(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
28 août 2014 (28.08.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/128371 A2

(51) Classification internationale des brevets :
B32B 15/08 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/000044

(22) Date de dépôt international :
24 février 2014 (24.02.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1300426 25 février 2013 (25.02.2013) FR

(71) Déposants : **COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25 rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs : **PORTHAULT, Hélène**; 5, rue Denis Papin, F-38000 Grenoble (FR). **LE CRAS, Frédéric**; 85 rue Fernand Soors, F- 33140 Villenave d'Ornon (FR). **FRANGER, Sylvain**; 1 rue A. Pecard, F- 91190 Gif sur Yvette (FR).

(74) Mandataire : **TALBOT, Alexandre**; Cabinet Hecké, 10 rue d'Arménie - Europole, BP 1537, F-38025 Grenoble Cedex 1 (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING 3D-STRUCTURED THIN FILMS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE RÉALISATION DE COUCHES MINCES STRUCTURÉES EN 3D

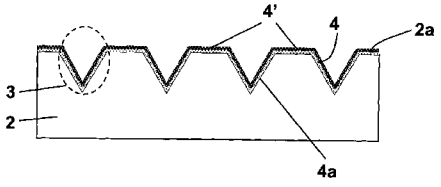


Figure 3A

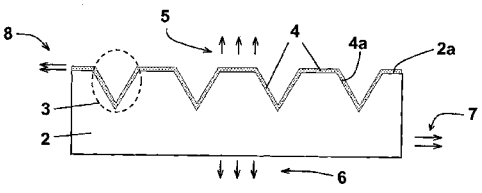


Figure 3B

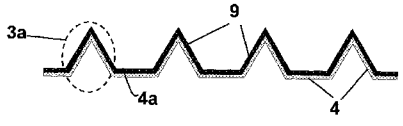


Figure 3C

(57) Abstract : The method for producing a stack of films provided with at least one 3D-structured pattern, comprises the following steps: - providing a first mould (2) having a textured front face (2a) comprising a first 3D pattern (3); - depositing a first film (4) of the stack on the textured front face (2a) so as to cover the first 3D pattern (3) by means of a continuous film (4), the first film having a first face (4a) in contact with the front face (2a) of the mould (2); - removing the first mould (2) so as to release the first face (4a) of the first film (4) having a second 3D pattern (3a) complementary to the first 3D pattern (3); - depositing a second film (9) of the stack on the first face (4a) of the first film (4), so as to cover the second 3D pattern (3a) by means of a continuous film.

(57) Abrégé : Le procédé de réalisation d'un empilement de couches munies d'au moins un motif structuré en 3D, comporte les étapes suivantes : - prévoir un premier moule (2) muni d'une face avant (2a) texturée comportant un premier motif 3D (3); - déposer une première couche (4) de l'empilement sur la face avant (2a) texturée de manière à recouvrir le premier motif 3D (3) au moyen d'une couche continue (4), la première couche ayant une première face (4a) en contact avec la face avant (2a) du moule (2); - retirer le premier moule (2) de manière à libérer la première face (4a) de la première couche (4) présentant un deuxième motif 3D (3a) complémentaire du premier motif 3D (3); - déposer une deuxième couche (9) de l'empilement sur la première face (4a) de la première couche (4), de manière à recouvrir le deuxième motif 3D (3a) au moyen d'une couche continue.

WO 2014/128371 A2

TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))*

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))*

Procédé de réalisation de couches minces structurées en 3D

Domaine technique de l'invention

L'invention est relative à un procédé de réalisation d'un empilement de couches minces comportant au moins un motif tridimensionnel structuré.

État de la technique

Depuis quelques décennies, le domaine des micro et nanotechnologies connaît une évolution incessante, qui s'est transformée au fil des ans en une course effrénée à la performance et à la miniaturisation. L'amélioration des procédés de réalisation de couches ou d'empilements de couches minces structurés, selon des formes géométriques en trois dimensions, n'échappe pas aux effets de cette évolution incessante. En effet, ce type d'empilements de couches minces offre un large spectre d'applications intéressantes, notamment pour réaliser des structures nanométriques ou micrométriques destinées à former des dispositifs microélectroniques, optiques, ou encore biotechnologiques.

À titre d'exemple, les micro-accumulateurs électrochimiques peuvent être réalisés par dépôts successifs en couches minces d'un matériau d'électrode positive, d'un électrolyte, et d'un matériau d'électrode négative. Cet empilement électro-chimiquement actif, peut avoir une épaisseur totale de quelques dizaines de micromètres. Il s'avère qu'une augmentation des performances de ce type de micro-accumulateurs peut être obtenue par une configuration d'électrodes non plus de géométrie planaire (2D ou en deux dimensions), mais de géométrie tridimensionnelle (3D).

L'article [On the electrochemistry of an anode stack for all-solid-state 3D-integrated batteries, L. Baggetto et al., Journal of Power Sources, 189(1) 402-410, (2009)] décrit la réalisation d'un substrat comportant des tranchées ou des pores non traversant, permettant d'atteindre des gains de surface avec un facteur de forme de l'ordre de 25 à 28. Le substrat muni de tranchées sert à former un empilement de couches minces pour la réalisation de micro-accumulateurs électrochimiques. Le substrat de silicium, est tout d'abord gravé pour créer les tranchées et augmenter la surface développée. L'étape de gravure est suivie d'un dépôt d'une couche barrière à la diffusion du lithium par ALD (ALD pour l'abréviation anglaise de « Atomic Layer Deposition »), puis une couche de silicium d'environ 50 nm constituant l'électrode négative est formée par LPCVD (LPCVD pour l'abréviation anglaise de « Low Pressure Chemical Vapour Deposition »). Ainsi, une demi-cellule électrochimique : substrat / couche barrière / anode, de géométrie 3D, a pu être réalisée.

Ce type d'empilement de couches minces permet d'améliorer les performances électrochimiques. En effet, l'article [3D negative electrode stacks for integrated all-solid-state lithium-ion microbatteries, L. Baggetto et al., Journal of Materials Chemistry, 20(18) 3703-3708, (2010)] décrit la réalisation de tests en électrolyte liquide de ce type de demi-cellule. Les résultats électrochimiques des tests réalisés ont montré que cette configuration 3D permet de multiplier la capacité de stockage par cinq en comparaison d'une configuration planaire. Cependant, ce type d'empilement de couches minces sur le substrat souffre d'un manque de conformité des épaisseurs des couches déposées. En outre, ce type d'architecture rend difficile le dépôt d'une couche d'électrolyte solide pour réaliser des micro-accumulateurs électrochimiques opérationnels.

