

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
27 novembre 2008 (27.11.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2008/142322 A2**

(51) Classification internationale des brevets : **Non classée**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2008/050594

(22) Date de dépôt international : 3 avril 2008 (03.04.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0754281 4 avril 2007 (04.04.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE** [FR/FR]; 18 av-  
enue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PEROZ,**  
**Christophe** [FR/US]; 1388 Church Street, San Francisco,  
California 94114 (US). **SONDERGARD, Elin** [DK/FR];

41 rue Fontaine Grelot, Résidence le Petit Chambord - Bâ-  
timent 22, F-92340 Bourg La Reine (FR). **BARTHEL, Eti-**  
**enne** [FR/FR]; 7 rue Auguste Demmler, F-92340 Bourg la  
Reine (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39 quai  
Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,  
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,  
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,  
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,  
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: PROCESS FOR SURFACE STRUCTURING OF PRODUCT HAVING A SOL-GEL LAYER, PRODUCT HAVING  
A STRUCTURED SOL-GEL LAYER

(54) Titre : PROCEDE DE STRUCTURATION DE SURFACE D'UN PRODUIT A COUCHE SOL-GEL, PRODUIT A COUCHE  
SOL-GEL STRUCTUREE

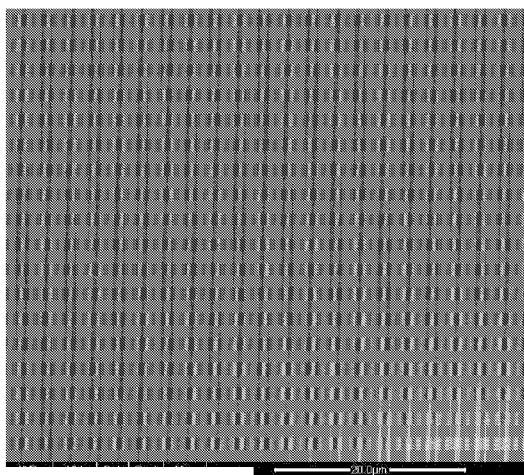


Figure 1

(57) Abstract: The present invention relates to a process for structuring a surface, that is to say for forming at least one array of features with a submillimetre-scale lateral characteristic dimension on a plane surface of a product comprising a substrate bearing at least one layer obtained by a sol-gel process, the structuring being carried out at high temperature on a hydrolysed sol layer based on alkoxide(s) and/or halide(s) of at least one metal chosen from Si, Ti, Zr, W, Sb, Hf, Ta, V, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, Ce with a non-reactive organic group, being carried out by contact with a structured mask and by optionally exerting a pressure, and being carried out in a temperature range suitable for a sufficient condensation threshold that ensures the thermal behaviour of the structuring, with a total structuring time less than or equal to 2 hours. The invention also relates to the product thus obtained.

[Suite sur la page suivante]

WO 2008/142322 A2



GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

---

**(57) Abrégé :** La présente invention concerne un procédé de structuration de surface c'est-à-dire de formation d'au moins un réseau de motifs avec une dimension caractéristique latérale submillimétrique sur une surface plane d'un produit comprenant un substrat porteur d'au moins une couche obtenue par sol-gel, la structuration étant réalisée à chaud d'une couche de sol hydrolysé à base d'alkoxyde(s) et/ou halogénure(s) d'au moins un métal choisi parmi Si, Ti, Zr, W, Sb, Hf, Ta, V, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, Ce avec un groupement organique non réactif, étant réalisée par contact avec un masque structuré et en exerçant éventuellement une pression, et étant réalisée dans une gamme de températures adaptée pour un seuil de condensation suffisant assurant la tenue thermique de la structuration, avec une durée de structuration totale inférieure ou égale à 2 heures. L'invention porte aussi sur le produit ainsi obtenu.

**PROCEDE DE STRUCTURATION DE SURFACE  
D'UN PRODUIT A COUCHE SOL-GEL,  
PRODUIT A COUCHE SOL-GEL STRUCTUREE**

5           La présente invention concerne le domaine de la structuration de surface et vise en particulier un procédé de structuration de surface d'un produit à couche sol-gel et un produit à couche sol-gel structurée ainsi obtenu.

          La structuration des matériaux représente un intérêt considérable car elle trouve des applications dans de nombreux domaines technologiques.

10           La création d'un réseau de motifs géométriques permet de conférer à un matériau une fonction nouvelle et originale sans changer sa composition et ses propriétés en volume.

          L'inscription d'un motif répliqué périodiquement est ainsi déjà mise en œuvre pour les produits verriers (sur le substrat verrier directement ou sur un revêtement) pour des motifs millimétriques, voire de l'ordre du dixième de  
15 millimètre, notamment par des techniques de laminage, de gravure laser ou encore d'attaque chimique.

          Par des motifs de plus petites dimensions caractéristiques, notamment de largeur ou de période micrométrique ou submicrométrique, les techniques de structuration  
20 sont en grande majorité des techniques lithographiques (lithographie optique, lithographie électronique...), utilisées en microélectronique, pour des (petits) composants d'optique intégrée.

          Elles sont cependant inadaptées aux procédés de fabrication de produits de masse pour l'une ou plusieurs des raisons suivantes :

- 25           - leur coût élevé ;  
          - leur lenteur (balayage) et leur complexité (plusieurs étapes) ;  
          - la limitation de la taille des motifs (par la longueur d'onde) ;  
          - la faible taille des surfaces structurables.

          Une technologie alternative plus récente, couramment appelée embossage,  
30 est utilisée pour transférer un motif de base, à répliquer périodiquement, d'un moule à une couche molle déposée sur un substrat verrier.

          Cette couche est structurée par abaissement d'une presse plane (pressing die en anglais) porteuse du motif à répliquer, le motif se figeant sous UV ou à chaud.

35           La couche molle est typiquement une couche préparée par le procédé sol-gel à partir de précurseurs inorganiques.

Cette méthode sert à fabriquer des composants pour les télécoms ou, dans un tout autre domaine, des verres à couches hydrophiles. Les avantages de cette technique par rapport aux procédés de lithographie sont nombreux.

En termes de coût, la même presse peut être réutilisée un grand nombre de fois, et à partir d'un seul modèle donner lieu à un grand nombre de répliques.

En termes de débit, c'est un procédé à une seule étape contrairement aux autres techniques lithographiques qui nécessitent des étapes de révélation des motifs.

Cette technique connue d'embossage par presse plane n'est toutefois pas encore satisfaisante en termes de rendement et de fiabilité, en particulier pour les motifs micro ou nanométriques.

Ainsi, la présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un produit à couche sol structurée qui soit pérenne et rapide à fabriquer, ceci pour toute taille de surface et de motifs.

Ce procédé vise également à élargir la gamme de produits à couche sol-gel structurée disponibles, notamment vise à obtenir de nouvelles géométries de nouvelles fonctionnalités et/ou applications.

A cet effet, l'invention propose d'abord un procédé de structuration de surface c'est-à-dire de formation d'au moins un réseau de motifs avec une dimension caractéristique latérale submillimétrique sur une surface plane d'un produit comprenant un substrat porteur d'au moins une couche obtenue par sol-gel, la structuration étant réalisée à chaud d'une couche de sol hydrolysé à base d'alkoxyde(s) et/ou d'halogénure(s) d'au moins un métal choisi parmi Si, Ti, Zr, W, Sb, Hf, Ta, V, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, Ce avec un groupement organique non réactif, la structuration étant réalisée par contact avec un masque structuré et en exerçant éventuellement une pression, la structuration étant réalisée dans une gamme de températures adaptée pour un seuil de condensation suffisant assurant la tenue thermique de la structuration, avec une durée de structuration totale inférieure ou égale à 2 heures, de préférence inférieure ou égale à 1 heure, encore plus préférentiellement à 30 minutes.

La demanderesse a constaté qu'un réseau de motif embossé à froid, voire même à une température supérieure à l'ambiante, s'estombe voire disparaît lorsqu'il est soumis ultérieurement à la chaleur, typiquement à partir de 80°C.

La demanderesse a observé contre toute attente que cet effondrement des motifs peut être supprimé si le taux de condensation après la structuration est suffisant. Pour obtenir une condensation suffisante, il est possible de choisir une

durée de structuration très élevée, typiquement de l'ordre d'au moins une dizaine d'heures voire de jour, au détriment de la productivité.

Or la demanderesse a constaté qu'on pouvait abaisser significativement la durée de structuration sans perdre le réseau de motifs. La durée de structuration sera d'autant plus faible que la structuration est réalisée à des températures élevées.

Et, pour limiter les coûts en énergie et/ou une déformation du masque choisi en polymère on peut préférer en outre une température de structuration inférieure ou égale à 200°C, voire à 180°C.

Le chauffage peut être réalisé par une lampe infrarouge, halogène ou un fluide chauffé. L'assistance (thermique, radiative...) peut être maintenue pendant une partie de la phase de contact ou peut être coupée voire même inversée (refroidissement, ..) afin de rigidifier le produit.

Pour plus de simplicité, on peut choisir une seule température de consigne, et par exemple un (seul) palier de structuration.

