



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 446 967

51 Int. Cl.:

H01M 6/18 (2006.01) H01M 6/40 (2006.01) C23C 14/04 (2006.01) C23C 16/04 (2006.01) C23C 16/46 (2006.01) C23C 14/54 (2006.01) C23C 16/52 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 28.05.2010 E 10354026 (6)
  Fecha y número de publicación de la concesión europea: 20.11.2013 EP 2262043
- (54) Título: Procedimiento de realización de al menos un microcomponente con una máscara única
- (30) Prioridad:

#### 09.06.2009 FR 0902785

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 11.03.2014

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

MARTIN, STEVE; DUNOYER, NICOLAS; OUKASSI, SAMI y SALOT, RAPHAËL

(74) Agente/Representante:

**POLO FLORES, Carlos** 

#### **DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de realización de al menos un microcomponente con una máscara única

## 5 Campo técnico de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de realización de al menos un microcomponente, que comprende al menos un apilamiento de capas sobre un sustrato, incluyendo cada apilamiento al menos dos capas, estando una primera capa depositada según un primer motivo y una segunda capa según un segundo motivo, diferente del primer motivo y que recubre al menos en parte el primer motivo.

## Estado de la técnica

10

40

45

50

55

60

65

Algunos microcomponentes se realizan clásicamente mediante un apilamiento sucesivo de capas sobre un sustrato. 15 El número de capas es superior o igual a 2. La figura 1 representa el caso de un apilamiento 1, ideal, sobre un sustrato 2. en el que se depositan uniformemente tres capas (3, 4, 5). Las técnicas usadas para realizar estos apilamientos 1 son numerosas. En particular, se usa comúnmente la técnica de la plantilla. Consiste en depositar sucesivamente las capas activas (3, 4, 5) del microcomponente mediante técnicas de deposición al vacío, por ejemplo PVD («Physical Vapor Deposition»), a través de las máscaras. Este procedimiento es ventajoso con 20 respecto a los procedimientos de microfabricación tradicionales usados en microelectrónica, tales como la fotolitografía y la grabación. En la práctica, este procedimiento es sencillo de implementar y poco costoso. Por el contrario, el empleo de una máscara para la deposición puede provocar inhomogeneidades de grosor de las capas depositadas (3, 4 y 5), debidas, entre otras, al grosor de la máscara. Estas inhomogeneidades de grosor constituyen en general efectos de borde y pueden llevar a la puesta en cortocircuito del microcomponente, en el caso de capas 25 conductoras. La figura 2 ilustra el caso de un apilamiento con dichos efectos de borde. En este ejemplo, la capa 5 está en contacto con la capa 3 (a la izquierda de la figura), lo que provoca un cortocircuito si estas dos capas son conductoras.

Estos microcomponentes son, por ejemplo, microbaterías de capas delgadas. Una microbatería es un componente electroquímico de almacenamiento de energía, cuyo grosor es generalmente inferior a 15 μm. Una microbatería incluye al menos un apilamiento 1 de al menos tres capas sobre un sustrato 2, la capa 3, que forma un cátodo, la capa 4, constituida por un electrolito, y la capa 5, que forma un ánodo.

La patente US-5.561.004 propone una arquitectura que evita todo contacto entre la capa 3 y la capa 5, para evitar un cortocircuito entre cátodo y ánodo. La figura 3 representa la arquitectura de una microbatería según la patente US-5.561.004. La capa 4 de electrolito es de tamaño superior a la capa 3 de cátodo, con el fin de recubrir esta última por completo. Al ser la capa 4 de electrolito aislante eléctricamente, se evita el cortocircuito.

