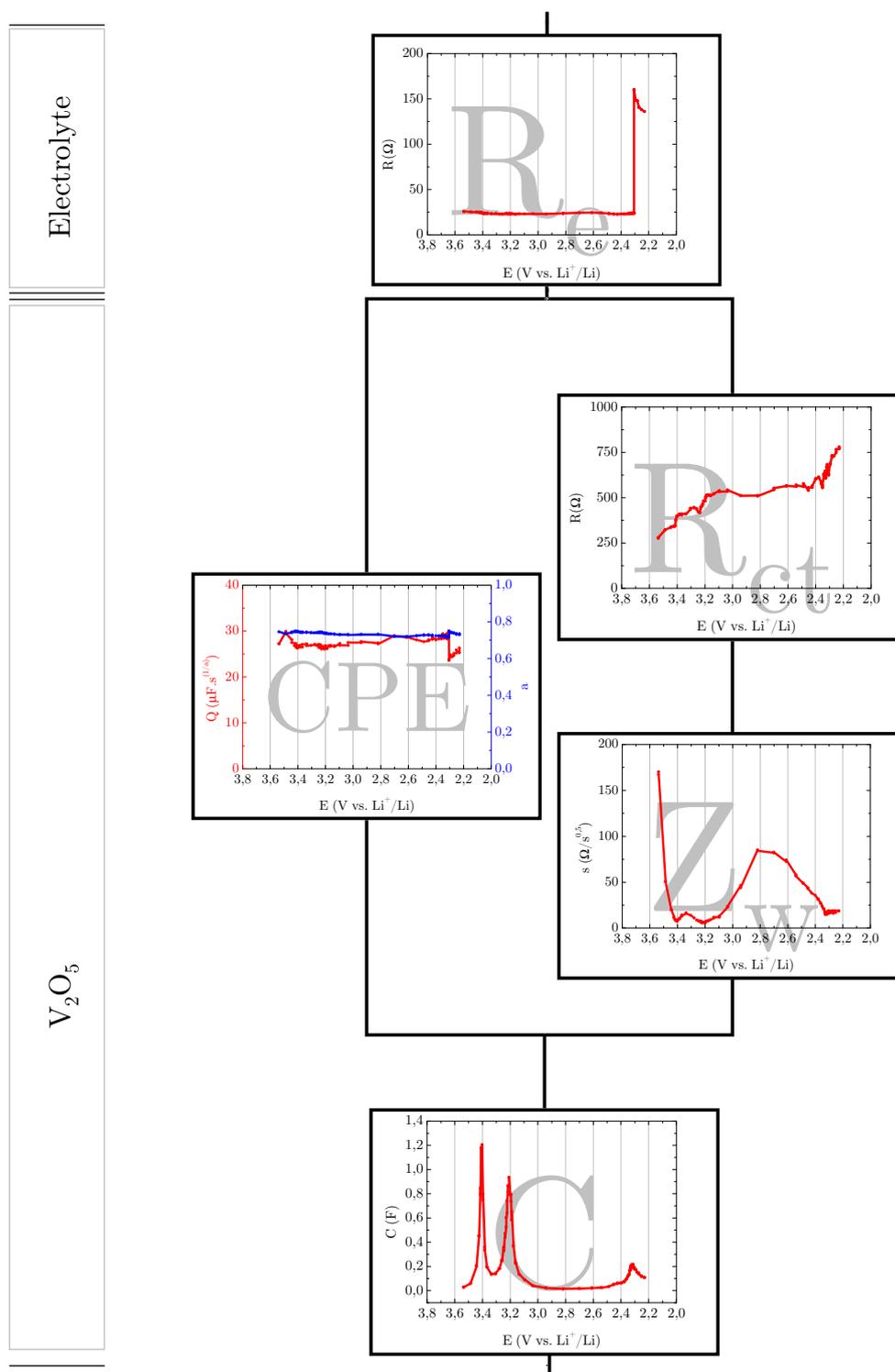


FIG. 2.20 – Circuit équivalent de Randles-Ershler modifié et évolutions des différents paramètres en fonction du potentiel

de la manière suivante [88] :

$$Z_w = \frac{s(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (2.14)$$

$$s = \frac{V_m}{zFA\sqrt{2\tilde{D}}} \frac{dE}{dx} \quad (2.15)$$

où V_m , F , A et x représentent respectivement le volume molaire du matériau hôte, la constante de Faraday ($F=9.65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), la surface électrochimiquement active et la teneur de lithium inséré du matériau hôte. Comme le montre la relation 2.15, le coefficient de Warburg s est inversement proportionnel au coefficient de diffusion. L'évolution de ce coefficient passe par des pics de maxima centrés aux potentiels 3.65 (potentiel initial), 3.35 et 2.75 V, et qui correspondent à des minima de coefficient de diffusion. Cette évolution confirme les résultats obtenus par GITT (*cf.* fig. 2.18). Encore une fois, une corrélation semble avoir lieu entre l'évolution de ce paramètre et les transformations de phases ayant lieu au cours du processus d'insertion.

Aux basses fréquences, dans le régime de diffusion restreinte ($\omega \ll \frac{\tilde{D}}{L^2}$), l'accumulation des ions Li^+ dans la faible épaisseur de l'électrode est traduite par la capacité d'insertion :

$$\frac{1}{C} = \frac{V_M}{zFAL} \frac{dE}{dx} \simeq \frac{\Delta E}{\Delta Q} \quad (2.16)$$

L'évolution de ce paramètre en fonction du potentiel est marqué par la présence de trois pics à 3.4, 3.2 et 2.3 V correspondant à l'accumulation d'ions suite aux trois transformations de phase ayant lieu pendant le processus d'insertion dans le V_2O_5 [80]. La valeur de la capacité d'insertion C (hauteur des pics) est inversement proportionnelle à la capacité spécifique de charge ΔQ au potentiel considéré (largeur des plateaux respectifs sur la courbe de décharge).

Il est à noter que la résistance de l'électrolyte R_e reste stable à 25Ω dans le domaine de potentiel d'étude, et subit une augmentation brusque à 2.3 V pour atteindre 150Ω . L'augmentation de la résistance d'électrolyte pourrait être liée à une diminution de la conductivité ionique, néanmoins étant donné l'évolution abrupte et importante de R_e , l'hypothèse d'une perturbation matérielle du montage expérimental (connexions, déplacement etc..) serait la plus probable pour expliquer ce phénomène.

2.2.2.3 Étude en électrolyte solide

Le même protocole expérimental expliqué précédemment a été appliqué pour la caractérisation des microbatteries tout solide $\text{V}_2\text{O}_5|\text{LiPON}|\text{Li}$.

La figure 2.21 présente la courbe GITT décrivant l'évolution du potentiel au cours de la décharge en fonction du temps, ainsi que la courbe de l'évolution du coefficient de diffusion des ions Li^+ dans l'électrode positive de V_2O_5 .

On remarque une chute du potentiel en circuit ouvert de la microbatterie qui se situe à seulement 3.2 V, comparé à 3.65 V pour la pile bouton avec une électrode positive

en V_2O_5 réalisée dans les mêmes conditions opératoires de dépôt. Il est à noter que la valeur du potentiel en circuit ouvert des microbatteries tout solide réalisées au cours de ce travail présente une certaine dispersion, avec des valeurs comprises entre 3.4 et 3.2 V, cela dit, une chute rapide du potentiel se produit d'une manière systématique dès l'application du courant de décharge.

Contrairement à la caractérisation réalisée en électrolyte liquide, la courbe GITT représentée dans la figure 2.21.a se distingue par une absence des plateaux typiques de la décharge du V_2O_5 cristallisé, précisément des domaines biphasés liés aux transformations de phases ayant lieu au cours de l'insertion des ions Li^+ . La variation du potentiel pendant l'application du courant est importante en début de décharge (0.2 à 0.4V) ce qui suggère une forte polarisation de la chaîne électrochimique considérée. La stabilisation du potentiel après relaxation semble néanmoins avoir lieu dans la plupart des étapes intermédiaires de la caractérisation GITT.

La variation du coefficient de diffusion des ions Li^+ en fonction du potentiel est reportée dans la figure 2.21.b. Le coefficient de diffusion issu de la caractérisation GITT varie sur deux décades autour d'une valeur moyenne de 3.10^{-14} cm^2/s , avec une valeur initiale de 2.10^{-14} , un minimum de 3.10^{-15} observé au voisinage de 2.6V et un maximum atteint de $1.5.10^{-13}$ pour 2.35V. Le coefficient de diffusion des ions Li^+ obtenu dans ces conditions est inférieur de trois ordres de grandeurs aux valeurs obtenues à l'issue la caractérisation en électrolyte liquide.

Les approximations considérées dans cette partie, notamment en termes de parcours moyen L et de surface électrochimiquement active ne semblent pas suffire à expliquer cet écart observé. En effet, Le parcours moyen des ions Li^+ peut être considéré plus long dans la configuration tout solide, et son approximation par l'épaisseur totale de l'électrode positive semble cohérente (diffusion depuis l'interface LiPON-B| V_2O_5 jusqu'à la base de la couche). En configuration liquide, l'électrolyte couvre toute la topologie de la couche et le parcours moyen peut être relié à la morphologie du dépôt (largeur des plaquettes dans [45], approximativement 500 nm), il peut être considéré inférieur à l'épaisseur de la couche.

Le recouvrement de l'électrode positive par l'électrolyte est beaucoup plus important dans un électrolyte liquide, ce qui implique une surface active plus importante. Néanmoins, il semble très peu probable qu'une différence de valeurs des deux grandeurs cités entre les deux configurations (liquide et solide) puisse expliquer la variation d'un facteur 10^3 du coefficient de diffusion.

En se basant sur ce qui précède, on peut supposer que le mécanisme de diffusion des ions Li^+ dans l'électrode positive de V_2O_5 est plus difficile dans cette configuration par rapport à la configuration précédente. Ceci se manifeste par une faible valeur du coefficient D et par une disparition des plateaux de potentiel sur la courbe de décharge, ce qui évoque une perturbation des mécanismes de transformations de phases ayant lieu au cours de l'insertion. La différence de comportement de diffusion semble inhérente à la configuration (liquide ou solide) du système électrochimique et aux caractéristiques propres qui en découlent.

Dans ce qui suit on s'intéresse à l'étude de la polarisation de la microbatterie tout

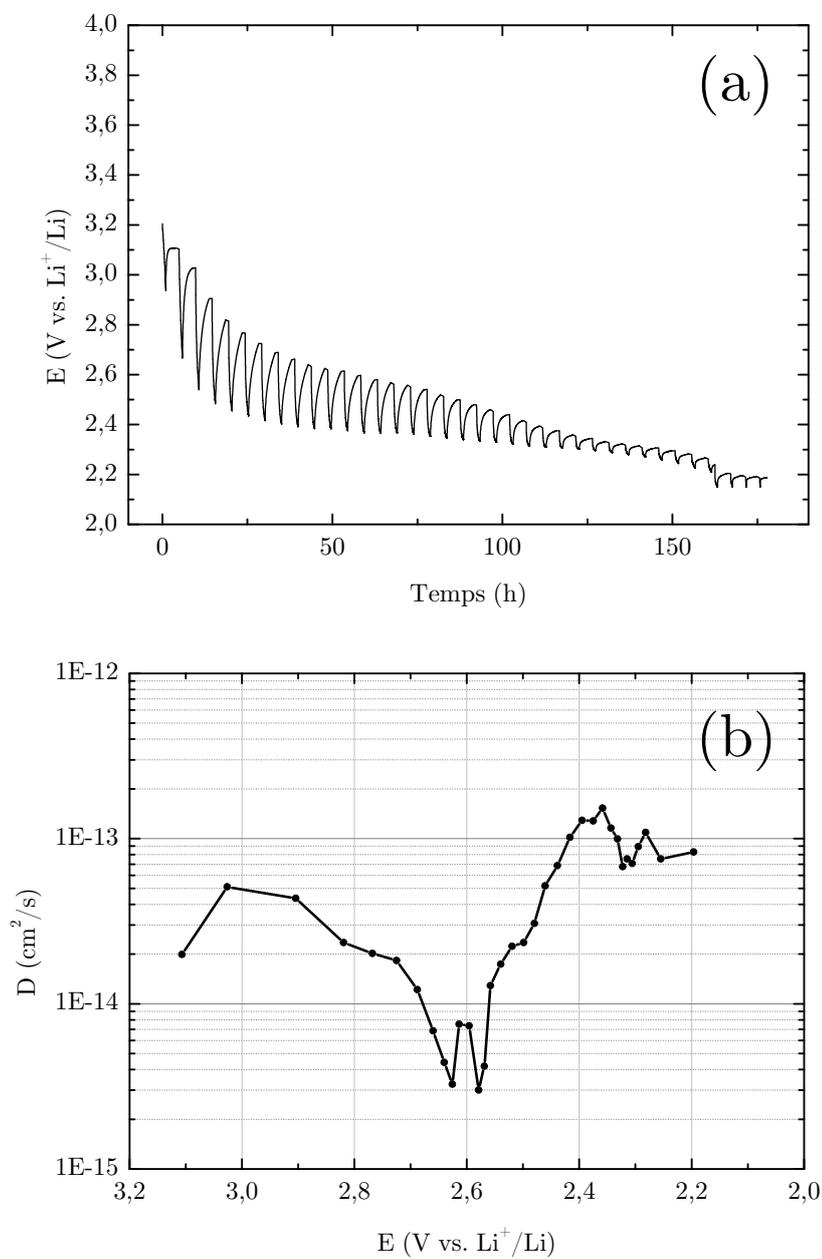


FIG. 2.21 – (a) Courbe de titration galvanostatique intermittente d’une cellule $\text{V}_2\text{O}_5|\text{LiPON}|\text{Li}$, et (b) évolution du coefficient de diffusion du lithium dans le V_2O_5 en fonction du potentiel de décharge

solide en s'appuyant sur la spectroscopie électrochimique d'impédance SIE afin d'établir une comparaison avec les résultats obtenus en configuration pile bouton.

Des diagrammes d'impédances mesurés à différents potentiels au cours de la décharge de la microbatterie sont représentés dans la figure 2.22. Une variation conséquente de l'allure des diagrammes en fonction du potentiel de décharge a été observée sur les caractérisations réalisées. La caractérisation par SIE de l'impédance des microbatteries tout solide a fait l'objet de nombreuses études [51, 72, 73, 89]. certains travaux présentent des diagrammes d'impédance d'allure similaire à ceux obtenus dans le cadre de cette étude, les différentes zones ont été identifiées ainsi que les phénomènes qui contribuent à leur évolution. Les zones identifiées sont bien discernables sur les diagrammes d'impédance réalisés en début de décharge (potentiels 3.2 et 3.11V sur la figure 2.22) :

- dans le domaine des hautes fréquences, on note l'existence d'un premier demi-cercle. Ce demi cercle a été attribué à l'impédance de l'électrolyte solide. Le diamètre du demi cercle correspond à la mesure de la résistance de l'électrolyte, ce qui permet de déterminer sa conductivité ionique σ par la relation suivante :

$$R_e = \frac{L}{\sigma A} \quad (2.17)$$

dans notre cas, le calcul de la conductivité ionique en se référant au diagramme d'impédance à 3.2 V est de $4.5 \cdot 10^{-7}$ S/cm¹. Cette valeur, bien que faible paraît cohérente avec des valeurs usuelles. Par ailleurs, on note une variation du diamètre de ce demi cercle pour différents potentiels de décharge, Or son attribution à la seule résistance de l'électrolyte va à l'encontre de cette variation, du moins dans les proportions observées (+83%). Une étude publiée par Iriyama *et al.* [89] a mis en évidence la contribution de l'interface Li|LiPON au diagramme d'impédance par des caractérisations SIE sur une cellule symétrique non bloquante Li|LiPON|Li. Le diagramme d'impédance de la cellule montre la présence de deux arcs semi-circulaires et continus, le premier aux hautes fréquence correspond à l'impédance du LiPON et le deuxième aux moyennes fréquences, de dimensions plus faibles a été attribué à l'impédance de l'interface Li|LiPON. Dans le cadre de cette étude, la déconvolution du semi cercle aux hautes fréquences en deux demi cercles semble alors une hypothèse probable pour expliquer son évolution en fonction du potentiel. L'évolution observée serait ainsi reliée à la contribution de l'interface Li|LiPON.

- dans le domaine des moyennes fréquences apparaît un deuxième demi cercle. La littérature présente des études mettant en avant l'existence de ce demi cercle pour différents types de systèmes de microbatteries tout solide : Li|LiPON|[LiCoO₂] [72], LiMn₂O₄ [90] et a-V₂O₅]. Ce semi cercle a été attribué d'une manière générale aux phénomènes ayant lieu au niveau de l'interface LiPON|électrode d'insertion. Dans le cas du LiCoO₂ (dépôt très fin de 100 nm pour simuler une interface), ce semi cercle n'est pas observé à 3.5V (état initial déchargé de la microbatterie) et apparaît à 4V qui correspond au début du mécanisme d'insertion, d'où son attribution à l'impédance interfaciale. Le même type d'argu-

¹cette valeur est calculée pour une épaisseur L visée de LiPON égale à 1.4 μ m, compte tenu de l'inhomogénéité du dépôt sur le substrat, cette épaisseur peut être sous-estimée, de même pour σ

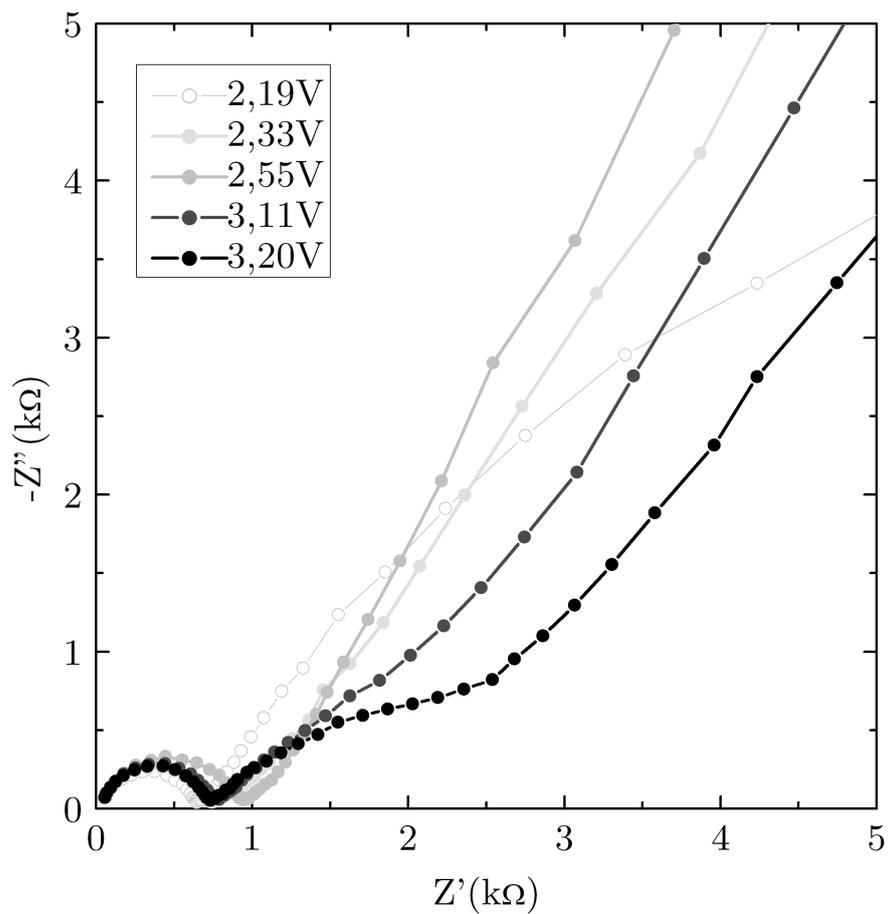


FIG. 2.22 – Évolution du diagramme d'impédance du système $V_2O_5|LiPON|Li$ en fonction du potentiel

mentation a été proposé pour le cas du LiMn_2O_4 . Bates *et al.* [72] ont noté la présence de ce cercle sur le diagramme d'impédance d'une microbatterie $\text{Li}|\text{LiPON}|\text{a}-\text{V}_2\text{O}_5$ à l'état initial (3.6V) et pendant toute la décharge, ils ont ainsi associé la présence de ce semi cercle à l'interface $\text{LiPON}|\text{a}-\text{V}_2\text{O}_5$, plus précisément à la formation d'une couche interfaciale sur la surface du $\text{a}-\text{V}_2\text{O}_5$ pendant les premières phases de dépôt du LiPON. L'hypothèse qu'il soit relié aux phénomènes interfaciaux au niveau $\text{Li}|\text{LiPON}$ a été écartée étant donné l'absence de ce semi cercle sur l'impédance d'une cellule $\text{V}|\text{LiPON}|\text{V}_2\text{O}_5|\text{V}$.

- dans le domaine des basses fréquences, on observe un troisième semi cercle suivi d'une remontée plus ou moins verticale. Cette zone du diagramme correspond à la diffusion des ions Li^+ dans l'électrode d'insertion. On remarque sur la figure 2.22 que le comportement aux basses fréquences est à caractère diffusional au début de la décharge (inclinaison à 45°) suivi d'un comportement capacitif pour revenir à un comportement diffusional en fin de décharge.

Le circuit équivalent utilisé pour la description de la réponse en impédance du système ainsi que l'évolution des différents paramètres de ses composants est présenté dans la figure 2.23. Ce circuit a été adopté par Jeon *et al.* pour modéliser l'impédance d'une microbatterie $\text{Li}|\text{LiPON}|\text{a}-\text{V}_2\text{O}_5$ et mettre en évidence l'augmentation de la résistance interfaciale et ainsi que la résistance de transfert de charge pour des microbatteries passés à l'air avant dépôt de V_2O_5 (procédé "ex-situ") par comparaison aux valeurs obtenues pour des cellules réalisées en enchaînant les dépôts V_2O_5 et LiPON dans la même enceinte sans rupture de vide (procédé "in-situ").

Le premier bloc de ce circuit se compose d'une résistance et d'un élément CPE montés en parallèle $R_e||\text{CPE}_e$, qui réfèrent respectivement à la résistance et la capacité double couche dues à la diffusion des ions Li^+ dans le LiPON. le deuxième bloc est constitué de la même façon d'un montage parallèle $R_i||\text{CPE}_i$ traduisant l'impédance induite par l'interface $\text{LiPON}|\text{V}_2\text{O}_5$. Le dernier bloc du circuit interprète l'impédance liée à la diffusion des ions Li^+ au sein du V_2O_5 . Il se compose d'une connexion en série de la résistance de transfert de charge R_{tc} , de l'impédance de Warburg Z_w et de la capacité d'insertion C , le tout en parallèle avec un élément CPE_c (capacité double couche).

D'après la figure 2.23, on constate que la résistance interne de la microbatterie est essentiellement due à la résistance de transfert de charge et à la résistance à l'interface $\text{LiPON}|\text{V}_2\text{O}_5$: D'un côté, une valeur élevée de R_{tc} qui suggère une certaine difficulté du déroulement de la réaction électrochimique d'insertion des ions Li^+ dans le V_2O_5 , d'un autre côté une impédance élevée de l'interface (forte résistance R_i conjuguée à une dispersion prononcée de la capacité avec un exposant α de CPE_i variant entre 0.5 et 0.8). La variation de la résistance de l'électrolyte R_e au cours de la décharge est attribué à la contribution de l'interface $\text{Li}|\text{LiPON}$ qui n'a pas été modélisée d'une manière indépendante de celle de l'électrolyte dans le circuit équivalent.

2.2.2.4 Conclusion

Une étude de la cinétique d'insertion des ions Li^+ dans une électrode positive en V_2O_5 en configuration pile bouton et microbatterie a été menée en utilisant deux méthodes à petits signaux, la GITT et la SIE. Une perte considérable de la capacité de décharge

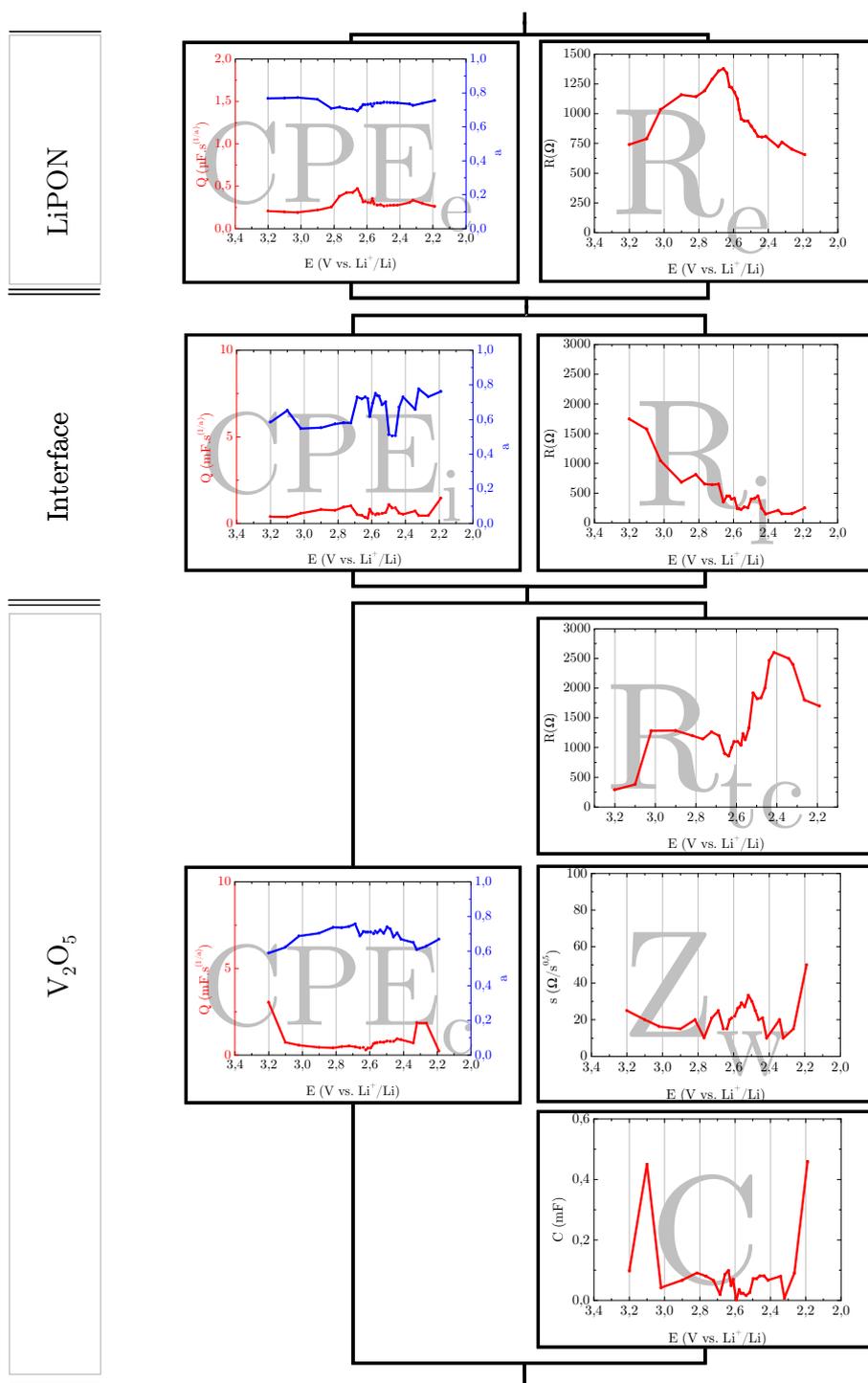


FIG. 2.23 – Circuit équivalent de l'impédance de la microbatterie Li|LiPON|V₂O₅ et évolutions des différents paramètres en fonction du potentiel

est observée dans le cas de la microbatterie par rapport à la capacité mesurée pour la pile bouton. La courbe de décharge en présence d'électrolyte solide est caractérisée par une disparition des plateaux de potentiel (présents pendant la décharge du système pile bouton), ce qui suggère une modification des mécanismes de transformations de phase au cours de l'insertion des ions Li^+ . Les coefficients de diffusion calculés par la méthode GITT indique une différence de trois ordre de grandeurs entre la configuration solide ($10^{-14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) et liquide ($10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), ce qui met en exergue une limitation explicite de la cinétique de transport de matière électroactive au sein de la structure du V_2O_5 dans la microbatterie. La caractérisation des deux types de configuration par SIE montre une impédance plus importante dans le cas de microbatterie tout solide, avec une contribution importante des phénomènes de diffusion dans l'électrode de V_2O_5 ainsi qu'à l'interface $\text{LiPON}|\text{V}_2\text{O}_5$.