La structuration débute à partir du moment où le moule s'enfonce dans la couche, et se termine au retrait du moule chaud ou après la descente en température d'un moule resté sur la couche.

En outre, en contrôlant ainsi le taux de condensation, le réseau de motif est suffisamment rigide avant sa séparation d'avec le masque pour ne pas perdre la structuration par le démoulage. La tenue lors du démoulage étant toutefois possible pour un taux de condensation plus faible que celui exigé pour la stabilité thermique.

Le procédé de structuration selon l'invention peut être aisément automatisé et associé à d'autres transformations du produit.

Le procédé convient pour la fabrication de produits à grand volume et/ou à grande échelle, notamment de produits verriers pour l'électronique, l'optique, le bâtiment ou l'automobile, notamment des vitrages.

Le procédé de structuration selon l'invention permet en outre d'atteindre des grandeurs caractéristiques de motifs toujours plus petites sur des surfaces de plus en plus grandes, avec une tolérance sur les défauts de texturation acceptable c'est-à-dire ne nuisant pas aux performances recherchées.

La structuration est réalisable sur de grands substrats - souples, semi rigides ou rigides, organique minéral ou hybride -, notamment de préférence verriers et/ou transparents.

La structuration peut être réalisée par un simple remplissage capillaire d'un masque flexible structuré, ou bien par déformation viscoélastique par contact avec un masque structuré et en exerçant une pression.

On peut réaliser avantageusement la structuration sur un produit de surface  
5 supérieure ou égale à 0,1 m<sup>2</sup>, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 5 m<sup>2</sup>. En particulier la largeur du produit peut être supérieure ou égale à 1 m.

Dans un premier mode de réalisation, la structuration est réalisée en partie à au moins une température comprise entre 100°C et 130°C de préférence pendant une durée comprise entre 10 min et 30 min.

10 Dans un deuxième mode de réalisation la structuration est réalisée en partie à au moins une température comprise entre 130°C et 200°C pendant une durée inférieure à 20 min, et plus préférentiellement entre 150°C et 180°C et de préférence pour une durée inférieure ou égale à 10 minutes, voire inférieure ou égale à 5 minutes.

15 De manière avantageuse, la dimension caractéristique latérale du motif, autrement dit sa largeur, peut être inférieure à 50 µm de préférence 10 µm et encore plus préférentiellement micronique ou submicronique. De nombreux éléments chimiques peuvent être à la base de la couche sol-gel. Elle peut comprendre comme matériau constitutif essentiel au moins un composé de l'un au  
20 moins des éléments : Si, Ti, Zr, W, Sb, Hf, Ta, V, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, Ce. Il peut s'agir notamment d'un oxyde simple ou d'un oxyde mixte de l'un au moins des éléments précités.

On peut encapsuler dans la matrice sol-gel des composants organiques ou inorganiques ou hybrides (colorants, photochromes, nanoparticules inorganiques ou  
25 hybrides).

Le groupement peut être aromatique, vinyl, phényl.

On peut choisir de préférence comme métal le zirconium ou le silicium, le sol est choisi de préférence un alkoxyde de silicium ou de zirconium avec un groupement organique, notamment aromatique, vinyl ou phényl, notamment un  
30 méthyltriéthoxysilane (MTEOS).

Le MTEOS est un organosilane qui possède trois groupements hydrolysables et dont la partie organique est un méthyle. Il permet de réaliser des couches minces (par exemple quelques centaines de nanomètres) ou épaisses (par exemple quelques microns). La synthèse du sol basé sur ce composé est extrêmement  
35 simple puisqu'elle se fait en une seule étape et ne nécessite aucun chauffage. De plus, le sol préparé est stable et peut être conservé plusieurs jours sans gélifier.

La couche peut être essentiellement à base de silice notamment pour son adhésion et sa compatibilité avec l'élément verrier.

La couche à structurer peut être chargée avec des particules métalliques.

Cette couche peut être de préférence transparente, avoir un indice optique  
5 par exemple supérieur à celui d'un verre (typiquement autour de 1,5).

A titre indicatif, à 600 nm, une couche en silice a typiquement un indice de réfraction de l'ordre de 1,45, une couche en oxyde de titane a un indice de réfraction de l'ordre de 2, une couche en zircone a un indice de réfraction de l'ordre de 1,7.

10 La couche sol-gel peut être dense ou être (méso)poreuse, notamment au moyen d'un agent porogène, notamment un tensioactif (organique).

Ainsi, cette couche structurable peut être de préférence transparente et/ou peut présenter d'autres caractéristiques ou fonctionnalités, hydrophobe, hydrophile, bas ou haut indice, conductrice d'électricité, semi-conductrice ou diélectrique.

15 De préférence l'épaisseur de la couche à structurer peut être comprise entre 50 nm et 50  $\mu\text{m}$ , et plus préférentiellement entre 100 nm et 12  $\mu\text{m}$ .

Plus la structuration est réalisée rapidement après le dépôt, meilleur est le résultat en particulier pour les sols gels qui évoluent dans le temps.

20 Aussi, il est possible de prévoir une étape de dépôt de ladite couche réalisée sur la ligne de structuration.

Les méthodes de dépôt préférées pour les couches sont le spin coating (dépôt par centrifugation), le dip coating (dépôt par trempage), ou la pulvérisation du sol puis l'étalement des gouttes par raclage ou brossage ou encore par chauffage comme décrit notamment dans l'article intitulé « Thermowetting  
25 embossing of the organic-inorganic hybrid materials » W-S. Kim, K-S. Kim, Y-C. Kim, B-S Bae, 2005, thin solid films, 476 (1), 181-184. La méthode choisie peut aussi être un revêtement par passage à la tournette (spin-coating).

De manière avantageuse, une étape de traitement thermique à une température de traitement suffisante pour éliminer le(s) groupement(s)  
30 organique(s), notamment supérieure à 500°C, de préférence 700°C. On obtient ainsi une couche inorganique structurée, sans fissure et avec une bonne conservation des dimensions initiales et une bonne tenue mécanique. Il s'agit par exemple d'une couche de silice

35 De préférence, le masque peut être chauffé après la mise en contact avec la couche pour favoriser l'impression.

La pression peut être inférieure à 5 bars, de préférence à 2 bars, notamment lorsque le masque est flexible, de préférence à base d'un matériau polymérique.

Comme matériau polymérique on peut citer un élastomère notamment en PDMS (polydiméthysiloxane) ou VDMS (vinyldiméthysiloxane), masque  
5 éventuellement traité en surface avec du TMCS (trichlorométhylsiloxane).

Ces masques ont l'avantage de respecter la surface du substrat, ce qui minimise la pression requise pour établir un contact avec la couche à structurer.

La structuration peut être réalisée avec un masque plan, notamment à l'aide d'une presse plane ou être à l'aide d'un masque courbe et/ou associé avec un  
10 moyen rotatif (cylindre etc).

Pendant la structuration de la couche, le substrat choisi rigide peut de préférence (minéral ou organique) rester rigide, sa surface n'étant ainsi pas rendue structurable.

Il peut s'agir d'un substrat rigide. On qualifie de rigide un substrat qui, dans  
15 les conditions normales de température et de pression, a un module d'au moins 60 GPa pour un élément minéral, et d'au moins 4 GPa pour un élément organique.

Il peut s'agir d'un substrat verrier ou en silicium. On entend par substrat verrier, tant un verre minéral, (silicosodocalcique, borosilicate, vitrocéramique etc) qu'un verre organique (par exemple polymère thermoplastique tel qu'un  
20 polyuréthane ou un polycarbonate).

Le substrat verrier est préférentiellement transparent présentant notamment une transmission lumineuse globale d'au moins 70 à 75%.

Pour entrer dans la composition du substrat verrier, on utilise de préférence un verre ayant une absorption linéique inférieure à  $0,01 \text{ mm}^{-1}$  dans la partie du  
25 spectre utile à l'application, généralement le spectre allant de 380 à 1200 nm.

Encore plus préférentiellement, on utilise un verre extra-clair, c'est-à-dire un verre présentant une absorption linéique inférieure à  $0,008 \text{ mm}^{-1}$  dans le spectre des longueurs d'ondes allant de 380 à 1200 nm. On peut choisir par exemple le verre de la marque Diamant commercialisé par Saint-Gobain Glass.

30 Le substrat verrier peut être monolithique, feuilleté, bicomposant. Après la structuration, le produit peut aussi subir diverses transformations verrières : trempe, façonnage, feuilletage etc.

Le substrat verrier peut être mince, par exemple de l'ordre de 0,1 mm pour les verres minéraux ou du millimètre pour les verres organiques, ou plus épais par  
35 exemple d'épaisseur supérieure ou égale à quelques mm voire cm.

Le motif du masque n'est pas nécessairement le négatif du motif répliqué. Ainsi, le motif final peut être formé avec plusieurs masques ou par plusieurs passages.

Le masque peut présenter plusieurs zones avec des motifs distincts par leur  
5 taille (largeur comme hauteur) et/ou leur orientation et /ou leur distance.

Suivant la forme de la structuration visée et/ou les applications visées, ce procédé peut ne pas forcément mener à des formes géométriques parfaites. Notamment, dans le cas de motifs à angles vifs, le motif peut s'arrondir sans nuire aux performances requises.