Sin embargo, esta arquitectura exige el uso de varias máscaras. Dadas las incertidumbres de posicionamiento, vinculadas con las imperfecciones del mecanizado y con las recolocaciones sucesivas de las máscaras, deben respetarse grandes guardas. Estas guardas, que corresponden al grosor lateral de la capa 4 en la periferia de la capa 3, impiden todo contacto directo entre las capas 3 y 5 que constituyen los electrodos y pueden alcanzar 100  $\mu$ m de anchura aproximadamente. Estas guardas reducen la superficie activa del componente, es decir, la superficie de intercambio de iones entre los materiales de ánodo y de cátodo, y así su capacidad de almacenamiento de energía. En la figura 4 se representa una estructura semejante en vista desde arriba simplificada (es decir, sin el sustrato 2, ni los colectores, ni la capa de protección externa). Teniendo en cuenta una guarda g de 100  $\mu$ m para una desalineación d máxima, de 100  $\mu$ m, entre las máscaras usadas para formar respectivamente la capa 3 de cátodo, la capa 4 de electrolito y la capa 5 de ánodo, la pérdida de superficie activa (superficie común a las capas 3 a 5) para una microbatería de 0,25 cm² de superficie puede alcanzar aproximadamente el 12%.

### Objeto de la invención

La invención tiene por objeto un procedimiento de realización de al menos un microcomponente, que soluciona los inconvenientes de la técnica anterior. Más en particular, la invención tiene por objeto un procedimiento de realización, rápido y fácil de implementar, que permite superar los problemas relacionados con la desalineación de las máscaras.

Según la invención, este objeto se alcanza por el hecho de que la deposición sucesiva de las diferentes capas de uno de los apilamientos se realiza a través de una misma abertura de una misma máscara, llevándose la máscara a una primera temperatura (T1), para formar el primer motivo, y a una segunda temperatura (T2), diferente de la primera temperatura, para formar el segundo motivo.

#### Descripción resumida de los dibujos

Otras ventajas y características se deducirán más claramente de la descripción que se ofrece a continuación de

# ES 2 446 967 T3

formas particulares de realización de la invención dadas a modo de ejemplos no limitativos y representados en los dibujos adjuntos, en los que:

- la figura 1 representa esquemáticamente un apilamiento de capas ideal,

5

15

45

50

55

60

65

- la figura 2 representa esquemáticamente un apilamiento de capas, según la técnica anterior,
- la figura 3 representa esquemáticamente, en sección transversal, una microbatería, según la técnica anterior,
- la figura 4 ilustra, en vista desde arriba simplificada, una parte del apilamiento que constituye la microbatería de la figura 3,
  - la figura 5 representa una forma de realización particular de una máscara que puede usarse en el procedimiento según la invención,
  - la figura 6 representa una forma de realización preferente de una máscara que puede usarse en el procedimiento según la invención,
- las figuras 7 y 8 representan esquemáticamente un apilamiento de capas, obtenido con una máscara de la figura 6, respectivamente en vista desde arriba y en sección transversal,
  - las figuras 9, 10 y 13 representan, en vista desde arriba, otras formas de realización particulares de una máscara que puede usarse en el procedimiento según la invención,
- las figuras 11 y 12 representan, en sección transversal según AA, dos variantes de una máscara que puede usarse en el procedimiento según la invención,
  - la figura 14 representa una variante de realización de una abertura de la máscara de la figura 13,
- la figura 15 representa una forma particular de realización de un microcomponente, con una máscara según la figura 14.