2.2.3 Caractérisation physicochimique en mode dynamique des microbatteries tout solide

2.3 Simulation du comportement électrochimique d'une électrode positive en V_2O_5 cristallisé

Une modélisation de la chaîne électrochimique $\text{V}_2\text{O}_5|\text{LiPF}_6\text{1M-EC/DEC}|\text{Li}$ a été effectuée afin de mieux appréhender l'influence du coefficient de diffusion sur la réponse électrochimique de l'électrode positive de V_2O_5 cristallisé. Dans un premier temps, une optimisation paramétrique du modèle a été mise en place dans l'objectif d'ajuster l'isotherme d'insertion obtenue dans le cadre de ce travail. Des simulations ont été ensuite réalisées pour différentes valeurs de coefficient de diffusion. La modélisation a été réalisée au moyen du logiciel ComSol-MultiPhysics utilisant la méthode des éléments finis. Le modèle utilisé existe dans la bibliothèque des modèles du logiciel, et a été établi en se basant sur les travaux de Doyle *et al.* [91].

2.3.1 Description du modèle

Le modèle utilisé est 2-dimensionnel dans la mesure où l'architecture se constitue d'une coupe transversale de la chaîne électrochimique (voir annexe). Ceci sous-entend que les électrodes ainsi que l'électrolyte sont considérés comme infinis dans les autres directions. Les électrodes sont représentés par un ensemble de particules sphériques de distribution homogène. La formulation et la mise en équation des phénomènes physiques fait appel à des relations adimensionnelles facilitant les variations paramétriques au cours des simulations.

Le modèle prend en compte les processus suivants :

- les phénomènes de transport de charge en phase solide (électrodes) et dans l'électrolyte liquide
- les phénomènes de transport de masse électroactive dans les milieux considérés
- la cinétique des réactions électrochimiques (Butler-Volmer).

Les équations régissant ces processus ainsi que les conditions aux limites nécessaires à la résolution sont détaillées dans l'annexe.

Les propriétés intrinsèques aux matériaux font partie des paramètres d'entrée du modèle. Outre les constantes physiques, le modèle nécessite les entrées relatives aux propriétés électrochimiques des électrodes et de l'électrolyte. Dans notre cas, la variation de la conductivité ionique en fonction de la concentration en lithium de l'électrolyte préexistait dans le modèle, il a donc suffi d'intégrer l'isotherme d'insertion obtenue par GITT pour le V_2O_5 et une courbe de tension nulle en fonction du taux de charge pour le lithium métallique. Des fonctions polynômiales ont été ensuite utilisées pour ajuster ces réponses et injectées dans l'algorithme de calcul global.

2.3.2 Résultats

La comparaison des résultats issus de la simulation avec les données expérimentales a été effectuée en considérant la courbe d'équilibre de la chaîne électrochimique $V_2O_5|LiPF_6 1M-EC/DEC(1 :1)|Li$ obtenue suite à la caractérisation GITT. Les paramètres d'entrée du modèle sont définis par les conditions expérimentales (caractéristiques de l'échantillon et paramètres de la mesure).

Un très bon ajustement de la courbe d'isotherme d'insertion par le modèle a été observé comme le montre la figure 2.24. Cette étape fait office de validation du modèle obtenu dans les conditions spécifiées. Dans la suite, les résultats de simulation seront discutés exclusivement sur un aspect qualitatif, en s'intéressant principalement à l'allure de la courbe de décharge galvanostatique.

La figure 2.25 montre une simulation de courbes de décharge galvanostatiques calculées pour différentes densités de courant variant entre 1 et $200 \mu A/cm^2$. L'évolution de l'allure de la courbe est marquée par une polarisation croissante proportionnellement à l'augmentation de la densité de courant. Cette polarisation se manifeste par :

- une diminution du potentiel à circuit ouvert de la cellule électrochimique qui passe de 3.52 V pour $1 \mu A/cm^2$ à 3.41 V pour $200 \mu A/cm^2$
- une diminution de la capacité totale de décharge de presque 25% entre les valeurs extrêmes de densité de courant
- un rétrécissement considérable de la longueur des plateaux de potentiel jusqu'à quasi-disparition pour les densités de courant les plus élevées

La diminution de la capacité associée à la disparition de plateaux de potentiel discrets pour des régimes de décharge élevés ont été souvent attribuées dans la littérature à une cinétique de transport de matière électroactive lente, à la fois dans les électrodes d'insertion et au sein de l'électrolyte [78, 92, 93].

Dans le cadre de ce travail, il a été mentionné que l'allure de la courbe de décharge galvanostatique d'une microbatterie tout solide $Li|LiPONB|V_2O_5$ présente une allure similaire, caractérisée par une capacité de décharge réduite et une disparition des plateaux de potentiels (*cf.* fig. 2.13). Ce comportement a été observé pour une densité de courant relativement faible, de plus l'allure de la courbe de décharge d'une électrode positive identique en électrolyte liquide ne présente pas ce type de caractéristiques. Il est proposé dans la suite d'examiner par simulation l'influence de la variation de certains paramètres

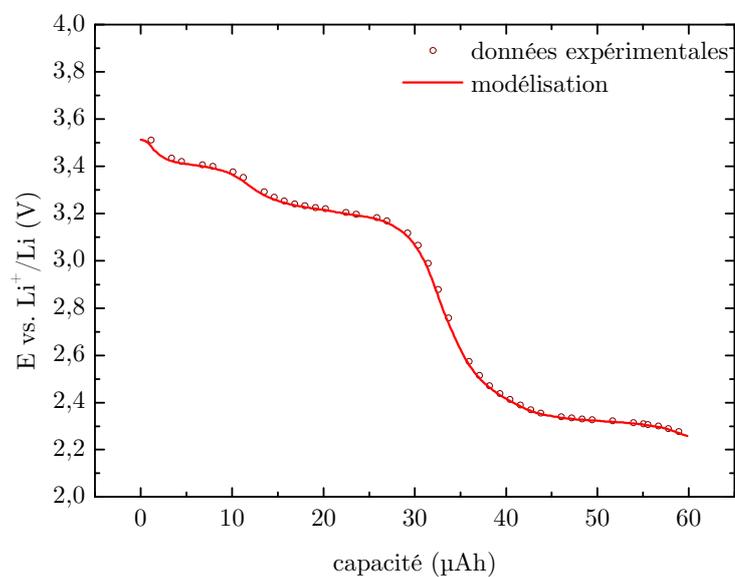


FIG. 2.24 – comparaison du modèle avec les données expérimentales d'une cellule $\text{Li}|\text{LiPF}_6\text{1M-EC/DEC}(1:1)|\text{V}_2\text{O}_5$ cyclée à $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ entre 3.8 V et 2.15 V

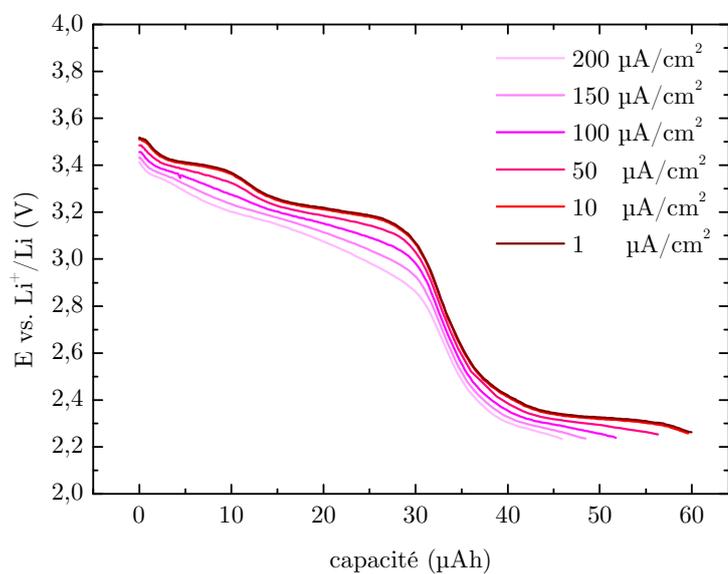


FIG. 2.25 – simulation de l'allure de la courbe de décharge galvanostatique pour différentes densités de courant

du système considéré sur l'allure de la courbe de décharge pour un faible courant fixé à $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

On s'intéresse plus particulièrement à l'influence du coefficient de diffusion ainsi qu'à la conductivité électronique, tous deux relatifs à l'électrode positive en V_2O_5 . Une limitation d'ordre ionique ou électronique à ce niveau est susceptible d'influencer la cinétique de réaction et d'engendrer les modifications discutées précédemment sur l'allure de la courbe de décharge. Le coefficient de diffusion varie entre 10^{-12} et $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$, la conductivité électronique entre 10^{-3} et $10^{-6} (\Omega.\text{cm})^{-1}$, les résultats sont représentés sur la figure 2.26.

Un effet notable sur l'allure de la courbe de décharge galvanostatique est observé en fonction de la diminution des deux paramètres considérés. Dans les deux cas, la diminution de la valeur du paramètre implique un rétrécissement des plateaux de potentiel ainsi qu'une translation de la courbe vers des potentiels plus bas par rapport à l'isotherme d'insertion. Parallèlement, la capacité de décharge décroît d'une manière significative (25% pour les valeurs les plus faibles de D et k).

D'autre part, La diminution simultanée des deux paramètres D et k montre le même effet à un niveau plus prononcé. Pour les valeurs extrêmes ($D= 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$, $k=10^{-6} (\Omega.\text{cm})^{-1}$), on observe une courbe de décharge galvanostatique "en diagonale", on note une disparition totale des plateaux de potentiel et une diminution considérable de la capacité (40% par comparaison avec la valeur la plus élevée). Cette allure est similaire à celle observée pour la configuration microbatterie tout solide (à partir du deuxième cycle).

En se basant sur les résultats des simulations mentionnées, on peut conclure qu'une faible valeur de coefficient de diffusion des ions Li^+ dans l'électrode positive de V_2O_5 , de l'ordre de 10^{-14} - $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$, induit un changement sur l'allure de la courbe de décharge galvanostatique pour des courants aussi faibles que $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Le changement d'allure est plus prononcé en présence d'une diminution de la conductivité électronique de l'électrode positive. Ceci étant, Dans l'hypothèse ou ces paramètres contribuent à l'allure de la courbe de décharge observée dans le cas des microbatteries tout solide, on s'interroge sur les phénomènes physiques qui seraient susceptibles d'induire une diminution des valeurs (D,k) dans cette configuration.

La conductivité électronique du V_2O_5 est une constante intrinsèque au matériau, liée essentiellement à ses propriétés physicochimiques et particulièrement à la structure cristallographique. Or, la structure cristallographique des couches de V_2O_5 déposées sur substrat inox et silicium présentent des spectres de diffraction quasiment identiques, avec les mêmes raies de diffraction. Une diminution de cette constante entre la configuration pile bouton et microbatterie tout solide semble de ce fait à écarter.

Le coefficient de diffusion des ions Li^+ au sein d'une électrode positive d'insertion est fonction de plusieurs paramètres physiques. On peut évoquer notamment le champ de contraintes mécaniques susceptible d'avoir lieu dans le milieu solide considéré. Cet aspect peut expliquer une variation éventuelle du coefficient de diffusion entre les deux configurations considérées (microbatterie tout solide et pile bouton), d'autant plus que les contraintes mécaniques semblent influencer d'une manière plus importante le mécanisme

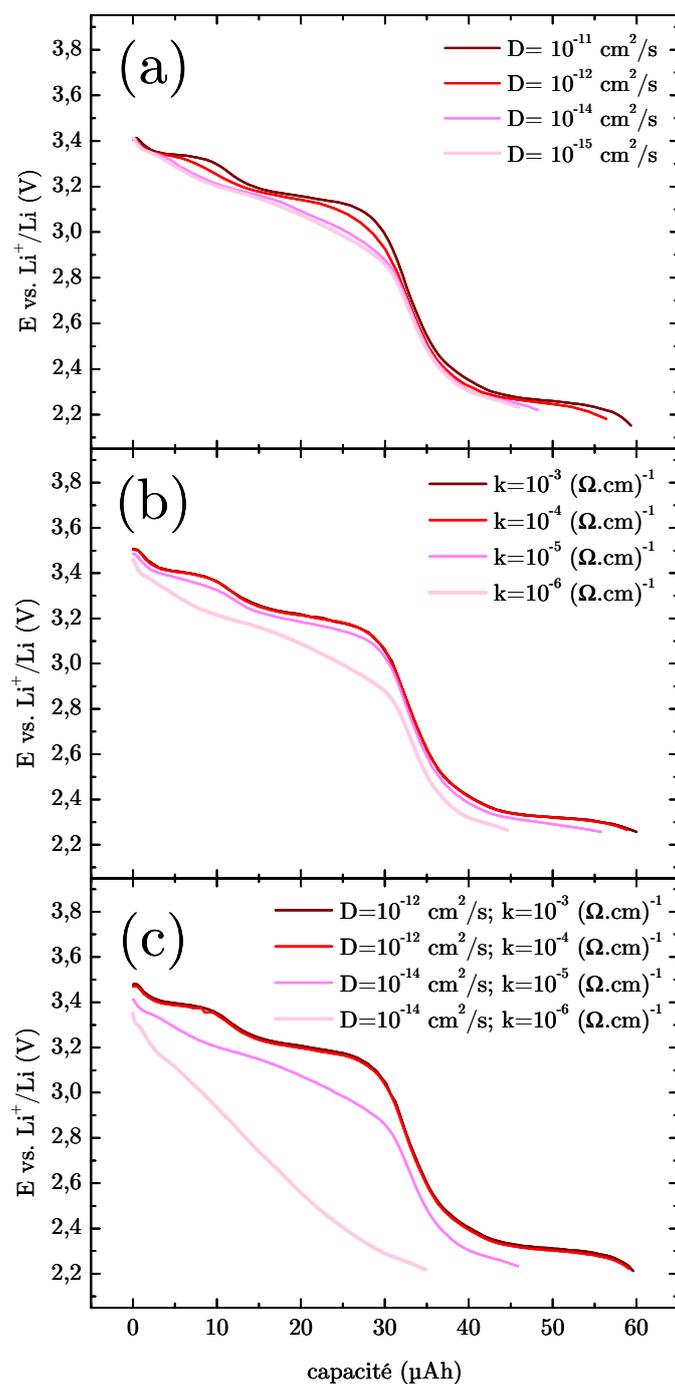


FIG. 2.26 – simulation de l’allure de la courbe de décharge galvanostatique pour une variation de (a) coefficient de diffusion D des ions Li^+ dans le V_2O_5 ; conductivité électronique k du V_2O_5 et (c) la combinaison des deux paramètres

de diffusion dans la configuration microbatterie tout solide. En effet, Dans un milieu solide et en présence de l'action d'un champ de contraintes élastiques, le coefficient de diffusion d'une entité au sein du milieu considéré s'écrit de la manière suivante [94] :

$$D(\varsigma) = D^0 \exp\left(-\frac{\varsigma V_a}{RT}\right) \quad (2.18)$$

où D^0 représente le coefficient de diffusion dans le même milieu dans un état non contraint, ς la composante hydrostatique du tenseur des contraintes appliquées, V_a le volume d'activation ¹, R et T respectivement la constante des gaz parfait et la température de réaction. Le champ de contraintes dans la couche d'électrode positive de V_2O_5 est différent dans les deux configurations (électrolyte solide et liquide). Cette différence se manifeste sur les composantes du champ de contraintes internes :

- intrinsèque : lié à la différence de la nature du substrat, et donc à une différence d'interface substrat|couche
- thermique : la température de dépôt dépend aussi de la nature du substrat (conductivité thermique). La différence majeure réside dans le fait que plusieurs couches sont déposées au-dessus du V_2O_5 (LiPONB et Li), avec des dilatations thermiques à priori différentes et susceptibles d'induire une contrainte thermique supplémentaire dans le V_2O_5 .

Une étude réalisée par Bae *et al.* [95] a reporté de faibles coefficients de diffusion des ions Li^+ dans des couches de V_2O_5 obtenus par oxydation anodique de Vanadium. Les coefficients de diffusion reportés sont inférieurs de quelques ordres de grandeur à ceux obtenus pour des couches de V_2O_5 poreux, ceci a été attribué à la rémanance de fortes contraintes mécaniques présentes à l'interface $V|V_2O_5$ générées pendant le procédé d'élaboration. En s'appuyant sur l'équation 2.18, le rapport $\frac{D}{D_0}$ peut atteindre une valeur proche de 10^{-2} pour des contraintes supérieures à 500 MPa et des volumes d'activation de l'ordre de $10\text{cm}^3/\text{mol}$. On note une variation importante de ce rapport pour de fortes contraintes, se situant aux limites des contraintes internes éventuelles après dépôt par pulvérisation réactive.

Pendant le mécanisme d'insertion des ions Li^+ dans la couche de V_2O_5 , une expansion volumique se produit suite aux différentes transformations de phases. Cette expansion volumique induit un champ de contrainte, qui est effectif dans la configuration microbatterie tout solide mais complètement relaxé en présence d'un électrolyte liquide.

L'étude de Scarminio *et al.* [96] montre en mettant en oeuvre une caractérisation par déflectométrie laser que le champ de contrainte induit par l'insertion des ions Li^+ dans le V_2O_5 suit d'une manière proportionnelle l'évolution des paramètres de mailles. En supposant en première approximation que la composante hydrostatique de la contrainte est proportionnelle à la variation de volume $\frac{\Delta V}{V}$ induite par les transformations de phases, la contrainte dans le plan de la couche à l'interface LiPONB| V_2O_5 est donnée par la relation :

¹définition IUPAC : la différence entre le volume molaire partiel de l'état de transition V^* et la somme des volumes molaires partiels des réactifs pondérés par leurs ordres respectifs : $V = V^* - \sum rV_R$

$$\varsigma = \frac{\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} E\epsilon; \quad \epsilon = \left(\frac{\Delta V}{V}\right) \quad (2.19)$$

avec ϵ , E et ν respectivement la déformation lors de l'insertion, le module de Young et le coefficient de poisson du V_2O_5 . La contrainte totale relative à l'insertion de $1 \text{ Li}^+ / V_2O_5$ calculée à partir de cette relation est estimée à 1 GPa ¹, ce qui est à priori supérieur à toute contrainte interne du matériau et suggère ainsi la présence d'un gradient de contraintes entre l'interface substrat| V_2O_5 (contraintes internes) et V_2O_5 |LiPONB (transformation de phase).

La présence d'un champ de contrainte apporte une contribution à la variation du potentiel chimique qui représente la force motrice du mécanisme de diffusion. Le gradient de potentiel chimique s'écrit dans ces conditions [94] :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right) &= \left(\frac{\partial\mu^0}{\partial x}\right) - V_m\left(\frac{\partial\varsigma}{\partial x}\right) \\ &= RT\left(\frac{\partial \ln c}{\partial x}\right) - V_m\left(\frac{\partial\varsigma}{\partial x}\right) \\ &= \frac{RT}{c}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) - V_m\left(\frac{\partial\varsigma}{\partial x}\right) \end{aligned} \quad (2.20)$$

où V_m représente le volume molaire, c et μ^0 respectivement la concentration et le potentiel chimique des ions Li^+ dans l'état non contraint. On peut ainsi exprimer le flux J d'ions correspondant :

$$\begin{aligned} J &= -cM(\varsigma)\left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right) \\ &= \underbrace{-D(\varsigma)\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)} + \underbrace{\frac{V_m D(\varsigma)}{RT}c\left(\frac{\partial\varsigma}{\partial x}\right)} \end{aligned} \quad (2.21)$$

M étant la mobilité des ions sous contraintes. Le flux d'ions intervenant dans le mécanisme d'insertion comporte donc deux termes, le premier est relatif à la différence de potentiel chimique et le deuxième à la présence d'un gradient de contraintes dans le matériau hôte. La présence de ce terme tend dans ce cas à inhiber le mécanisme d'insertion. La conjugaison de cet effet à la diminution du coefficient de diffusion lié à la présence du même champ de contraintes accentue cette inhibition.

En se basant sur ce qui précède, on peut conclure que la présence d'un champ de contrainte au sein des couches de V_2O_5 dans la microbatterie tout solide est tout à fait probable, et son action sur le mécanisme de diffusion peut se révéler significative en termes de diminution du coefficient de diffusion, de modification des gradients de potentiels chimiques mis en jeu ainsi que la réduction du flux d'ions participant au processus

¹ calculé pour une expansion volumique de 7%. E a été mesuré par nano-indentation sur les couches étudiées dans le cadre de ce travail et sa valeur a été estimée à 25 GPa , pour $\nu=0.3$

d'intercalation. Ces éléments sont susceptibles d'expliquer, du moins en partie, la différence de comportement électrochimique observée entre la configuration microbatterie tout solide et pile bouton.

2.4 Conclusion

Les procédés d'élaboration par dépôt physique en phase vapeur ont été décrits pour l'ensemble des couches actives de l'empilement de la microbatterie tout solide : Le pentoxyde de vanadium polycristallin en électrode positive, l'oxynitruure phosphaté de lithium LiPONB en électrolyte et le lithium métallique en électrode négative.

Le suivi de la croissance des couches de V_2O_5 a révélé la présence d'une première couche dense et compacte avec une orientation cristalline préférentielle (001). Le mécanisme de dépôt change ensuite pour donner lieu à une morphologie "en plaquettes" perpendiculaires au substrat avec une orientation cristalline préférentielle (h00), ce qui induit un gradient de densité à travers l'épaisseur du dépôt et génère une rugosité de surface prononcée. Ce changement de mécanisme de croissance semble être lié à la variation de la température du substrat pendant le dépôt.

La caractérisation électrochimique des couches a été réalisée à différentes épaisseurs de V_2O_5 cristallisé, à la fois en configuration pile bouton et microbatterie tout solide. Une différence notable a été observée entre les deux systèmes. La courbe de décharge galvanostatique en présence d'un électrolyte liquide montre une allure caractéristique du V_2O_5 cristallisé avec la présence de plateaux de potentiel à 3.4, 3.2 et 2.3 V traduisant le passage par des domaines biphasés lors du mécanisme d'insertion des ions Li^+ au sein de l'électrode positive. La décharge galvanostatique des microbatteries se distingue par l'absence des plateaux de potentiel ainsi qu'une capacité en fin de décharge inférieure à celles obtenues en pile bouton, et ceci pour les différentes épaisseurs considérées. D'une manière générale, l'évolution de la capacité de décharge n'est pas proportionnelle à l'épaisseur des couches de V_2O_5 , ce qui peut être expliqué en partie par la présence du gradient de densité déjà mentionné.

Une étude cinétique de la diffusion des ions Li^+ dans le V_2O_5 cristallisé a mis en évidence une différence considérable du coefficient de diffusion dans les deux configurations, avec des valeurs moyennes de 10^{-11} cm^2/s en présence d'électrolyte liquide et 5.10^{-14} cm^2/s en électrolyte solide. Par ailleurs, l'impédance électrochimique dans le cas de la microbatterie tout solide est largement supérieure à celle du système pile bouton. L'impédance globale dans ce cas affiche une contribution majoritaire de la résistance de transfert de charge dans le V_2O_5 et de la résistance interfaciale LiPONB| V_2O_5 .

Des résultats préliminaires de modélisation ont permis d'examiner l'influence de la variation du coefficient de diffusion sur l'allure de la courbe de décharge galvanostatique. La faible valeur du coefficient de diffusion pour la configuration microbatterie tout solide peut être relié aux contraintes mécaniques initialement présentes dans l'empilement puis induite lors du processus d'intercalation. Une modélisation multi-physique du système est nécessaire pour établir l'influence du couplage diffusion-contraintes sur la réponse électrochimique du système.