10 La surface de la couche et/ou le masque peuvent comprendre avantageusement un agent anti-adhérent, de type surfactant.

A cet effet, une couche de silane fluoré peut être greffée à la surface du masque ou du substrat avant utilisation, comme décrit dans la publication intitulée « Improved anti-adhesive coating for nanoimprint lithography » de S. Park, J.  
15 Gobrecht, C. Padeste, H. Schiff, K. Vogelsang, B. Schnyder, U. Pielers, S. Saxer, Paul Sherrer Institut scientific reports, 2003. Cette couche n'excède pas de préférence quelques nanomètres d'épaisseur, ne risque donc pas de modifier les motifs, même de dimension submicronique, en comblant les cavités du masque. La couche anti-adhésive ainsi constituée permet aussi d'utiliser le masque plusieurs  
20 fois.

La structuration peut être réalisée sur une multicouche comprenant de préférence une couche supérieure de germination, de préférence conductrice d'électricité pour un dépôt électrolytique ultérieur.

Les motifs peuvent être en creux et/ou en reliefs, être allongés, notamment  
25 parallèles entre eux et/ou de distance maintenue constante (ondulés, en zig zag ...). Les motifs peuvent en outre être inclinés.

La structuration forme par exemple un réseau de plots, notamment prismatique, et/ou un réseau de motifs allongés, notamment de section rectangulaire, triangulaire, trapézoïdale...

30 La structure peut être périodique, pseudo-périodique, quasi-périodique ou aléatoire.

Les motifs allongés peuvent être coudés par exemple sous forme de H, de Y, de L notamment en vue d'une application microfluidique.

La surface de la couche peut être plusieurs fois structurée, de préférence en  
35 continu, à l'aide de masques qui peuvent être similaires ou distincts, par exemple avec de taille de motifs allant décroissant.

En outre, un motif peut être lui-même structuré.

Par exemple la surface structurée est hydrophobe, le motif est de section rectangulaire et est structuré par des (sous) motifs rectangulaires, pour renforcer l'hydrophobie.

5 Les deux surfaces principales dudit produit peuvent être structurées avec des motifs similaires ou distincts, simultanément ou successivement.

Le procédé peut aussi comprendre une étape de dépôt d'une couche additionnelle sur la surface structurée suivi d'au moins une nouvelle structuration.

10 Le procédé est de préférence réalisé en atmosphère propre (salle blanche, ...).

Dans un mode de réalisation, le masque étant organisé par domaine de structuration ayant des motifs distincts (par leur forme, par l'une de leurs dimensions caractéristiques, notamment le pas p) et/ou des orientations de motifs distinctes, on réalise une structuration de la surface plane par domaine de  
15 structuration.

On peut utiliser notamment plusieurs sous-masques (identiques ou différents) de petites tailles pour former un masque de grande taille. Cela facilite sa fabrication et donne plus de souplesse (changement d'un des masques si nécessaire en cas d'usure, de défauts...).

20 Une étape de dépôt d'une couche conductrice, semiconductrice et/ou hydrophobe, notamment une couche à base d'oxyde, peut succéder à la ou une première structuration. Ce dépôt est de préférence réalisé en continu. La couche est par exemple métallique, en argent ou aluminium. On peut prévoir avantageusement une étape de dépôt sélectif d'une couche conductrice  
25 (notamment métallique, à base d'oxydes) sur la surface structurée, sur ou entre des motifs par exemple diélectriques ou moins conducteurs.

Cette couche par exemple métallique, notamment argent ou nickel, peut être déposée par voie électrolytique. Dans ce dernier cas, pour former une électrode pour l'électrolyse, la couche structurée peut avantageusement être une  
30 couche (semi-) conductrice ou une couche diélectrique de type sol-gel chargée de particules métalliques ou encore une multicouche avec une couche supérieure de germination (seed layer en anglais) conductrice. Le potentiel chimique du mélange électrolytique est adapté pour rendre préférentiel le dépôt dans les zones à forte courbure.

35 Après la structuration de la couche, on peut envisager un transfert du réseau de motif au substrat et/ou à une couche sous jacente, notamment par gravure

physique ou chimique. La couche structurée peut être une couche sacrificielle éventuellement partiellement ou totalement éliminée.

L'invention couvre aussi un produit verrier obtenu par le procédé tel que décrit précédemment.

5 Ce produit verrier présente tous les avantages précités (pérennité et homogénéité du motif...).

La dimension caractéristique, notamment la largeur du motif, est de préférence micronique ou submicronique, et le réseau s'étend de préférence sur une surface au moins supérieure ou égale à  $0,1 \text{ m}^2$ , encore plus préférentiellement  
10 supérieure ou égale à  $0,5 \text{ m}^2$ .

Le produit verrier structuré peut être destiné à une application pour l'électronique, le bâtiment ou l'automobile, pour une application microfluidique avec un des canaux coudés de largeur entre 1 et  $800 \text{ }\mu\text{m}$  et de profondeur entre 0,1 et  $500 \text{ }\mu\text{m}$ .

15 On peut citer notamment différents produits, notamment des vitrages :

- à propriétés chimiques modifiées (« super »hydrophobie, hydrophilie),
- optiques notamment pour systèmes d'éclairage ou de rétroéclairage d'écrans plats type LCD (polariseur réflectif, élément de redirection de la lumière vers l'avant...), notamment un moyen d'extraction de lumière  
20 pour dispositif électroluminescent, produits optiques par exemple destinés à des applications d'écrans d'affichage, d'éclairage, de signalétique, une structure photonique,
- pour bâtiment, notamment un vitrage de contrôle solaire et/ou thermique incluant un réseau diffractif dans l'infrarouge, de période p comprise de préférence entre 200 et  $1500 \text{ nm}$ , ou un vitrage de  
25 redirection de la lumière naturelle dit « Daylighting » incluant un réseau diffractif ou réfractif dans le visible, de période p comprise de préférence entre  $100 \text{ nm}$  et  $500 \text{ }\mu\text{m}$ ,
- pour une cellule solaire.

30 Le réseau peut être en 3D ou, plus spécifiquement, en 2D, l'une des dimensions caractéristiques du motif étant quasi-invariante dans une direction privilégiée de la surface.

La structure peut être périodique, pseudo-périodique, quasi-périodique ou aléatoire.

35 La surface opposée à la surface plane peut aussi être structurée, et/ou être recouverte d'une couche fonctionnelle.

La fonction et les propriétés associées à la structuration dépendent des dimensions caractéristiques suivantes :

- 5 - de la hauteur  $h$  du motif (hauteur maximale en cas de pluralité de hauteurs) et de la largeur  $w$  du motif (largeur maximale en cas de pluralité de largeurs), notamment du rapport  $h$  sur  $w$  ;
- de la distance (distance maximale en cas de pluralité)  $d$  entre motif, et notamment sur rapport  $w$  sur  $d$ , ou du pas  $p$  c'est-à-dire de la somme  $w+d$ .

Dans la présente invention, de préférence :

- 10 - la distance  $d$  est entre 10 nm et 500  $\mu\text{m}$  ;
- la largeur  $w$  est entre 10 nm et 50  $\mu\text{m}$  ou le rapport d'aspect  $w$  sur  $d$  est compris entre  $2 \cdot 10^{-5}$  et  $5 \cdot 10^4$  ;
- le rapport  $h$  sur  $w$  est inférieur ou égal à 5.

15 L'une, certaines ou toutes les dimensions caractéristiques peuvent être de préférence microniques ou être submicroniques.

La structuration peut induire des modifications physicochimiques, notamment de l'énergie de surface. La structuration peut ainsi induire une super hydrophobie (effet lotus). Pour modifier le mouillage, des motifs de taille allant jusqu'au micron sont possibles.

20 A des fins optiques, le produit verrier peut présenter une transmission partielle de la lumière émise par une source ou un ensemble de sources, dont l'étendue totale est  $\geq 100 \text{ cm}^2$ .

L'éventail des fonctionnalités optiques des produits microstructurés ou nanostructurés est large.

25 Certaines applications vont imposer des reliefs « nano »structurés, de pas  $p$  de l'ordre de la centaine de nanomètres, notamment en-dessous de 400 nm pour limiter les effets diffractifs (et conserver la transparence du produit verrier).

Par exemple, les structures souhaitées sont des réseaux de lignes avec des périodes allant de 80 nm à 400 nm.

30 Le réseau selon l'invention peut comprendre un réseau de lignes diélectriques (transparent) et conductrices, dont le pas est inférieur à la longueur d'onde d'utilisation. Le conducteur peut être un métal, notamment en aluminium ou en argent pour une utilisation dans le domaine spectral visible. On définit alors la hauteur du réseau diélectrique (supposé être en relief) et la hauteur du réseau  
35 métallique.

Plus de configurations de réseaux sont possibles :

- le réseau diélectrique est recouvert d'une couche uniforme de métal (réseau « double métal » et sur les flancs) ;
- le réseau métallique est disposé sur les motifs du réseau diélectrique ou entre les motifs (la structure est dite « raised »).