#### Descripción de formas particulares de realización

- Cada apilamiento del microcomponente incluye al menos dos capas. Una primera capa se deposita según un primer motivo y una segunda capa es depositada a continuación según un segundo motivo, diferente del primer motivo, es decir, de forma o tamaño diferente. El segundo motivo recubre al menos en parte el primer motivo. Para realizar un microcomponente semejante, una máscara está dispuesta encima del sustrato y las deposiciones de los motivos se efectúan sucesivamente a través de una abertura de la máscara. La máscara es, preferentemente, de acero para un sustrato de silicio. También puede ser por ejemplo de molibdeno, de aluminio, de cobre, de Invar® (aleación Fe-Ni al 36% de la sociedad Imphy Alloys) según el sustrato usado.
  - En la forma de realización de la figura 5, la máscara 6 se dilata o se contrae, respectivamente, si su temperatura aumenta o disminuye. La máscara 6 incluye una abertura 7 central. La máscara 6, llevada inicialmente a una temperatura T1, se representa con trazo continuo (6a), con la abertura 7 correspondiente, igualmente con trazo continuo (7a). Cuando se calienta a una temperatura T2, superior a T1, la máscara 6 se dilata (guiones 6b), al igual que la abertura 7 (guiones 7b). De manera análoga, a una temperatura T3, superior a T2, la máscara 6 y la abertura 7 se amplían más (trazos mixtos 6c y 7c). Así, las referencias 6a, 6b y 6c representan la misma máscara 6 a temperaturas diferentes. Igualmente, las referencias 7a, 7b y 7c representan la misma abertura 7 a estas diferentes temperaturas.
    - En la forma de realización preferente de la figura 6, la máscara 6a, a la temperatura T1, incluye una abertura 7a descentrada. Como anteriormente, la máscara se dilata o se contrae en función de las variaciones de temperatura (6b y 7b a la temperatura T2 > T1, y 6c y 7c a la temperatura T3 > T2).
    - La abertura 7 en la máscara 6 se usa para depositar sucesivamente las diferentes capas de un apilamiento. En la práctica, modificando la temperatura de la máscara 6, el tamaño de la abertura 7 varía. La máscara es llevada así a la primera temperatura (T1), para depositar la primera capa y formar el primer motivo, y a la segunda temperatura (T2), diferente de la primera temperatura, para depositar la segunda capa y así formar el segundo motivo.
    - En la forma de realización de las figuras 7 y 8, las deposiciones de las capas 3, 4 y 5, se realizan motivos diferentes sucesivamente a través de la misma abertura 7 de la misma máscara 6, usando, preferentemente, la máscara de la figura 6. Así, estando la máscara 6 a la temperatura T1, la capa 3 se deposita a través de la abertura 7a de la máscara 6a. A continuación, estando la máscara 6 a la temperatura T2, superior a T1, la capa 4 se deposita a través de la abertura 7b de la máscara 6b. Finalmente, estando la máscara 6 a la temperatura T3, superior a T2, la capa 5

se deposita a través de la abertura 7c de la máscara 6c. La figura 8 muestra un desfase entre los motivos del apilamiento 1, uno con respecto al otro, paralelamente al sustrato 2. En la práctica, tal como se ilustra en la figura 7, a dilatarse, la abertura descentrada se desplaza.

El procedimiento descrito anteriormente sólo usa una máscara para las deposiciones sucesivas. Así pues no es necesaria ninguna manipulación de máscara, lo que evita los problemas relacionados con la desalineación de las máscaras. Además, el control de la geometría de los motivos por la dilatación térmica de la máscara permite obtener un desfase entre dos motivos superpuestos del orden de 10 μm mientras que la técnica anterior muestra un desfase de hasta 100 μm. El procedimiento descrito anteriormente permite más en particular reducir la pérdida de superficie activa del microcomponente. Como se ha descrito anteriormente, si la temperatura de la máscara es modificada de manera que siempre cambia en el mismo sentido (creciente o decreciente) durante el paso de la deposición de una capa a la capa siguiente, se evita todo contacto directo de las capas 3 y 5. En el caso de una microbatería, se evita entonces un cortocircuito entre las capas 3 y 5 de los electrodos. Por ejemplo, para una microbatería de 25 mm² de superficie, situada a una distancia de 5 cm del borde del sustrato de silicio, la dilatación de una máscara de acero es de 10 μm con respecto al sustrato de silicio para una variación de temperatura de 20°C. La pérdida de superficie activa de una batería, realizada con tres capas formadas a temperaturas que aumentan en tramos de 20°C, es del orden del 0,4% frente al 12% para una microbatería realizada según la técnica anterior. El procedimiento usado permite así al mismo tiempo elevar al máximo la superficie activa de la microbatería y evitar cualquier cortocircuito del ánodo y del cátodo.

La máscara 6 incluye, preferentemente, una pluralidad de aberturas 7 dispuestas de manera regular y ordenada (fig. 9, 10 y 13), de manera que se realicen simultáneamente varios apilamientos 1, aumentando así la rentabilidad del procedimiento. Cada abertura 7 está asociada a un apilamiento 1 diferente. Sin embargo, el control de la dilatación de una máscara 6, de dimensiones importantes, y que incluye un número importante de aberturas 7, es difícil. En la práctica, la dilatación de la máscara 6 varía en función del alejamiento con respecto a su centro. Esto se representa en la figura 9, en el caso de una parte de máscara 6 con cuatro aberturas 7. Para un mismo aumento de temperatura, una abertura 7 cercana al centro (7a1, 7b1) de la máscara 6 se dilata menos que una abertura 7 en su extremo (7a2, 7b2). Además, en esta forma de realización, para evitar el recubrimiento de diferentes capas de varios apilamientos, el dimensionamiento de cada abertura 7 debe, preferentemente, tener en cuenta las dimensiones máximas de la abertura 7 después de la dilatación, denominadas igualmente cotas máximas de dilatación.