Un procédé de dépôt par pulvérisation cathodique RF a été mis au point pour réaliser une électrode positive en V_2O_5 amorphe. Le comportement de l'électrode positive en configuration microbatterie tout solide témoigne d'une bonne tenue en cyclage pour des densités de courant relativement élevés ($250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Chapitre 3

Développement du procédé de microfabrication des microbatteries

Sommaire

3.1	Principe général de la microfabrication	84
3.1.1	La photolithographie	84
3.1.2	Les procédés de gravure	87
3.2	Développement du procédé de microfabrication	91
3.2.1	Le Niveau électrode positive	91
3.2.2	Le Niveau électrolyte	102
3.2.3	Qualification électrochimique intermédiaire de la microfabrication des niveaux V_2O_5 et LiPONB	108
3.2.4	Le Niveau électrode négative	110
3.3	Conception et réalisation	115
3.3.1	Conception : architecture et dimensionnement	115
3.3.2	Résultats préliminaires	117
3.4	Conclusion	121

Le présent chapitre concerne le développement du procédé global de microfabrication des microbatteries tout solide, en utilisant des procédés issus du domaine de l'industrie microélectronique et dans l'objectif d'une miniaturisation de ces dispositifs. Une première partie comporte une brève description des principes de base des procédés de photolithographie et de gravure (sèche et humide).

Une deuxième partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus suite au développement des briques technologiques relatives aux couches actives de l'empilement (V_2O_5 , LiPONB, Li et encapsulation).

La dernière partie porte sur la conception de l'architecture de microbatteries tout solides miniaturisées ainsi que des résultats préliminaires de caractérisation des premiers prototypes.

3.1 Principe général de la microfabrication

Dans le domaine de la microélectronique, la réalisation des dispositifs sur substrat silicium fait appel à de nombreuses techniques de microfabrication. La microfabrication peut être appliquée à la fois à la surface mais aussi dans le volume du substrat. Nous nous intéressons dans cette partie à la microfabrication de surface dite aussi planaire (figure 3.1), se déroulant généralement en deux étapes majeures : (i) la définition des motifs qui fait recours à la photolithographie (ii) suit la reproduction des motifs dans la couche mince souhaitée, étape réalisée par des techniques de gravure.

3.1.1 La photolithographie

La lithographie est une étape importante et critique dans la fabrication des composants pour la microélectronique, dans la mesure où le niveau d'intégration des dispositifs dépend essentiellement des performances de cette technique en terme de définition des motifs. Il existe plusieurs techniques de lithographie. Il est ici question de la lithographie optique avec insolation par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde se situe dans le domaine ultra-violet (UV).

La méthode consiste à transférer un dessin présent sur un masque dans une résine photo-sensible déposée au-dessus d'un substrat. Le masque est une surface généralement en quartz, sur laquelle sont représentés les motifs à reproduire. Le dessin est réalisé dans une couche mince souvent à base de chrome qui absorbe les rayonnements UV. Le faisceau lumineux transmis au travers des zones claires (absence de chrome) du masque engendre une modification des propriétés physico-chimiques de la résine, généralement en terme de solubilité. Ainsi, il se forme au sein de la résine des zones insolées et non insolées qui reproduisent le dessin initial du masque. L'étape suivante consiste en une révélation du dessin grâce à différents bains dans lesquels viennent se diluer les zones les plus solubles de la résine. Ces différents traitements passés, un motif en résine est obtenu faisant ainsi office de masque pour l'étape suivante de la microfabrication, c'est-à-dire la gravure de la couche mince se trouvant en-dessous de la résine.

La photolithographie UV fait intervenir un rayonnement électromagnétique, ainsi

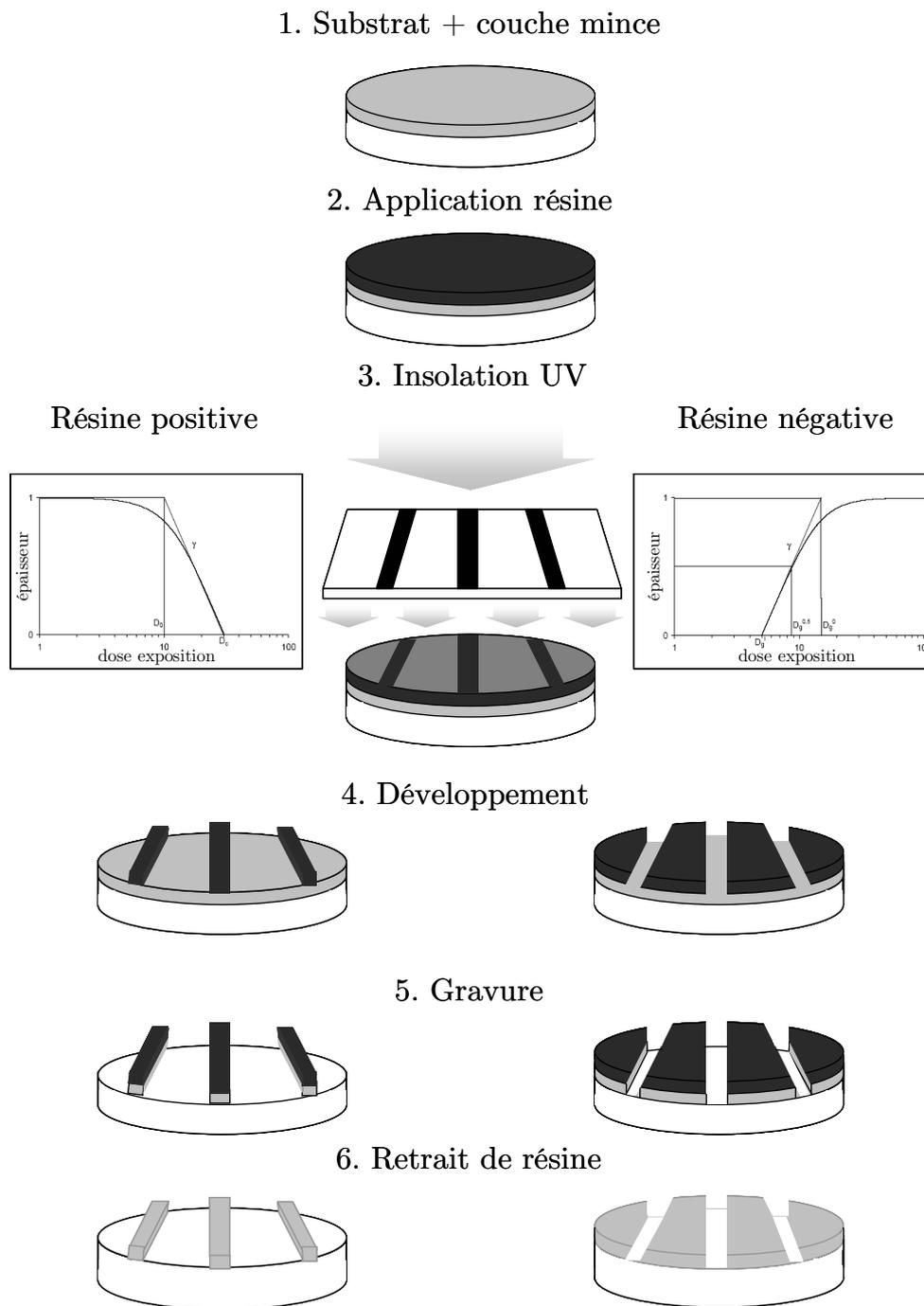


FIG. 3.1 – Illustration schématique d'un procédé de microfabrication de surface

qu'un système optique de focalisation de ce rayonnement. L'image formée dans la résine photosensible à travers un motif sur le masque consiste en une série d'anneaux, dits de diffraction centrés sur une tache centrale plus brillante, le disque d'Airy. Le rayon de ce disque est $r = \frac{0.61\lambda d}{r_0}$, avec d la distance entre le motif sur masque et l'image sur la résine, r_0 le rayon caractéristique du motif et λ la longueur d'onde utilisée. Ainsi la résolution d'un système optique, limitée par la diffraction, a été définie par le fait que deux disques sont justes séparés si le maximum principal d'un des disques se situe sur le premier minimum nul du second disque, d'où la formule donnant la résolution R :

$$R = \frac{k_1 \lambda}{NA} \quad (3.1)$$

NA est défini comme l'ouverture numérique, quantifiant l'angle solide sous lequel est vue l'image formée; il dépend uniquement de la géométrie du système et de l'indice optique du milieu de propagation n . Le coefficient k_1 caractérisant la diffraction dépend de multiples paramètres. La formule 3.1 dite de Rayleigh indique que trois voies sont possibles pour réduire la résolution : soit augmenter l'ouverture numérique, soit diminuer λ , soit réduire les phénomènes de diffraction (i.e. k_1). Parallèlement, on définit la profondeur de champ DOF selon la relation suivante :

$$DOF = \pm \frac{\lambda}{2NA^2} \quad (3.2)$$

Pratiquement, l'épaisseur de la résine photosensible conditionne la profondeur de champ. En effet, le réglage le plus strict, afin d'avoir une image nette sur toute l'épaisseur, consiste à placer le point de focalisation au milieu, et d'avoir une profondeur de champ égale à la moitié de l'épaisseur. Ainsi, la résolution ne peut pas être uniquement améliorée en augmentant l'ouverture numérique. La procédure courante, consiste à choisir la longueur d'onde la plus courte possible et compatible avec les matériaux considérés. Ensuite, il est nécessaire d'ajuster NA et/ou k_1 selon les possibilités technologiques.

Le rayonnement qui traverse le masque vient modifier les propriétés de solubilité de la résine photosensible. Deux possibilités sont alors à envisager, soit les zones insolées sont plus solubles que les zones non insolées, dans ce cas la résine est dite positive; soit c'est l'inverse et la résine est dite négative (figure 3.1).

Les résines négatives sont des composés organiques qui se réticulent sous l'action du flux d'énergie lumineuse, ce qui se manifeste par la formation de ponts entre les chaînes polymériques. Une structure tridimensionnelle extrêmement solide est ainsi obtenue au niveau des zones insolées, ce qui la rend insoluble. Dans ce cas de figure le solvant utilisé est généralement de composition organique. Les conditions d'obtention d'un bon développement sont relativement souples. En effet, les zones non insolées sont très rapidement diluées, tandis que les zones réticulées ne subissent pratiquement aucune modification. Ainsi, la température de la solution ne nécessite pas de régulation particulière, les temps de trempe peuvent dépasser le temps nécessaire sans risque particulier. Enfin, la réticulation formant de longues chaînes permet une bonne adhésion avec le substrat.

Dans le cas des résines positives, les zones insolées forment des composés plus solubles dans un solvant généralement aqueux et alcalin, que les zones non insolées. Pour des

longueurs d'ondes inférieures ou égales à 248 nm, l'obtention d'un caractère positif se fait par le biais d'une amplification chimique. En effet, il est apparu pour ce rayonnement qu'il était difficile d'obtenir simplement un caractère positif avec une sensibilité et un contraste de résine satisfaisant. Ainsi, il a été nécessaire d'améliorer l'interaction entre la résine et le rayonnement au moyen d'un agent photoactif. Cet agent très sensible au rayonnement est en faible quantité dans le matériau car son action est uniquement catalytique.

Pour caractériser une résine il est courant de représenter l'épaisseur après développement (souvent normalisé à l'épaisseur initiale) en fonction de la dose, i.e. l'intensité du rayonnement multipliée par le temps d'exposition. La forme générale des courbes obtenues est représentée pour les résines positives et négatives sur la figure 3.1 (insolation UV). À faible dose d'exposition, l'épaisseur des résines positives est inchangée. Avec l'augmentation de la dose, des modifications de la solubilité commencent à être induites au sein du matériau. Au-delà d'une certaine valeur, la couche complète de résine est retirée. Par définition, cette dose caractéristique est notée comme étant la sensibilité de la résine positive, noté D_c sur la figure 3.1. La forme opposée est observée pour les résines négatives, et la sensibilité est définie, cette fois comme la dose nécessaire pour induire une modification de 50% de la résine, $D_{g0.5}$ sur la figure 3.1. Une autre caractéristique importante est le contraste de la résine qui s'exprime par la pente de la zone de transition. Les formules donnant le contraste sont indiquées ci-dessous :

$$\gamma_n = \frac{-1}{\left(\log \frac{(D_g)^i}{(D_g)^0}\right)}; \quad \text{et} \quad \gamma_p = \frac{1}{\left(\log \frac{D_c}{D_0}\right)} \quad (3.3)$$

Le contraste et la sensibilité dépendent directement de la réponse spectrale de la résine photosensible par rapport à la source utilisée. Il est recherché en premier lieu, à obtenir une valeur de contraste élevée pour réduire la dimension de la zone de transition entre les parties insolées et non insolées au travers du masque. Une définition correcte des dimensions critiques est ainsi susceptible d'avoir lieu. Par contre, une valeur de sensibilité faible n'est pas forcément recherchée. En effet, une dose faible conduit à un temps d'exposition court, ce qui peut engendrer des problèmes de reproductibilité.

3.1.2 Les procédés de gravure

La gravure est l'étape technologique qui suit la photolithographie. Au cours de cette étape, la définition du motif se produit dans une couche mince considérée selon les motifs définis dans la résine photosensible. Il existe deux voies de gravure :

- D'une part, la voie humide où la gravure a lieu en solution. Dans cette configuration le mécanisme et la cinétique de la réaction de gravure est contrôlé par le choix de la chimie de la solution ainsi que la température.

- D'autre part, la voie sèche qui fait appel à des techniques de gravure en milieu plasma (ou sous vide en présence d'un faisceau de particules chargées). Il existe différentes variantes pour cette voie, on s'intéresse plus précisément à la gravure ionique réactive couramment appelée "RIE".

Ces deux voies se distinguent essentiellement par le caractère de l'isotropie. La gravure sèche est généralement anisotropique étant donné l'aspect directif dans le milieu plasma. La gravure humide est par ailleurs isotrope, ce qui engendre dans certains cas des problèmes liés à la définition latérales des motifs.

3.1.2.1 La gravure humide

La gravure humide, ou chimique, est la technique de gravure la plus ancienne. Elle nécessite l'immersion de l'échantillon dans une solution adaptée et s'effectue généralement en 3 étapes :

- la diffusion des réactifs vers la surface
- la réaction chimique
- la diffusion des produits de réaction dans le milieu aqueux

La réaction chimique correspond souvent à un processus soit de dissolution du matériau dans un solvant liquide, soit d'oxydo-réduction par formation d'une couche d'oxyde, qui est ensuite réduite.

En plus d'être généralement très sélective vis à vis des matériaux du masque¹ et du substrat, elle présente des vitesses de gravure élevées.

La gravure humide permet une gravure isotrope des couches minces, néanmoins elle peut permettre une gravure anisotrope dans des cas particuliers où la réaction dépend fortement de l'orientation cristallographique du matériau à considérer (vitesse de gravure plans (111) plan (100) du Si monocristallin lors d'une gravure type KOH)

La gravure humide est relativement simple à mettre en oeuvre mais nécessite la manipulation de grands volumes de produits réactifs et corrosifs en phase liquide. En outre, lorsqu'elle est isotrope, la gravure humide n'est pas appropriée pour la réalisation de motifs sub-micrométriques.

3.1.2.2 La gravure ionique réactive

Les techniques de gravure sèche exploitent des mécanismes d'interaction entre le matériau à graver et des particules. Générées par un plasma, produit par une décharge dans des gaz à basse pression, ces particules sont soit des particules neutres réactives (atomes, molécules, fragment de molécules, radicaux), soit des particules chargées (ions, électrons).

Les mécanismes d'interaction sont de nature physique (pulvérisation de la surface par le bombardement d'ions énergétiques, déplacement atomique, création de liaison pendantes, activation thermique)), et/ou de nature chimique (réactions particules-surface avec production de produits de gravure volatils) : ils déterminent la sélectivité de la gravure. Elles sont beaucoup plus complexes à mettre en oeuvre que les techniques de gravure humide mais présentent les avantages de réduire considérablement les quantités de produits réactifs utilisées et, surtout, sous certaines conditions opératoires, de permettre la réalisation de profils de gravure anisotropes.

¹sous réserve d'une bonne adhérence du masque sur la couche mince empêchant le décollement pendant l'étape d'immersion

Il est également important de signaler que la vitesse de gravure de ces procédés dépend souvent, d'une part de la quantité de matériau à graver sur l'échantillon, et donc de la couverture du masque, et d'autre part, de la géométrie des motifs à graver.

L'interaction entre les particules et la surface est très complexe, et ce, en raison du grand nombre de processus physiques et chimiques mis en jeu (figure 3.2). Toutefois, les mécanismes de base intervenant dans les méthodes de gravure sèche assistées par plasma peuvent être classés en 2 catégories :

- les mécanismes de gravure physique (pulvérisation ionique)
- les mécanismes de gravure chimique (gravure avec les particules réactives du plasma)

La gravure ionique réactive associe avantageusement ces deux mécanismes afin d'optimiser le résultat du procédé.

La gravure chimique est essentiellement assurée par les espèces neutres fournies par le plasma. Le transport de ces espèces entre le lieu de création et la surface, ou tout autre point du volume du plasma, s'effectue par marche au hasard et diffusion [98]. Les espèces neutres réactives s'adsorbent sur la surface du substrat et peuvent ensuite soit désorber simplement sans réaction ou après recombinaison, soit réagir avec la surface de la couche mince pour former spontanément des espèces volatiles, ou alors un composé intermédiaire ou précurseur qui évolue par réactions successives vers un autre produit volatil (figure 3.2).

Le temps pendant lequel les espèces neutres réactives peuvent réagir avec le matériau à graver est évalué par le temps de résidence, grandeur cinétique déterminée par :

$$\tau = \frac{V}{S} = \frac{PV}{Q} \quad (3.4)$$

avec Q, quantité de gaz injectée dans l'enceinte, P, pression dans l'enceinte, V, volume de l'enceinte, et S, la capacité de pompage. Du fait que le produit formé est volatil, sa désorption dans la phase gazeuse induit la gravure du matériau, il peut alors être éliminé du plasma par pompage ou participer aux mécanismes réactionnels de la phase gazeuse (plasma). Dans le cas où le produit formé, à l'issue de cette succession d'étapes élémentaires, ne serait pas volatil, il contribue à modifier la nature chimique de la surface et participe éventuellement à la formation d'une couche de passivation ou d'un film mince, l'espèce est alors qualifiée d'inhibiteur de gravure ou de précurseur de dépôt. Chacune des étapes de la gravure chimique (la chimisorption de l'agent de gravure, la formation d'un produit volatil, la désorption du produit de la surface) peut être exaltée par le bombardement ionique ayant lieu au cours de la gravure physique.

La gravure physique, est provoquée par le bombardement des ions sur la surface de l'échantillon. Le transport des ions et des électrons (espèces chargées) dans le plasma s'effectue également par diffusion, mais celle-ci est contrôlée par le champ électrique local, généré au voisinage des électrodes (gaine de charge d'espace et tension d'auto-polarisation), et la vitesse de dérive [98].

Les principaux processus induits par les ions qui permettent une gravure chimique plus efficace sont essentiellement :

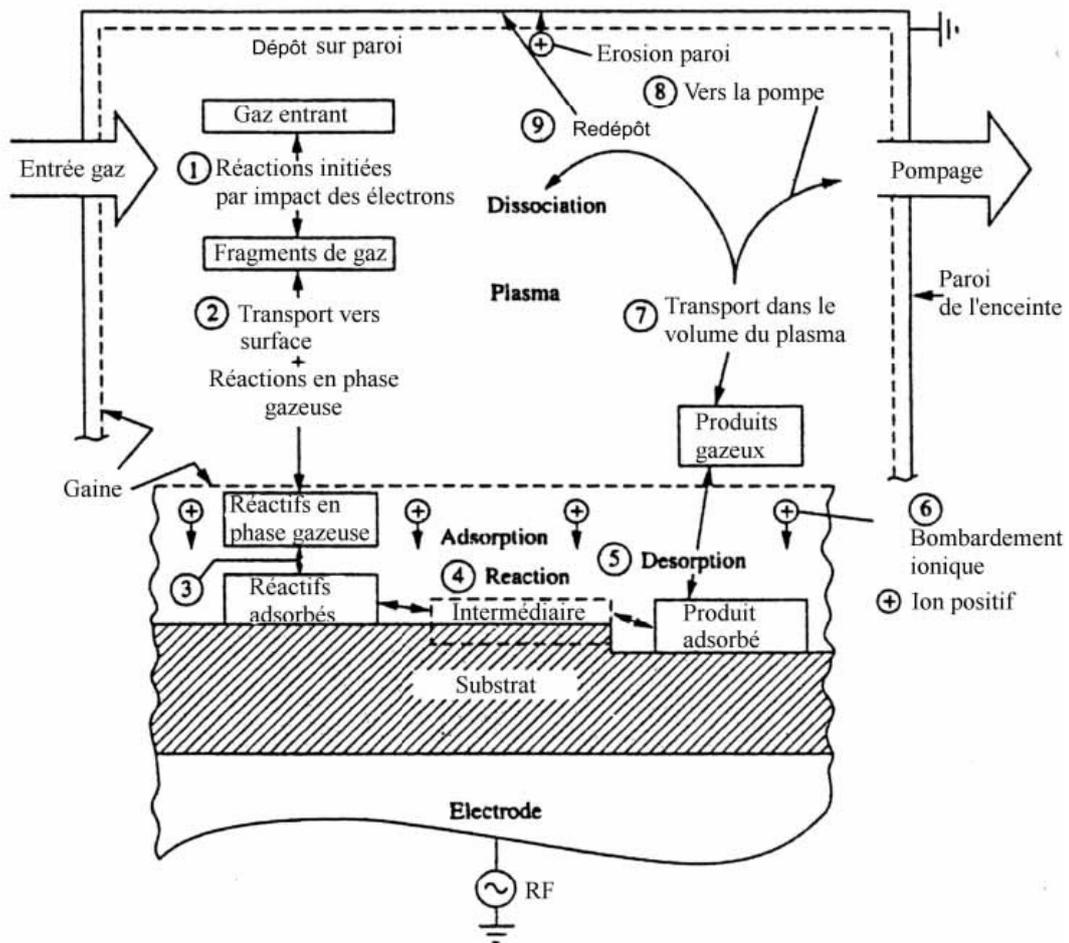


FIG. 3.2 – mécanismes élémentaires entrant en compte lors de la gravure ionique réactive [97]

- la pulvérisation d'espèces faiblement liées
- le nettoyage de la surface des espèces inhibitrices de gravure ou précurseur de dépôt.
- la formation d'une couche superficielle endommagée (déplacement d'atomes, liaisons pendantes, dislocation) qui rend la surface plus réactive vis à vis des agents de gravure
- un apport d'énergie qui induit ou active les réactions chimiques (migration des atomes adsorbés, activation des espèces en surface, activation des atomes de la surface)
- la désorption stimulée des produits de gravure [98]

La combinaison des mécanismes de gravure chimique et physique favorise surtout l'anisotropie de gravure. Suivant la composition chimique du plasma, plasmas propres ou plasmas produisant des inhibiteurs de gravure ou des précurseurs de dépôt.

La qualification d'un procédé de gravure s'effectue en termes de vitesse et d'anisotropie, mais aussi sur un aspect de sélectivité de gravure entre la couche mince considérée et celles qui la précèdent dans l'empilement final.

3.2 Développement du procédé de microfabrication

Dans la suite, il s'agit de présenter les résultats obtenus à la suite du développement et de la qualification des procédés de microfabrication relatifs aux couches actives de l'empilement de la microbatterie tout solide. Les étapes de photolithographie ont été mises en oeuvre sur un équipement MA 750 (Karl Süss Microtech) avec système d'alignement intégré, le développement des étapes de gravure ionique réactive a été réalisé sur un équipement Nextrall NE110 (enceinte cylindrique, avec un diamètre de 200 mm et une hauteur de 110 mm).

3.2.1 Le Niveau électrode positive

3.2.1.1 Protocole expérimental

Les échantillons considérés dans cette étude se présentent sous forme de substrat silicium monocristallin (100), présentant dans un premier cas un dépôt de V_2O_5 cristallisé (orientation préférentielle (h00)), et dans un deuxième cas un dépôt SiO_2/Si_3N_4 . Le premier type d'échantillons a été utilisé pour l'étude de gravure du V_2O_5 , tandis que le deuxième type a servi à l'étude de la sélectivité de gravure V_2O_5/Si_3N_4 .

Le pentoxyde de vanadium considéré dans notre cas est un matériau fonctionnel : ses propriétés physicochimiques intrinsèques (cristallographie, affinité chimique, morphologie et microstructure) lui confèrent la capacité d'insérer des ions lithium, d'où son utilisation dans les microbatteries. Les différentes étapes technologiques développées et mises en place dans le procédé global de microfabrication sont susceptibles d'introduire

des changements, sur les propriétés physicochimiques du V_2O_5 (et potentiellement sur la fonctionnalité du matériau). Afin d'observer les changements éventuels de ces propriétés, plusieurs techniques de caractérisation ont été introduites le long du procédé global, en amont et/ou en aval des étapes technologiques en fonction de l'investigation souhaitée.

La figure 3.3 regroupe les différentes étapes technologiques considérées dans le procédé de microfabrication et qui seront détaillées tout le long de cette partie. Le contrôle dimensionnel des motifs réalisés dans la couche de V_2O_5 (en fin de procédé) a été effectué par microscopie électronique à balayage et à effet de champ. Des tests électrochimiques ont été réalisés en fin de procédé pour explorer la qualification fonctionnelle.

Des essais préliminaires de gravure de V_2O_5 par voie humide ont été réalisés en utilisant plusieurs types de solutions d'attaque. Les résultats observés à l'issue de ces essais ont montré une difficulté conséquente du contrôle de la réactivité entre la solution de gravure et la couche de V_2O_5 . Cette approche a été finalement écartée au profit de la gravure par voie sèche, plus précisément de la gravure ionique réactive.

Une gravure rapide de couches minces de vanadium et de VO_2 a été observée par le biais de plasmas de gaz fluorés (CF_3 , CF_4 et SF_6) [99,100]. La rapidité de la gravure (>100 nm/min) à faible pression et puissance suggère la facilité de formation, d'un point de vue thermodynamique, de fluorures de vanadium volatiles. En s'appuyant sur ces résultats, on a procédé à la gravure ionique réactive de la couche de V_2O_5 en présence de SF_6 .

Les premiers essais ont montré la possibilité de gravure de ce matériau en utilisant la chimie de plasma évoquée. Les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie ellipsométrique avant et après cette étape afin de mesurer l'épaisseur du V_2O_5 et calculer la vitesse de gravure. Un plan d'expériences a été ensuite mis en place pour optimiser ce procédé.