5 Les motifs diélectriques peuvent être du même matériau que le substrat supportant l'ensemble de la structure. Les motifs diélectriques peuvent être d'indice inférieur à celui du substrat.

Un matériau d'indice inférieur à celui du substrat peut être placé entre le substrat et le réseau diélectrique. La structure est dite « ribbée ».

10 Si le pas est nettement inférieur à la longueur d'onde d'utilisation, notamment visible, (par exemple de moitié) le réseau fonctionne en polariseur réfléchissant. La polarisation  $\vec{s}$  perpendiculaire au plan d'incidence (parallèle aux lignes métalliques) est réfléchie de préférence à plus de 90%, tandis que la polarisation  $\vec{p}$  (perpendiculaire aux lignes et parallèle au plan d'incidence) est transmise de  
15 préférence entre 80-85%.

Le polariseur réfléchissant peut servir dans d'autres gammes de longueurs d'onde notamment les IR.

Un système de rétro-éclairage qui consiste en une source de lumière ou « back-light » est par exemple utilisé comme source de rétro-éclairage pour des  
20 écrans à cristaux liquides, dénommés encore écrans LCD.

Le produit verrier structuré selon l'invention peut être un polariseur réfléchissant pour écran « LCD ».

Le produit verrier selon l'invention peut aussi être un élément de redirection de la lumière émise vers l'avant (vers sa normale).

25 Il peut comporter sur sa face structurée une répétition d'au moins un motif, notamment motif géométrique, les motifs étant répartis régulièrement ou aléatoirement, de largeur inférieure ou égale à 50  $\mu\text{m}$  et dont la valeur absolue de la pente est en moyenne supérieure ou égale à 10°, encore plus préférentiellement 20° voire 30°.

30 Le motif est choisi parmi l'un au moins des motifs suivants :

- un motif allongé, en creux ou en relief, notamment un prisme de préférence avec un angle au sommet sensiblement égal à 90° ou lenticule,
- un motif tridimensionnel, en creux ou en relief, notamment de type  
35 pyramidal, avec de préférence une base de largeur inférieure ou égale à

50  $\mu\text{m}$  et un angle du sommet inférieur à  $140^\circ$ , encore plus préférentiellement inférieur à  $110^\circ$ ,

- un motif de type lentille de Fresnel.

Et, sur la face opposée optiquement lisse, cet élément de redirection de la lumière vers l'avant peut être associé un diffuseur rigide ou comprendre une simple couche diffusante (déjà décrite), ou à une couche bas indice (déjà décrite) et à une couche diffusante externe.

La couche structurée peut être alors de préférence d'indice de réfraction supérieure à celui du substrat verrier. Les motifs peuvent être jointifs avec un pas entre 0,5 et 50  $\mu\text{m}$  de préférence inférieur à 5  $\mu\text{m}$ .

Le produit verrier selon l'invention peut aussi être associé ou intégré à au moins un dispositif électroluminescent à couche électroluminescente organique ou inorganique, notamment de type OLED, PLED, un TFEL ou dispositif TDEL

De manière connue, certains dispositifs à couches électroluminescentes comportent :

- un substrat verrier,
- une première électrode et une deuxième électrode sur une même face du substrat, l'une des deux électrodes au moins étant transparente,
- un système électroluminescent avec au moins une couche électroluminescente intercalée entre les première et deuxième électrodes.

Avec une couche électroluminescente inorganique on parle de TFEL (Thin film Electroluminescent en anglais). Ce système comprend en général une couche dite phosphore et au moins une couche diélectrique. Des exemples d'empilements électroluminescents inorganiques sont par exemple décrits dans le document US6358632.

La couche diélectrique peut être épaisse (quelques microns). On parle alors de TDEL (Thick Dielectric Electroluminescent en anglais). Des exemples de réalisation de TDEL sont donnés dans le document EP1182909.

Avec une couche électroluminescente organique on parle d'OLED. Les OLED sont généralement dissociés en deux grandes familles suivant le matériau organique utilisé. Si les couches électroluminescentes organiques sont des polymères on parle de PLED (Polymer Light Emitting Diodes en anglais). Si les couches électroluminescentes sont des petites molécules on parle de SM-OLED (Small Molecule Organic Light Emitting Diodes en anglais). Des exemples

d'empilements électroluminescents organiques sont par exemple décrits dans le document US6645645.

Dans un dispositif électroluminescent, les deux électrodes sont de préférence sous forme de couches électroconductrices.

5 La structuration participe à l'extraction de la lumière permettant ainsi une augmentation de l'efficacité lumineuse.

Dans une première configuration, on cherche à empêcher le piégeage de la lumière entre les électrodes.

10 On peut choisir par exemple, de structurer, par gravure, le substrat verrier surmonté d'une couche sacrificielle structurée par le procédé selon l'invention.

On dépose ensuite directement la couche électroconductrice inférieure (mono couche ou multicouche), le système électroluminescent, la couche électroconductrice supérieure reproduisant ainsi la structuration. Eventuellement on planarise la couche électroconductrice supérieure (la plus éloignée du substrat)  
15 pour éviter les courts circuits.

On peut aussi déposer une couche additionnelle et former une surface plane avant le dépôt de la couche électroconductrice inférieure. De préférence, cette couche additionnelle peut avoir un indice de réfraction supérieur d'au moins 0,1 à l'indice du substrat verrier, voire au moins 0,2, par exemple une couche en zircone,  
20 notamment type sol-gel.

On peut alternativement choisir d'utiliser un substrat verrier avec une couche structurée par le procédé selon l'invention, par exemple une couche en silice ou une couche en zircone, notamment type sol-gel.

25 La couche structurée est surmontée soit directement de la couche électroconductrice inférieure soit surmontée d'une couche additionnelle avec une surface plane. De préférence, la couche surmontant la couche structurée peut avoir un indice de réfraction supérieur d'au moins 0,1 à l'indice de la couche structurée, voire au moins 0,2, par exemple une couche en SiNx d'indice 1,95.

30 La structuration comprend au moins un réseau périodique de dimension latérale  $w$  submicronique, de pas  $p$  entre 150 nm et 700 nm, de hauteur  $h$  inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , notamment entre 20 et 200 nm. Lorsque le système électroluminescent est plurichromatique, notamment formant une lumière blanche, de préférence la structuration comprend une pluralité de réseaux adjacents, chacun de dimension latérale  $w$  submicronique, de hauteur  $h$  inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , notamment  
35 entre 20 et 200 nm, ces réseaux ayant des pas  $p$  distincts entre 150 nm et 700 nm afin d'extraire une pluralité de longueurs d'onde.

Ces motifs peuvent être par exemple des lignes longues, s'étendant sensiblement d'un bord à l'autre du substrat ou courtes, de longueur minimale égale à 50µm, ou encore d'autres motifs de section longitudinale (parallèle à la surface) circulaire, hexagonale, carré, rectangulaire, ovale et notamment avec une  
5 section transversale (sensiblement) rectangulaire, semi cylindrique, tronconique, pyramidale.

Des exemples de dispositifs OLEDs avec des réseaux structurés sont donnés dans les articles intitulés « Enhanced light extraction efficiency from organic light emitting diodes by insertion of two dimensional photonic crystal structure » de Y.Do  
10 et autres, journal of applied physics volume 96, n°12, pp7629-7636 ou encore « A high extraction- efficiency nanopatterned organic light emitting diode », Y. Lee et al, applied physics letters, vol 82 n°21, pp3779-3781 incorporés ici par référence. Ces produits sont réalisés avec des techniques de lithographie et sur de petites surfaces.

15 Dans une deuxième configuration, alternative ou cumulative à la première configuration, on cherche à empêcher le piégeage de la lumière dans le substrat verrier.

Pour ce faire, on peut choisir par exemple, de structurer, par gravure, le substrat verrier surmonté d'une couche sacrificielle structurée par le procédé selon  
20 l'invention sur la face du substrat verrier opposée à la face (susceptible d'être) associée à un système électroluminescent pour former un dispositif électroluminescent.

On peut alternativement choisir d'utiliser un substrat verrier avec une couche structurée par le procédé selon l'invention, par exemple une couche en  
25 silice ou une couche en zircone, notamment type sol-gel sur la face du substrat verrier opposée à la face (susceptible d'être) associée à un système électroluminescent pour former un dispositif électroluminescent.

De préférence, les motifs sont en un matériau d'indice de réfraction inférieur ou égal à celui du substrat verrier.

30 Le réseau est périodique, le motif présente une dimension latérale  $w$  micrométrique, notamment entre 1 à 50 µm (typiquement autour de 10µm), les motifs sont espacés de 0 à 10 µm,

Ces motifs notamment géométriques peuvent être par exemple des lignes  
35 longues, s'étendant sensiblement d'un bord à l'autre du substrat ou courtes, de longueur minimale égale à 50 µm, ou encore d'autres motifs de section longitudinale (parallèle à la surface) circulaire, hexagonale, carré, rectangulaire,

ovale et notamment avec une section transversale (sensiblement) rectangulaire, semi cylindrique, tronconique pyramidale (en creux ou en relief).

Les motifs, peuvent être alignés ou décalés pour former un réseau hexagonal.

