

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 902**

51 Int. Cl.:
C23F 4/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10354031 .6**

96 Fecha de presentación: **15.06.2010**

97 Número de publicación de la solicitud: **2270259**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2011**

54 Título: **Procedimiento de eliminación de litio metálico**

30 Prioridad:
24.06.2009 FR 0903069

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.04.2012

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

72 Inventor/es:
**Oukassi, Sami;
Le Van-Jodin, Lucie y
Salot, Raphaël**

74 Agente/Representante:
Polo Flores, Carlos

ES 2 377 902 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de eliminación de litio metálico.

Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de eliminación de litio metálico sobre un soporte, que comprende una
5 etapa de aplicación de un plasma.

Estado de la técnica

Una técnica utilizada habitualmente para la fabricación de micro-baterías consiste en depositar sucesivamente las
capas delgadas de la micro-batería mediante técnicas de deposición al vacío, tales como PVD ("Deposición Física
de Vapor"), a través de máscaras mecánicas que presentan oquedades. La máscara se coloca sobre el sustrato y se
10 mantiene en su posición durante el periodo de deposición. Después de la deposición, la máscara mecánica se retira
y el sustrato presenta los patrones deseados. Esta etapa se repite tantas veces como sea necesario con el fin de
formar el dispositivo final en capas delgadas.

El uso de dicha técnica requiere un conocimiento de los protocolos de mantenimiento de máscaras y, en particular,
de la etapa de limpieza. La optimización de esta etapa cumple con ciertos criterios, principalmente, de no
15 degradación de las máscaras, rendimiento y tiempo de procesado. En el caso de la fabricación de micro-baterías de
litio, a los criterios anteriores se le suma otro, el de la seguridad. La limpieza se aplica a las máscaras que presentan
litio metálico en la superficie, un material muy inestable en contacto con el aire y la humedad. La reactividad de la
capa de litio es proporcional a la cantidad presente en la máscara, cantidad aún mayor cuanto más alta es la tasa de
producción. La limpieza de la máscara con la ayuda de agua constituye por tanto un riesgo en términos de seguridad
20 debido a la inestabilidad del litio en presencia de humedad.

La solicitud de patente EP1845065 describe un procedimiento para la obtención de un óxido de un metal de
transición litiado o sobrelitiado. Incluye una etapa de disolución de una película de litio metálico en una disolución
que contiene un alcohol pesado. Por ejemplo, la disolución de 3 g de litio metálico se lleva a cabo en una disolución
de pentanol a temperatura ambiente, con la compleción de la reacción al cabo de dos horas. Este procedimiento
25 presenta las siguientes desventajas: la transferencia de litio metálico desde la estructura de deposición al baño de
disolución tiene el riesgo de contacto entre el litio y el aire y la duración de dicho procedimiento es relativamente
grande. Además, este procedimiento es engorroso de aplicar y no es adecuado para la limpieza de una máscara.

El artículo "Plasma cleaning of lithium off of collector optics material for use in extreme ultraviolet lithography
applications" (J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS 6(2), 023005, 2007) describe un procedimiento para la limpieza del
30 litio sobre colectores ópticos mediante la aplicación de un plasma de helio. El plasma se genera a partir de helio
mediante un dispositivo que comprende una alimentación a una frecuencia de radio de 13,56 MHz. El plasma de
helio se utiliza para pulverizar el litio presente en la superficie de los espejos ópticos utilizados en litografía
ultravioleta extrema. De esta forma se elimina una capa de litio metálico de poco espesor sobre un sustrato de vidrio
mediante la aplicación de un plasma por radiofrecuencia a una temperatura de 400°C. Sin embargo, este
35 procedimiento es lento y no es adecuado para todos los espesores de capas de litio.

Objeto de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de eliminación de litio metálico superando los inconvenientes de la
técnica anterior. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento de eliminación fácil de implementar,
fácil de usar y rápido.

40 De acuerdo con la invención, este objeto se consigue debido a que el plasma se forma a partir de una fuente de
carbono y una fuente de oxígeno y transforma el litio en carbonato de litio y a que el procedimiento comprende una
etapa de disolución del carbonato de litio en agua.

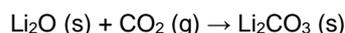
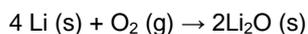
Descripción de las formas de realización específicas

El procedimiento consiste en aplicar un plasma que reacciona químicamente con el litio metálico dispuesto sobre un
45 soporte. El litio se transforma entonces en un compuesto estable al aire, fácil de eliminar, preferentemente en el
disolvente acuoso.