Para máscaras de grandes dimensiones, la cota máxima de dilatación de las aberturas 7 puede alcanzar 100 μm, reduciendo la superficie activa del microcomponente. Además, la densidad de integración en la máscara 6, y así en el sustrato, se mantiene baja en este caso. Para reducir la cota máxima de dilatación, la máscara 6 se subdivide ventajosamente en al menos dos partes elementales separadas por juntas de dilatación 8. En la figura 10, la máscara 6 se divide, por ejemplo, en nueve subpartes por medio de cuatro juntas 8. Estas juntas de dilatación están hechas, por ejemplo, con material de polímero, como caucho, poliuretano o polipropileno.

En las formas de realización precedentes, la máscara se adhiere generalmente en el sustrato por su propio peso. Cuando la máscara se deforma bajo la acción de la temperatura, puede dañar las capas depositadas anteriormente, por ejemplo rayándolas. Para remediar este problema, la máscara 6 incluye ventajosamente, en su parte inferior, cuñas 9 destinadas a levantar la máscara 6 con respecto al sustrato (Fig. 11). La máscara 6 puede incluir igualmente un rebaje 10 alrededor de cada abertura 7, en su cara inferior, en el lado del sustrato (fig. 12). En una variante, el rebaje puede ser común al conjunto de las aberturas, formando una cuña continua en la periferia de la máscara.

En la forma de realización preferente descrita anteriormente, la máscara incluye una pluralidad de aberturas descentradas. En el ejemplo de la figura 13, la máscara 6 incluye ciento veinte aberturas 7. Cada abertura 7 tiene la forma de un paralelogramo, en general, un cuadrado. Existen igualmente otras formas de abertura según la geometría del motivo que se va a realizar. Cada abertura permite la formación de un apilamiento distinto. La distancia entre dos aberturas 7 adyacentes de la máscara 6 y las diferentes temperaturas pueden elegirse para formar microcomponentes distintos, de tipo microbatería por ejemplo, comprendiendo cada uno un único apilamiento de motivos. En la práctica, la diferencia entre la temperatura de la máscara, usada para formar simultáneamente las primeras capas de los diferentes apilamientos, y la temperatura de la máscara, usada para formar simultáneamente las últimas capas de los diferentes apilamientos, fija el desfase máximo entre el primer y el último motivo. Si este desfase es inferior a la distancia entre aberturas adyacentes, se obtienen apilamientos independientes.

A modo de ejemplo, la máscara de la figura 13 puede usarse para fabricar microbaterías constituidas cada una por un apilamiento, en una placa de silicio de 200 mm de diámetro y 500 μm de grosor aproximadamente. El sustrato está recubierto por una capa de nitruro de silicio de aproximadamente 100 nm de grosor, por deposición química en fase de vapor. Una máscara, de acero, de 200 mm de diámetro y de un grosor de 300 μm aproximadamente, se adhiere por su propio peso en este sustrato. En esta máscara se realizan aberturas cuadradas de 10 mm de lado. Están separadas, una con respecto a las otras, 2,5 mm aproximadamente. Se realiza un rebaje, de 0,15 mm de profundidad y 0,15 mm de anchura, en la periferia de cada abertura para evitar los fenómenos de rayado de las capas durante la dilatación. La cota de dilatación máxima se calcula a partir de la colocación de las baterías lo más alejadas del centro de la placa. Esta cota se estima en 0,75 μm/°C.