5 Un exemple de dispositif OLED avec un réseau de micro lentille est décrit intitulé « Improved light-out coupling in organic light emitting diodes employing ordered microlens arrays » de S Moller et autre, journal of applied physics, vol 91 n°5, pp 3324-3327 incorporés ici par référence. Ces produits sont réalisés avec des techniques de lithographie et sur de petites surfaces.

10 Le produit verrier selon l'invention peut aussi être associé à un dispositif électroluminescent à source(s) ponctuelle(s) de type diodes électroluminescentes (DEL). Dans cette configuration, les diodes sont posées et/ou collées sur un substrat verrier avec un ou des réseaux tels que décrits pour la première et/ou deuxième configuration.

15 D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention apparaissent à la lecture des exemples illustrés par les figures suivantes :

- Les figures 1 à 4 montrent des images SEM (microscope à balayage électronique) de deux produits avec nanomotifs avant traitement de recuit.
- 20 ▪ Les figures 5a à 6b montrent respectivement les profils de structuration de deux produits avec nanomotifs obtenus avant et après un recuit.
- Les figures 7a et 7b représentent les spectres FTIR d'un produit avec nanomotifs avant et après recuit.

On réalise par impression thermique une nanostructuration de films minces sol-gel à partir de masques de répliques souples nanostructurés en PDMS (Poly-diméthylsiloxane).

Chaque masque de réplique PDMS est de préférence reproduit simplement par coulage de PDMS liquide sur des patrons structurés de nickel ou de silicium. Après solidification à 80°C pendant deux heures et séparation, le masque de réplique PDMS est traité par déposition chimique en phase vapeur de TMCS (Trichlorométhylsiloxane) pour développer une surface anti-adhérente.

Le masque de réplique PDMS poreux augmente les cinétiques de condensation sol-gel avec une meilleure évaporation de solvant possible par rapport aux moules durs en silicium et en nickel

35 Ce masque de répliques a l'avantage de respecter la surface du substrat, ce qui minimise la pression requise pour établir un contact avec le substrat.

Deux séries de films sol-gel A et B ont été élaborés à partir d'un sol MTEOS (Méthyltriéthoxysilane) obtenu dans des conditions acidifères.

Après hydrolyse totale de groupes éthoxy, les films, d'une épaisseur comprise entre 300 nm et 1  $\mu\text{m}$ , sont enduits par centrifugation sur des substrats de verre.

La phase d'impression se déroule à basse pression ( $P_{\text{imp}} < 1,5 \text{ bar}$ ), les cavités se remplissent principalement par capillarité. La faible viscosité du MTEOS favorise le remplissage des nanocavités du masque et réduit les contraintes de recuit.

On chauffe le masque après mise en contact avec la couche sol-gel. On se fixe une température maximale d'impression  $T_{\text{imp}}$  et pour une durée  $t_{\text{imp}}$  donnée. Les températures maximales et durées d'impression pendant le palier pour les séries A et B sont respectivement répertoriées dans les tableaux 1 et 2 ci-après. La durée de la montée jusqu'à  $T_{\text{imp}}$  varie entre 1 et 4 min.

Série A	$T_{\text{imp}}$	$t_{\text{imp}}$
A1	130°C	85 min
A2	110°C	30 min
A3	150°C	5 min
A4	170°C	3 min
A5	130°C	15 min

Tableau 1

Série B	$T_{\text{imp}}$	$t_{\text{imp}}$
B1	130°C	3 min
B2	110°C	3 min
B3	110°C	5 min
B4	110°C	10 min
B5	110°C	20 min
B6	150°C	2 min

Tableau 2

Plus la montée est rapide, plus l'impression à la température  $T_{imp}$  peut être raccourcie.

Après redescente progressive à la température ambiante, on sépare le masque de réplcation et le produit structuré. Le masque peut aussi être retiré à  
5 chaud, par exemple à 80°C.

Pour chaque série A et B, on a réalisé différentes structurations :

- un réseau de lignes d'une largeur de 340 nm de profondeur d'environ 150 nm pour un pas de 1  $\mu\text{m}$ , illustré sur les figures 1 et 2,
- un réseau de plots de diamètre 160 nm environ et de profondeur d'environ  
10 650 nm pour un pas de 600 nm, illustré sur les figures 3 et 4.

Les éléments sont imprimés avec une bonne homogénéité sur plusieurs centimètres carrés et corroborent les tailles initiales des masques de réplcation.

Le recuit des films MTEOS imprimés se déroule dans un four à l'atmosphère externe pour densifier le réseau et obtenir l'oxydation et la décomposition totales  
15 des groupes méthyliques ( $\text{CH}_3$ ). Le traitement thermique se déroule à 500°C environ pendant deux heures. Aucun équipement photolithographique ni accès à une salle blanche n'est nécessaire.

Pour la série A, les caractéristiques de nanostructure sont conservées après recuit et on obtient un revêtement nanostructure de pure silice. Les figures 5a et 5b  
20 illustrent ainsi les profils de structuration de l'échantillon A1 respectivement avant et après recuit. On obtient l'évolution de la hauteur H en fonction de la position x.

On peut ainsi conserver les éléments initiaux sans modification de périodicité (1  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon A1) et les nanostructures de verre de silice sont exemptes de fissure. On observe que la forme des tranchées est lissée avec la hauteur des motifs qui baisse de 140 nm à 105 nm respectivement avant et après post-cuisson  
25 correspondant à un rétrécissement de taille d'environ 25%. Ces résultats démontrent ici la capacité de recuire des motifs pour brûler des parties organiques avec un faible rétrécissement des éléments.

Les nanomotifs sont stables dans le temps, au moins pendant trois mois et  
30 ne sont pas dégradés par des solvants classiques.

La bonne tenue mécanique des structures est en outre validée par une série de tests d'abrasion avec un tampon feutre, test connu sous le nom de test « OPEL ».

Pour la série B, les nanomotifs disparaissent après recuit. Tel est le cas par  
35 exemple pour l'échantillon B1 dont les profils de structuration obtenus avant et après recuit sont indiqués sur les figures 6a et 6b.

Dans ce cas, le motif disparaît après recuit parce que le film se refluidifie pendant la phase de chauffage.

La conservation des motifs dépend du niveau de condensation du film après impression. Après un niveau de condensation suffisant, le revêtement est  
5 suffisamment réticulé pour rester « solide » pendant la phase de chauffage avec recuit, alors qu'il se refluidifie sous l'effet de la température si le taux de condensation est trop faible.

Ceci est confirmé par l'observation de la condensation de silanol dans les films de sol-gel déposés sur des galettes de silicium de deux séries A' et B'. Ces  
10 films sont déposés éventuellement imprimés, et recuits dans les conditions identiques aux séries A et B.

L'observation est faite par une spectroscopie FTIR (infrarouge à transformée de Fourier) en mode de transmission d'incidence normale. Le taux de condensation augmente avec la baisse du pic d'absorption de liaison Si-OH à environ  $920\text{ cm}^{-1}$   
15 dans un spectre FTIR. Aussi la condensation de groupes de silanol dans le film a été suivie de la surveillance de la baisse de la bande IR silanol SiOH à  $920\text{ cm}^{-1}$ .

On confirme l'importance du degré de condensation SiOH de silanol pour la stabilité thermique des nanomotifs. Pour un taux de condensation suffisant (série A'), on atteint un état de solidification irréversible lorsque les nanomotifs sont  
20 stables thermiquement et chimiquement. Pour un faible degré de condensation soit pic d'absorption Si-OH élevé), les structures (série B') disparaissent pendant un traitement de post-cuisson du fait de la refluidification des films sol-gel.

Le taux de condensation augmentant avec la température, plus la température est élevée, plus  $t_{imp}$  nécessaire à atteindre le seuil de condensation  
25 est faible.

La figure 7 compare les spectres FTIR pour l'échantillon A1' imprimé comme l'échantillon A1, spectres avant et après recuit à  $700^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. On mesure l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde. Les pics d'absorption des liaisons Si-CH<sub>3</sub> ( $1280\text{ cm}^{-1}$ ) et C-H<sub>3</sub> ( $2950\text{ cm}^{-1}$ ) ont disparu, de même que les  
30 groupes de silanol ( $920\text{ cm}^{-1}$ ) après traitement de post-cuisson. Cela confirme l'obtention d'un revêtement nanostructuré de pure silice comme le montre la présence de la bande d'absorption SiO<sub>2</sub>.

Par ailleurs, avant la structuration, l'une ou les autres étapes suivantes peuvent intervenir, de préférence en continu :

35 - le dépôt éventuel de couche(s) sous-jacentes,

- et, encore plus en amont, la formation du substrat choisi verrier par exemple par float.

On peut réaliser l'une ou les autres étapes suivantes, après la structuration de préférence en continu :

- une deuxième structuration de préférence par le biais d'un dispositif analogue disposé en aval avec des motifs de répliation de dimensions réduites et/ou d'orientation(s) distinctes ;
- un transfert des motifs au substrat et/ou à une couche sous jacente par gravure ;
- avec un substrat verrier, une ou des transformations verrières : trempe, feuillette, découpe...

Peut succéder à la structuration, de préférence en continu, un dépôt d'une couche métallique, par exemple argent, sur la face structurée.

