

⑤④ DISPOSITIF DE STOCKAGE D'ENERGIE.

②② Date de dépôt : 27.10.17.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES —
FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 03.05.19 Bulletin 19/18.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 23.07.21 Bulletin 21/29.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : OUKASSI SAMI, DUBARRY
CHRISTOPHE et PONCET SEVERINE.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HAUTIER.



DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un dispositif de stockage d'énergie par voie électrochimique.

L'invention trouve pour application avantageuse, mais non limitative, la fabrication de dispositifs microélectroniques. Par dispositif microélectronique, on entend tout type de dispositif réalisé avec les moyens de la microélectronique. Ces dispositifs englobent notamment en plus des dispositifs à finalité purement électronique, des dispositifs micromécaniques ou électromécaniques (MEMS, NEMS...) ainsi que des dispositifs optiques ou optoélectroniques (MOEMS...).

Un intérêt spécifique de l'invention est la réalisation de dispositifs de stockage d'énergie électrochimique. Cela inclut notamment les dispositifs du type batterie, accumulateur ou condensateur utilisant un électrolyte.

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

Les systèmes de stockage d'énergie électrochimique sont de manière générale réalisés par des dépôts successifs sur un substrat d'un premier collecteur de courant, d'une première électrode, d'un électrolyte ou conducteur ionique, d'une deuxième électrode, et d'un deuxième collecteur de courant. Une encapsulation, par le biais de dépôt de couches supplémentaires, ou par report de capot, est souvent nécessaire pour protéger le système de la réactivité chimique avec l'oxygène et la vapeur d'eau.

La migration d'un ou plusieurs ions entre les deux électrodes à travers l'électrolyte permet soit de stocker de l'énergie ou de la délivrer vers un circuit externe.

Des dispositifs électroniques innovants et multifonctionnels tels que les objets connectés, notamment suivant la tendance de l'internet des objets ou qui peuvent être portés, nécessitent dorénavant souvent un composant de stockage d'énergie qui puisse s'intégrer dans l'architecture globale et assurer une fonction structurale supplémentaire, en plus de celle de source d'énergie. Un aspect de cette intégration est la transparence du support du composant de stockage d'énergie.

En dépit des avantages évidents à disposer de composants de stockage d'énergie transparents, par exemple pour des applications telles que des fenêtres connectées, des écrans transparents ou encore des lunettes de réalité augmentée, la réalisation et la caractérisation de tels composants paraissent encore bien peu développées, et on peut classer l'art antérieur en deux catégories, en fonction de l'approche adoptée pour assurer un degré de transparence du composant.

Dans un premier cas, on forme le composant de stockage d'énergie avec des matériaux intrinsèquement transparents. Dans ce cas de figure, le composant de stockage, souvent batterie ou condensateur, est constitué d'un empilement de matériaux qui présentent tous une transparence intrinsèque. Il peut s'agir aussi de matériaux présentant une très faible épaisseur de sorte à minimiser l'opacité totale du composant.

Ce type de composant présente l'inconvénient d'une faible performance globale de stockage d'énergie. En effet les épaisseurs sont souvent faibles pour optimiser la transparence globale, et limitent ainsi le volume de matière utilisé pour le stockage (électrodes d'insertion) ou présentent une capacité de stockage intrinsèque plus faible que celle obtenue par des matériaux conventionnels, moins transparents.

Une autre voie actuellement explorée est une architecture de composant intégrant des matériaux opaques structurés en grille sur le substrat de support. Dans ce cas de figure, un degré de transparence est obtenu par structuration de matériaux conventionnels sous forme d'une grille. La géométrie de la grille permet de moduler la transparence globale du composant, tout en sélectionnant des matériaux conventionnels à haute performance électrochimique, abstraction faite de leurs propriétés optiques. Cette approche permet également de décorrélérer la transparence et la capacité de stockage des composants, étant donné que l'augmentation d'épaisseur des électrodes permet d'augmenter la capacité de stockage sans modifier le taux d'ouverture de la grille (ratio surface matériaux opaque/surface transparente) et par conséquent la transparence.