Objet de l'invention

Il existe un besoin de prévoir un procédé de réalisation d'un empilement de couches comportant au moins un motif structuré en 3D, facile à mettre en œuvre, efficace et permettant d'obtenir des dépôts conformes sur l'ensemble des texturations.

On tend à satisfaire ce besoin en prévoyant un procédé de réalisation d'un empilement de couches comportant au moins un motif structuré en 3D, le procédé comportant les étapes suivantes :

- prévoir un premier moule muni d'une face avant texturée comportant un premier motif 3D ;
- déposer une première couche de l'empilement sur la face avant texturée de manière à recouvrir le premier motif 3D au moyen d'une couche continue, la première couche ayant une première face en contact avec la face avant du moule ;
- retirer le premier moule de manière à libérer, la première face de la première couche présentant un deuxième motif 3D complémentaire du premier motif 3D ;
- déposer une deuxième couche de l'empilement sur la première face de la première couche, de manière à recouvrir le deuxième motif 3D au moyen d'une couche continue.

Avantageusement, le motif 3D est formé par un trou borgne débouchant en face avant du premier moule.

On prévoit également le dépôt avantageux d'une troisième couche sur la deuxième couche, la troisième couche formant une couche d'électrolyte, et l'empilement des première, deuxième et troisième couches formant un empilement de couches électrochimiquement actif d'un micro-accumulateur électrochimique.

Description sommaire des dessins

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

- la figure 1 illustre schématiquement, une vue en perspective, d'un moule utilisé dans un procédé selon un mode particulier de mise en oeuvre ;
- la figure 2 illustre schématiquement, une vue en coupe selon l'axe AA du moule de la figure 1 ;
- les figures 3 à 7 illustrent schématiquement, en coupe, différentes étapes de réalisation du procédé selon différents modes de mise en œuvre ;
- les figures 8A et 8B illustrent des images réalisées par microscopie électronique à balayage d'un substrat recouvert par une couche d'oxyde de cobalt lithié.

Description de modes préférentiels de réalisation

Selon un mode particulier de mise en œuvre d'un procédé de réalisation d'un empilement de couches muni d'un motif structuré en 3D, une première étape du procédé consiste à prévoir un premier moule. Comme illustré aux figures 1 et 2, le premier moule 2 est muni d'une face avant 2a texturée, comportant un premier motif 3D 3 et éventuellement une partie sensiblement plane. Par motif 3D, on entend toute forme géométrique tridimensionnelle réalisée sur la face avant 2a du premier moule 2. La forme géométrique tridimensionnelle peut être soit sous forme d'une cavité débouchant sur la partie plane de la face avant 2a, soit un relief faisant saillie sur la partie plane de la face avant

2a. Autrement dit, la face avant 2a comportant le premier motif 3D est, soit une surface concave soit une surface convexe. À titre d'exemple et comme illustré à la figure 1, le premier motif 3D est une cavité ayant la forme d'une pyramide carrée renversée, dont la base est disposée sur la face avant 2a du premier moule 2. La face arrière du moule 2 peut être plane ou texturée.

Préférentiellement, la face avant 2a du premier moule 2 est électriquement conductrice. Le premier moule 2 peut être un feuillard métallique ou un substrat isolant recouvert d'une couche électriquement conductrice. Avantageusement, le premier moule 2 est un substrat en silicium revêtu d'une couche métallique à base de platine ou d'un autre métal noble. Le premier moule 2 comportant le premier motif 3D peut être réalisé par une technique classique utilisée dans le domaine de la microélectronique. Par exemple, en disposant d'un substrat de silicium, le premier motif 3D peut être réalisé à l'aide d'une gravure anisotropique par exemple une gravure RIE (RIE pour l'abréviation anglaise de « Reactive Ion Etching »), ou tout autre technique de micro-usinage en volume. Préférentiellement, la face avant 2a du premier moule 2 est lisse et présente le moins d'aspérité possible.

Comme illustré à la figure 3A, le procédé comporte également une étape de dépôt d'une première couche 4 de l'empilement sur la face avant texturée 2a du premier moule 2 de manière à recouvrir le premier motif 3D 3 au moyen d'une couche continue. Autrement dit, la première couche 4 recouvre complètement, et avantageusement de façon conforme, le motif 3 sans laisser aucune surface du motif 3D 3 découverte. En outre, la première couche 4 est déposée de manière à déborder du premier motif 3. Préférentiellement, la première couche 4 a une épaisseur comprise entre 10 nm et 40 μm. La première couche 4 ainsi réalisée, comporte une première face avant 4a en contact avec la face avant 2a du premier moule 2. De manière avantageuse, le dépôt de la couche 4 est un dépôt conforme permettant d'avoir des épaisseurs conformes de la première couche 4 dans

le motif 3 et sur la partie plane du premier moule 2. Un dépôt conforme de la première couche 4 permet d'obtenir une épaisseur sensiblement constante en tout point de ladite couche. Dès lors, la première couche 4 épouse la forme du premier moule 2 de manière que la première face 4a ait une forme géométrique identique à celle de la face avant 2a, et conserve à l'identique le dessin 3D présent sur le moule.

Au moins une première couche additionnelle 4' est avantageusement déposée sur la première couche 4. De même, la première couche additionnelle 4' est avantageusement une couche continue et/ou conforme. Ainsi, la surface de la première couche additionnelle 4' conserve sensiblement le même dessin du premier moule 2. Le dépôt de la première couche 4 et de la couche additionnelle 4' peut être réalisé par une technique classique de dépôt de couches minces, par exemple par un dépôt PVD (PVD pour l'abréviation anglaise de « Physical Vapor Deposition »), ou un dépôt CVD (CVD pour l'abréviation anglaise de « Chemical Vapor Deposition »), ou un dépôt LPCVD, ou encore un dépôt ALD.