Ce dépôt peut être sélectif, par exemple une couche métallique se dépose sur les sommets des motifs lignes, par exemple pour former une électrode pour un dépôt électrolytique.

A titre d'exemple, on obtient un polariseur réflectif dans le visible en formant un réseau de lignes métalliques avec un pas de 200 nm, une largeur à mi-hauteur de 80 nm, une distance à mi-hauteur de 120 nm, une hauteur h de diélectrique de 180 nm, une épaisseur de métal de 100 nm.

On peut obtenir un polariseur dans l'infrarouge en augmentant les dimensions.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de structuration de surface c'est-à-dire de formation d'au moins un réseau de motifs avec une dimension caractéristique latérale submillimétrique sur une surface plane d'un produit comprenant un substrat porteur d'au moins une couche obtenue par sol-gel, la structuration étant réalisée à chaud d'une couche de sol hydrolysé à base d'alkoxyde(s) et/ou d'halogénure(s) d'au moins un métal choisi parmi Si, Ti, Zr, W, Sb, Hf, Ta, V, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, Ce avec un groupement organique non réactif, étant réalisée par contact avec un masque structuré et en exerçant éventuellement une pression, et étant réalisée dans une gamme de températures adaptée pour un seuil de condensation suffisant assurant la tenue thermique de la structuration, avec une durée de structuration totale inférieure ou égale à 2 heures.
2. Procédé de structuration de surface selon la revendication 1 caractérisé en ce que la durée de structuration totale est inférieure ou égale à 1 heure, de préférence inférieure ou égale à 30 min.
3. Procédé de structuration de surface selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que la structuration est réalisée en partie à au moins une température comprise entre 100°C et 130°C de préférence pendant une durée de structuration comprise entre 10 min et 30 min.
4. Procédé de structuration de surface selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que la structuration est réalisée en partie à au moins une température comprise entre 130°C et 200°C pendant une durée inférieure à 20 minutes.
5. Procédé de structuration de surface selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le métal est le zirconium ou le silicium, le sol est choisi de préférence par un alkoxyde de silicium ou de zirconium avec un groupement organique, notamment aromatique, vinyl ou phényl, notamment un méthyltriéthoxysilane.
6. Procédé de structuration de surface selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que la couche est transparente et/ou est dense ou poreuse, et/ou est chargée avec des particules métalliques.
7. Procédé de structuration de surface selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'il comprend une étape ultérieure de traitement thermique

- à une température de traitement suffisante pour éliminer le(s) groupement(s) organique(s), notamment supérieure à 500°C.
8. Procédé de structuration de surface selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le masque est chauffé après la mise en contact du masque avec la couche.
  9. Procédé de structuration de surface selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la pression est inférieure à 5 bars, de préférence à 2 bars, et le masque est de préférence à base d'un matériau polymérique.
  10. Procédé de structuration de surface selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la structuration est réalisé avec un masque plan, notamment à l'aide d'une presse plane.
  11. Procédé de structuration de surface selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la surface de la couche et/ou le masque comprend un agent anti-adhérent de type surfactant, et de préférence une couche de silane fluoré.
  12. Procédé de structuration de surface selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la structuration forme un réseau de plots, notamment prismatique, et/ou un réseau de motifs allongés, notamment de section rectangulaire, triangulaire, un réseau coudé, notamment en H, L ou Y, les motifs étant éventuellement inclinés.
  13. Procédé de structuration de surface selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le masque étant organisé par domaines de structuration ayant chacun des motifs distincts et/ou une orientation de motifs distincte, on réalise une structuration de la surface plane par domaine de structuration.
  14. Procédé de structuration de surface selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on réalise un transfert du réseau de motif au substrat et/ou à une couche sous-jacente à la couche sol-gel, et on élimine éventuellement la couche sol-gel structurée.
  15. Produit structuré comportant un substrat porteur d'une couche obtenue par voie sol-gel et structurée par le procédé selon l'une des revendications précédentes.
  16. Produit structuré selon la revendication précédente caractérisé en ce que la couche est en silice.
  17. Produit structuré selon l'une des revendications 15 ou 16 caractérisé en ce que le substrat est en verre ou en silicium.

18. Produit structuré selon l'une des revendications 15 à 17 caractérisé en ce que la dimension caractéristique latérale est micronique ou submicronique, et de préférence le réseau s'étend sur une surface au moins supérieure ou égale à 0,1 m<sup>2</sup>, de préférence supérieure ou égale à 0,5 m<sup>2</sup>.
- 5 19. Produit structuré selon l'une des revendications 15 à 18 caractérisé en ce qu'il est destiné à être utilisé dans le bâtiment, notamment un vitrage de contrôle solaire et/ou thermique incluant un réseau diffractif dans l'infrarouge, un vitrage de redirection de la lumière naturelle, à être utilisé dans l'automobile, ou l'électronique, dans une application microfluidique, un vitrage à  
10 fonctionnalité optique, tel qu'un polariseur réfléchissant dans le visible ou l'infrarouge, un élément de redirection de la lumière vers l'avant notamment pour écran à cristaux liquides, un moyen d'extraction de lumière pour dispositif électroluminescent, ou un vitrage hydrophobe ou hydrophile, une cellule solaire.
- 15 20. Produit structuré selon l'une des revendications 15 à 19 caractérisé en ce qu'il comprend un réseau de motifs diélectriques allongés et de motifs métalliques allongés adjacents et/ou superposés aux motifs diélectriques, notamment pour former un polariseur réfléchissant, et/ou en ce qu'il comprend un réseau de motifs géométriques, les motifs étant répartis régulièrement ou  
20 aléatoirement, de largeur inférieure ou égale à 50 µm et dont la valeur absolue de la pente est en moyenne supérieure ou égale à 10°, notamment pour former un élément destiné à rediriger la lumière vers l'avant.
21. Produit structuré selon l'une des revendications 15 à 20 caractérisé en ce qu'il comprend au moins un réseau périodique de dimension latérale w  
25 submicronique, de pas p entre 150 nm et 700 nm, de hauteur h inférieure à 1 µm, notamment entre 20 et 200 nm, les motifs ayant notamment une section rectangulaire, ledit réseau étant éventuellement dans ou sur la face du substrat verrier (susceptible d'être) associée à un système électroluminescent pour former un dispositif électroluminescent et/ou en ce  
30 qu'il comprend un réseau périodique de dimension latérale w micronique, de hauteur h inférieure à 50 µm, les motifs, notamment géométriques, étant alignés ou décalés pour former un réseau hexagonal dans ou sur la face du substrat verrier opposée à la face (susceptible d'être) associée à un système électroluminescent pour former un dispositif électroluminescent.