L'utilisation du plan d'expériences a été effectuée dans un premier temps dans l'objectif de comprendre l'influence des différents paramètres du procédé sur le processus de gravure et dans un deuxième temps d'optimiser le procédé global en termes de vitesse de dépôt et de sélectivité de gravure entre le V_2O_5 et la couche de Si_3N_4 présente sur le substrat.

Le tableau 3.1 regroupe les différents paramètres contrôlés du procédé et leurs niveaux respectifs ainsi que les réponses souhaitées à l'issue de ce plan d'expériences. Les niveaux choisis pour chaque paramètre ont été déterminés grâce à la connaissance acquise lors des essais préliminaires de gravure. L'utilisation de trois niveaux donne en général un bon aperçu de l'effet du paramètre constituant ainsi une étude phénoménologique. L'écart doit être de fait suffisant entre la valeur minimum et maximum pour produire des effets observables s'il y a une influence du paramètre sur la réponse.

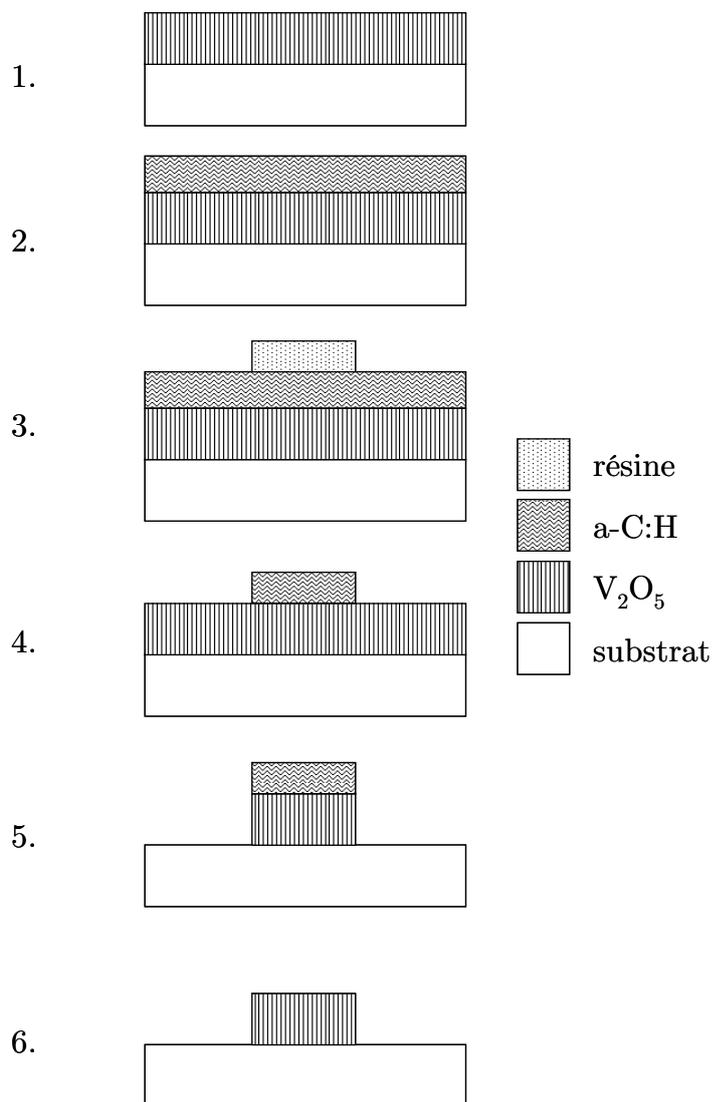


FIG. 3.3 – illustration schématique des étapes technologiques de la microfabrication du lithium métallique : dépôt V₂O₅ (1), dépôt a-C:H (2), application résine (3), retrait résine et gravure a-C:H (4), gravure V₂O₅ (5) et gravure a-C:H (6)

TAB. 3.1 – Paramètres, niveaux et réponses du plan d’expériences

Paramètres	Niveau			Réponses
	min	moyen	max	
Pression (mTorr)	5	52.5	100	$V_{gravure} V_2O_5$ ($\text{Å} \cdot \text{s}^{-1}$)
Puissance RF (W)	5	12.5	20	$V_{gravure} Si_3N_4$ ($\text{Å} \cdot \text{s}^{-1}$)
Débit SF_6 ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	5	12.5	20	Sélectivité

Le logiciel ECHIP 6.0 a été utilisé pour la génération du plan d’expériences ainsi que pour le traitement des données. Ce logiciel offre des plans d’expériences précalculés pour des problèmes linéaires, quadratiques et cubiques en tenant compte des interactions possibles entre les différents paramètres. Cette catégorie de plans est générée par le biais du module "algorithmic design" de ECHIP 6.0. La particularité de ce type de plans réside dans la méthode de conception qui tend à priori à augmenter leur capacité à prédire un manque de concordance entre la réponse expérimentale et sa modélisation théorique.

Un plan d’expériences quadratique précalculé présentant 15 essais a été utilisé dans cette étude (annexe). La reproductibilité des expériences a été investiguée en réitérant trois fois le même essai, ce qui a fait un total de 17 essais réalisés. A noter que le plan d’expériences considéré n’est pas symétrique (annexe) contrairement à des plans quadratiques classiques (composite central, box-behnken...).

Quelques considérations ont été prises en compte au cours de la réalisation des expériences :

- les échantillons présentent des tailles similaires (quarts de plaques 100 mm silicium), et ont subit les mêmes conditions de préparation (dépôt, nettoyage)
- nettoyage de la chambre de RIE avant chaque gravure dictée par le plan d’expériences, la chambre de RIE est systématiquement nettoyée dans des conditions similaires (plasma O_2)
- essai à vide : cet essai permet de configurer les paramètres du bâti de RIE suivant le plan d’expériences pour l’essai de gravure, mais aussi de finaliser l’étape de nettoyage de la chambre

Les essais ont été réalisés dans un ordre aléatoire. Cette opération, prise en charge automatiquement par le logiciel ECHIP 6.0, tend à éviter ou du moins minimiser toute influence des conditions expérimentales sur la réponse.

3.2.1.2 Résultats

La figure 3.4 présente la prédiction de l’effet isolé de l’évolution de chacun des paramètres sur la vitesse de gravure du V_2O_5 . La prédiction a été réalisée par le biais d’un plan central composite, en faisant la moyenne de la réponse pour chaque valeur fixée du paramètre considéré, les autres paramètres ont des valeurs centrées par rapport à cette dernière et leur effet sur la réponse est considéré comme nul.

La vitesse de gravure atteint un optimum pour la valeur moyenne de chacun des paramètres considérés. La pression exerce deux effets antagonistes sur la vitesse de gravure.

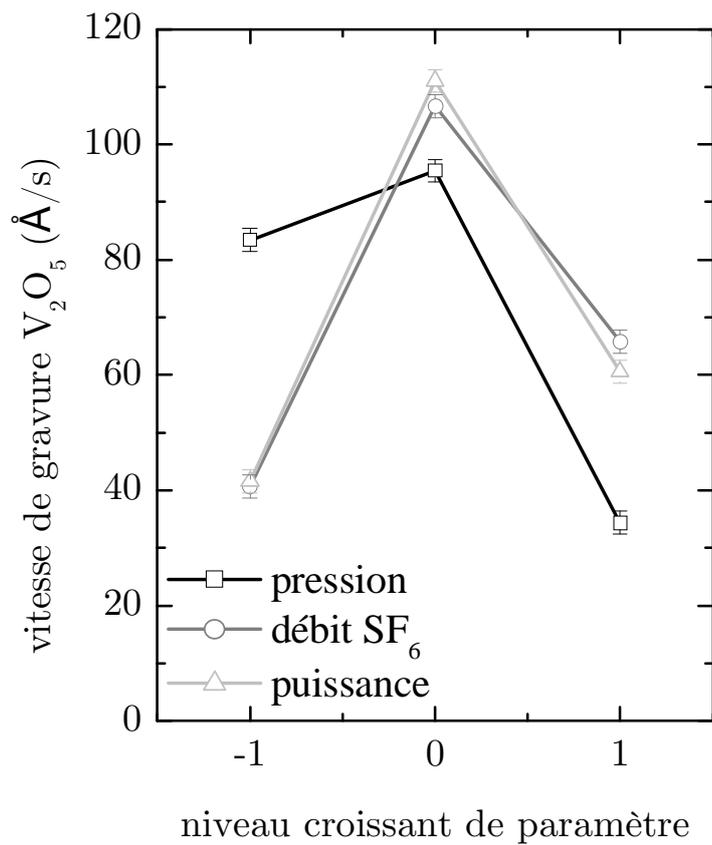


FIG. 3.4 – effets des paramètres de procédé (puissance, pression et débit SF_6) sur la vitesse de gravure du V_2O_5

La diminution de la pression entraîne une augmentation de la polarisation (une forte pression implique des gaines collisionnelles, donc des pertes d'énergie dans les gaines avant d'arriver sur la surface) ce qui a pour effet une gravure physique plus importante. Par ailleurs, une faible pression est synonyme d'une faible densité de plasma en termes de radicaux et d'ions, ce qui implique une gravure chimique moins importante. Dans notre cas, on observe une vitesse de gravure importante pour de faibles et moyennes pressions. L'augmentation de la polarisation semble avoir un effet plus prononcé que la diminution de la densité de plasma sur la gravure. La vitesse de gravure augmente de 42 à 106 Å/s en augmentant le débit SF₆ de 5 à 12.5 cm³/min. Cette augmentation peut expliquer un processus de gravure limité par la quantité de réactifs. Une chute de la vitesse de gravure est observée par la suite pour un fort débit en SF₆. Une interprétation possible serait qu'un flux excessif réduit le temps de résidence et peut entraîner une diminution de la quantité d'espèces réactives présente dans le plasma, d'où la diminution de la cinétique du processus de gravure.

De la même manière que précédemment, la vitesse de gravure V₂O₅ présente un optimum pour la valeur moyenne de puissance RF appliquée. Une augmentation de la puissance intensifie le flux d'ions incidents sur la surface ainsi que leur énergie, ce qui entraîne une augmentation de la composante physique de gravure. L'augmentation de la puissance provoque aussi une augmentation de la concentration des espèces réactives et donc une gravure chimique plus prononcée. Une chute de la vitesse de gravure V₂O₅ est observée pour une forte puissance appliquée, ce qui peut être dû à une grande interaction des espèces chargées dans le plasma et l'occurrence de collisions réduisant la réactivité au niveau du substrat.

La figure 3.5 présente des courbes iso-réponses de la vitesse de gravure en fonction des différents paramètres du procédé RIE (a), obtenues à l'issue de la modélisation (ECHIP 6.0) de la réponse vitesse ainsi que de la représentation 3D correspondante (b). Les courbes montrent la présence d'un optimum local situé à l'intérieur du domaine d'étude et correspondant aux valeurs moyennes de la puissance et du débit gaz, et la valeur minimum de la pression. Ceci conforte les tendances discutées ci-avant.

Dans la configuration finale du dispositif de la microbatterie, une bicouche composée de SiO₂ (1000 Å) et de Si₃N₄ (5000 Å) est déposée sur le substrat de silicium avant de procéder au dépôt des couches actives. Cette bicouche joue un rôle essentiel dans le bon fonctionnement de la microbatterie ; en effet elle assure à la fois l'isolation électrique des microbatteries entre elles (rôle essentiellement assuré par le SiO₂) et l'inhibition de la diffusion aux ions Li⁺ dans le substrat (assuré par le Si₃N₄). Il est clair qu'une surgravure de cette couche barrière pourrait entraver le bon fonctionnement de la microbatterie, d'où l'étude de l'optimisation de la sélectivité de gravure V₂O₅/Si₃N₄. Pour remonter à la valeur de la sélectivité, on a procédé à la réalisation des mêmes essais de gravure effectués pour le V₂O₅ sur des échantillons Si/SiO₂(1000 Å)/Si₃N₄(5000 Å). Les mesures ellipsométriques ont permis de remonter à la vitesse de gravure du Si₃N₄ et ainsi à la sélectivité.

La figure 3.5 montre les courbes iso-réponses (c) ainsi que la représentation 3D (d)

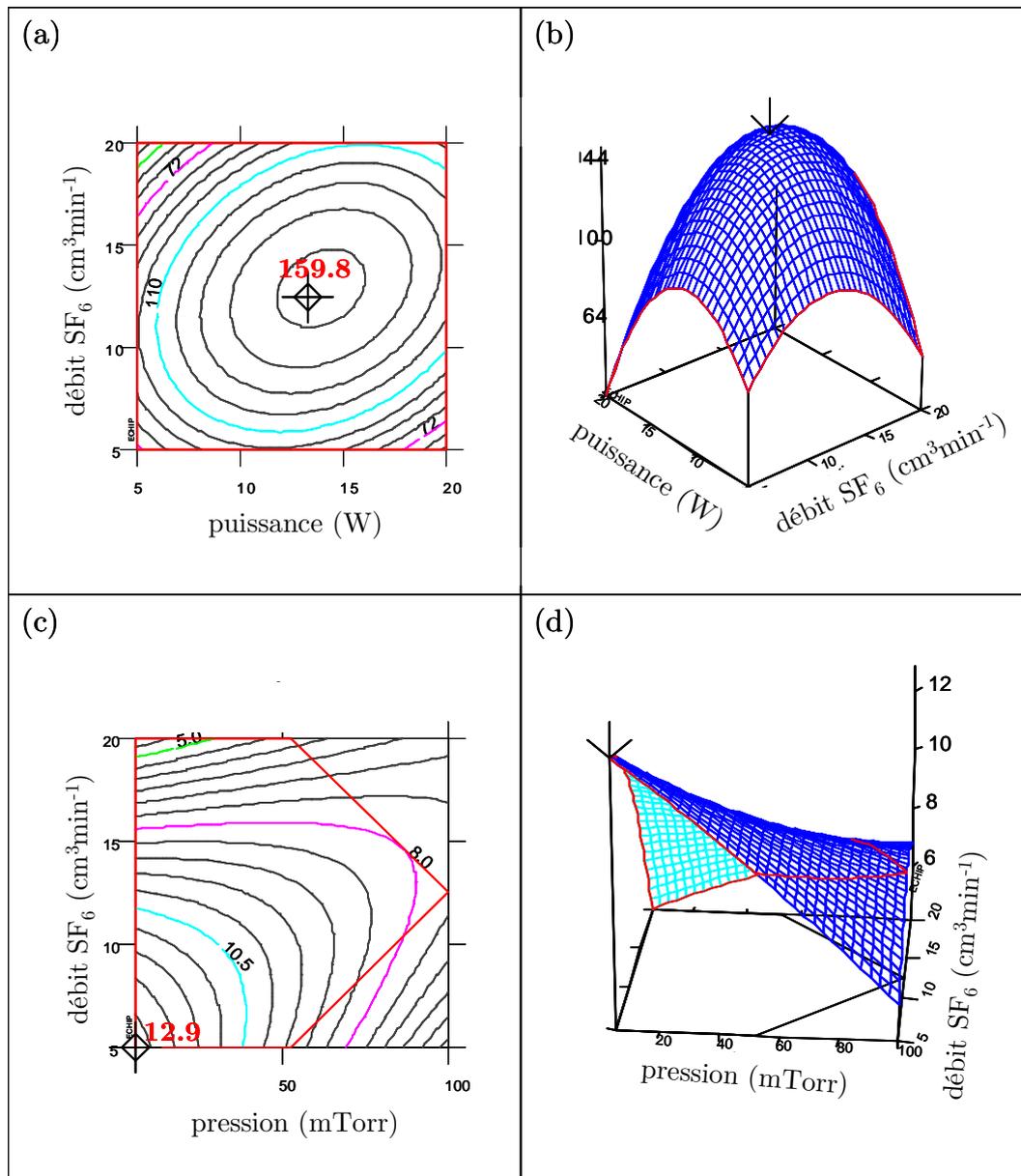


FIG. 3.5 – courbes iso-réponses et représentation 3D de la vitesse de gravure V_2O_5 (a,b) et sélectivité V_2O_5/Si_3N_4 (c,d) en fonction des paramètres du procédé

de la sélectivité en fonction de la pression et du débit SF_6 , à puissance constante de 5 W (puissance correspondant à l'optimum). Cette modélisation présente un optimum absolu de réponse pour les valeurs minimales de l'ensemble des paramètres du procédé. Dans les conditions d'optimum de sélectivité, la vitesse de gravure du V_2O_5 n'est que de 65 Å/s, soit 40% de la vitesse maximale prédite. Pour des épaisseurs élevées de V_2O_5 , il est possible d'envisager une gravure en deux étapes, une première très rapide, et une deuxième sélective, optimisant ainsi le temps du procédé global.

Une grande difficulté a été rencontrée lors du développement de l'étape de retrait de la résine, réalisée dans notre cas par une gravure ionique réactive en utilisant un plasma oxygène. L'oxygène monoatomique, issu de la dissociation de l' O_2 gazeux au sein du plasma, est un composé très réactif et sa capacité à graver des matériaux organiques est bien connue dans la littérature. Suite au procédé de photolithographie, la résine négative insolée subit un processus de réticulation et la difficulté semblait résider dans le retrait des résidus de résine réticulée localisés dans les aspérités présentes à la surface du V_2O_5 . La rugosité prononcée à la surface libre de la couche de V_2O_5 a déjà été mise en exergue auparavant. La présence de résidus de résine à ce niveau peut constituer une barrière à la diffusion du lithium à l'interface $\text{V}_2\text{O}_5/\text{LiPON}$ et générer un dysfonctionnement du dispositif final de la microbatterie.

Une première campagne d'essais a été réalisée pour évaluer l'effet du procédé de retrait par gravure ionique réactive en utilisant l'oxygène comme seul réactif gazeux. Les essais ont été réalisés sur des échantillons présentant un dépôt de V_2O_5 (1 μm) ainsi que la résine SC180 (2 μm) sur substrat silicium. Les échantillons ont été analysés par spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) avant et après l'étape de retrait pour le suivi de la gravure de la résine.

Sur les spectres FTIR des échantillons testés, les pics d'absorption relatifs à la résine (situés à 1372, 1455, 2850 et 2935 cm^{-1}) sont observés après l'étape de retrait et ceci jusqu'à 120 min de durée d'exposition de l'échantillon au plasma oxygène (cf. fig. 3.6). Ceci suggère la présence d'une quantité résiduelle de résine à la surface du V_2O_5 qui par ailleurs n'a pas subi de variation à cette échelle (aucune variation notée sur les pics situés à 805 et 1075 cm^{-1} relatifs à ce matériau). Aucune amélioration n'est observée sur l'efficacité du retrait en utilisant un plasma UV ozone. A l'issue de ces résultats, il semblait très difficile de réaliser un retrait total de la résine avec ce procédé pour une rugosité aussi importante du V_2O_5 .

Pour une épaisseur importante de V_2O_5 (synonyme d'une forte capacité d'insertion de lithium), synonyme d'une forte rugosité, une surgravure superficielle de la couche de V_2O_5 faisant suite à l'étape de retrait par gravure ionique réactive à l'oxygène a été étudiée. La surgravure a été réalisée en se basant sur le procédé de gravure ionique réactive développée précédemment. Cette étape permet d'enlever la couche supérieure de V_2O_5 et enlever ainsi les derniers résidus de résine.

La disparition des pics d'absorption relatifs à la SC180 a été observée au bout de 2 min de surgravure, correspondant à la gravure de 300 nm de la couche de V_2O_5 . D'autre part, on a remarqué une diminution en intensité des pics d'absorption relatifs au V_2O_5 ,

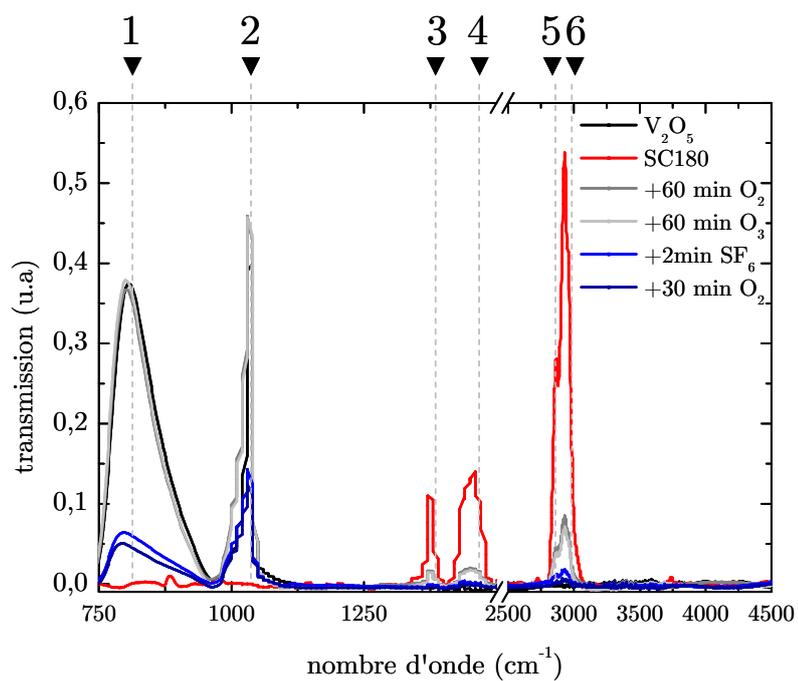


FIG. 3.6 – évolution du diffractogramme FTIR des échantillons Si/V₂O₅ (1 μm)/SC180 au cours du retrait de la résine

ce qui confirme la consommation de ce matériau au cours de cette étape du procédé. La validation électrique du matériau a été investiguée à travers une plaque de microbatteries présentant un V_2O_5 obtenu par procédé de microfabrication et les deux couches actives restantes (LiPON, Li) obtenus par masquage mécanique. Aucune tension n'a pu être mesurée sur ces microbatteries. La surgravure aurait généré une rugosité supplémentaire, ce qui a engendré une détérioration de la qualité de l'interface V_2O_5 /LiPON, donc du fonctionnement global de la microbatterie.

D'autres essais ont été réalisés dans l'objectif d'optimiser la surgravure, en faisant varier les paramètres à disposition (débit gaz, pression puissance) sans aucune amélioration notable. Cette méthode a été ainsi écartée.

Le procédé de retrait par plasma O_2 a été utilisé pour le retrait de la résine à la surface d'une couche de V_2O_5 de 450 nm d'épaisseur. Ceci permet d'évaluer le procédé de retrait par gravure ionique réactive en oxygène pour de plus faibles rugosités de V_2O_5 , étant donné la corrélation existante entre rugosité et épaisseur. On peut considérer que les résultats obtenus par la suite seraient applicables dans le cas du V_2O_5 amorphe, dans la mesure où le dépôt présente aussi une faible rugosité de surface.

La disparition totale des pics d'absorption relatifs à la résine est observée au bout de 15 min de temps de gravure (cf. fig. 3.7). Ceci suggère la très forte influence de l'état de surface du V_2O_5 sur l'efficacité du procédé de retrait.

Une utilisation d'un masque dur a été investiguée dans l'objectif d'optimiser l'étape du retrait de la résine au niveau du V_2O_5 pour les épaisseurs élevées (forte rugosité de surface). La sélection du matériau faisant office de masque dur doit satisfaire certains critères parmi lesquels :

- une non-conformité élevée : la couche déposée ne doit pas s'insérer dans la surface rugueuse du V_2O_5 afin de pouvoir faciliter sa gravure et son retrait
- une sélectivité de gravure du masque dur vis-à-vis du V_2O_5 : une surgravure du V_2O_5 détériore encore plus l'état de sa surface comme il a été évoqué précédemment

Compte tenu de ces critères, le carbone amorphe hydrogéné a-C :H a été retenu comme matériau de masque dur. Ce matériau présente une non-conformité élevée, un effet de planarisation de surface, et du fait de sa composition organique une possibilité de gravure en plasma oxygène, ce qui permet de s'arrêter d'une manière sélective sur le V_2O_5 .

La figure 3.8 présente l'évolution du diffractogramme obtenu sur un échantillon Si/ V_2O_5 /a-C :H /SC180 au cours du retrait de la résine. On observe une réduction rapide des intensités des pics relatifs à la résine, probablement due à l'effet de planarisation de la couche de carbone amorphe. Une disparition totale des pics organiques (résine SC180 + a-C :H) est observée après un traitement plasma O_2 de 15 min et une gravure de la couche du carbone amorphe. Les étapes de retrait et de gravure sont totales, aucun résidu n'est observé à l'échelle du FTIR.

Des caractérisations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées afin de qualifier le contrôle dimensionnel suite aux différents développements et optimisa-

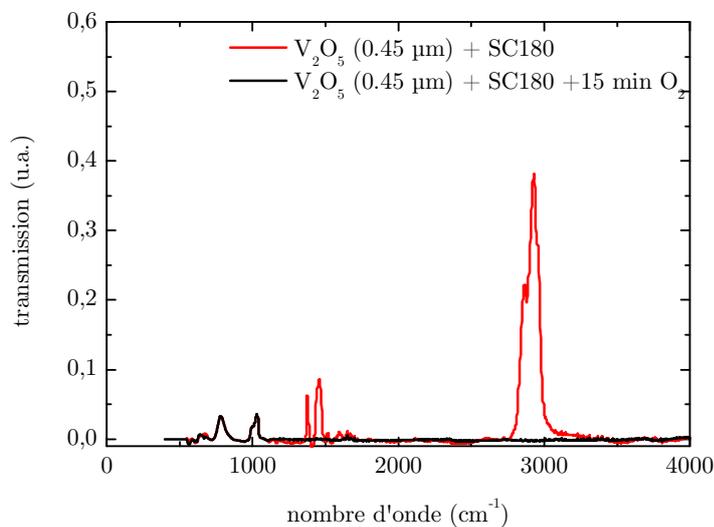


FIG. 3.7 – évolution du diffractogramme FTIR des échantillons Si/V₂O₅ (0.45 μm)/SC180 au cours du retrait de la résine

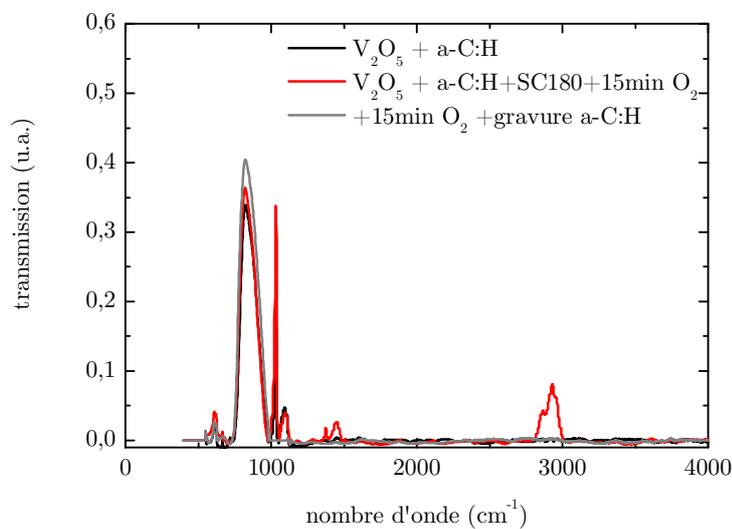


FIG. 3.8 – diffractogramme FTIR des échantillons Si/V₂O₅ (2.5 μm)/a-C :H (0.5 μm)/SC180 avant et après retrait de la résine

tions mis en place au cours de cette étude. La figure 3.9 présente des fractographies MEB d'échantillons Si/V₂O₅ (2.4 μm)/a-C :H (0.5 μm) après l'étape de photolithographie (a, b et c) et après retrait de la résine et gravure a-C :H et V₂O₅ (d, e et f).