Comme illustré aux figures 3B et 3C, après l'étape de dépôt d'au moins la première couche 4, le premier moule 2 est retiré de manière à libérer la première face 4a de la première couche 4 présentant ainsi un deuxième motif 3D 3a complémentaire du premier motif 3D 3. L'étape de retrait du premier moule 2, ou démoulage, permet de révéler la surface 4a de la première couche 4 qui a été en contact avec la face avant 2a du premier moule 2. Ainsi, l'état de surface de la première face avant 4a révélée, a avantageusement un état de surface sensiblement identique à l'état de surface de la face avant 2a du premier moule 2. Le démoulage peut être réalisé par tout moyen connu tel qu'une technique classique de transfert de couches minces, en appliquant une force d'arrachement 5 et 6 et/ou de cisaillement 7 et 8 et/ou de torsion (non représentée). Le retrait du premier

moule 2 peut également être réalisé par une gravure sélective pouvant éliminer le premier moule 2.

Une deuxième couche 9 est ensuite déposée sur la première face 4a de la première couche 4, après le retrait du premier moule 2, de manière à recouvrir le deuxième motif 3D 3a au moyen d'une couche continue. Ainsi, la deuxième couche 9 est avantageusement déposée sur la première face avant 4a qui a sensiblement le même état de surface que la face avant 2a du moule 2. Préférentiellement, la surface de la face avant 2a est dépourvue d'aspérités. Autrement dit, une surface ayant une faible rugosité, de préférence inférieure à 10 nm, et avantageusement une rugosité RMS inférieure à 5 nm. La deuxième couche 9 peut être déposée avec une technique de dépôt classique non conforme, sachant que le dépôt sera plus conforme sur une excroissance que dans une cavité.

Avantageusement, le premier motif 3 du premier moule 2 est formé par un trou borgne 3 débouchant en face avant 2a du premier moule 2. Un trou borgne 3 débouchant en face avant 2a permet ainsi de former, dans la première couche 4, un deuxième motif 3a en saillie de la première face avant 4a. Par ailleurs, les couches déposées, en utilisant des techniques de dépôt classiques telle qu'un dépôt PVD ou un dépôt de type spin-coating, sont de meilleures qualités sur des motifs 3D en saillie que sur des motifs 3D sous forme de cavités. Les dépôts classiques réalisés sur des motifs 3D en saillie permettent généralement de réaliser des couches plus conformes, en termes d'épaisseur et de continuité, en comparaison des dépôts réalisés dans des cavités. De ce fait, la deuxième couche 9 déposée sur la première couche 4 est avantageusement conforme et comporte elle-même un motif 3D en saillie. Dès lors, le dépôt d'une ou de plusieurs couches sur la deuxième couche 9 peut également être réalisé avec des techniques de dépôts classiques pour former un empilement de couches conformes.

Selon un mode particulier de mise en œuvre illustré à la figure 4, un substrat de support 10 est disposé sur la première couche 4, avant l'étape du retrait du premier moule 2. Le substrat de support 10 est disposé de manière que la première couche 4 soit interposée entre le substrat de support 10 et le premier moule 2. Dans le cas d'un dépôt, avant le démoulage, d'une ou de plusieurs couches additionnelles sur la première couche 4, le substrat de support 10 est alors disposé sur la dernière couche additionnelle déposée sur la première couche 4. Le substrat de support 10 fournit un support mécanique à la première couche (ou à l'empilement comportant la première couche 4 et les couches additionnelles) après le retrait du premier moule 2. Le substrat de support 10 est un substrat ayant une épaisseur largement supérieure à la somme des épaisseurs de la première couche 4 et des couches additionnelles 4'. Préférentiellement, l'épaisseur du substrat 10 est supérieure à 5 fois, et avantageusement supérieur à 10 fois, la somme des épaisseurs des couches (4 et 4') interposées entre le premier moule 2 et le substrat de support 10.

Avantageusement, le substrat de support 10 est un substrat adhésif. Par substrat adhésif, on entend un substrat dont au moins une des deux faces principales présente des propriétés adhésives de manière à être reportée sur l'empilement comportant le premier moule 2 et la première couche 4. Le substrat de support 10 peut ainsi être collé sur la première couche 4, et participer avantageusement à l'étape de décollement de la première couche 4 depuis le premier moule 2. En effet, les différents dépôts de couches minces (la première couche 4 et éventuellement la ou les couches additionnelles 4') peuvent être réalisés de manière que l'énergie de liaison entre chaque deux couches successives soit supérieure à une première énergie de liaison E1 entre la première couche 4 et le premier moule 2. De manière analogue, le substrat de support 10 adhésif peut être collé avec une énergie de liaison Ec supérieure à la première énergie de liaison E1. Dès lors, des forces de traction (5, 6) et/ou de cisaillement (7, 8) peuvent être

appliquées sur le premier moule 2 et le substrat de support 10, pour réaliser le décollement de la première couche 4 du premier moule 2. Comme illustré aux figures 4 et 5, les forces 5, 6, 7 et 8 peuvent réaliser, ainsi, le transfert de la première couche 4 du moule 2 vers le substrat de support 10. De ce fait, après le démoulage, la deuxième couche 9 peut être déposée sur la première face 4a comportant le deuxième motif 3a complémentaire du premier motif 3.

Le substrat de support 10 peut également être retiré de l'empilement comportant la première couche 4 après le retrait du premier moule 2. Le retrait du substrat de support 10 peut être effectué en attaquant chimiquement la liaison adhésive entre le substrat de support 10 et l'empilement, ou encore en dissolvant le substrat de support 10 dans un bain chimique, ou en utilisant toute autre technique connue. Ainsi, un empilement auto-porté comportant les première 4 et deuxième 9 couches minces peut être réalisé sans avoir recours à aucun substrat de support mécanique. Ce mode particulier de mise en œuvre, peut réaliser un empilement de couches ayant une épaisseur réduite, facilitant ainsi la miniaturisation des dispositifs comportant un tel empilement.

Dans le domaine de l'optique et de la photonique, la micro-structuration à des échelles inférieures à la longueur d'onde optique, notamment à des longueurs d'onde allant du visible au proche infrarouge, permet un traitement efficace du signal optique. En effet, il est désormais possible de piéger la lumière à la surface ou dans un volume d'un support et de la faire interagir avec d'autres grandeurs physiques dans des conditions entièrement nouvelles. À titre d'exemple, la deuxième couche 9 peut être à base de silice et le premier motif 3 peut être conformé de manière à réaliser des structures et des formes aussi diverses que des micropyramides et des réseaux de lignes, présentant des dimensions latérales et en profondeur conformes de l'ordre de quelques centaines, voire quelques dizaines de nanomètres. De

telles couches minces micro-structurées peuvent être utilisées pour réaliser des dispositifs dans le domaine des cellules photovoltaïques, ou encore dans le domaine de l'optoélectronique et de l'imagerie optique, par exemple des microlentilles, des guides d'onde, etc.