# ES 2 446 967 T3

El conjunto se introduce en una máquina de deposición al vacío industrial de tipo Endura® de la compañía Applied Material. En este tipo de aparato, cinco cámaras de deposición permiten formar sucesivamente las diferentes capas activas de la batería en el mismo equipo, sin operación manual. Así, se deposita una primera capa de tungsteno (colector catódico), de aproximadamente 300 nm de grosor, manteniéndose el sustrato y la máscara a una temperatura de 40°C gracias a un portasustrato con control de temperatura. A continuación se carga el conjunto sustrato/máscara en una segunda cámara y se calienta a una temperatura de 60°C, y se realiza una deposición de oxisulfuro de titanio (TiOS) (cátodo) de 1,5 μm de grosor aproximadamente. Posteriormente, se carga el conjunto en una tercera cámara y se calienta a una temperatura de 80°C. Se realiza a continuación una deposición de LiPON (electrolito) de 1 μm de grosor aproximadamente. Se carga el conjunto en una cuarta cámara y se calienta a una temperatura de 100°C. A continuación se realiza una deposición de litio (ánodo) de 1 μm de grosor aproximadamente. Finalmente, se carga el conjunto sustrato/máscara en una quinta y última cámara y se calienta a una temperatura de 120°C. A continuación se realiza una deposición de titanio (colector anódico) de 250 nm de grosor aproximadamente.

El gradiente total de temperatura durante estas etapas de deposición es de 80°C. La cota de dilatación máxima es así de 60 μm. Al estar las aberturas adyacentes separadas 2,5 mm, no hay encabalgamiento de un apilamiento en otro a causa del desfase entre las capas primera y última. La pérdida de superficie activa máxima es del 1,6%.

10

30

35

40

45

En una variante de realización, pueden realizarse microcomponentes, que comprenden cada uno varios apilamientos 1. Las aberturas 7, asociadas a los apilamientos 1 de un mismo microcomponente, constituyen así un grupo 11 de aberturas, como el representado en la figura 14. En este caso, la elección de la distancia entre dos aberturas adyacentes de un mismo grupo 11 y de diferentes temperaturas permite conectar en serie dos apilamientos adyacentes de un mismo microcomponente. Esta forma particular de realización se ilustra en la figura 15. En la práctica, al elegir la distancia entre dos aberturas, inferior al desfase máximo entre el primer motivo 12 y el último motivo 13, fijado por el gradiente total de temperatura, la última capa de un apilamiento 1 recubre la primera capa del apilamiento 1 adyacente. Esta configuración es especialmente interesante en el caso de microbaterías.

Finalmente, la distancia entre dos grupos 11 de aberturas 7 se elige suficientemente grande para formar microcomponentes separados, incluyendo cada uno varios apilamientos 1 conectados en serie.

A modo de ejemplo, el grupo 11 de aberturas de la figura 14 se reproduce de manera periódica en la máscara. La distancia entre dos aberturas, dentro de un mismo grupo 11, es del orden de 80 μm. Los otros parámetros de la máscara permanecen sin cambios con respecto al ejemplo precedente. El sustrato es igualmente idéntico. El grosor y la naturaleza de las cinco capas se mantienen sin cambio. Solo cambian las temperaturas de deposición.

La deposición de tungsteno se efectúa a una temperatura de máscara de 40°C. La deposición de TiOS se efectúa a una temperatura de máscara de 70°C. La deposición de Li-PON se efectúa a una temperatura de máscara de 100°C. La deposición de litio se efectúa a una temperatura de máscara de 130°C. La deposición de titanio se efectúa a una temperatura de máscara de 160°C.

El gradiente total de temperatura durante estas etapas de deposición es de 120°C. La cota de dilatación máxima es así de 90  $\mu$ m. Al estar dos grupos de aberturas adyacentes separados 2,5 mm, no hay encabalgamiento de un microcomponente sobre el otro. Sin embargo, dentro de un grupo de aberturas, los desfases sucesivos de una abertura en función del gradiente de temperatura (en total: 90  $\mu$ m) provocan un encabalgamiento de las capas de colector anódico y catódico de dos apilamientos adyacentes, que corresponden a dos aberturas adyacentes dentro del grupo. Estos apilamientos están entonces dispuestos en serie.

#### REIVINDICACIONES

- 1. Procedimiento de realización de un microcomponente que comprende un apilamiento (1) sobre un sustrato (2), incluyendo el apilamiento una primera capa depositada según un primer motivo y una segunda capa depositada según un segundo motivo, diferente del primer motivo, **caracterizado porque** el primer motivo está formado a través de una abertura (7) de una máscara (6) llevada a una primera temperatura (T1), y **porque** el segundo motivo está formado a través de la misma abertura de la misma máscara llevada a una segunda temperatura (T2), diferente de la primera temperatura.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la máscara (6) es de acero.