Quelques observations sont à souligner :

- les masques permettant la réalisation des motifs de qualification se présentent sous forme de lignes de 30 μm de largeur espacées de 40 μm. On remarque une forte pente de la résine, probablement due à un temps d'insolation court. Les dimensions des motifs obtenus varient entre 28.75 et 33.18 μm après développement de la résine, soit un écart de 10% par rapport à la valeur souhaitée, ce qui reste acceptable à l'échelle de l'application visée
- le masque dur en carbone amorphe est bien non-conforme, la croissance de la couche se fait par coalescence sur la rugosité du V₂O₅, elle est continue et semble ne pas pénétrer dans la partie supérieure du V₂O₅
- les motifs de qualification sont bien définis, les étapes de gravure et de retrait semblent totales. A noter l'écart entre les dimensions de masque et celles des motifs, qui est manifestement dû à l'étape de photolithographie. La pente des motifs de V₂O₅ après gravure a été estimée à 107°, elle est potentiellement intéressante étant donné la réduction des contraintes localisées qu'elle peut induire dans le LiPON couche du niveau supérieur. La gravure est anisotropique, cette anisotropie peut être améliorée (pour de faibles dimensions) en utilisant un plasma SF₆/CO₂ [101].

3.2.2 Le Niveau électrolyte

Le développement de cette étape a été mis en oeuvre en considérant des échantillons présentant l'empilement suivant : Si SiO₂(100 nm) Si₃N₄ (500 nm) LiPONB (1400 nm). Les couches supplémentaires sont présentes dans l'empilement de la microbatterie tout solide et jouent le rôle de barrière à la diffusion du lithium dans le substrat.

Dans l'étude de West *et al.*, il a été mentionné le fait que le LiPON (absence de dopage dans cette étude) réagit d'une manière agressive avec le bain de développement de la résine photosensible. L'étude de la gravure du LiPONB dans notre cas a été ainsi basée dans un premier temps sur une voie humide faisant intervenir une solution de développement commerciale (MF319, Shipley corp.) à base d'hydroxyde de tetra-méthyl-ammonium (TMAH).

Dans une deuxième partie sont présentés les résultats relatifs à une gravure par voie sèche de la couche de LiPONB, par le biais d'une gravure ionique avec un gaz neutre (Ar). Dans les deux cas, l'étape de photolithographie a été réalisée en utilisant la résine photosensible négative SC180.

3.2.2.1 Résultats par voie humide

Des essais préliminaires ont été réalisés sur la réaction de la couche de LiPONB avec la solution de développement considérée. Les échantillons se présentent sous forme de substrat silicium de 100 mm de diamètre avec un empilement SiO₂(100 nm)/Si₃N₄/(500 nm)/LiPONB (1400 nm) en pleine plaque.

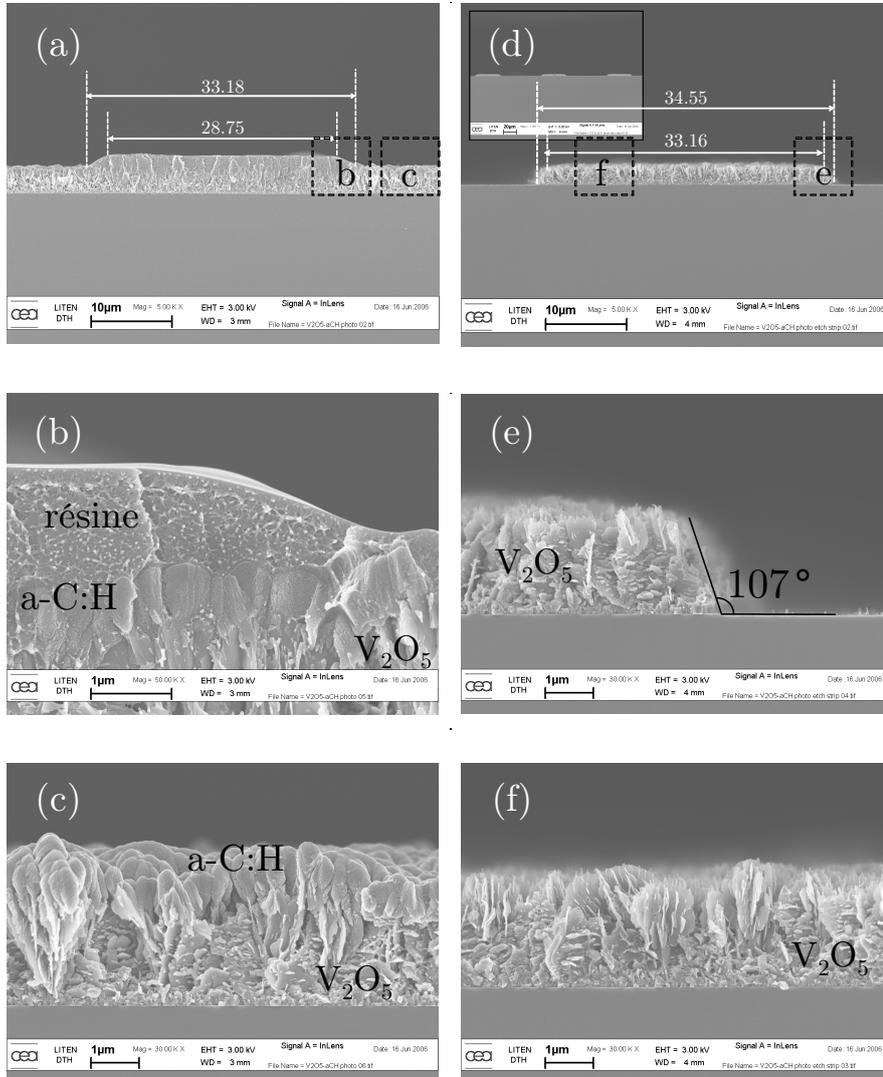


FIG. 3.9 – fractographies MEB d'échantillons avant (a,b,c) et après (d,e,f) microfabrication

Une forte réaction a été observée dès l’immersion des échantillons dans le bain de développement, caractérisée par une cinétique de dissolution très rapide de la couche LiPONB (dissolution totale après 10-15 s d’immersion). Une définition des motifs par photolithographie a été ensuite effectuée en utilisant une résine positive. L’étape de développement et de gravure ont alors lieu simultanément dans le bain de développement, ce qui a engendré des motifs mal définis avec une forte surgravure latérale.

Par la suite, la définition des motifs par photolithographie dans la couche de LiPONB a été mise en oeuvre en utilisant la résine négative SC180, la gravure a été par ailleurs réalisée dans une solution de TMAH diluée (TMAH / H₂O 1 :1) et à température ambiante. La figure 3.10 (partie gauche) présente des fractographies MEB réalisées sur des échantillons élaborés dans les conditions citées précédemment pour différents temps de gravure.

Les fractographies correspondant aux temps courts de gravure mettent en exergue une accumulation de matière à la surface de l’échantillon, ce qui suggère une éventuelle difficulté de diffusion des produits de gravure vers la solution aqueuse après le déroulement de la réaction chimique.

Pour des temps de gravure plus longs, les fractographies MEB montrent un effet de gravure dans la couche de LiPONB suivant un axe perpendiculaire au substrat, accompagnée d’une surgravure latérale très prononcée pour les temps les plus longs (30% de la largeur totale du motif). La gravure verticale du LiPONB a été estimée par MEB à 300 Å/s

La surgravure latérale observée semble suivre un chemin préférentiel faisant intervenir l’interface LiPONB|résine photosensible. Cette surgravure est manifestement accentuée par une faible tenue de la résine sur la surface de la couche considérée, et ceci en dépit de l’utilisation d’un promoteur d’adhérence¹ avant l’étalement de la résine.

Les observations précédentes ont amené l’utilisation d’une couche supplémentaire dans l’étape de microfabrication. Une couche de Tungstène (100 nm) a été ainsi intercalée entre le LiPONB et la résine photosensible. Le rôle assigné à cette couche est double : améliorer la tenue mécanique de la résine photosensible pendant l’étape de gravure et protéger la surface de l’électrolyte au cours de cette étape. La gravure de cette couche de masque dur a été effectuée par gravure ionique réactive en présence de SF₆. Des fractographies MEB d’échantillons présentant la configuration décrites ont été réalisées pour différents temps de gravure et sont montrés dans la figure 3.10.

Une accumulation de matière à la surface de l’échantillon est aussi remarquée dans ce cas. Le profil de surgravure latérale observé dans ce cas diffère de celui observé en l’absence de masque dur, se caractérisant par une pente négative des motifs formés. Cet aspect est accompagné par une diminution estimée à 50% de la surgravure latérale par comparaison avec les résultats précédents. Aucun effet ne semble avoir lieu sur la vitesse de gravure verticale, qui conserve la même valeur que précédemment (300 Å/s).

La méthode de microfabrication ainsi développée présente une vitesse de gravure assez élevée, avec une sélectivité totale par rapport aux couches de niveau inférieur, en l’occurrence Si₃N₄ pour la barrière de diffusion du lithium et W pour les collecteurs de

¹dans ce cas une solution de hexa-méthyl disiloxane (HMDSO)

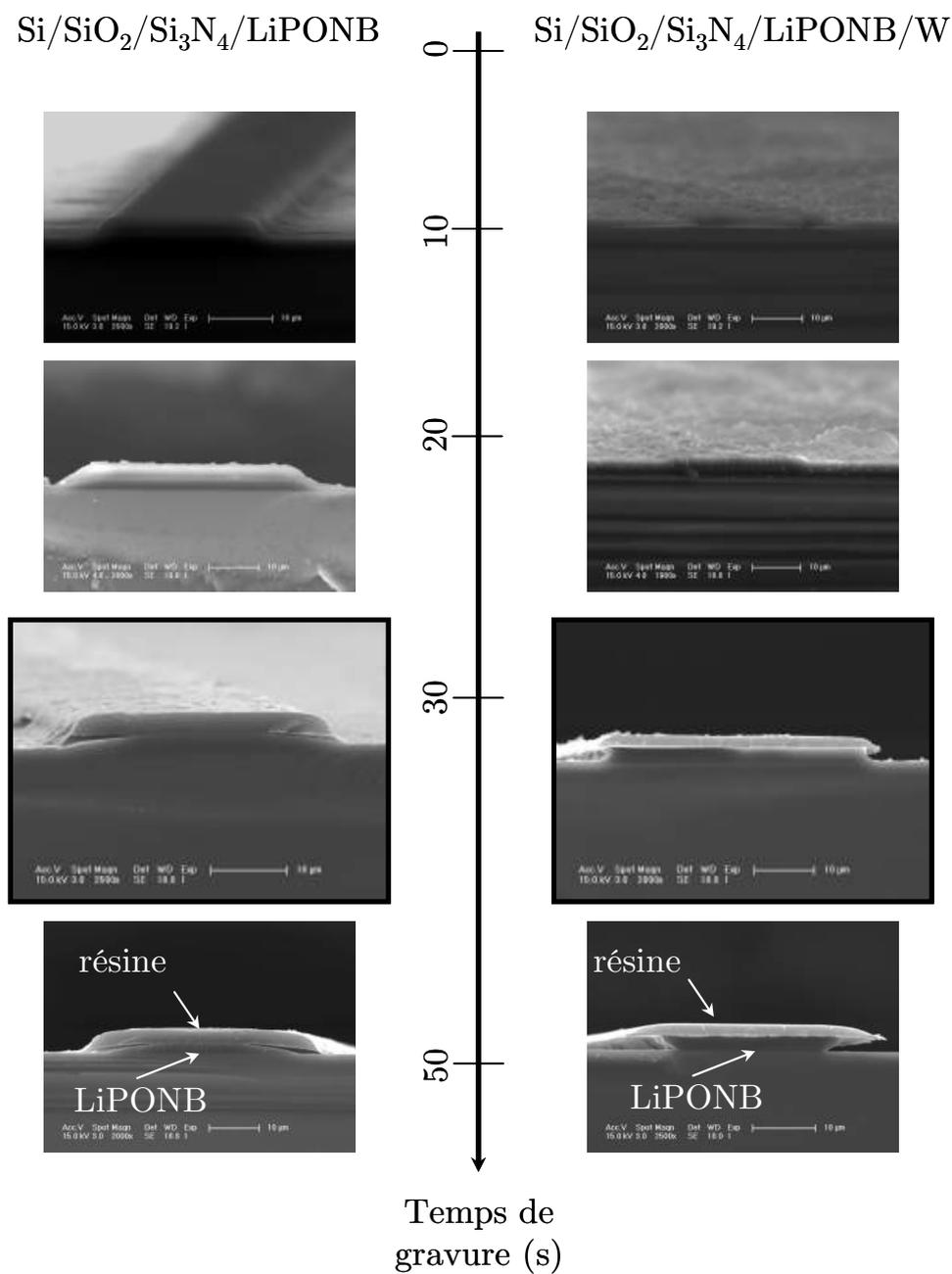


FIG. 3.10 – fractographies MEB d'échantillons SiO₂(100 nm)/Si₃N₄ (500 nm)/LiPONB (1400 nm) (à gauche) et SiO₂(100 nm)/Si₃N₄ (500 nm)/LiPONB (1400 nm)/W (100 nm) (à droite) pour différents temps de gravure

courant. En dépit d'une surgravure latérale relativement importante générée au cours de cette étape, la gravure humide du LiPONB semble adéquate pour une intégration dans le procédé global de microfabrication.

3.2.2.2 Résultats par voie sèche

Une deuxième approche a été adoptée pour la gravure de la couche de LiPONB, en utilisant une gravure par faisceau d'ions, plus communément appelé "usinage ionique". Le principe se rapproche de celui de la gravure ionique réactive, sauf que dans ce cas le plasma créé n'est pas réactif, avec généralement l'utilisation d'un gaz neutre. La gravure revêt par conséquent un aspect complètement physique lié au bombardement ionique des ions à la surface de l'échantillon.

La gravure par faisceaux d'ions a été réalisée sur des substrats de silicium (100 mm de diamètre) présentant l'empilement $\text{SiO}_2(100 \text{ nm})/\text{Si}_3\text{N}_4/(500 \text{ nm})/\text{LiPONB}(1400 \text{ nm})$ en pleine plaque, l'étape de photolithographie a été réalisée en utilisant la résine SC180. Plusieurs conditions opératoires ont été investiguées. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les conditions suivantes : (à vérifier et à compléter dans manuscrit), Un système de refroidissement permet la régulation de la température qui dans le cas de cette étude n'excède pas 70°C . Les résultats de fractographies MEB sur des échantillons élaborés dans les conditions citées ci-avant sont présentés dans la figure 3.11.

La gravure de la couche LiPONB est marquée par un comportement anisotrope, lié à l'aspect totalement physique de l'usinage ionique. la vitesse de gravure a été estimée par MEB à 4 \AA/s , ce qui est très faible par rapport à la vitesse de gravure par voie humide.

Aucune surgravure latérale ni phénomène de tranchées¹ n'est observé sur les motifs examinés. Les flancs paraissent lisses (absence de rugosité notable à l'échelle du MEB) et présentent un angle d'inclinaison d'approximativement 40° , ce qui tend à faciliter la couverture de marche lors du dépôt ultérieur de la couche de lithium métallique.

Une faible sélectivité est enfin notée pour ce procédé de gravure. En effet, ceci est visible d'une manière explicite par rapport à la résine photosensible ($2\mu\text{m}$ observé en fin de gravure pour une épaisseur initiale proche de $3 \mu\text{m}$), mais surtout par rapport à la couche barrière Si_3N_4 . L'effet de cette très faible sélectivité est mieux visible sur les motifs localisés au bord de plaque (*cf.* fig. 3.11.b), où la couche de Si_3N_4 est plus attaquée, ceci étant donné l'inhomogénéité de l'épaisseur du dépôt LiPONB d'un côté et l'équivalence de la vitesse de gravure des deux matériaux par cette technique de l'autre. On pourrait s'attendre au même problème de sélectivité par rapport à la couche de collecteurs de courant.

L'étape de gravure par faisceaux d'ions du LiPONB présentée ci-avant peut aussi être intégrée dans le procédé de microfabrication global. Des actions peuvent être menées afin de pallier les limitations en terme de sélectivité, notamment par l'augmentation de l'épaisseur des couches barrière et collecteurs de courant.

¹formation de tranchées aux bases des motifs suite à la réflexion des ions sur les flancs et leur confinement au niveau des bases des motifs, appelé communément "trenching"

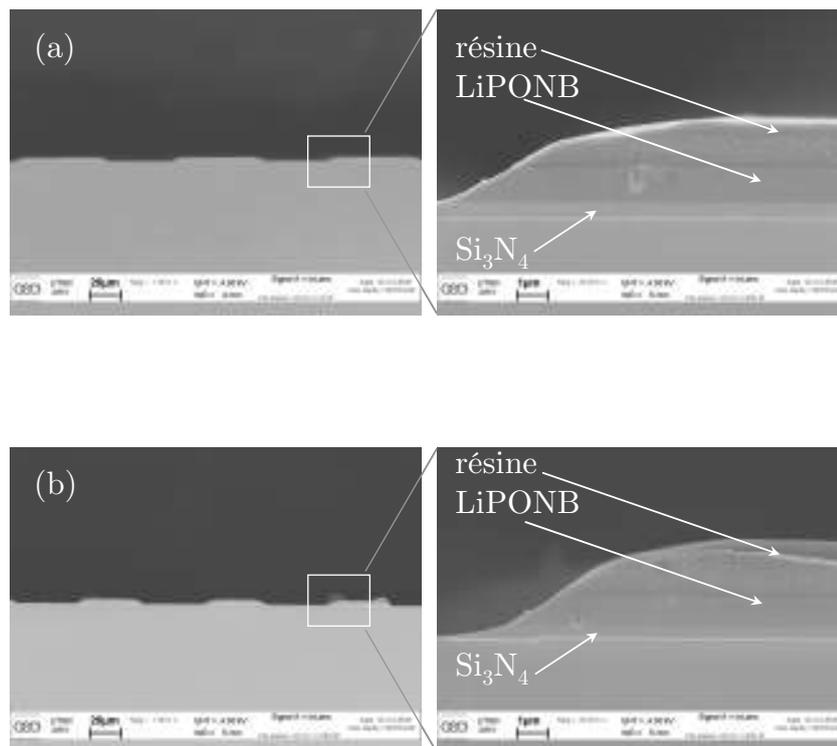


FIG. 3.11 – fractographies MEB d'échantillons $\text{SiO}_2(100 \text{ nm})/\text{Si}_3\text{N}_4(500 \text{ nm})/\text{LiPONB}(1400 \text{ nm})$ après gravure ionique, au centre (a) et au bord de plaque (b)

3.2.3 Qualification électrochimique intermédiaire de la microfabrication des niveaux V_2O_5 et LiPONB

Une étape de qualification intermédiaire a été réalisée au niveau électrode positive et électrolyte. Dans le premier cas, une microbatterie tout solide $Li|LiPONB|V_2O_5(2.5 \mu m)$ a été réalisée et caractérisée par chronopotentiométrie. L'épaisseur ciblée pour l'électrode positive a été de $1 \mu m$, dont le contrôle est assuré par le paramètre temps de dépôt. Une mauvaise calibration de la vitesse de dépôt a été à l'origine de la forte épaisseur de $V_2O_5(2.5 \mu m)$ observée dans le système final.

L'électrode positive V_2O_5 a été obtenue par le procédé de microfabrication décrit précédemment, les autres couches actives ont été obtenus par la technique de masquage mécanique habituelle.

D'un autre côté, une cellule électrochimique symétrique à électrodes bloquantes $Pt|LiPONB|Pt$ a été réalisée avec des motifs Pt obtenus par masquage mécanique et un motif $LiPONB$ par le procédé de microfabrication décrit auparavant (voie humide), et a été caractérisée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Dans les deux cas, la surface géométrique est de 1 cm^2 .

Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus pour des chaînes électrochimiques identiques, réalisés dans leur intégralité par masquage mécanique. L'objectif étant d'isoler l'effet des étapes de microfabrication considérées sur le comportement électrochimique des matériaux de couches actives.

La figure 3.12 représente la courbe de chronopotentiométrie de décharge (a) et le diagramme d'impédance (b) pour les deux types de structures étudiées.

La courbe de décharge chronopotentiométrique témoigne d'une allure similaire à celles observées précédemment dans le chapitre 2 (figure 2.13, p. 50), avec une chute initiale de potentiel relativement élevée, l'absence de plateaux de potentiel relatifs aux transformations de phase ayant lieu lors de l'insertion des ions Li^+ dans la structure hôte de V_2O_5 .

La capacité de décharge de $15 \mu Ah.cm^{-2}$ observée est faible par rapport l'épaisseur de l'électrode positive. Ce résultat peut être relié à une influence éventuelle du procédé de microfabrication, néanmoins il peut être aussi relié à la détérioration du comportement électrochimique de la couche mince de V_2O_5 pour des épaisseurs importantes. Cette caractérisation montre toutefois la fonctionnalité électrochimique du matériau d'électrode positive après l'étape de microfabrication.

Le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist relatifs aux cellules $Pt|LiPONB|Pt$ pour les deux modes de transfert de motifs dans l'électrolyte (masquage mécanique et microfabrication) sont présentés dans la figure 3.12.b. on distingue les deux zones du diagramme correspondant à la réponse dans le domaine des hautes (semicercles) et basses fréquences (montée capacitive) caractéristiques de ce type de cellules. Il a déjà été mentionné que la conductivité ionique de l'électrolyte peut être calculée à partir du rayon du semicercle présent dans le domaine des hautes fréquences. La conductivité ionique de l'électrolyte dans le cas d'un transfert de motifs par microfabrication semble relativement plus élevée que celle obtenue par la méthode de masquage mécanique. Cette amélioration éventuelle de la conductivité ionique peut être expliquée par la présence d'un

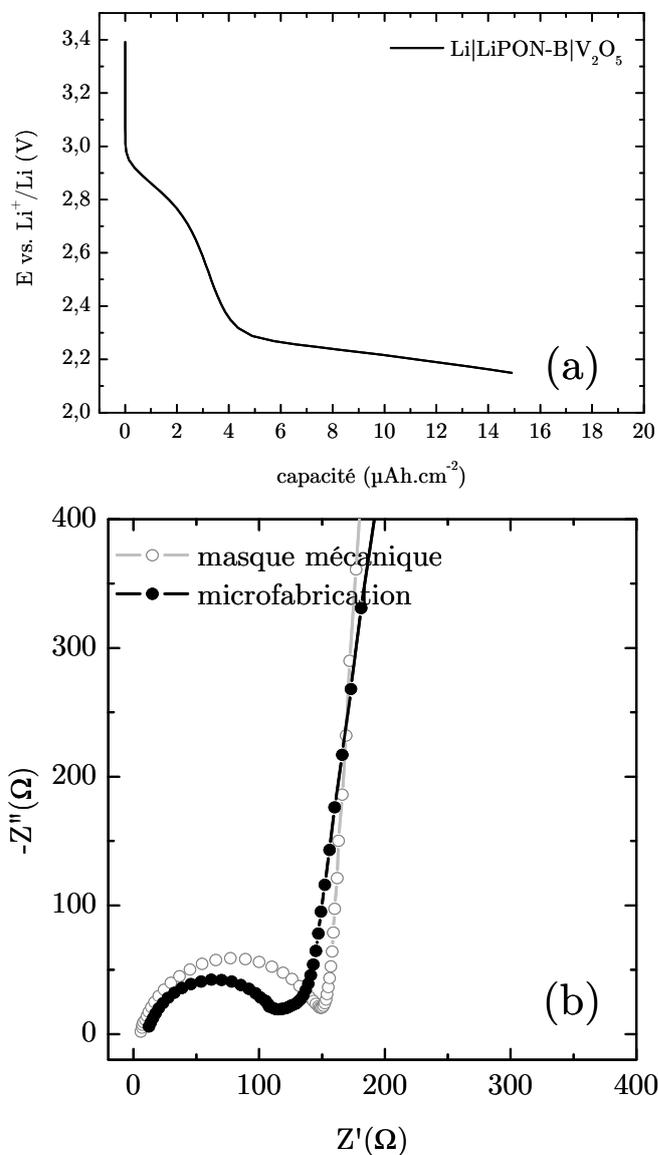


FIG. 3.12 – Courbe chronopotentiométrique d'une microbatterie tout solide $\text{Li}|\text{LiPONB}|\text{V}_2\text{O}_5(2.5 \mu\text{m})$ entre 3.8 et 2.15 V à $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$, V_2O_5 par microfabrication (a) et comparatif de diagrammes d'impédance électrochimique de cellules $\text{Pt}|\text{LiPONB}|\text{Pt}$ (LiPONB par masquage mécanique et microfabrication)

recuit thermique à 115°C dans les étapes de photolithographie, étant donné l'effet positif rapporté d'un tel traitement thermique sur le comportement de l'électrolyte (référence à retrouver). Cela dit, cette différence peut aussi être reliée à une différence d'épaisseur de la couche d'électrolyte caractérisée dans les deux cas, et qui rentre aussi en compte dans le calcul de la conductivité ionique du LiPONB.