Le procédé de réalisation de l'empilement de couches minces décrit ci-dessus est un procédé facile à mettre en œuvre formant avantageusement un empilement de couches minces avec une architecture 3D, conformes et dépourvues d'aspérités. Ainsi, ce type de procédé peut être avantageusement mis en œuvre pour réaliser facilement et à grande échelle des dispositifs optoélectroniques ou optiques performants.

Selon un mode particulier de mise en œuvre illustré aux figures 6 et 7, une troisième couche 11 est déposée sur la deuxième couche 9. Autrement dit, la deuxième couche 9 est interposée entre les première 4 et troisième 11 couches. Selon ce mode de mise en œuvre avantageux, la deuxième couche 9 forme une couche d'électrolyte solide de sorte que l'empilement des première, deuxième et troisième couches 4, 9 et 11 forme un empilement de couches électrochimiquement actives 12 d'un micro-accumulateur électrique 13. Préférentiellement, le micro-accumulateur électrique 13 est un accumulateur au lithium (Li). L'électrolyte solide est un matériau électriquement isolant ayant une forte conductivité ionique. L'électrolyte solide peut être par exemple, en oxynitrure de lithium et de phosphore (LiPON), un matériau de la famille des Thio-LiSICON ($Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ ($0<x<1$)) ou encore un polymère solide SPE (SPE pour l'abréviation anglaise de « Solid Polymer Electrolyte »), etc.

Le micro-accumulateur électrique 13 comporte un premier collecteur 14 de courant électrique en contact avec la première couche 4 et un deuxième collecteur 15 de courant électrique en contact avec la troisième couche 11. Les premier 14 et deuxième 15 collecteurs de courant sont en matériau

électriquement conducteur, par exemple, en titane ou en tungstène. Les couches formant les premier 14 et deuxième 15 collecteurs de courant peuvent être déposées par des techniques classiques de dépôt sous vide comme la PVD, l'évaporation, etc. Préférentiellement, lesdites couches ont des épaisseurs suffisantes pour couvrir les aspérités de surface des première 4 et troisième 11 couches. Typiquement, les premier 14 et deuxième 15 collecteurs de courant ont des épaisseurs comprises entre 0,5 et 5 µm.

Avantageusement, ce mode de mise en œuvre comporte également le dépôt d'une couche additionnelle 4' électriquement conductrice sur la première couche 4, avant l'étape de retrait du premier moule 2. Ladite couche additionnelle 4' est configurée pour former le premier collecteur 14 de courant du micro-accumulateur électrique 13 (cf. figures 3A et 7). Autrement dit, la couche additionnelle 4' est configurée pour collecter le courant soit cathodique soit anodique généré dans la première couche 4 du micro-accumulateur électrique 13.

La couche additionnelle 4' (ou 14) peut être déposée par PVD, CVD, LPCVD ou ALD avant l'étape de retrait du premier moule 2. À titre d'exemple, la couche 4' (ou 14) peut être à base de platine (Pt), de titane (Ti) ou à base d'or (Au). Préférentiellement, la couche 4' (ou 14) a une épaisseur allant de 10 nm à quelques micromètres.

De manière plus avantageuse, le substrat de support 10 est un substrat électriquement conducteur et il est configuré pour former le premier collecteur 14 de courant du micro-accumulateur électrique 13.

Le procédé de réalisation du micro-accumulateur 13 décrit ci-dessus est un procédé facile à mettre en œuvre formant avantageusement un empilement de couches 12 électrochimiquement actif avec une architecture 3D. Le

démoulage de la première couche 4 permet de déposer la couche d'électrolyte solide (la deuxième couche 9) sur une surface lisse dépourvue d'aspérités. Ainsi, ce mode de mise œuvre peut réaliser un empilement de couches minces conformes avec une architecture 3D, permettant ainsi d'améliorer les performances du micro-accumulateur électrique. Effectivement, une architecture 3D permet d'augmenter la capacité surfacique, et ainsi de maximiser la densité d'énergie de l'empilement tout en maintenant de faibles distances de transport ioniques et électroniques.

Selon un autre mode particulier de réalisation, les première 4 et troisième 11 couches peuvent former respectivement l'anode et la cathode du micro-accumulateur électrique 13. Par anode d'un micro-accumulateur électrochimique, on entend une électrode configurée de manière à comporter une réaction électrochimique d'oxydation destinée à émettre des électrons lorsque le micro-accumulateur électrique est en mode actif, autrement dit lorsqu'il débite un courant électrique. Préférentiellement, l'anode du micro-accumulateur électrique 13 comporte du lithium métal, un composé capable d'insérer réversiblement du lithium ou un composé pouvant former un alliage avec le lithium. L'anode a, de préférence, une épaisseur comprise entre 10 nm et 22 μm, avantageusement entre 10 nm et 10 μm.

Par cathode d'un micro-accumulateur électrochimique, on entend une électrode configurée de manière à être le siège d'une réaction électrochimique de réduction destinée à intercaler des ions, par exemple de lithium, lorsque le micro-accumulateur est en décharge, autrement dit, lorsqu'il fournit un courant électrique. Préférentiellement, la cathode du micro-accumulateur électrique 13 comporte un oxyde lithié d'un métal de transition, ou d'un mélange de métaux (M), de formule LiM_xO_y, ou un matériau choisi parmi l'oxysulfure de titane (TiOS), le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) et le disulfure de titane (TiS_2). De préférence, la cathode a une épaisseur comprise entre 500 nm et 10μm, avantageusement entre 1

µm et 5 µm. De manière générale, les épaisseurs des différentes couches formant le micro-accumulateur électrique 13 peuvent varier de quelques nanomètres à plusieurs micromètres, l'épaisseur totale de l'empilement ne dépassant pas quelques dizaines de micromètres.