5

15

25

40

- 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** la abertura (7) de la máscara (6) está descentrada, para desplazar los motivos primero y segundo, uno con respecto al otro, paralelamente al sustrato (2).
- 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** cada abertura (7) tiene la forma de un paralelogramo.
- 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la máscara (6) incluye una pluralidad de aberturas (7), asociadas cada una a un apilamiento (1) diferente, dispuestas de manera regular y ordenada, estando los diferentes apilamientos fabricados simultáneamente.
  - 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la distancia entre dos aberturas (7) adyacentes y la diferencia entre la temperatura de la máscara (6), usada para formar simultáneamente las primeras capas de los diferentes apilamientos (1), y la temperatura de la máscara, usada para formar simultáneamente una última capa de cada apilamiento, se eligen para formar apilamientos independientes separados entre sí, pertenecientes a microcomponentes distintos.
- 7. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la distancia entre dos aberturas (7) adyacentes y la diferencia entre la temperatura de la máscara (6), usada para formar simultáneamente las primeras capas de los diferentes apilamientos (1), y la temperatura de la máscara (6), usada para formar simultáneamente una última capa de cada apilamiento, se eligen para provocar el recubrimiento de la última capa de un apilamiento con la primera capa de un apilamiento adyacente, de manera que se conecten en serie dos apilamientos adyacentes de un mismo microcomponente.
  - 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** las aberturas (7) de la máscara (6), asociadas a los apilamientos (1) de un mismo microcomponente, constituyen un grupo (11) de aberturas, y **porque** la distancia entre dos grupos de aberturas adyacentes se elige para formar dos microcomponentes separados entre sí.
    - 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el microcomponente es una microbatería.
- 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la máscara (6) está subdividida en al menos dos partes elementales separadas por juntas de dilatación (8).
  - 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la máscara (6) incluye un rebaje (10) en una cara inferior, en el lado del sustrato (2), alrededor de cada abertura (7).
- 50 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la máscara (6) está elevada con respecto al sustrato (2) por medio de cuñas (9).

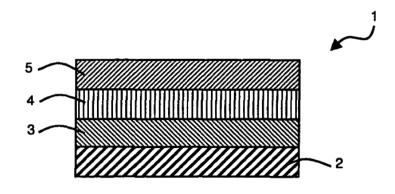


Fig. 1 (Técnica anterior)

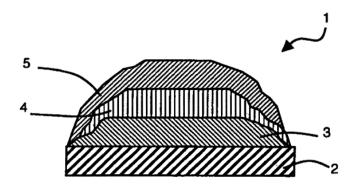


Fig. 2 (Técnica anterior)

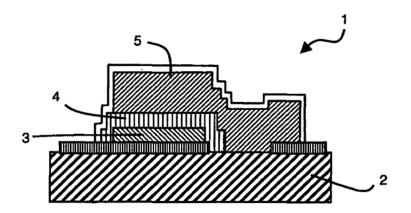


Fig. 3 (Técnica anterior)

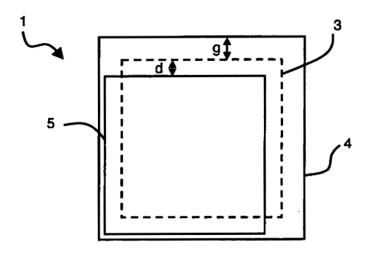


Fig. 4 (Técnica anterior)