3.2.4 Le Niveau électrode négative

Le lithium métallique a été identifié comme le matériau d'électrode négative de référence dans le domaine des microbatteries tout solide. Le développement du procédé de microfabrication de cette couche a été conduit en prenant en considération des critères :

- physico-chimiques : le lithium métallique est un matériau sensible à l'air et à la vapeur d'eau. De ce fait, l'utilisation d'une voie humide lors des étapes du procédé semble à priori à écarter dès lors que le dépôt Li est présent sur la plaque. Par ailleurs, la présence d'une couche de protection du matériau est impérative avant la définition des motifs dans le cas d'une méthode de transfert soustractive (gravures) ou après dans le cas où la méthode est additive (lift-off¹)
- technologiques : la microfabrication de l'électrode négative est réalisée sur le substrat présentant les deux premières couches actives de l'empilement de la microbatterie tout solide. Par conséquent les étapes technologiques à développer pour cette microfabrication ne doivent introduire aucune dégradation ni du lithium métallique, ni des couches actives déjà présentes sur le substrat.

La partie suivante illustre le principe de microfabrication ainsi que les résultats obtenus par caractérisation MEB.

3.2.4.1 Procédé de microfabrication

La méthode de transfert adoptée pour ce niveau est additive et similaire à une étape de lift-off. Elle se compose des étapes suivantes (figure 3.13) :

1. un dépôt de parylène (5 μm) est réalisé en premier lieu. Le parylène fait partie de l'empilement de la microbatterie tout solide et intervient dans la structure d'encapsulation du dispositif
2. une couche de SiO_x est ensuite réalisée par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Cette dépôt sert de couche d'arrêt de la gravure ultérieure du parylène, étant donné la faible sélectivité de gravure résine/parylène
3. une étape de photolithographie est mise en oeuvre pour assurer le transfert des motifs de l'électrode négative
4. une gravure de la couche SiO_x par voie humide ($\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ à 1 :50, 3 min à température ambiante) au niveau des motifs transférés
5. une gravure du parylène

¹Le principe du lift-off consiste à définir les emplacement des motifs dans une résine photosensible, réaliser le dépôt de la couche au-dessus de la résine et enfin développer pour enlever toute la résine ainsi que le surplus de matière et ne garder que les motifs transférés à la couche considérée

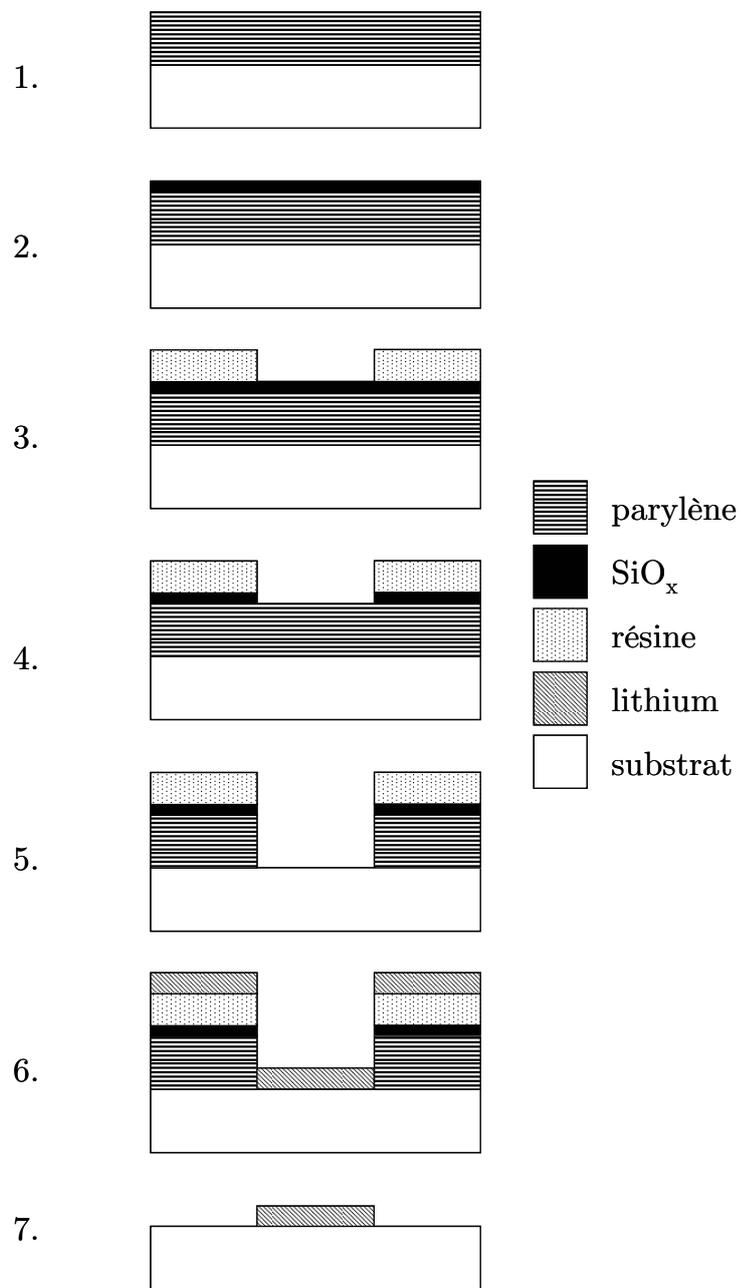


FIG. 3.13 – illustration schématique des étapes technologiques de la microfabrication du lithium métallique

6. un dépôt de lithium métallique par évaporation thermique
7. un décollement mécanique du parylène pour enlever le surplus de lithium et ne garder que les motifs précédemment définis

Le décollement mécanique du parylène de la surface du substrat est mis en oeuvre en boîte à gants, la mise en oeuvre est relativement simple étant donné la faible adhérence de la couche polymère sur le substrat. Cette étape a été réalisée d'une façon manuelle. Récemment, une étude de Selvarasah *et al.* [102] a mis en évidence l'utilisation du parylène en tant que micro-masque mécanique à multi-usage comme méthode de transfert de motifs, la technique de fabrication du masque parylène repose sur des techniques de photolithographie et de gravure similaires à celles utilisées dans le cadre de ce travail.

Les choix technologiques adoptés, les conditions opératoires ainsi que les résultats de cette étude sont présentés et discutés dans la partie suivante. Les échantillons considérés au cours de cette étude sont caractérisés par un substrat silicium (100 mm) avec un dépôt de 20 μm de parylène, des échantillons ont été découpés au préalable (clivage après trempe dans l'azote liquide) et la surface de chaque échantillon est approximativement $2 \times 2 \text{ cm}^2$.

3.2.4.2 Résultats

- Gravure ionique réactive du parylène

Le parylène est un matériau qui présente plusieurs caractéristiques intéressantes dans différents domaines d'applications, parmi lesquelles on trouve une très bonne résistance à l'attaque de différentes solutions chimiques à des températures inférieures à son point de fusion [103, 104]. La gravure du parylène par voie humide a été ainsi abandonnée, de même qu'une approche lift-off étant donné l'aspect conforme de ce dépôt.

Différentes méthodes de microfabrication du parylène ont été étudiées, tel que l'ablation par laser ultraviolet [105]. Toutefois, la méthode de microfabrication la plus pratique semble être la gravure ionique réactive en plasma O_2 [106–108]. Cette technique a été par conséquent adoptée au cours de cette étude, des fractographies MEB obtenues pour différentes conditions opératoires sont présentées sur la figure 3.14.

Les études citées concernant la gravure ionique réactive du parylène mettent en évidence une croissance de la vitesse de gravure en fonction proportionnellement à la puissance et inversement proportionnelle à la pression de travail. Par ailleurs, l'évolution de la vitesse de gravure en fonction du débit O_2 s'effectue en deux temps, d'abord une croissance pour atteindre un maximum (régime limité par l'apport de réactifs) pour subir une décroissance causée par un temps de résidence court (relation 3.4).

Ces observations ont été prises en compte au cours de ce travail, la gravure du parylène a été réalisée dans des conditions de forte puissance (100 W) et de faible pression (20 mTorr). Des mesures de vitesse de gravure (profilomètre Tencor α -step) en fonction de la variation seule du débit O_2 (puissance et pression fixés à 100 W et 20 mTorr respectivement) ont montré une croissance monotone et proportionnelle, ce qui suggère

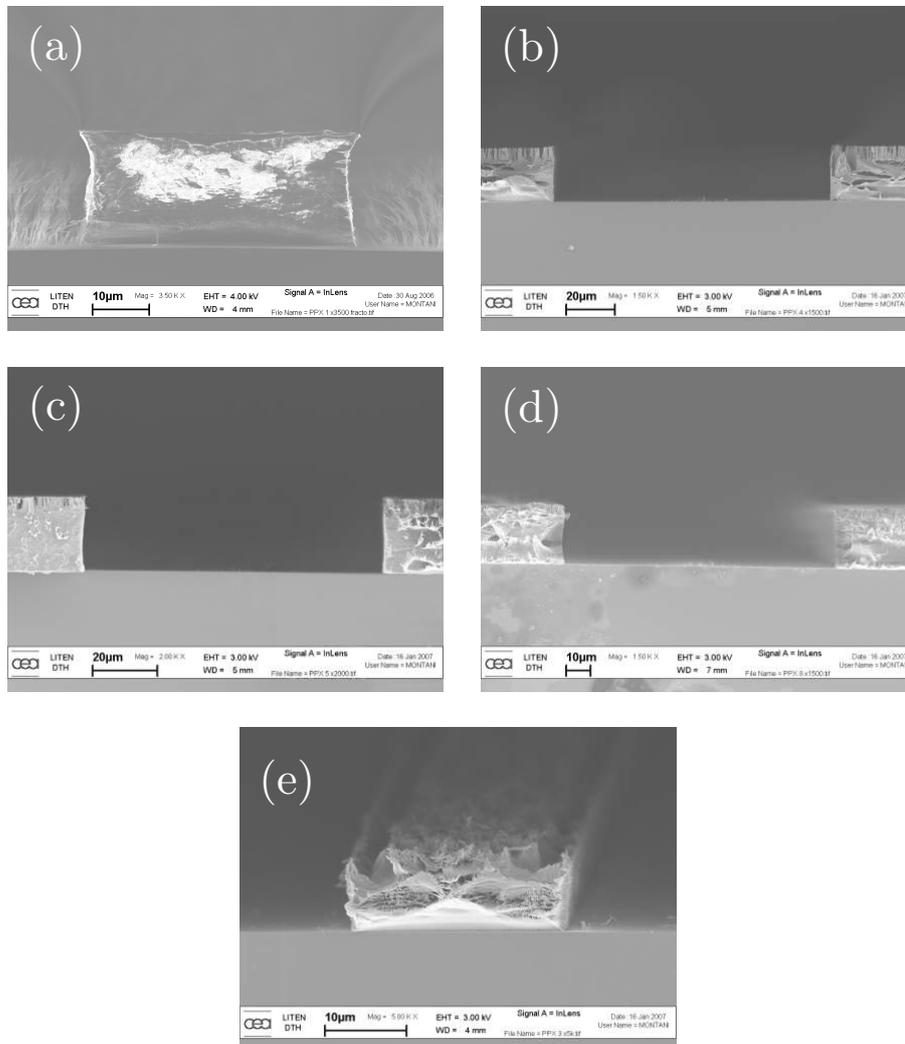


FIG. 3.14 – Fractographies MEB après gravure du parylène. Le débit O_2 (100 sccm) et la pression (20 mTorr) sont les mêmes pour tous les échantillons, de même pour l'épaisseur SiO_x sauf pour a. (50 nm). La puissance est de 100 W sauf pour c. et d. (respectivement 50 et 20 W). Seul e. marque la présence de CHF_3 (2 sccm) dans le plasma

un régime de gravure limité par l'apport de réactifs. Le débit O_2 a été fixé par la suite à 100 sccm, correspondant à la valeur maximum possible pour l'équipement utilisé.

Une faible sélectivité de gravure a été observée entre le parylène et la résine photosensible, vraisemblablement du fait de la nature organique similaire des deux matériaux. Ce fait a été mis en évidence [106], et plusieurs solutions ont été proposées, notamment l'utilisation de résines épaisses [108] ou l'utilisation de masques durs (métalliques ou diélectriques) [108, 109].

Un masque dur en SiO_x obtenu par PECVD a été utilisé au cours de cette étude. Les premiers essais ont été réalisés avec une épaisseur SiO_x de 50 nm. L'observation des échantillons réalisés dans cette configuration révèle l'existence de protubérances fibreuses dans les zones gravées (figure 3.14.a). Ce fait a été attribué à un phénomène de micro-masquage probablement dû à des résidus de résine sur la surface du masque dur après développement. L'augmentation de l'épaisseur de SiO_x à 100 nm et la réalisation d'une brève étape de gravure ionique réactif sous O_2 pour enlever les résidus de résine avant de procéder à la gravure du masque dur a permis de s'affranchir de ce problème (figure 3.14.b-d).

La diminution de la puissance induit une décroissance de la vitesse de gravure de 30%, qui passe de 410 nm/min pour 100 W à 290 nm/min pour 20 W, les autres paramètres du procédé étant sensiblement similaires. Aucune influence significative n'a été par ailleurs observée sur la forme des motifs réalisés (figure 3.14.b-d) qui présentent globalement une bonne correspondance entre les dimensions mesurées et celles dessinées sur le masque, avec des flancs verticaux synonyme d'une bonne anisotropie de gravure.

Il a été rapporté que l'introduction d'un gaz fluoré dans le plasma, en l'occurrence CF_4 , améliore la gravure du parylène [107]. Des essais de gravure mis en oeuvre en présence de CHF_3 n'ont pas été concluants dans la mesure où une dégradation de l'état de surface des motifs a lieu, probablement suite à une forte réactivité avec la résine photosensible ainsi qu'avec le masque dur SiO_x (figure 3.14.e).

Le procédé de gravure ionique réactive retenu pour la suite de l'étude comporte les paramètres suivants : puissance de 100 W, pression de 20 mTorr, et débit O_2 de 100 sccm

- Transfert de motifs au lithium

Le transfert de motifs à la couche de lithium métallique a été réalisé suivant les étapes décrites précédemment (3.13). Une plaque de silicium (100) présentant l'empilement SiO_2 (100 nm)/ Si_3N_4 (450 nm) a été utilisée comme substrat. L'empilement cité joue le rôle d'une barrière à la diffusion du lithium, ce qui permet une meilleure qualification des motifs réalisés.

Une évaporation thermique de lithium a succédé à la gravure du parylène et a permis de réaliser un dépôt d'1 μm d'épaisseur

En l'absence de traitement spécifique de promotion d'adhérence, la rupture du contact interfacial entre la couche de parylène et le substrat s'effectue d'une manière aisée [102]. Le décollement mécanique du parylène a été effectué manuellement en boîte à gants. La caractérisation par microscopie électronique à balayage des échantillons obtenus est

présentée sur la figure 3.15.

L'observation en vue de dessus de l'échantillon (3.15.a) sur une zone relativement large (quelques dizaines de mm^2) met en évidence une bonne définition globale des motifs obtenus. Les motifs utilisés constituent un arrangement matriciel de carrés ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$ de surface), avec un espacement latéral de $36 \mu\text{m}$. Les photographies MEB témoignent d'une absence de défauts liés au procédé de microfabrication. Les mesures issues de ces caractérisations mettent en avant un écart de l'ordre de 2% par rapport aux dimensions sur masque. Cet écart est acceptable et sera pris en compte lors de l'étape de conception.

L'observation en coupe transversale montre un aspect homogène et continu de la couche de lithium formant les motifs, qui présentent par ailleurs des flancs avec une pente verticale. Aucun arrachement de couche, qui aurait pu être causé par l'étape de décollement mécanique du parylène, n'a été observé dans toute la zone investiguée.

Il est ainsi possible de conclure d'après les résultats de ces caractérisations que le procédé de microfabrication mis au point dans cette partie permet de réaliser un transfert de motifs dans la couche de lithium métallique.

3.3 Conception et réalisation de microbatteries miniaturisées

3.3.1 Conception : architecture et dimensionnement

Une architecture de microbatterie tout solide a été conçue en tenant compte d'une application haute tension avec une contrainte forte d'intégration, en l'occurrence une alimentation de microsystèmes radio-fréquences (RF). En tenant compte des spécifications de ce type de composants, une tension variant entre 30 et 40 V s'avère nécessaire, la consommation électrique est par ailleurs très faible et tourne autour de quelques pA pour les dispositifs en fonctionnement.

La miniaturisation des microbatteries tout solide à travers les techniques de microfabrication permet dans ces conditions d'assurer un niveau élevé d'intégration, avec une augmentation du nombre de microbatteries par unité de surface (donc de potentiel délivré), la réduction de la capacité qui découle de la diminution de la taille va de pair avec la très basse consommation des dispositifs visés.

La conception de l'architecture des microbatteries haute tension prend aussi en considération l'intégration des briques technologiques développées précédemment dans un procédé global de microfabrication. Des facteurs liés à la technologie utilisée, notamment en termes de dimensions critiques et de compatibilité procédé / couches actives.

La figure 3.16 illustre l'architecture de microbatteries conçues en se basant sur les critères cités :

- La cellule unitaire :

elle se compose d'une électrode positive carrée présentant une surface géométrique de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Celle-ci est localisée sur un emplacement spécifique réalisé en collecteur de courant positif, présentant un débordement latéral de $4 \mu\text{m}$ par rapport à ce motif.

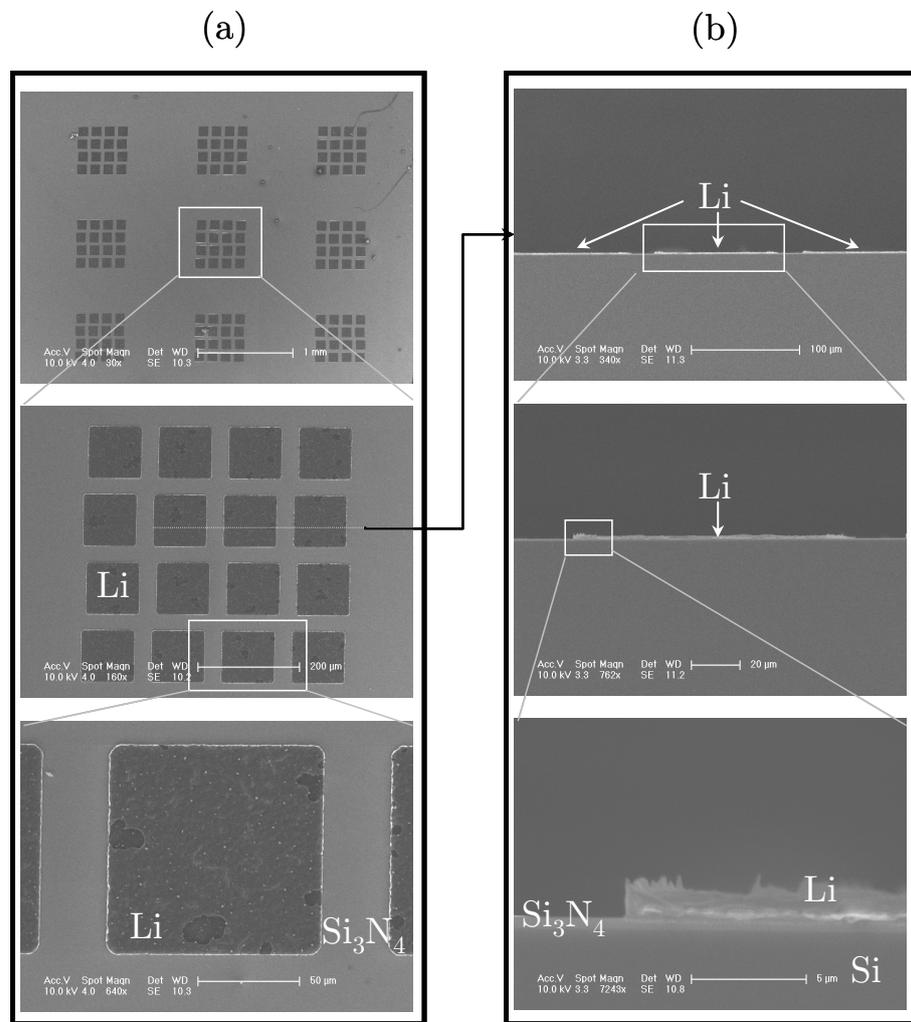


FIG. 3.15 – Photographies MEB des motifs de lithium métallique obtenus après gravure et décollement mécanique de la couche de parylène : vue de dessus (a) et coupe transversale (b)

Le motif d'électrolyte est rectangulaire et couvre l'ensemble de l'électrode positive, il présente un débordement latéral minimum de $10\ \mu\text{m}$ par rapport à l'électrode positive, et ceci afin de pallier la surgravure de la couche LiPONB par voie humide et d'assurer une séparation complète des deux électrodes (positive et négative). Le motif d'électrolyte couvre aussi la partie du substrat (largeur $4\ \mu\text{m}$) existant entre les deux collecteurs de courants, dans l'objectif d'inhiber le contact substrat/électrode négative (lithium).

Le motif d'électrode négative se positionne en regard de celui de la positive et présente des dimensions légèrement supérieures à ce dernier (débordement latéral de $3\ \mu\text{m}$). Le reprise de contact est assuré par un débordement du motif électrode négative sur le collecteur de courant respectif sur une largeur de $6\ \mu\text{m}$.

- La microbatterie multi-cellules :

Cette architecture présente un arrangement et une connexion en série de 16 cellules unitaires, dans l'objectif de fournir des tensions élevées et correspondant aux spécifications des dispositifs MEMS.

La disposition des cellules se présente sous une forme matricielle (4×4). La connexion en série des cellules de la même colonne est obtenue par contact entre le collecteur de courant positif d'une cellule et l'électrode négative de la cellule suivante.

Une alternance de l'orientation des cellules entre deux colonnes successives est proposée pour continuer la connexion en série qui s'effectue au niveau des cellules adjacentes en début/fin de chaque colonne (voir flèches rouges sur figure 3.16. Cette disposition permet à la fois un meilleur niveau d'intégration et une réduction de la longueur de connexions intermédiaires, donc de la résistance interne de la microbatterie multi-cellules.

Le motif encapsulation est global à tout les cellules de la microbatterie. Une largeur d'encapsulation latérale nominale de $170\ \mu\text{m}$ a été fixée dans le cadre de ce travail (entre le bord du motif encapsulation et celui d'électrode négative). Cette dimension est critique dans ce cas étant donné que l'effet barrière dans la direction latérale est assuré uniquement par la couche de parylène (absence de barrière métallique).

La réalisation du motif d'encapsulation permet à la fois la libération des contacts vers les collecteurs de courant et en même temps la définition des chemins de découpe pour la séparation ultérieure des puces (largeur des chemins fixée à $150\ \mu\text{m}$). En effet, la présence de parylène sur le chemin de découpe a été évitée dans la mesure où la découpe de ce matériau semble problématique (structure molle, possibilité d'étirement ou d'arrachement).

La puce finale présente au total un encombrement de $1250 \times 1000\ \mu\text{m}$.

Dans la suite, le procédé global de microfabrication a été réalisé en intégrant les briques technologiques décrites dans la partie précédente de ce chapitre.

3.3.2 Résultats préliminaires

Des observations par microscopie optique ont été réalisées après chaque étape de transfert de motifs sur les couches actives de la microbatterie tout solide. Les résultats sont regroupés sur la figure 3.17. Dans cette partie, les épaisseurs des couches actives V_2O_5 , LiPONB et Li sont respectivement de 0.25 , 1.4 et $1\ \mu\text{m}$. La faible épaisseur du

V_2O_5 a été choisie afin de réaliser la microfabrication de ce niveau sans faire appel au masque dur a-C:H.

Il est observé à la suite du procédé de microfabrication sur le niveau électrode positive l'apparition de micro-zones sombres localisées exclusivement sur les motifs W avec une distribution a priori aléatoire. La cause de ce phénomène n'a pas été clairement identifiée, néanmoins une attaque de la couche W dans le plasma de gravure du V_2O_5 semble être une hypothèse probable (l'apparition de ces défauts ayant eu lieu suite à cette étape). La surface du V_2O_5 présente un aspect homogène et aucun défaut n'est observé à ce niveau, du moins à l'échelle de la technique de caractérisation. Une sous gravure latérale (1 μm) des motifs a été mesurée, ce qui n'influence pas la fonctionnalité ultérieure du dispositif.

La photo 3.17.b représente différentes zones sur des plaques après les étapes gravure humide LiPONB, retrait résine et gravure masque dur W. Les flancs des motifs LiPONB présentent globalement un aspect "en vagues", certainement dû à l'étape de gravure humide. La présence de surgravure latérale est par ailleurs explicite, néanmoins la compensation lors de la conception a impliqué une couverture totale du V_2O_5 par le LiPONB, ce qui assure la séparation entre les motifs des deux électrodes de la microbatterie. La surface du LiPONB présente des micro-zones sombres similaires à ce qui a été observé précédemment sur les motifs de W dont l'apparition a été observée après dépôt du masque dur (W), la cause de ce phénomène n'a pas été identifiée.

Il est représenté sur la photo 3.17.c la structure d'une microbatterie après gravure de parylène et avant dépôt de lithium métallique. L'alignement de l'ouverture du parylène sur les motifs de couches actives déjà présents sur le substrat est satisfaisant, dans la mesure où l'emplacement du lithium de l'électrode négative est présent à la fois sur l'électrolyte en regard avec l'électrode positive et aussi sur le collecteur de courant pour la reprise de contact.