Selon un autre mode particulier de mise en œuvre, les première 4 et troisième 11 couches peuvent former respectivement la cathode et l'anode du micro-accumulateur électrique 13. Avantageusement, la face avant texturée 2a du premier moule 2 est électriquement conductrice, et la première couche 4 est déposée par un électrodépôt en voie hydrothermale. À titre d'exemple, le premier moule 2 peut être un feuillard métallique à base de titane ou à base d'un métal noble comme le platine. Le premier moule 2 peut être également un substrat, par exemple un substrat de silicium ou un substrat polymère de type PEN ou PET, recouvert par une couche métallique. Le substrat peut avoir une épaisseur allant de quelques dizaines de micromètres à quelques centaines de micromètres. L'épaisseur de la couche métallique est largement inférieure à celle du substrat, elle est au moins dix fois inférieure à l'épaisseur du substrat sur lequel elle est déposée.

L'électrodépôt en voie hydrothermale peut être réalisé dans une enceinte étanche sous pression à des températures comprises entre 125 et 250 °C. Lors d'un électrodépôt d'un oxyde lithié, à base d'au moins un métal de transition « M », de formule LiM_xO_y, l'enceinte comporte une solution électrolytique comportant, de préférence, un sel métallique à base du métal de transition « M » et un sel de lithium. Avantageusement, le sel métallique est de type nitrate ou acétate du métal de transition « M », et/ou le sel de lithium est un sel d'hydroxyde de lithium (LiOH). Ledit métal de transition « M » est avantageusement choisi dans le groupe comprenant le nickel, le cobalt, le titane, le manganèse, et un mélange de ces métaux. Avantageusement, la première couche 4 déposée comporte un oxyde lithié comportant du cobalt, ou du manganèse, ou du nickel, ou encore du titane.

Préférentiellement, la première couche déposée est à base d'un oxyde de cobalt lithié ($LiCoO_2$), ou d'un oxyde de nickel lithié ($LiNiO_2$) ou d'un oxyde de manganèse lithié ($LiMn_2O_4$) ou d'un oxyde de titane lithié ($Li_4Ti_5O_{12}$). Ainsi, le sel métallique de la solution est un nitrate ou acétate de cobalt (Co), ou de nickel (Ni), ou de manganèse (Mn) ou de titane (Ti). Les concentrations en sel métallique et en sel de lithium peuvent varier de quelques millièmes de mol/L à plusieurs mol/L.

Lors de l'électrodépôt en voie hydrothermale, la pression au sein de l'enceinte est auto générée par une évaporation d'une partie de la solution électrolytique, et elle correspond à la pression de vapeur saturante. Préférentiellement, l'enceinte est maintenue à une température configurée pour maintenir une pression de vapeur saturante au sein de l'enceinte comprise entre 4 et 45 bars. La température est, de préférence, comprise entre 125°C et 250°C. Le substrat sur lequel l'électrodépôt est envisagé et une contre-électrode, sont plongés dans la solution électrolytique à l'intérieur de l'enceinte étanche. La contre-électrode est préférentiellement à base de platine ou d'un autre métal noble. Dès lors, l'électrodépôt est réalisé en imposant un courant ou une tension entre le substrat et la contre-électrode. La densité de courant imposée entre le substrat et la contre-électrode est généralement comprise entre 0,1 et 100 mA/cm^2. Le temps de l'électrodépôt en voie hydrothermale dépend de la nature de la couche à déposer ainsi que de son épaisseur, il est typiquement compris entre quelques minutes et quelques dizaines d'heures. L'électrodépôt en voie hydrothermale permet de déposer des couches ayant des épaisseurs comprises entre des dizaines de nm et des dizaines de µm.

La réalisation de la première couche 4, par exemple en $LiCoO_2$, par un électrodépôt en voie hydrothermale permet avantageusement de former une couche mince, sur des substrats texturés, ayant de très bonnes conformités qui peuvent être comprises entre 80 et 100%. Par conformité, on entend un

taux qui est calculé à partir de la différence d'épaisseur entre différentes zones de la couche déposée. Les figures 8A et 8B représentent des images réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une couche mince de $LiCoO_2$ formée par électrodépôt en voie hydrothermale sur un substrat texturé à base de silicium. L'électrodépôt a été réalisé à une température de 125 °C pendant une heure, en utilisant une densité de courant de 3 $mA.cm^{-2}$ et une solution électrolytique comportant du LiOH avec une concentration de 4 $mol.L^{-1}$ et du $Co(NO_3)_2$ avec une concentration de 0,5 $mol.L^{-1}$. Les figures 8A et 8B représentent respectivement une vue en perspective, et une vue en coupe et de côté du substrat recouvert par la couche de $LiCoO_2$. Le substrat texturé comporte des cavités sous forme de pyramides renversées. La pyramide a une base carrée d'une taille de 20 x 20 μm^2, et une hauteur de 15 μm. Comme on peut observer sur les images MEB, l'électrodépôt en voie hydrothermale permet avantageusement la formation d'une couche en $LiCoO_2$ d'une épaisseur d'environ de 2,56 μm, ayant une très bonne conformité, de l'ordre de 97 %, entre le fond des cavités et la surface.

La technique d'électrodépôt en voie hydrothermale permet avantageusement la réalisation de couches conformes même sur des substrats texturés comportant des cavités, contrairement aux techniques de dépôts classiques, comme le dépôt PVD qui induit des effets d'ombrage importants. De tels effets peuvent s'avérer néfastes pour la réalisation d'un empilement comportant plusieurs couches électrochimiquement actives, destinées à former un micro-accumulateur électrochimique. De plus, la technique d'électrodépôt en voie hydrothermale se distingue par rapport aux techniques de dépôt sous vide classiques notamment, les dépôts ALD, PVD et CVD, en ce qu'elle peut avoir une vitesse de dépôt élevée, typiquement une vitesse comprise entre 10 et 300 nm/min. À titre de comparaison, les vitesses de dépôt de couches $LiCoO_2$ par PVD sont très lentes, elles sont typiquement d'une dizaine de nm/min.