Ce type de composants présente néanmoins un inconvénient : l'augmentation des épaisseurs d'électrodes induit une dégradation des

propriétés optiques, ce qui limite de façon considérable la décorrélation entre propriétés optiques et électrochimiques.

Il existe donc actuellement un besoin pour des dispositifs comprenant des composants de stockage d'énergie électrochimique portés par un substrat transparent et ayant un rendement suffisant sans impacter de manière réductrice la transparence du substrat. C'est un objet de l'invention que de pallier au moins en partie les inconvénients des techniques actuelles pour y parvenir.

10 RESUME DE L'INVENTION

Un aspect non limitatif de l'invention est relatif à un dispositif de stockage d'énergie, comprenant un substrat présentant une portion optiquement transparente dans un intervalle de longueurs d'ondes prédéfini, et au moins un système de stockage d'énergie électrochimique comprenant, à partir d'une face de la portion transparente, un empilement présentant successivement un premier collecteur de courant, une première électrode, un électrolyte, une deuxième électrode, un deuxième collecteur de courant, l'empilement étant recouvert au moins partiellement d'une couverture, caractérisé en ce qu'au moins une partie de la couverture comporte un coefficient d'absorbance de lumière supérieur ou égal à 80%, de préférence supérieur à 90%.

Ainsi, une partie de la lumière dirigée vers le substrat est absorbée par le système de stockage. Alors que l'on aurait pu penser que cette caractéristique est défavorable, car la transmission de lumière au travers du dispositif complet pourrait être impactée, le demandeur a constaté que cette absorption permet une élévation de température du système de stockage, ce qui favorise son rendement, en optimisant les échanges ioniques et/ou électrochimique dans l'empilement. Cela permet aussi de réduire la transmission de lumière diffuse au travers du dispositif, augmentant dès lors le contraste optique.

Un autre aspect séparable de la présente invention concerne un procédé de fabrication d'un dispositif.

Un autre aspect séparable de l'invention concerne un dispositif de stockage d'énergie, comprenant un substrat présentant une portion

optiquement transparente dans un intervalle de longueurs d'ondes prédéfini, et au moins un système de stockage d'énergie électrochimique comprenant, à partir d'une face de la portion transparente, un empilement présentant successivement un premier collecteur de courant, une première électrode, un électrolyte, une deuxième électrode, un deuxième collecteur de courant. Avantageusement, le système de stockage présente, suivant une dimension perpendiculaire à l'épaisseur du substrat, une largeur décroissante en s'éloignant de la face du substrat.

Grâce à cet aspect, on assure, d'une part, la limitation de l'ombrage et ainsi une transmission optimale dans une plus grande gamme angulaire (dispositif/observateur) et, d'autre part, une diminution des phénomènes diffusion et diffraction de la lumière.

Dans le cas non limitatif de la combinaison de l'aspect de l'invention lié à la couverture et de celui lié à la largeur décroissante, les flancs du système sont avantageusement recouverts de la couverture et forment ainsi une surface importante de récupération d'énergie par absorption optique, de sorte à chauffer l'empilement de couches du système de stockage électrochimique.

BREVE INTRODUCTION DES FIGURES

D'autres caractéristiques, buts et avantages de la présente invention apparaitront à la lecture de la description détaillée qui suit, en regard des dessins annexés, donnés à titre d'exemples, non limitatifs, et sur lesquels :

- La FIGURE 1 illustre en perspective un dispositif de stockage d'énergie doté d'un système organisé en grille sur un substrat ;
- les FIGURES 2a à 2f présentent des étapes successives d'un mode de réalisation non limitatif de réalisation d'un dispositif de l'invention.
- Les FIGURES 3 à 5 montrent des configurations alternatives possibles du système de stockage d'énergie ;
- Les FIGURES 6a à 6d présentent quatre exemples de répartition du système de stockage d'énergie sur la face d'un substrat.