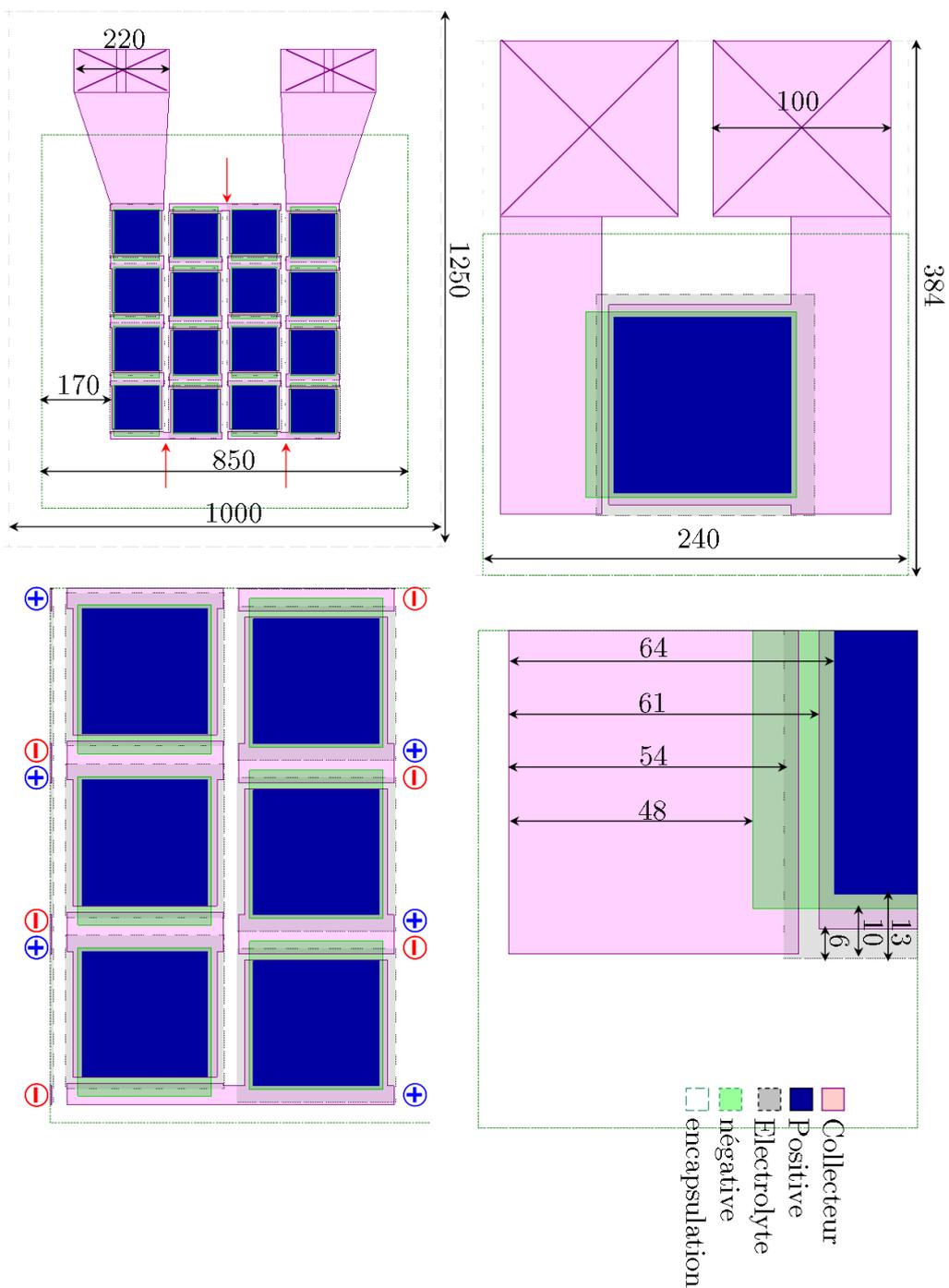


FIG. 3.16 – Description de l’architecture des microbatteries miniaturisées, cotations dimensionnelles en μm

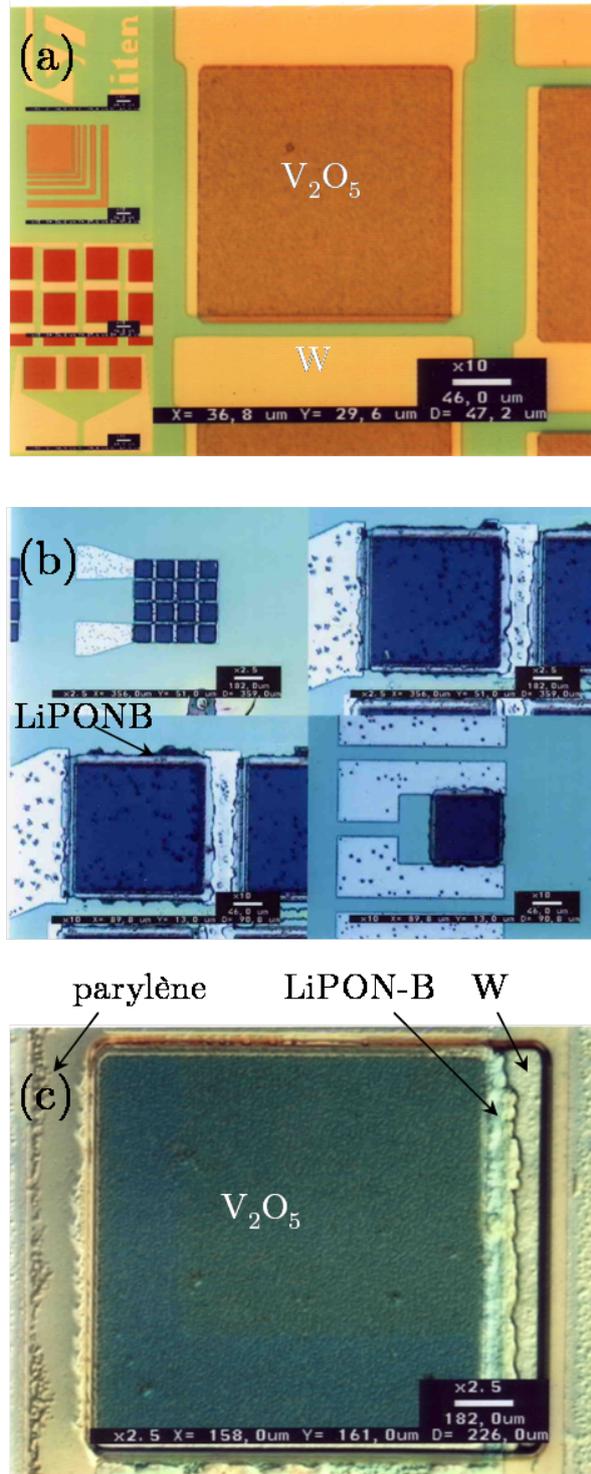


FIG. 3.17 – Photographies optiques après étapes de microfabrication aux niveaux V_2O_5 (a), LiPONB (b), parylène (c) et lithium (d)

3.4 Conclusion

Un procédé de microfabrication se basant sur des techniques de microfabrication "standard" du domaine de la microélectronique a été proposé dans cette partie en vue de miniaturiser les microbatteries tout solide. Ce procédé global a fait appel notamment à des techniques de photolithographie optique (UV) pour le transfert de motifs dans les couches de matériaux actifs présents dans l'empilement du dispositif, ainsi que des techniques soustractives (gravure par voie humide et sèche) et additives (lift-off mécanique) pour former la formation proprement dite des motifs.

Un procédé de gravure ionique réactive a été mis en place pour le niveau électrode positive en V_2O_5 . La réalisation d'un plan d'expérience a permis de déterminer les conditions opératoires (débit de gaz réactif SF_6 , puissance et pression de travail) donnant lieu à l'optimisation de cette étape de gravure, à la fois en termes de vitesse et de sélectivité. La difficulté du retrait de résine après gravure, engendrée par la morphologie de la couche considérée et en particulier la rugosité de surface prononcée, a motivé l'utilisation d'un masque dur en carbone amorphe (a-C:H) qui a permis de résoudre ce problème.

La gravure de la couche de LiPONB a été réalisée par voie sèche (gravure par faisceaux d'ions Ar) et humide (solution basique de TMAH dilué). Les deux solutions proposées présentent chacune une limitation, une faible sélectivité dans le premier cas, et une importante surgravure latérale dans le second. Une prise en compte de ces limitations lors de la conception du dispositif est susceptible d'y compenser les effets induits.

Un procédé de micro-masquage mécanique utilisant une couche de parylène (matériau présent dans l'empilement de la microbatterie tout solide) a été mis en oeuvre pour le transfert des motifs du niveau électrode négative dans la couche de lithium métallique. Pour ce faire, un développement de la gravure ionique réactive du parylène a été mis en place en utilisant un gaz réactif O_2 . L'observation des motifs après décollement du parylène a montré une bonne définition globale et l'absence de défauts liés la brique technologique développée.

La fonctionnalité des matériaux V_2O_5 et LiPONB a été mise en évidence suite à des caractérisations électrochimiques, respectivement chronopotentiométrie et spectroscopie électrochimique d'impédance.

Il est à noter que hormis l'étape de décollement du parylène (niveau électrode négative), l'ensemble des briques technologiques développées et intégrées dans le procédé global de microfabrication ont été réalisées dans un environnement salle blanche.

La conception de microbatteries miniaturisées à haute tension a été effectuée en tenant compte des spécifications du dispositif MEMS sélectionné, ainsi que des données

issues du procédé de microfabrication développé (dimensions critiques). Les premières observations mettent en exergue une bonne définition des motifs pour l'ensemble des niveaux de l'empilement de la microbatterie tout solide.

Conclusion

Au cours de ce travail de thèse, nous avons présenté les performances électrochimiques d'une électrode positive en V_2O_5 dans deux configurations : en électrolyte liquide (pile bouton, celle swagelock) et solide (microbatterie).

En présence d'un électrolyte liquide, le comportement électrochimique est caractéristique du matériau sous sa forme polycristalline, mettant en évidence une décharge à plateaux de potentiel induits par les différentes transformations de phase ayant lieu au cours de l'insertion des ions Li^+ dans la structure hôte. Par ailleurs, nous avons mis en évidence une variation non proportionnelle de la capacité de décharge en fonction de l'épaisseur de l'électrode positive (pour des épaisseurs inférieures à $1 \mu m$) que nous attribuons à la présence d'un gradient de densité le long de la couche déposée.

En configuration microbatterie tout solide, nous avons remarqué un comportement électrochimique différent de l'électrode positive. La courbe de décharge est caractérisée par l'absence des plateaux de potentiel, et les capacités de décharges sont nettement inférieures à celles observées en présence d'un électrolyte liquide. Une étude de la cinétique de diffusion des ions Li^+ dans le V_2O_5 par GITT a révélé une différence de trois ordres de grandeurs entre les coefficients de diffusion dans les deux configurations ($10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ en électrolyte liquide, $5.10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ en microbatterie). Cette cinétique de diffusion lente dans le second cas a été attribuée à la forte impédance interne de la microbatterie, mise en évidence par spectroscopie d'impédance électrochimique, et qui est générée majoritairement par la résistance de transfert de charge au sein de l'électrode positive ainsi que par la résistance interfaciale $V_2O_5|LiPONB$.

Un procédé d'élaboration a été proposé pour la réalisation d'une électrode positive V_2O_5 amorphe. Les performances électrochimiques d'une microbatterie tout solide $Li|LiPONB|V_2O_5$ amorphe témoignent d'un bon comportement caractérisé par une capacité de $50 \mu Ah/cm^2 \mu m$ à $10 \mu A/cm^2$, et de $22 \mu Ah/cm^2 \mu m$ à $250 \mu A/cm^2$. Une bonne tenue en cyclage a été par ailleurs observée sur la gamme de densités de courant investiguée.

Un procédé de microfabrication global de la microbatterie tout solide a été mis au point, mettant en oeuvre des techniques usuelles du domaine de la microélectronique. Ce procédé fait appel à la photolithographie optique UV pour la réalisation du transfert des motifs, ainsi que des techniques soustractives (gravure par voie sèche et humide) et additives (lift-off) pour la formation des motifs dans les couches actives.

La quasi-totalité des briques technologiques développées sont réalisées dans un environnement salle blanche. À notre connaissance, il s'agit des premiers résultats obtenus dans ces conditions, les résultats présents dans la littérature sont réalisés dans un environnement de salle anhydre.

Un procédé de gravure ionique réactive a été développé pour le niveau électrode positive V_2O_5 . L'optimisation de la vitesse de gravure ainsi que la sélectivité a été obtenue après l'étude de l'influence des différents paramètres du procédé. Le processus de gravure semble présenter la prédominance d'une composante physique et être limité par la quantité de réactifs (débit SF_6). L'introduction d'un masque dur en a-C:H a permis le retrait complet de la résine photosensible au niveau de la rugosité du V_2O_5 .

Deux approches de gravures ont été adoptées au niveau de la couche de LiPONB. Le premier procédé est réalisé par voie humide avec une solution de TMAH dilué, le deuxième est effectué par voie sèche avec une gravure par faisceaux d'ions Ar^+ . Une prise en compte des limitations relatives à chacun des procédés (surgravure latérale dans le premier cas et faible sélectivité dans le deuxième) lors de la conception suffit à la compensation des effets induits.

La fonctionnalité des matériaux V_2O_5 et LiPONB après microfabrication a été mise en évidence à travers des caractérisations électrochimiques.

Le transfert de motifs dans la couche de lithium métallique a été mise en oeuvre par le biais d'un procédé de micro-masquage mécanique utilisant une couche de parylène. L'observation des motifs témoigne d'une définition conforme au dimensionnement prévu lors de la conception et l'absence de défauts liés au procédé de microfabrication développé.

Enfin, en se basant sur les données issues du procédé global de microfabrication et en tenant compte des spécifications relatives au dispositif MEMS considéré, une architecture de microbatterie tout solide miniaturisée composée d'une matrice de cellules unitaires disposées en série a été présentée.

Les résultats préliminaires des observations après microfabrication témoignent d'une bonne définition des motifs aux différents niveaux actifs et l'absence de tout défaut susceptible d'altérer le fonctionnement ultérieur des microbatteries. Ceci permet une première qualification morphologique du dispositif, des caractérisations électrochimiques sont nécessaires pour la qualification d'un point de vue fonctionnel.

Annexe A

Dispositifs de caractérisation électrochimique en électrolyte liquide

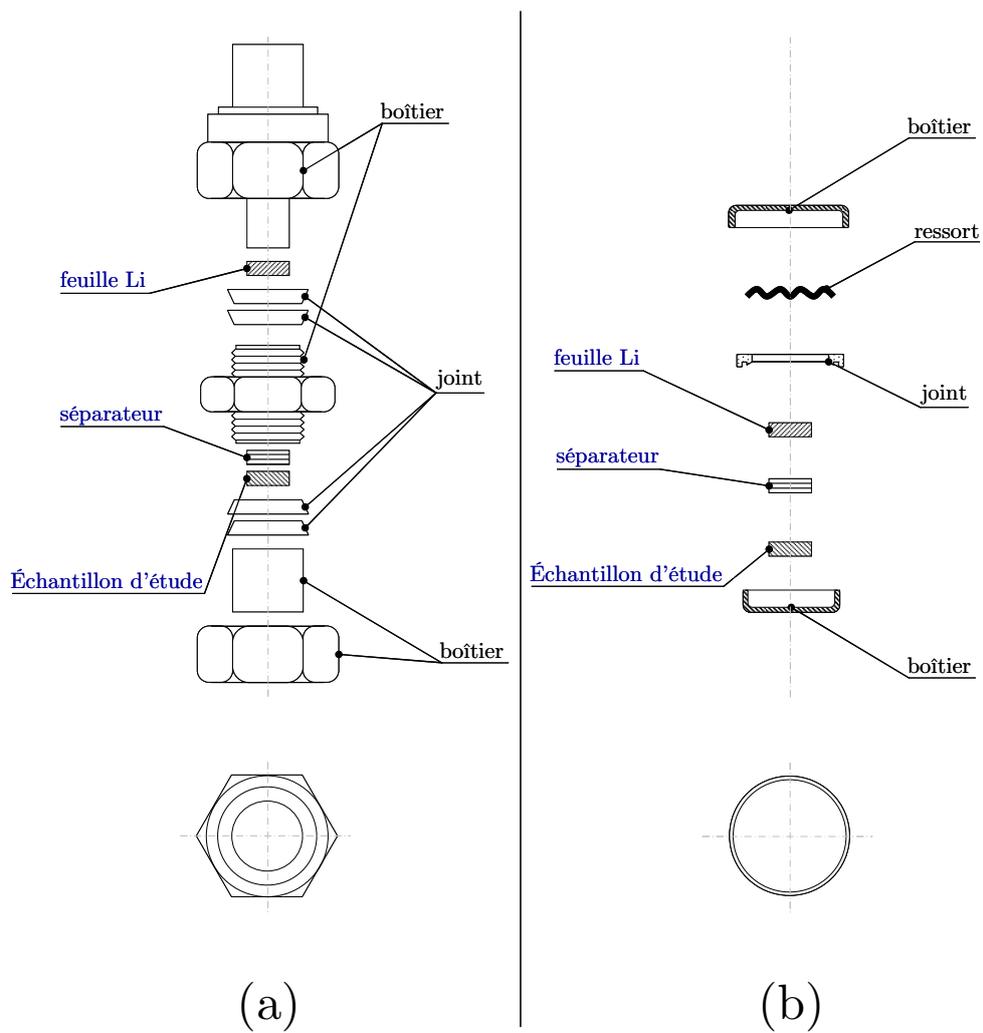


FIG. A.1 – dispositif cellule swagelock™(a) et pile bouton (b)

Annexe B

Modèle de batterie lithium sous Comsol Multiphysics™

Le modèle a été développé par Comsol Multiphysics™ en s'appuyant sur les travaux de Doyle *et al.* [91]. Il décrit d'une manière détaillée la réponse électrochimique d'une batterie au lithium au cours de la charge-décharge et permet, une fois la validation établie, de simuler l'influence des différents paramètres géométriques et physico-chimiques du système sur ladite réponse.

Le modèle prend en compte les phénomènes suivants :

- le transport de charges en phase solide
- le transport de charges dans la phase liquide (électrolyte)
- le transport de masse au sein de l'électrolyte, basé sur la variation de la conductivité électronique en fonction de la concentration et incluant les effets de surtensions
- le transport de masse (électroactive) dans la phase solide (électrodes)
- la cinétique électrochimique (Butler Volmer) en utilisant en entrée des courbes chronopotentiométriques de décharge à l'équilibre

la modélisation s'effectue sur une coupe transversale de la batterie. Ceci signifie que les électrodes ainsi que l'électrolyte sont assumés comme infinis dans les autres dimensions et que les effets de bord sont négligés (figure B.1.a).

La géométrie de la batterie a été réalisée de manière à ce que chacun des trois milieux (électrodes et électrolyte) présente une épaisseur égale à l'unité. Cette opération permet un re-dimensionnement plus aisé pour la simulation de l'effet de la variation de la géométrie sur la réponse électrochimique. La même démarche a été adoptée pour la taille des particules des électrodes qui de ce fait constitue un paramètre supplémentaire du modèle.

Le modèle prend en considération certains phénomènes ayant lieu au cours de la décharge de la batterie, qui font appel à plusieurs paramètres (figure B.1.b). Il est présenté dans ce qui suit l'énumération ainsi que le détail de la mise en équation relative à ces phénomènes

- Bilan de charges électroniques

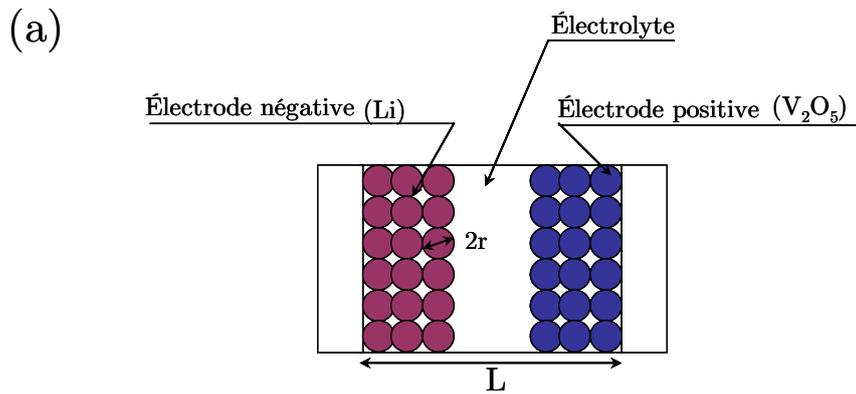
Le potentiel dans la phase solide (d'indice 1) noté ϕ_1 est calculé en tant que terme de source en se basant sur une loi d'ohm au sein des électrodes :

$$\nabla \cdot (-k_1 \nabla \phi_1) = -S_a j_{loc} \quad (\text{B.1})$$

où k_1 représente la conductivité électronique, j_{loc} la densité de courant locale (pris positif pour des réactions anodiques) $[\text{A}/\text{m}^2]$, et S_a la surface spécifique $[\text{m}^2/\text{m}^3]$. Après adimensionnement par rapport aux épaisseurs des différentes couches présentes dans l'architecture de la batterie L_i , l'équation partielle différentielle précédente est introduite dans le modèle sous la forme suivante :

$$L_i \nabla \cdot \left(-\frac{k_1^{eff}}{L_i^2} \nabla \phi_1 \right) = -L_i S_a j_{loc} \quad (\text{B.2})$$

La multiplication de la relation par le facteur L_i permet de retrouver la bonne dimension du flux, facilitant ainsi la spécification ultérieure des conditions aux limites. La



(b)

i_{1C}	5,0E-02	courant décharge 1C	brug1	5,0E-01	coefficient de bruggeman
$D1_{neg}$	3,9E-14	diffusion dans négative	$eps1_{neg}$	$1-eps2_{neg}$	volume solide négative
$D1_{pos}$	5,0E-12	diffusion dans positive	$eps2_{neg}$	0,001	volume électrolyte négative
rp_{neg}	1,0E-07	rayon particule négative	$c1max_{neg}$	70357	concentration max négative
rp_{pos}	5,0E-07	rayon particule positive	$c1max_{pos}$	15100	concentration max positive
Rg	8,3E+00	constante gaz parfait	$soc0_{neg}$	$56285/c1max_{neg}$	charge initiale négative
T	3,0E+02	température	$soc0_{pos}$	$151/c1max_{pos}$	charge initiale positive
Far	9,6E+04	constante de Faraday	k_{neg}	$2e-10*1e4$	taux de réaction négative
t_{plus}	1,0E+00	nombre transport cation	k_{pos}	$2e-10*1e4$	taux de réaction positive
$D2$	7,5E-11	diffusion dans électrolyte	$c0_{neg}$	$c1max_{neg}*soc0_{neg}$	concentration initiale négative
$eps2_{sep}$	1,0E+00	porosité séparateur	$c0_{pos}$	0	concentration initiale positive
$eps1_{pos}$	$1-eps2_{pos}$	volume solide positive	Acell	1,00E-04	surface géométrique
$eps2_{pos}$	1,0E-01	volume électrolyte positive	i_{disch}	i_{1C}	courant décharge
$K1_{pos}$	1,0E+00	conductivité positive	L_{neg}	5,00E-05	épaisseur négative
$K1_{neg}$	5,0E+02	conductivité négative	L_{sep}	1,50E-05	épaisseur électrolyte
$c20$	2,0E+03	concentration initiale électrolyte	L_{pos}	2,00E-06	épaisseur positive

FIG. B.1 – Description de l'architecture (a) et des paramètres (b) relatifs au modèle de l'étude

même opération a été appliquée pour les relations introduites dans le modèle.

La conductivité effective prend en compte la porosité ϵ et la topographie de surface du milieu considéré et est donnée par :

$$k_1^{eff} = k_1 \epsilon^\gamma \quad (\text{B.3})$$

où γ est le coefficient de Bruggeman.

- Bilan de charge et de masse dans l'électrolyte

Le bilan de masse et de charge dans l'électrolyte est régi dans le cadre de ce modèle par la théorie de l'électrolyte concentré [91]. Les équations s'écrivent dans ce cas :

$$\nabla \cdot \left\{ -k_2^{eff} \nabla \phi_2 + \frac{2RTk_2^{eff}}{F} \left[1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_s} \right] [1 - t_+] \nabla (\ln c_s) \right\} = S_a j_{loc} \quad (\text{B.4})$$

et

$$\epsilon \frac{dc_s}{dt} + \nabla \cdot \left\{ -D_2^{eff} \nabla c_s + \frac{i_2}{F} (1 - t_+) \right\} = 0 \quad (\text{B.5})$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température, F la constante de faraday, f le facteur d'activité ionique, t_+ le nombre de transport cationique et c_s la concentration cationique dans l'électrolyte. Le terme D_2^{eff} représente le coefficient de diffusion effectif au sein de l'électrolyte.

Les deux équations précédentes ont été introduites au modèle après une opération d'adimensionnement sous la forme suivante :

$$\nabla \cdot \left\{ \frac{-k_2^{eff}}{L_i} \left[-\nabla \phi_2 + \frac{2RT}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_s} \right) (1 - t_+) \frac{1}{c_s} \nabla c_s \right] \right\} = L_i S_a j_{loc} \quad (\text{B.6})$$

et

$$L_i \epsilon \frac{dc_s}{dt} + \nabla \cdot \left\{ \frac{-D_2^{eff}}{L_i} \nabla c_s \right\} = -\frac{L_i S_a j_{loc}}{F} (1 - t_+) \quad (\text{B.7})$$

- Diffusion dans les électrodes

La loi de Fick sous forme intégrée exprimée en coordonnées sphériques a été appliquée aux particules formant le matériau pour la modélisation de la diffusion des ions Li^+ dans les particules formant les électrodes de la batterie. Les particules ont été supposées sphériques et homogènes. En l'absence d'un terme de source, la loi de Fick s'écrit :

$$\frac{dc_1}{dt} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(-r^2 D_1 \frac{\partial}{\partial r} (c_1) \right) = 0 \quad (\text{B.8})$$

L'introduction du rayon adimensionnel $y = \frac{r}{r_p}$, r_p étant le rayon des particules formant l'électrode, l'équation précédente devient :

$$y^2 r_p \frac{dc_1}{dt} + \frac{\partial}{\partial y} \left(-y^2 \frac{D_1}{r_p} \frac{\partial}{\partial y} (c_1) \right) = 0 \quad (\text{B.9})$$

Par ailleurs, la diffusion est supposée anisotropique en partant de l'interface avec l'électrolyte (perpendiculaire au plan de surface de l'électrode).

- Cinétique électrochimique

Le modèle de Butler-Volmer a été utilisé pour décrire le transfert de charge local au niveau des électrodes. L'expression suivante a été introduite dans le modèle global :

$$j_{loc} = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\eta F}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\eta F}{RT}\right) \right\} \quad (\text{B.10})$$

avec η la surtension électrochimique exprimée par :

$$\eta = \phi_1 - \phi_2 - E_{ref}(c_{1,surf}) \quad (\text{B.11})$$

et i_0 la densité de courant d'échange :

$$i_0 = k_0 \sqrt{(c_2)(c_{1,max} - c_{1,surf})c_{1,surf}} \quad (\text{B.12})$$

où E_{ref} représente le potentiel d'équilibre, fonction de la concentration en ions Li^+ à la surface des particules $c_{1,surf}$. k_0 est la constante relative au taux de réaction électrochimique et $c_{1,max}$ la concentration maximum à la surface.