Avantageusement, l'électrodépôt de la première couche 4 par voie hydrothermale peut être suivi d'un traitement thermique à une température comprise entre 300 et 1100 °C. Autrement dit, la première couche est chauffée à une température comprise dans cette gamme de températures. Le traitement thermique peut être réalisé dans une atmosphère inerte ou réactive selon les propriétés recherchées et la nature du matériau déposé. En particulier, le traitement thermique permet d'obtenir, de manière avantageuse, des propriétés particulières de la première couche 4 électrodéposée en voie hydrothermale, notamment des propriétés liées à la densification et à la cristallinité de la couche déposée. Dès lors, le traitement thermique peut avantageusement améliorer la qualité de la première couche, engendrant de ce fait une amélioration des grandeurs caractéristiques des micro-accumulateurs électriques tout solide, comme la capacité et la tenue au cyclage.

Revendications

1. Procédé de réalisation d'un empilement de couches comportant au moins un motif structuré en 3D, le procédé comportant les étapes suivantes :

- prévoir un premier moule (2) muni d'une face avant (2a) texturée comportant un premier motif 3D (3) ;
- déposer une première couche (4) de l'empilement sur la face avant (2a) texturée de manière à recouvrir le premier motif 3D (3) au moyen d'une couche continue (4), la première couche ayant une première face (4a) en contact avec la face avant (2a) du moule (2) ;

procédé caractérisé en ce qu'il comporte les étapes successives suivantes :

- retirer le premier moule (2) de manière à libérer la première face (4a) de la première couche (4) présentant un deuxième motif 3D (3a) complémentaire du premier motif 3D (3) ;
- déposer une deuxième couche (9) de l'empilement sur la première face (4a) de la première couche (4), de manière à recouvrir le deuxième motif 3D (3a) au moyen d'une couche continue.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'avant le retrait du premier moule (2), au moins une première couche additionnelle (4') est déposée sur la première couche (4), la première couche (4) séparant la première couche additionnelle (4') du premier moule (2).

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le motif 3D (3) est formé par un trou borgne (3) débouchant en face avant (2a) du premier moule (2).

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'avant le retrait du premier moule (2), un substrat de support (10) est

disposé sur la première couche (4) de manière que la première couche (4) soit interposée entre le moule (2) et le substrat de support (10).

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le substrat de support (10) est un substrat adhésif configuré de manière à être collé à une couche continue de l'empilement.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le substrat support (10) est enlevé après le retrait du premier moule (2).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'une troisième couche (11) est déposée sur la deuxième couche (9) formant une couche d'électrolyte, et en ce que l'empilement des première, deuxième, et troisième couches (4, 9, 11) forme un empilement de couches électrochimiquement actif (12) d'un micro-accumulateur électrique (13).

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les première et troisième couches (4, 11) forment l'anode et la cathode du micro-accumulateur électrique (13).

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la face avant texturée (2a) du moule (2) est électriquement conductrice, et en ce que la première couche (4) est déposée par un électrodépôt en voie hydrothermale.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la première couche (4) comporte un oxyde lithié d'au moins un métal de transition choisi dans le groupe comprenant le nickel, le cobalt, le manganèse, le titane et un mélange de ces métaux.

11. Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce qu'après l'électrodépôt en voie hydrothermale, la première couche (4) est chauffée à une température comprise entre 300 °C et 1100 °C.

12. Procédé selon les revendications 2 et 7, caractérisé en ce que la première couche additionnelle (4') est une couche électriquement conductrice formant un premier collecteur de courant (14) du micro-accumulateur électrique (13).

13. Procédé selon les revendications 4 et 7, caractérisé en ce que le substrat de support (10) est électriquement conducteur, et en ce qu'il forme le premier collecteur de courant (14) du micro-accumulateur électrique (13).

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la première couche additionnelle (4') a une épaisseur allant de 10 nm à quelques micromètres.