La aplicación del plasma sobre un soporte que comprende el litio metálico en la superficie puede tener lugar en una
cámara similar a la de aparatos de deposición química en fase de vapor asistida por plasma ("Plasma-Enhanced
Chemical Vapor Deposition", PECVD). Se utilizan gases reactivos que contienen especies químicas y se inyectan en
50 dicho dispositivo. El dispositivo comprende, en general, una fuente de alimentación de corriente alterna de tipo
radiofrecuencia, que crea un campo electromagnético. Este campo ioniza algunos átomos de las especies químicas

presentes en el gas y así se genera un plasma. El plasma se forma a partir de una fuente de carbono y una fuente de oxígeno. La fuente de carbono es preferiblemente dióxido de carbono (CO₂). También puede ser un compuesto de fórmula C_xH_y con x ≥ 1 e y ≥ 1, por ejemplo C₂H₂. La fuente de oxígeno es preferiblemente agua (H₂O) u oxígeno molecular (O₂).

- 5 Cuando se utiliza oxígeno y dióxido de carbono, la reacción química del plasma con el litio metálico se lleva a cabo según las siguientes dos reacciones:



- 10 El litio sólido reacciona en primer lugar con el oxígeno gaseoso para formar un óxido de litio sólido, Li₂O. En un segundo paso, el óxido de litio sólido, Li₂O, reacciona con el dióxido de carbono gaseoso para formar carbonato de litio sólido, Li₂CO₃.

- 15 La película de Li₂CO₃ obtenida al final de estas reacciones se disuelve a continuación en un baño acuoso. La etapa de disolución pone en evidencia la ausencia virtual de desprendimiento de gases, característica de la reactividad del litio con el agua. De hecho, las reacciones son cuasi-cuantitativas, la cantidad de litio metálico sin reaccionar es ínfima.

Se puede aplicar calor al soporte con el fin de incrementar la cinética de las reacciones implicadas. El soporte se calienta por tanto a una temperatura comprendida preferentemente entre 20 y 200°C.

- 20 La etapa de aplicación del plasma, también denominada etapa de estabilización, se lleva a cabo, por ejemplo, a una presión de aproximadamente 233 mTorr, a una temperatura de 100°C durante 20 minutos. Los caudales de gas son de aproximadamente 1,1 litros estándar por minuto (SLM, "standard liters per minute" en inglés) para el dióxido de carbono y de aproximadamente 5 litros estándar por minuto para el oxígeno. El plasma se produce por medio de una señal de corriente alterna de tipo radiofrecuencia y la potencia aplicada resultante está preferentemente comprendida entre 50W y 400W. El plasma también puede ser del tipo de baja frecuencia, continuo o continuo-pulsado.

- 25 A modo de ejemplo, este procedimiento se utiliza para eliminar una capa de litio de 3 μm de espesor sobre un sustrato de Si/SiO₂ (1000 Å)/Si₃N₄ (3000 Å).

- 30 De esta forma el procedimiento permite transformar el litio metálico en carbonato de litio Li₂CO₃, que es un compuesto sólido estable al aire y en el agua. La ausencia de transferencia de máscaras entre la estructura de depósito y la estructura de limpieza reduce el riesgo de reacción del litio con la atmósfera. Por tanto se satisfacen las instrucciones de seguridad. Además, la cinética de reacción es alta, lo que permite un procedimiento rápido, y que favorece una tasa elevada.

- 35 El procedimiento se aplica para la eliminación del litio en diversas aplicaciones. Es particularmente interesante para la limpieza de un soporte que forma una máscara mecánica utilizada para la fabricación de micro-baterías de litio. Dada la naturaleza de los gases reactivos y los materiales de las máscaras, el procedimiento no daña las máscaras mecánicas. El procedimiento también se puede aplicar para la limpieza de cámaras de deposición de litio.

Por último, el procedimiento genera carbonato de litio Li₂CO₃ en disolución acuosa, que puede ser reciclado para su uso posterior.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la eliminación de litio metálico sobre un soporte, que comprende una etapa de aplicación de un plasma, **caracterizado porque** el plasma se forma a partir de una fuente de carbono y una fuente de oxígeno y transforma el litio metálico en carbonato de litio y **porque** el procedimiento comprende una etapa de disolución del carbonato de litio en una disolución acuosa.
2. Procedimiento para la eliminación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la aplicación del plasma se realiza a una potencia comprendida entre 50W y 400W.
3. Procedimiento para la eliminación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** la fuente de carbono es dióxido de carbono y la fuente de oxígeno es oxígeno molecular.
- 10 4. Procedimiento para la eliminación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 3, **caracterizado porque** el soporte se calienta a una temperatura comprendida entre 20 y 200°C.
5. Procedimiento para la eliminación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el soporte es una máscara mecánica utilizada en la fabricación de baterías de litio.