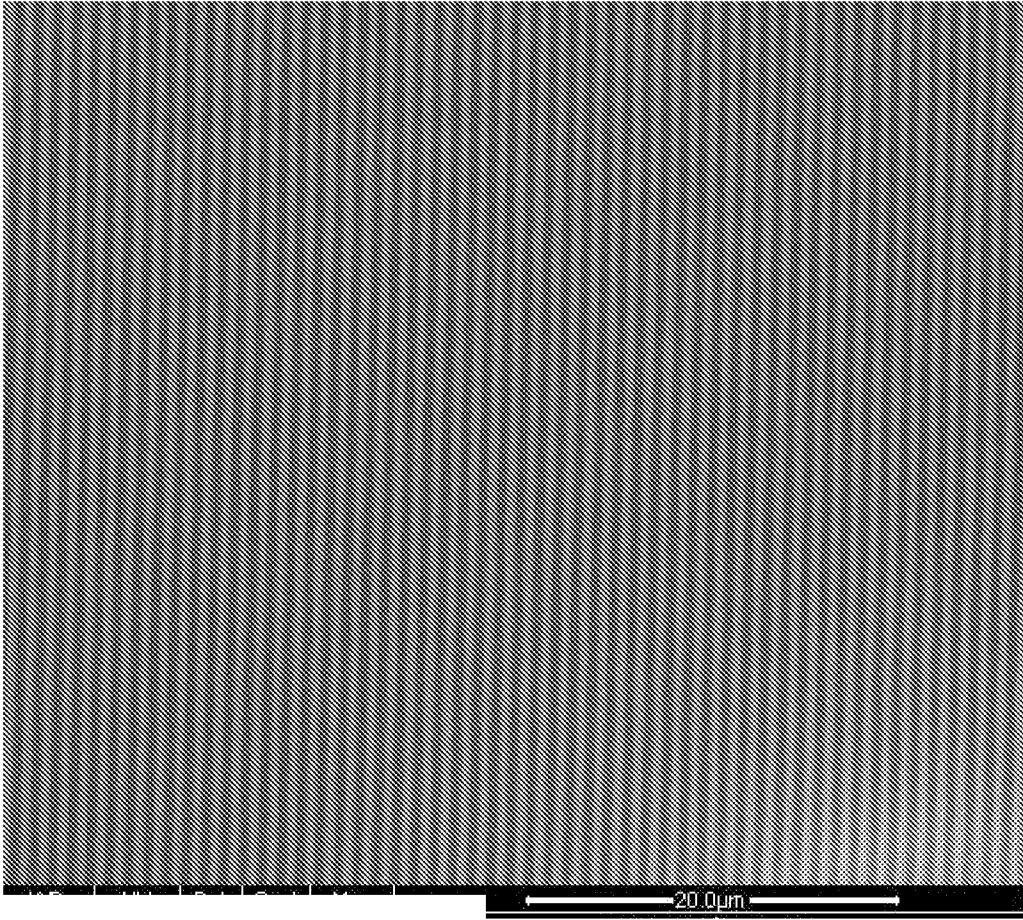


Figure 1

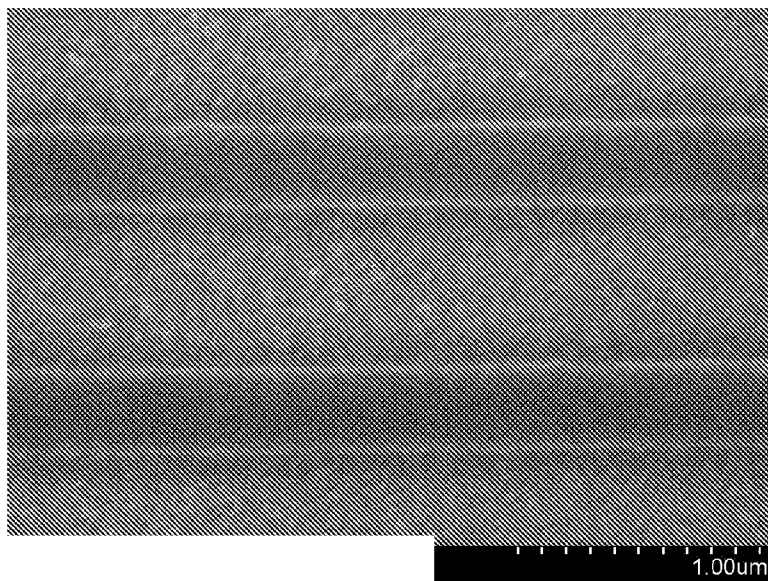


Figure 2

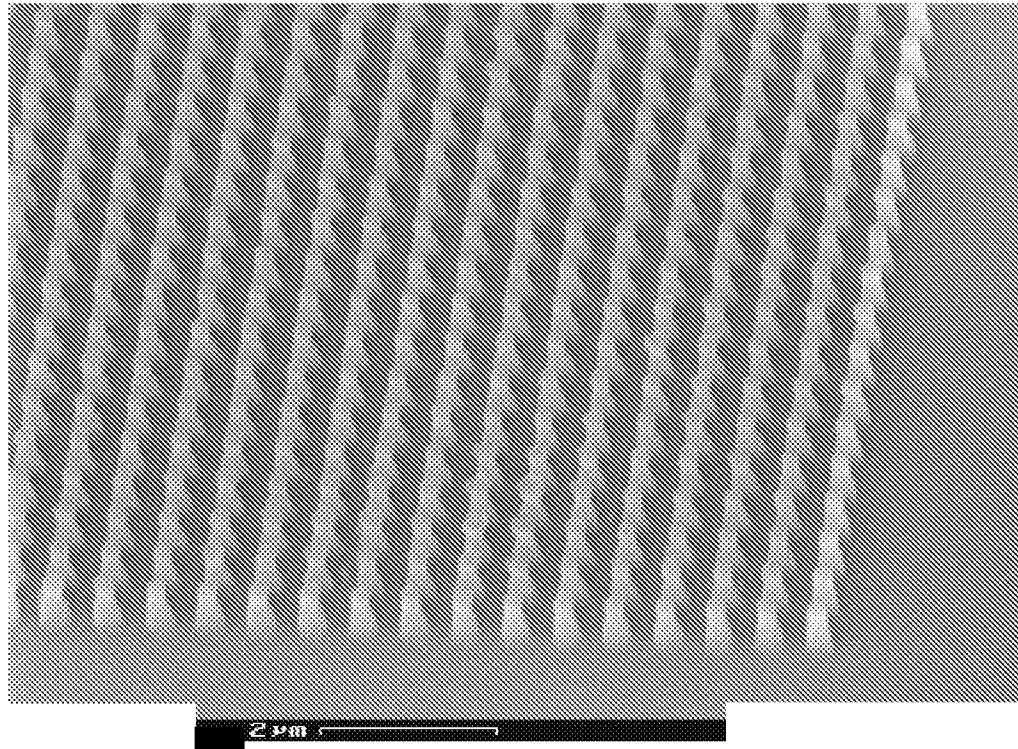


Figure 3

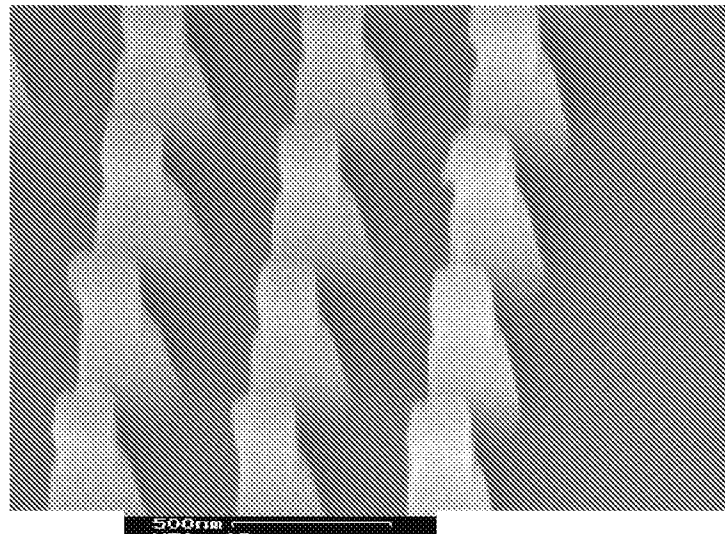


Figure 4

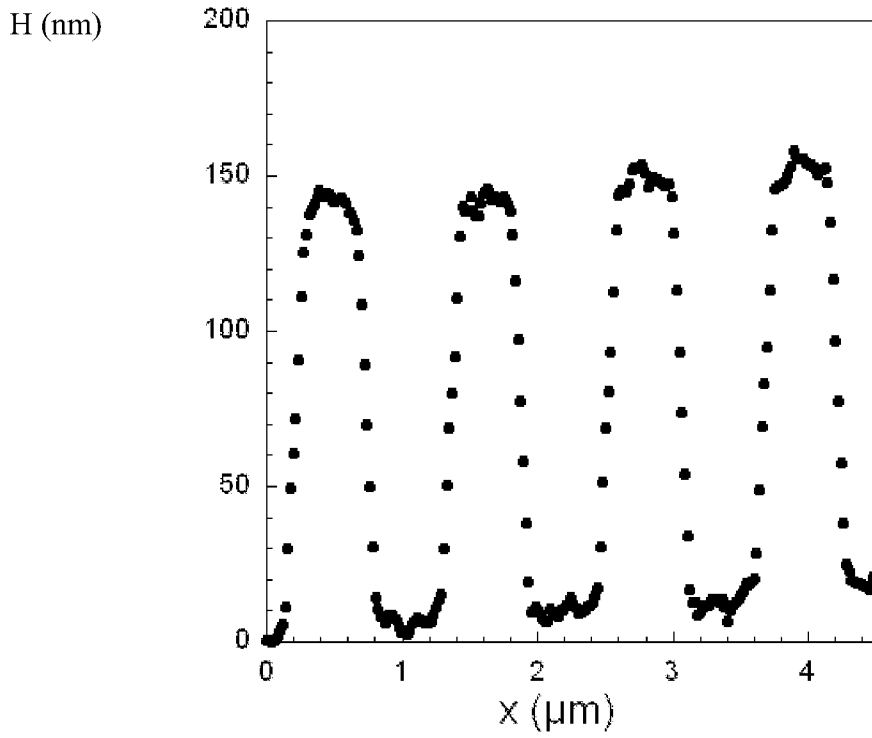


Figure 5a