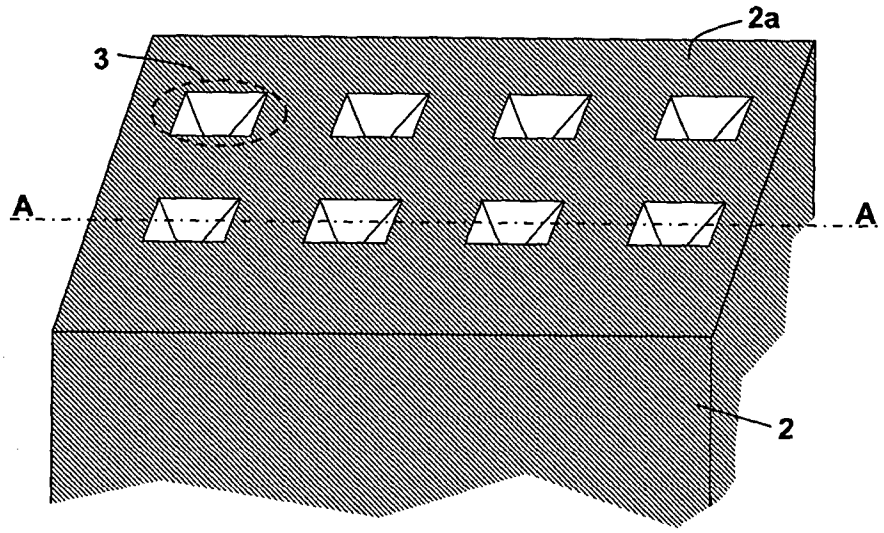


Figure 1

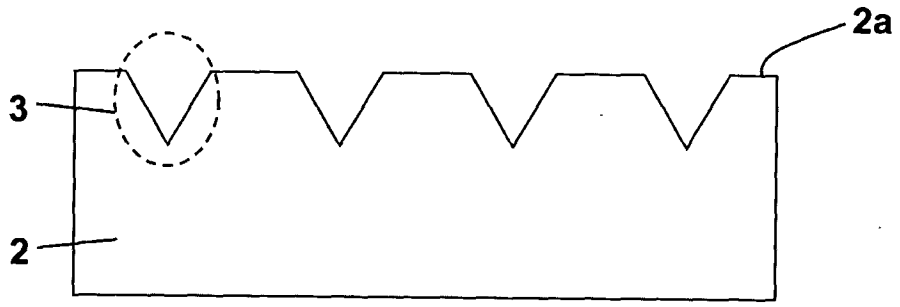


Figure 2

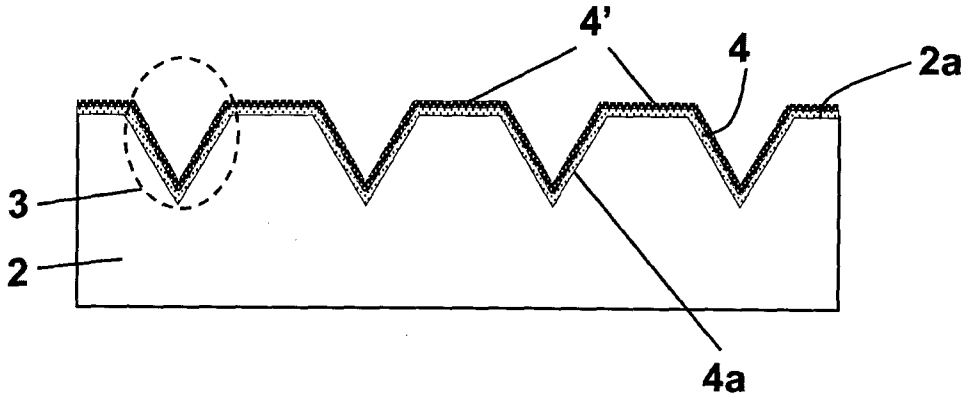


Figure 3A

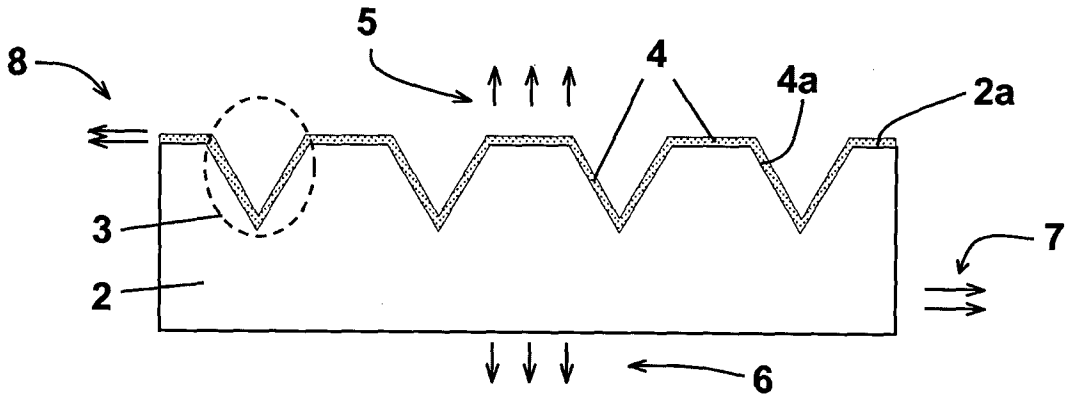


Figure 3B

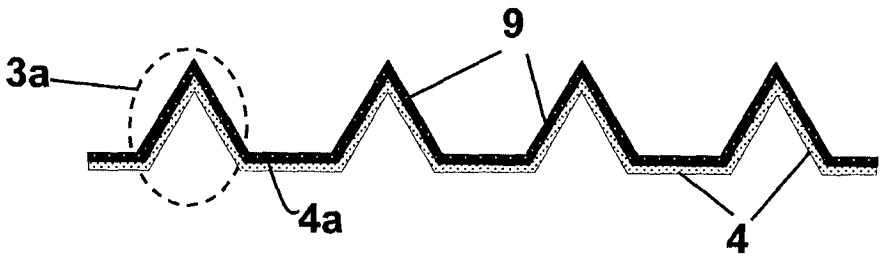


Figure 3C

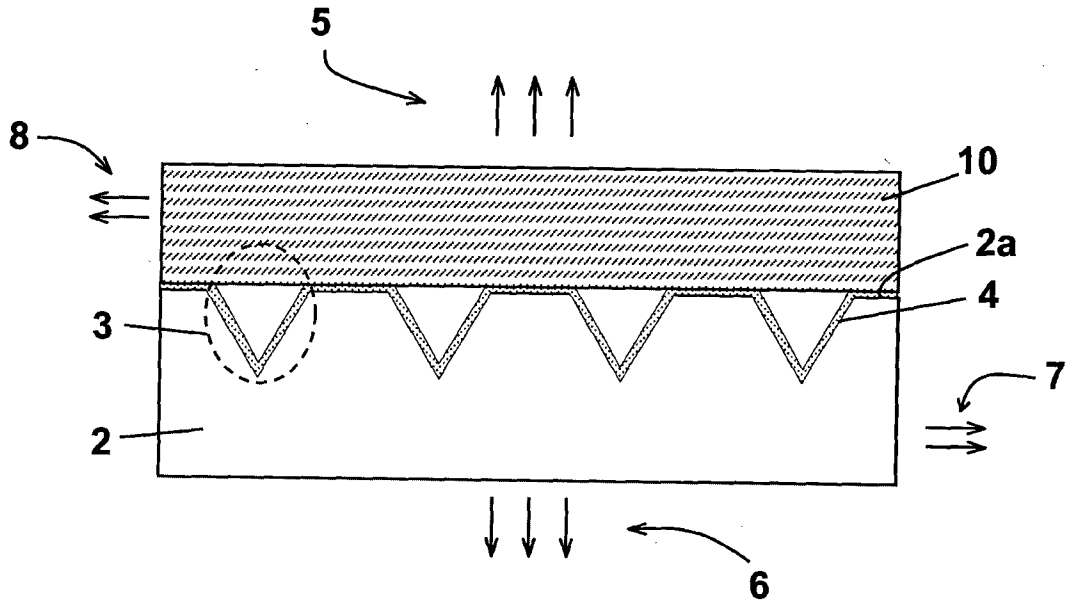