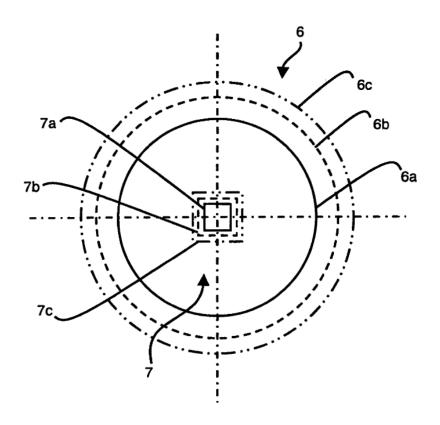


Fig. 5

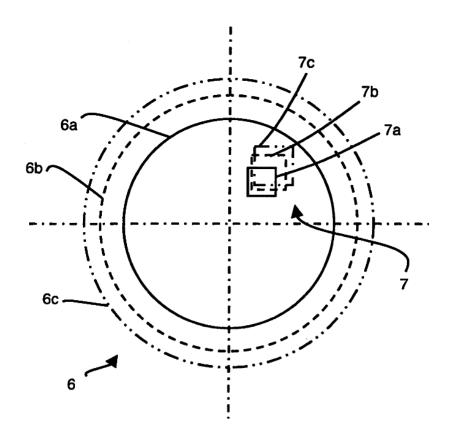
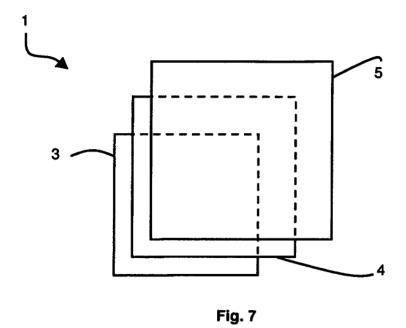


Fig. 6



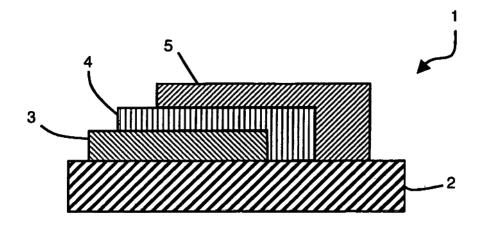
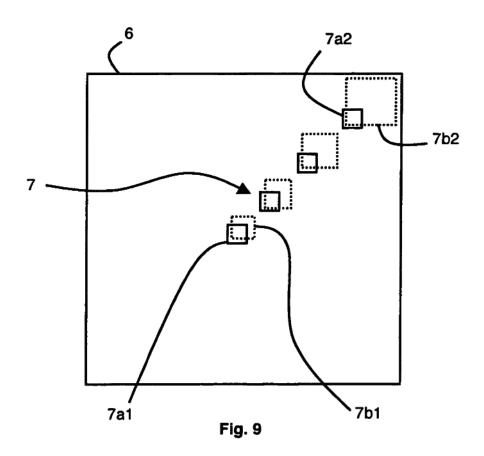
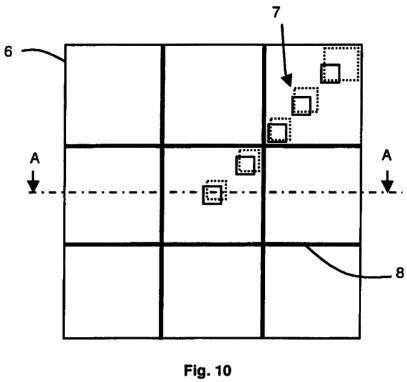


Fig. 8





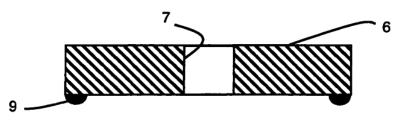
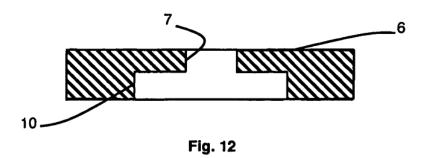


Fig. 11



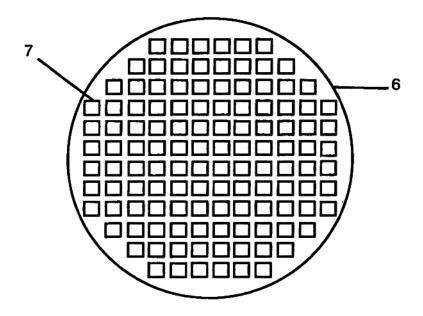


Fig. 13

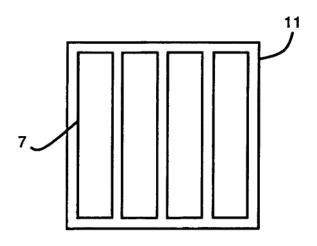


Fig. 14