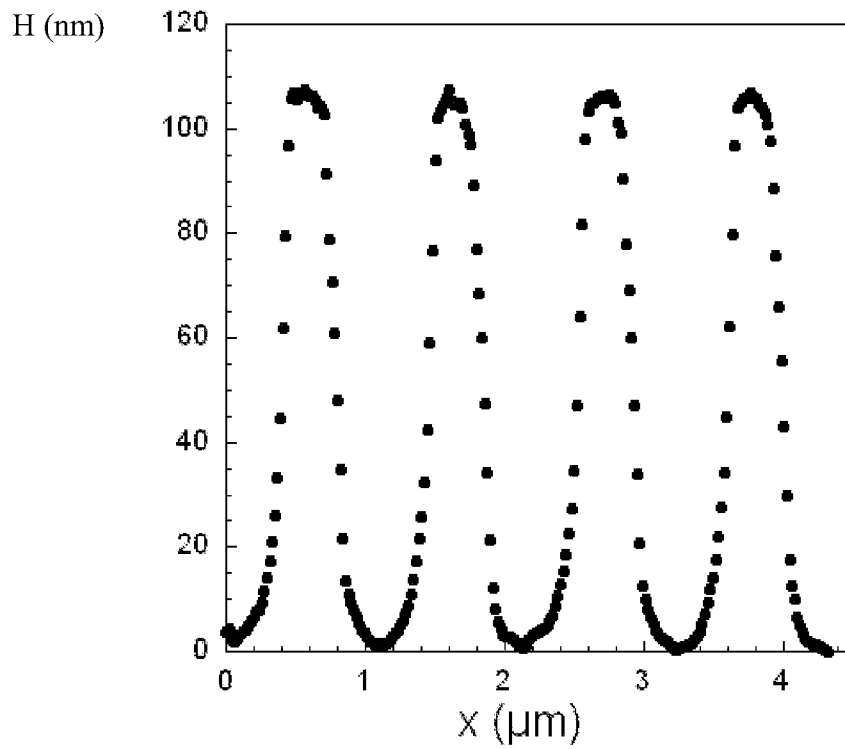


Figure 5b

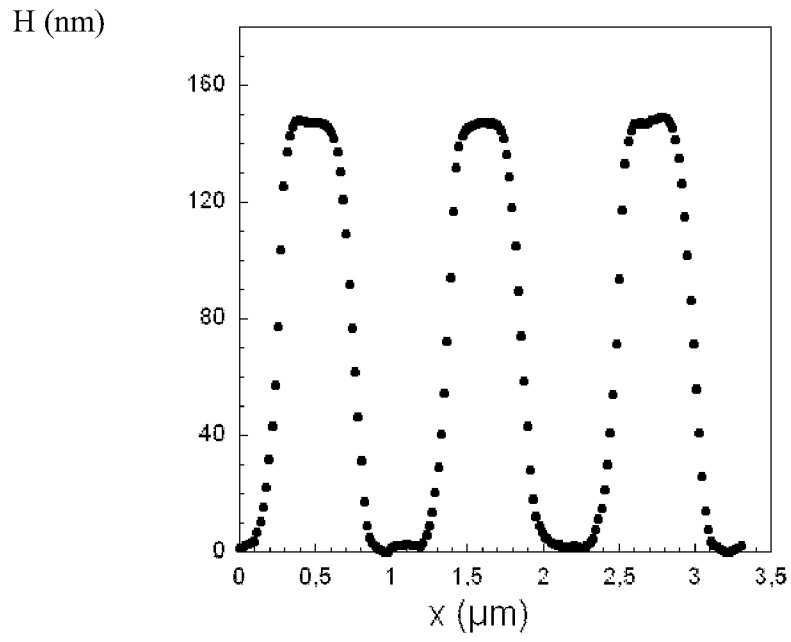


Figure 6a

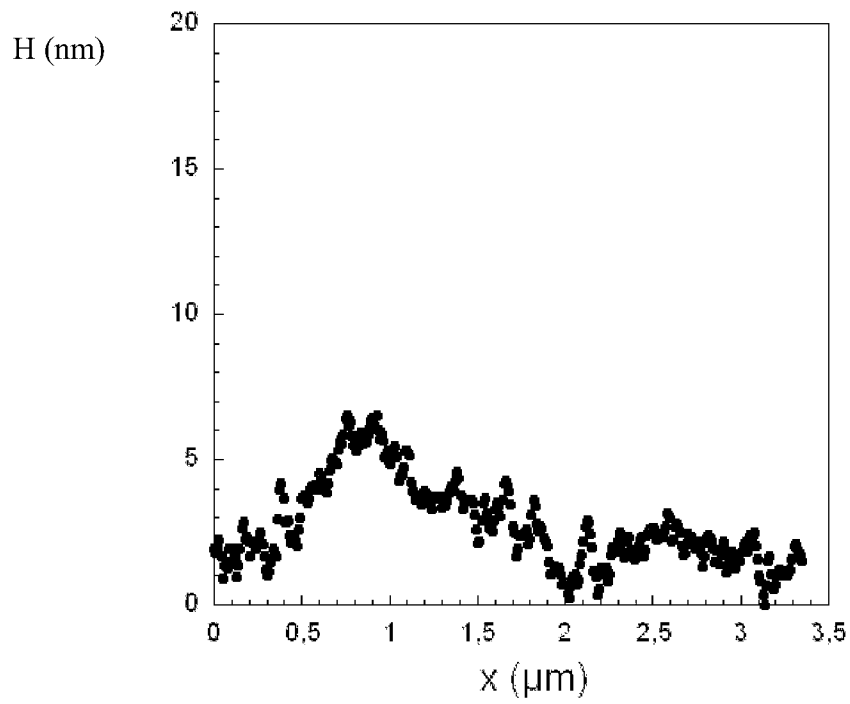


Figure 6b

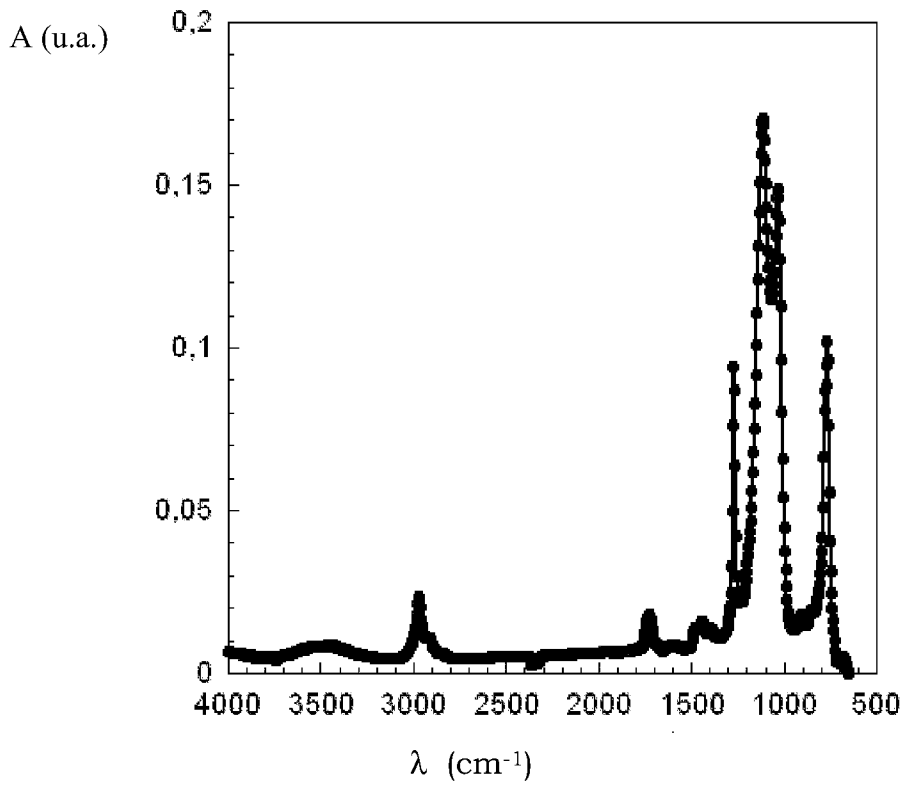


Figure 7a

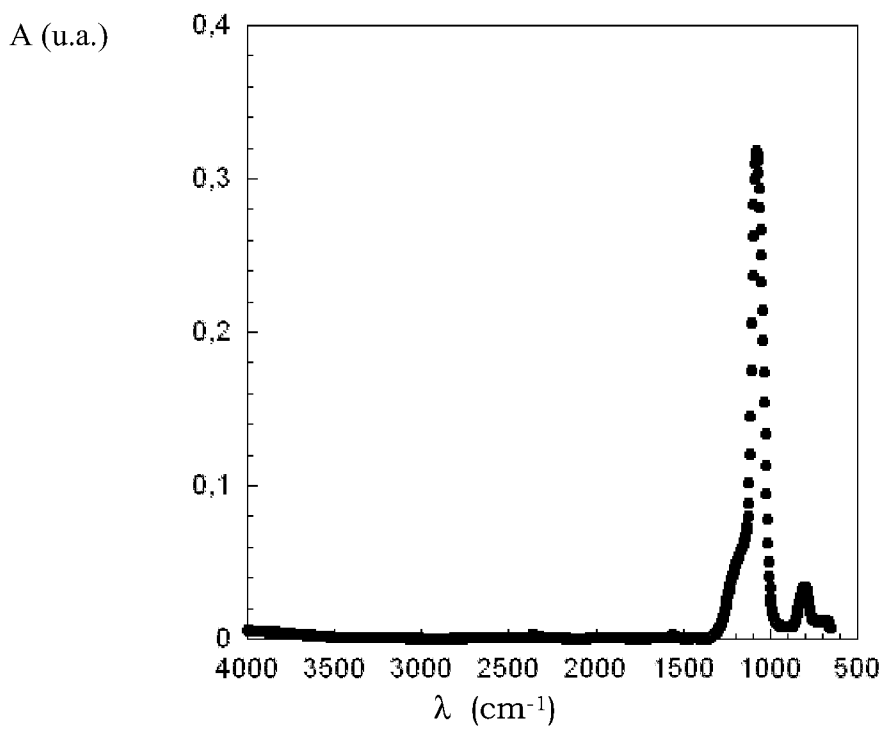


Figure 7b