Figure 4

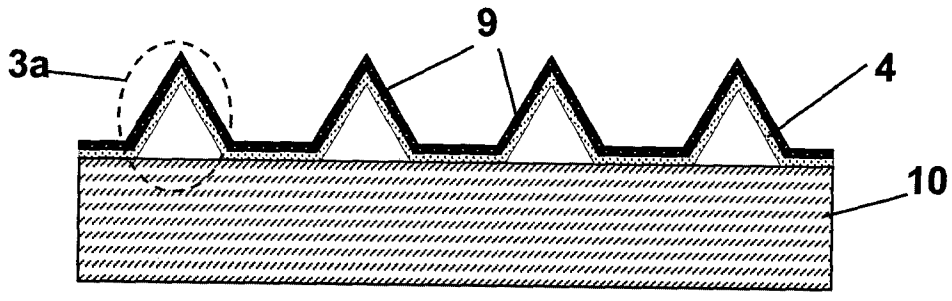


Figure 5

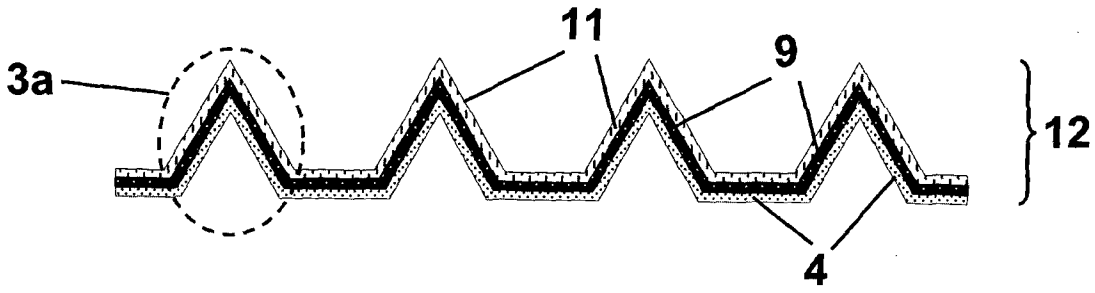


Figure 6

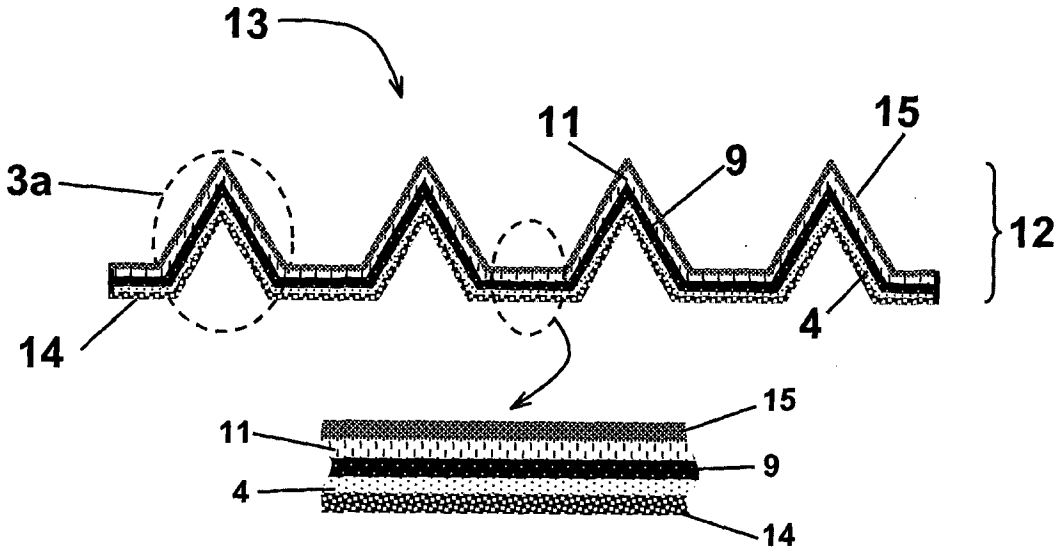


Figure 7

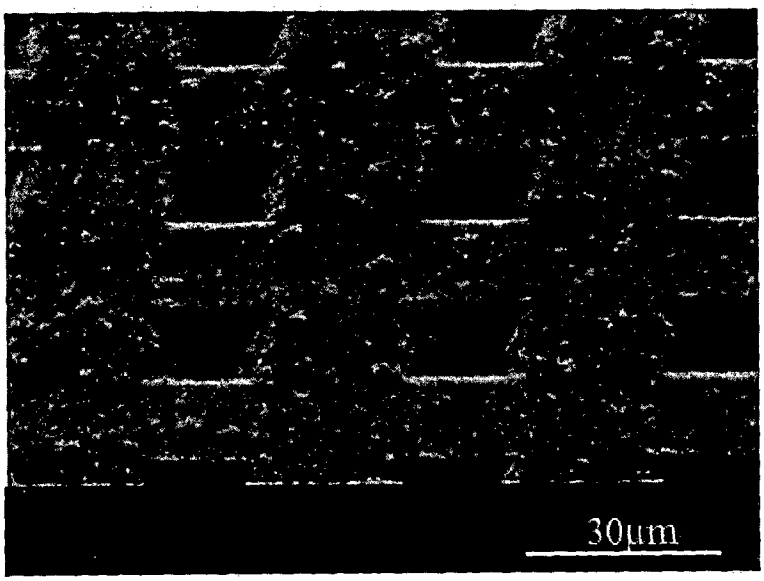


Figure 8A

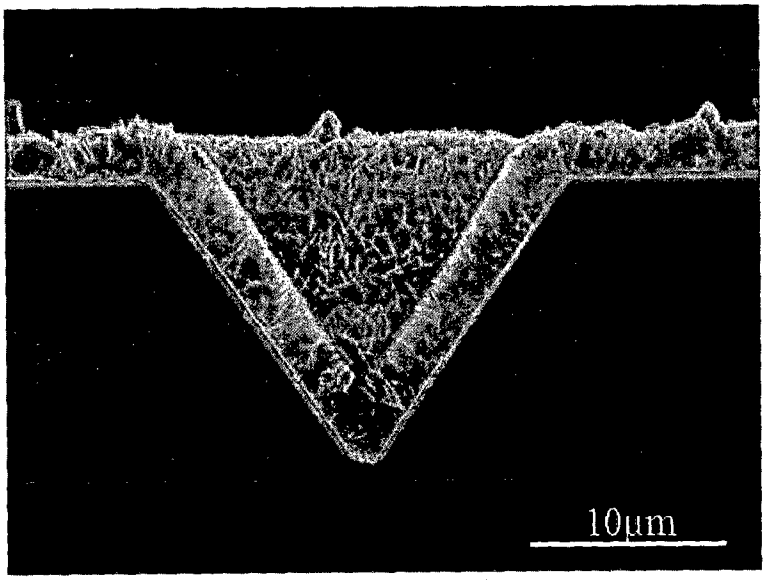


Figure 8B