- Conditions aux limites

Un potentiel nul a été imposé aux bornes du collecteur de courant de l'électrode négative. Un flux de courant imposé au niveau du collecteur de courant de l'électrode positive a été imposé et correspond au courant de décharge de la batterie. Les autres frontières des électrodes ont été considérées comme isolantes.

Le flux de masse aux interfaces des électrodes et la diffusion sont déterminés par la résolution des équations mentionnées auparavant. Le flux et la diffusion sont par ailleurs considérés nuls aux autres frontières des électrodes.

- Propriétés de matériaux

Le modèle présent dans la base de données Comsol Multiphysics™ comporte les données physico-chimiques de la chaîne électrochimique $\text{LiC}_6|\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ (1 :2)| LiMn_2O_4 . Les propriétés électrochimiques des deux électrodes et de l'électrolyte

sont des entrées du modèle. Pour chaque matériau, une courbe expérimentale descriptive de la variation de la réponse électrochimique en fonction du taux de décharge de la batterie est introduite sous format texte (chronopotentiogramme GITT pour les électrodes et conductivité ionique pour l'électrolyte). Des fonctions polynômiales d'interpolation sont ensuite utilisées pour ajuster les courbes expérimentales et sont par la suite introduites dans le modèle global. Les propriétés physicochimiques des matériaux sont par ailleurs considérées comme paramètres d'entrée et sont classées dans les constantes du modèle.

La première étape a consisté à adapter le modèle aux matériaux considérées dans le cadre de ce travail. Ceci a été réalisé pour les deux électrodes. La courbe de décharge galvanostatique obtenue pour le V_2O_5 en GITT a été utilisée comme entrée pour l'électrode positive, l'électrode négative (lithium métallique) a été représentée par une courbe de potentiel nul. La variation du potentiel dans les deux courbes citées a été exprimé en fonction de l'état de charge de la batterie noté SOC, et donné par :

$$SOC = \frac{c_{1,Li}^{surf}}{c_{1,Li}^{max}} \quad (B.13)$$

Les données présentes dans le modèle pour l'électrolyte ont été utilisées sans aucun changement, étant donné la composition similaire avec celui utilisé dans ce travail.

Bibliographie

- [1] B.J. Neudecker, R.A. Zuhr, and J.B. Bates. Lithium silicon tin oxynitride Li_ySiTON : high performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics. *Journal of power sources*, 81-82 :27–32, 1999.
- [2] M.V. Reddy, C. Wannek, B. Pecquenard, P. Vinatier, and A. Levasseur. LiNiVO_4 promising thin films for use as anode in microbatteries. *Journal of power sources*, 119-121 :101–105, 2003.
- [3] H.J. Jung, M. Park, S.H. Hana, H. Limb, and S.K. Joo. Amorphous silicon thin-film negative electrode prepared by low pressure chemical vapor deposition for lithium-ion batteries. *Solid State Communications*, 125 :387–390, 2003.
- [4] T.L. Kulova, A.M. Skundin, Y.V. Pleskov, O.I. Konkov, E.I. Terukov, and I.N. Trapeznikova. The li insertion/extraction characteristics of amorphous silicon thin films. *Chemical and biochemical engineering Quarterly*, 21(4) :83–92, 2007.
- [5] H.C. Shina, J.A. Cornob, J.L. Goleb, and M. Liu. Porous silicon negative electrodes for rechargeable lithium batteries. *Journal of power sources*, 139 :314–320, 2005.
- [6] J. J. Graetz, C.C. Ahn, R. Yazami, and B. Fultz. Nanocrystalline and thin film germanium electrodes with high lithium capacity and high rate capabilities. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(5) :A698–A702, 2004.
- [7] B. Laforge. *Etude et développement de couches minces de germanium pour une utilisation comme électrode négative dans les microaccumulateurs Li-ion*. Thèse, INPL, 2006.
- [8] Z.H. Yang and H. Wu. Electrochemical intercalation of lithium into carbon nanotubes. *Solid State Ionics*, 143 :173–180, 2001.
- [9] R. Scott Morris, B.G. Dixon, T. Gennett, R. , Raffaele, and M.J. Heben. High-energy, rechargeable li-ion battery based on carbon nanotube technology. *Journal of Power Sources*, 138 :277–280, 2004.
- [10] C. Wang, G Jia, L.H. Taherabadi, and M.J. Madou. A novel method for the fabrication of high-aspect ratio c-mems structures. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 14(2) :348–358, 2005.
- [11] C. Wang, G Jia, L.H. Taherabadi, M.J. Madou, Y. Yeh, and B. Dunn. C-mems for the manufacture of 3d microbatteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(11) :A435–A438, 2004.

- [12] B.J. Neudecker, N.J. Dudney, and J.B. Bates. Lithium-free thin-film battery with in-situ plated anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 147 :517–521, 2000.
- [13] K.S Park, Y.J. Park, M.K. Kim, J.T. Son, H.G. Kim, and S.J. Kim. Characteristics of tin nitride thin-film negative electrode for thin film microbattery. *Journal of power sources*, 103 :67–71, 2001.
- [14] S.J. Lee, H.Y. Lee, H.K. Baik, and S.M. Lee. Si-Zr alloy thin film anodes for microbatteries. *Journal of power sources*, 119-121 :113–116, 2003.
- [15] Y.L Kim, S.J Lee, H.K Baik, and S.M Lee. Sn-Zr-Ag alloy thin film anodes. *Journal of power sources*, 119-121 :106–109, 2003.
- [16] .J. Lee, H.Y. Lee, Y. Park, H.K. Baika, and S.M. Lee. Si-Zr/Ag multilayer thin-film anodes for microbatterie. *Journal of power sources*, 119-121 :117–120, 2003.
- [17] J.B. Kim, B.S. Jun, and S.M. Lee. Improvement of capacity and cyclability of Fe/Si multilayer thin film anodes for lithium rechargeable batteries. *Electrochimica Acta*, 50 :3390–3394, 2005.
- [18] Y.L. Kim, H.Y. Lee, S.W. Jang, S.H. Lim, S.J. Lee, H.K. Baik, Y.S. Yoon, and S.M. Lee. Electrochemical characteristics of Co/Si alloy and multilayer films as anodes for lithium ion microbatteries. *Electrochimica acta*, 48 :2593–2597, 2003.
- [19] M. Duclot and J.L. Souquet. Glassy materials for lithium batteries : electrochemical properties and devices performances. *Journal of power sources*, 97-98 :610–615, 2001.
- [20] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A Choudhury, and C.F. Luck. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films. *Solid State Ionics*, 53-56 :647–654, 1992.
- [21] X Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, and F.X. Hart. A stable thin-film lithium electrolyte : lithium phosphorus oxynitride. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(2) :524–532, 1997.
- [22] C.H. Choi, W.I. Cho, B.W. B.W. Cho, H.S. Kim, Y.S. Yoon, and Y.S. Tak. Radio-frequency magnetron sputtering power effect on the ionic conductivities of LiPON films. *Electrochemical Solid State Letters*, 5(1) :A14–A17, 2002.
- [23] P. Birke and W. Weppner. Change of the oxidation state of phosphorous in sputtered $\text{Li}_{(3+x)}\text{PO}_{(4+y)}$ and $\text{Li}_{(3+x)}\text{PO}_{(4+y)}\text{N}_z$. *Ionics*, 2 :75–79, 1996.
- [24] M. Martin and O. Blandenet. solid electrolyte, in particular for a thin layer electrochemical cell and production method. Brevet WO N°050764A1, 2005.
- [25] K.H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, and H.J. Sohn. Thin film lithium ion conducting LiBSO solid electrolyte. *Solid State Ionics*, 160 :51–59, 2003.
- [26] K.H. Joo, H.J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard, and A. Levasseur. Lithium Ion Conductiong Lithium Sulfur Oxynitride Thin Film. *Electrochemical and Solid State Letters*, 7(8) :A256–A258, 2004.

- [27] S.J. Lee, H.K. Baik, and S.M. Lee. An all-solid-state thin film battery using LISIPON electrolyte and Si-V negative electrode films. *Electrochemistry Communications*, 5 :32–35, 2003.
- [28] N. Kuwata, J. Kawamura, K. Toribami, T. Hattori, and N. Sata. Thin-film lithium-ion battery with amorphous solid electrolyte fabricated by pulsed laser deposition. *Electrochemistry Communications*, 6 :417–421, 2004.
- [29] G.T.K. Fey and D.L. Huang. Synthesis, characterization and cell performance of inverse spinel electrode materials for lithium secondary batteries. *Electrochimica Acta*, 45 :295–314, 1999.
- [30] N.J. Dudney. Solid-state thin-film rechargeable batteries. *Materials Science and Engineering B*, 116 :245–249, 2005.
- [31] A. Galy. Vanadium pentoxide and vanadium oxide bronzes-structural chemistry of single (s) and double (d) $M_xV_2O_5$ phases. *Journal of solid state chemistry*, 100 :229–245, 1992.
- [32] C. Leger. *Propriétés structurales et électrochimiques du composé $w-Li_3V_2O_5$ et d'oxydes mixtes Vanadium-Chrome*. Thèse, Université Paris XII, 2003.
- [33] X. Rocquefelte, F. Boucher, P. Gressier, and G. Ouvrard. First principle study of the intercalation process in the $Li_xV_2O_5$ system. *Chemistry of Materials*, 15 :1812–1819, 2003.
- [34] K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, and S. Skaarup. Lithium insertion into vanadium pentoxide bronzes. *Solid State Ionics*, 76 :15–21, 1995.
- [35] C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J.M. Cocciantelli, M. Ménétrier, and J.P. Doumerc. The $Li_xV_2O_5$ system : an overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation. *Solid State Ionics*, 69(3-4) :257–264, 1994.
- [36] A. Mantoux, H. Groult, E. Balnois, P. Doppelt, and L. Gueroudji. Vanadium oxide films synthesized by cvd and used as positive electrodes in secondary lithium batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(3) :A368–A373, 2004.
- [37] P. Liu, S.H. Lee, E. Tracy, and J.A. Turner. stable cycling of thin film vanadium oxide electrodes between 4 and 0 v in lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 119-121 :305–309, 2003.
- [38] J.M. McGraw, J.D. Perkins, J.G. Zhang, P. Liu, P.A. Parilla, J. Turner, D.L. Schulz, C.J. Curtis, and D.S. Ginley. Next generation V_2O_5 cathode materials for Li rechargeable batteries. *Solid State Ionics*, 113-115 :407–413, 1998.
- [39] J.G. Zhang, J.M. McGraw, J. Turner, and D. Ginley. charging capacity and cycling stability of VO_x films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(5) :1630–1634, 1997.
- [40] H. Miyazaki, H. Sakamura, M. Kamei, and I. Yasui. Electrochemical evaluation of oriented vanadium oxide films deposited by reactive rf magnetron sputtering. *Solid State Ionics*, 122 :223–229, 1999.

- [41] Y.J. Park, K.S. Ryu, K.M. Kim, N.G. Park, M.G. Kang, and S.H. Chang. Electrochemical properties of vanadium oxide thin films deposited by r.f. sputtering. *Solid State Ionics*, 154-155 :229–235, 2002.
- [42] Y.S. Youn and S.H. Kim, J.S. and Choi. Structural and chemical properties of vanadium oxide thin films grown by d.c. and r.f. reactive sputtering at room temperature. *Thin Solid Films*, 460 :41–47, 2004.
- [43] Y.J. Park, K.S. Ryu, N.G. Park, Y.S. Hong, and S.H. Chang. Rf-sputtered vanadium oxide films. effect of film thickness on structural and electrochemical properties. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(5) :A597–A602, 2002.
- [44] A. Gies, B. Pecquenard, A. Benayad, H. Martinez, D. Gonbeau, H. Fuess, and A. Levasseur. Effect of total gas and oxygen partial pressure during deposition on the properties of sputtered V_2O_5 thin films. *Solid State Ionics*, 176 :1627–1634, 2005.
- [45] C. Navone. *Elaboration et études de propriétés structurales et électrochimiques de couches minces de pentoxyde de vanadium pour électrode positive de microaccumulateur au lithium tout solide*. Thèse, Université Paris XII, 2005.
- [46] K. West, B. Zachau-Christiansen, and S.V. Skaarup. Lithium insertion in sputtered vanadium oxide film. *Solid State Ionics*, 57 :41–47, 1992.
- [47] M. Baba, N. Kumagai, N. Fujita, K. Ohta, K. Nishidate, S. Komaba, H. Groult, D. Devilliers, and B Kaplan. Fabrication and electrochemical characteristics of all-solid-state lithium-ion rechargeable batteries composed of $LiMn_2O_4$ positive and V_2O_5 negative electrodes. *Journal of Power Sources*, 97-98 :798–800, 2001.
- [48] J.M. Lee, H.S. Hwang, W.I. Cho, B.W. Cho, and K.Y. Kim. Effect of silver co-sputtering on amorphous V_2O_5 thin film for microbatteries. *Journal of Power Sources*, 136 :122–131, 2004.
- [49] H.K. Kim, T.Y. Seong, and Y.S. Yoon. Structural study of amorphous vanadium oxide films for thin film microbattery. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 21(2) :754–759, 2003.
- [50] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, and C.F. Luck. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin film batteries. *Journal of Power Sources*, 43-44 :103–110, 1993.
- [51] E.J. Jeon, W.S. Young, C.N. Sang, I.C. Won, and S.Y. Young. Characterization of all-solid-state thin-film batteries with V_2O_5 thin-film cathodes using ex situ and in situ processes. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(4) :A318–A322, 2001.
- [52] J.B. Bates, N.J. Dudney, D.C. Lubben, G.R. Gruzalski, B.S. Kwak, X. Yu, and R.A. Zuhr. Thin film rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 54 :58–62, 1995.
- [53] W.C. West, J.F. Whitacre, V. White, and B.V. Ratnakumar. Fabrication and testing of all solid-state microscale lithium batteries for microspacecraft applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 12 :58–62, 2002.

- [54] V. Sukumar, M. Alahmad, K. Buck, H. Hess, H. Li, D. Cox, F.N. Zghloul, J. Jackson, S. Terry, B. Blalock, M.M. Mojarraldi, W.C. West, and J.F. Whitacre. Switch array system for thin film lithium microbatteries. *Journal of Power Sources*, 136 :401–407, 2004.
- [55] J.F. Whitacre, W.C. West, and B.V. Ratnakumar. A combinatorial study of $\text{Li}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{(2-x)}\text{O}_4$ cathode materials using microfabricated solid-state electrochemical cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(12) :A1676–A1683, 2003.
- [56] F. Gaillard, M. Plissonier, and R. Salot. Method for producing a lithium microbattery. Brevet WO N°050756A2, 2005.
- [57] A. Munisamy. Metal seal packaging for organic light emitting diode device. Brevet US 7202602 B2, 2007.
- [58] J.B. Bates, Y. Xiaohua, and N.J. Dudney. Development of a lithium microbattery packaging technology. C/ornl 90 0038, ORNL, 2000.
- [59] B. Mitu, S. Bauer-Gogonea, H. Leonhartsberger, M. Lindner, S Bauer, and G Dinescu. Plasma-deposited parylene-like thin films : process and materials properties. *Surface and Coatings Technology*, 174-175 :124–130, 2003.
- [60] S. Roche, F. Gaillard, M. Plissonier, and R. Salot. Lithium microbattery provided with a protective envelope and method for producing one such microbattery. Brevet WO N°050755A2, 2005.
- [61] J. Brun, R. Salot, H. Rouhault, and G. Poupon. Composant micro ou nano-electronique comportant une source d'énergie et des moyens de protection de la source d'énergie. brevet N°2831327, 2002.
- [62] R.H. Muller. Definitions and conventions in ellipsometry. *Surface Science*, 16 :14–33, 1969.
- [63] D. Poelman and P.F Smet. Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements : a critical review. *Journal Of Applied Physics :Applied Physics*, 36 :1850–1857, 2003.
- [64] D.A.G Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. i. : Dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen. *Annalen Der Physik*, 5 :636–664, 1935.
- [65] H.G. Tompkins and McGahan W.A. *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry : A User's Guide*. Wiley, 1999.
- [66] M. Losurdo, D. Barrecca, G. Bruno, and E. Tondello. Spectroscopic ellipsometry investigation of V_2O_5 nanocrystalline thin films. *Thin Solid Films*, 384 :58–64, 2001.
- [67] M. Losurdo and G. Bruno. Dielectric function of V_2O_5 nanocrystalline films by spectroscopic ellipsometry : Characterization of microstructure. *Applied Physics Letters*, 77(8), 1129-1131.
- [68] M.E. Thomas. *Handbook of optical constants of solids II*. Padik, 1999.

- [69] K. Sangwal and W. Kucharsczyk. relationship between density and refractive index of inorganic solids. *Journal of Physics D :applied physics*, 20 :522–525, 1987.
- [70] S.C Nam, Y.C. Lim, H.Y Park, E.J. Jeon, Y.S. Yoon, W.I. Cho, B.W. Cho, and K.S. Yun. The effects of cu-doping in V_{205} thin film cathode for microbattery. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 18(5) :673–678, 2001.
- [71] S. Rossnagel. *Ionized physical vapor deposition*. academic press, 2000.
- [72] J.B. Bates, G.R. Gruzalski, N.J. Dudney, C.F. Luck, and X. Yu. Rechargeable thin film lithium batteries. *Solid State Ionics*, 70-71 :619–628, 1994.
- [73] B. Wang, J.B. Bates, F.X. Hart, B.C. Sales, R.A. Zuhr, and J.D. Robertson. Characterization of thin film rechargeable lithium batteries with lithium cobalt oxide cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 143 :3203–3213, 1996.
- [74] W. Weppner and R. Huggins. Determination of the kinetic parameters of mixed conducting electrodes and application to the system Li_3Sb . *Journal of The Electrochemical Society*, 124 :1569–1578, 1977.
- [75] M.D. Levi, K. Gamolsky, D. Aurbach, U. Heider, and R. Oesten. Determination of the Li ion chemical diffusion coefficient for the topotactic solid-state reactions occurring via a two-phase or single phase solid solution pathway. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 447 :32–40, 1999.
- [76] E. Markevich, M.D. Levi, and D. Aurbach. Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 580 :231–237, 2005.
- [77] P.P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, and M. Pasquali. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in $LiFePO_4$. *Solid State Ionics*, 148 :45–51, 2002.
- [78] S.C. Mui, J. Jasinski, V.J. Leppert, M. Mitome, D.R. Sadoway, and A.M. Mayes. Microstructure effects on the electrochemical kinetics of vanadium pentoxide thin film cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(7) :A1372–A1377, 2006.
- [79] J.M. McGraw, C.S. Bahn, P.A. Parilla, J.D. Perkins, D.W. Readey, and D.S. Ginley. Li ion diffusion measurements in V_2O_5 and $LiCo_{1-x}Al_xO_2$ thin film battery cathodes. *Electrochimica Acta*, 45 :187–196, 1999.
- [80] Z. Lu, M.D. Levi, G. Salitra, Y. Gofer, E. Levi, and D. Aurbach. Basic electroanalytical characterization of lithium insertion into thin, well crystallized V_2O_5 films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491 :211–221, 2000.
- [81] J.Y. Go, S.I. Pyun, and H.C. Shin. Lithium transport through the $Li_{1-d}CoO_2$ film electrode prepared by rf magnetron sputtering. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 527 :93–102, 2002.
- [82] H. Xia, L. Lu, and G. Ceder. Li diffusion in $LiCoO_2$ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Power Sources*, 159 :1422–1427, 2006.

- [83] Y.H. Rho and K. Kanamura. Li^+ ion diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin film electrode prepared by pvp sol-gel method. *Journal of Solid State Chemistry*, 177 :2094–2100, 2004.
- [84] X.M. Wu, Z.B. Xiao, Z.Q. He, M.Y. Ma, J. Liu, and M.F. Xu. Preparation and characterization of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ thin films by solution deposition. *Materials Letters*, 60 :422–424, 2005.
- [85] S.H. Lee, H.M. Cheong, C.E. Tracy, A. Mascarenhas, R. Pitts, G. Jorgensen, and S.K. Deb. Influence of microstructure on the chemical diffusion of lithium ions in amorphous lithiated tungsten oxide films. *Electrochimica Acta*, 46 :3415–3419, 2001.
- [86] S. Kerner and T. Pajkossy. Impedance of rough capacitive electrodes : the role of surface disorder. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 448 :139–142, 1998.
- [87] C.H. Kim, S.I. Pyun, and J.H. Kim. An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations. *Electrochimica Acta*, 48(23) :3455–3463, 2003.
- [88] C. Ho, I.D. Raistrick, and Huggins R.A. Application of a-c technique to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin films. *Journal of The Electrochemical Society*, 127(2) :343–350, 1980.
- [89] Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. abe, and Z Ogumi. Charge transfer reaction at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/lithium cobalt oxide thin film interface. *Solid State Ionics*, 176 :2371–2376, 2005.
- [90] Y. Iriyama, K. Nishimoto, C. Yada, T. abe, Z Ogumi, and K. Kikuchi. Charge transfer reaction at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/lithium manganese oxide thin film interface and its stability on cycling. *Journal of The Electrochemical Society*, 153 :A821–825, 2006.
- [91] M. Doyle, J. Newman, A.S. ozdz, C.N. Schmutz, and J.M. Tarascon. Comparison of modeling predictions with experimental data from plastic lithium ion cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 143 :1890–1903, 1996.
- [92] J.M. Cocciantelli, M. Menetrier, C. Delmas, J.P. Doumerc, M. Pouchard, M. Brousely, and J. Labat. On the $\delta \rightarrow \gamma$ irreversible transformation in $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ secondary batteries. *Solid State Ionics*, 78 :143–150, 1995.
- [93] P. Arora, M. Doyle, A.S. Gozdz, R.E. White, and J. Newman. Comparison between computer simulations and experimental data for high-rate discharges of plastic lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 88 :219–231, 2000.
- [94] R.A. Oriani. papier invité, symposium : chemical effects of elastic stress. AIME meeting, 1972.
- [95] J.S. Bae and S.I. Pyun. Electrochemical lithium intercalation into and deintercalation from vanadium oxide electrode by using potentiostatic current transient technique. *Solid State Ionics*, 90 :251–260, 1996.

- [96] J. J. Scarminio, A. Talledo, A.A. Andersson, S. Passerini, and F. Deckerc. Stress and electrochromism induced by li insertion in crystalline and amorphous V_2O_5 thin film electrodes. *Electrochimica Acta*, 38 :1637–42, 1993.
- [97] G.S. Oehrlein and I.G Rembetski. Plasma-based dry etching techniques in the silicon integrated circuit technology. *IBM Journal of Research Development*, 36 :140–157, 1992.
- [98] C. Cardinaux. *plasma etching for microelectronics and microtechnology*. société française du vide, 2005.
- [99] J.C. Fan, H.R. Fetterman, F.J. Bachner, P.M. Zavracky, and C.D. Parker. Thin film VO_2 submillimeter wave modulators and polarizers. *Applied Physics Letters*, 31 :11–14, 1977.
- [100] H. Buhay, K.J. Kogler, B.L. Whitehead, and R.C. Tiberio. Reactive ion etching of vanadium dioxide thin films. *Journal of Vacuum Science Technology A*, 4(3) :440–443, 1986.
- [101] T. Sasaki. Etching gas used for plasma enhanced etching of vanadium oxide film and method of plasma enhanced etching of vanadium oxide film. Brevet US 6,333,270 B1, 2001.
- [102] S. Selvarasah, S.H. Chao, C.L. Chen, D. Mao, J. Hopwood, S. Ryley, S. Sridhar, A. Khademhosseini, A. Busnaina, and M.R. Dokmeci. A high aspect ratio, flexible, transparent and low-cost parylene-c shadow mask technology for micropatterning applications. In Transducers and Eurosensors'07, editors, *The 14th international conference on solid state sensors, actuators and microsystems*, pages 533–536, 2007.
- [103] Specialty coating systems. solvent resistance of parylene, 2001.
- [104] K.R. Williams, K. Gupta, and M. Wasilik. Etch rates for micromachining processing part II. *JOURNAL OF MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS*, 12(6) :761–778, 2003.
- [105] E.M. Schmidt, M.J. Mak, and P. Christensen. Laser exposure of parylene-c insulated microelectrodes. *Journal of Neuroscience Methods*, 62(1-2) :89–92, 1995.
- [106] J.T.C. Yeh and K.R. Grebe. Patterning of poly-para-xylylenes by reactive ion etching. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1 :604–608, 1983.
- [107] N. Majid, S. Dabral, and J.F. McDonald. The parylene aluminum multilayer interconnexion system for wafer scale integration and wafer scale hybrid packaging. *Journal of Electronic Materials*, 18 :301–311, 1989.
- [108] E. Meng and Y.C. Tai. Parylene etching techniques for microfluidics and BIOMEMS. *IEEE, microelectromechanical systems*, pages 568–571, 2005.
- [109] T.E.F.M. Standaert, P.J. Matsuo, X. Li, G.S. Oehrlein, T.M. Lu, R. Gutmann, C.T. Rosenmayer, J.W. Bartz, J.G. Langan, and W.R. Entley. High density plasma patterning of low dielectric constant polymers : a comparison between polytetrafluoroethylene, parylene n and poly(arylene ether). *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 19 :435–446, 2001.

-
- [110] J.B. Bates and N.J. Dudney. Electrolyte for an electrochemical cell. Brevet US N°5597660, 1997.
- [111] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, and C.F. Luck. Thin film battery and method for making same. Brevet US N°5338625, 1994.
- [112] G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur. Composite element comprising a titanium chalcogen or oxychalcogen layer, suitable in particular for use as a positive electrode in a thin layer fuel cell. Brevet WO 9005387, 1988.
- [113] M. Martin and F. Faverjon. A multilayer semi-industrial vacuum deposition equipment for producing ultrathin batteries. *Thin Solid Films*, 398-399 :572–574, 2001.
- [114] P. Birke, W.F. Chu, and W. Weppner. Materials for thin-film batteries for application in Silicon technology. *Solid State Ionics*, 93 :1–15, 1997.