Les dessins sont donnés à titre d'exemples et ne sont pas limitatifs de l'invention.

Ils constituent des représentations schématiques de principe destinées à faciliter la compréhension de l'invention et ne sont pas nécessairement à l'échelle des applications pratiques. En particulier, les épaisseurs relatives des couches ne sont pas représentatives de la réalité.

5

DESCRIPTION DETAILLEE

Avant d'entamer une revue détaillée de modes de réalisation de l'invention, sont énoncées ci-après des caractéristiques optionnelles qui peuvent éventuellement être utilisées suivant toute association ou

10 alternativement :

- la au moins une partie de la couverture 30 comporte au moins une couche d'un oxyde ou d'un nitrure métallique ou d'un oxyde ou d'un nitrure d'un matériau semi-conducteur, de préférence du silicium, ou de silicium amorphe ;
- 15 - la au moins une partie de la couverture 30 présente une surface exposée texturée configurée pour accroître l'absorbance de lumière ;
- la surface exposée texturée comprend des motifs en relief ;
- la surface exposée texturée comprend une rugosité RMS supérieure ou égale à 100 nm ;
- 20 - la au moins une partie de la couverture 30 comporte un revêtement superficiel antireflet ;
- la au moins une partie de la couverture 30 couvre l'intégralité de l'empilement 29 ; cela signifie que l'ensemble des couches superposées est recouvert au niveau de la face du substrat 10, limitant
- 25 les parties éventuellement non recouvertes aux portions de collecteurs dont l'exposition est éventuellement utile à une reprise de contact par la face du substrat 10 (une reprise de contact par la face opposée du substrat, par exemple avec des vias, est aussi possible);
- l'empilement 29 comporte une couche d'encapsulation 27 configurée
- 30 pour encapsuler l'empilement de manière étanche à l'eau et/ou à l'air surmontée de la couverture 30 ;
- la couverture 30 est configurée pour encapsuler l'empilement (29) de manière étanche à l'eau et/ou à l'air ;

- la couverture 30 présente une épaisseur supérieure à la longueur d'ondes la plus grande de l'intervalle de longueur d'ondes prédéfini ;
- le système de stockage 20 présente, suivant une dimension perpendiculaire à l'épaisseur du substrat 10, une largeur décroissante en s'éloignant de la face du substrat 10 ;
- la largeur décroissante définit deux flancs rectilignes dont la pente, est strictement supérieure à 0° et inférieure ou égale à 45° relativement à l'épaisseur du substrat 10 ;
- le système de stockage 20 présente une largeur, au niveau de la face du substrat 10, comprise entre 5 et 50 microns et/ou une hauteur comprise entre 5 et 50 microns ;
- l'empilement 29 présente des flancs dirigés suivant l'épaisseur du substrat 10 et dans lequel la largeur décroissante est conférée par la couverture 30 ;
- la largeur décroissante est conférée par l'empilement 29, la couverture 30 étant conforme au-dessus de l'empilement 29 ;
- l'intervalle de longueurs d'ondes prédéfini est compris entre 200 et 2000 nm, et est de préférence compris dans le spectre visible.

Il est précisé que, dans le cadre de la présente invention, le terme « sur » ou « au-dessus » ne signifie pas obligatoirement « au contact de ». Ainsi, par exemple, le dépôt d'une couche sur une autre couche, ne signifie pas obligatoirement que les deux couches sont directement au contact l'une de l'autre mais cela signifie que l'une des couches recouvre au moins partiellement l'autre en étant, soit directement à son contact, soit en étant séparée d'elle par un film, ou encore une autre couche ou un autre élément. Une couche peut par ailleurs être composée de plusieurs sous-couches d'un même matériau ou de matériaux différents.

Il est précisé que dans le cadre de la présente invention, l'épaisseur d'une couche ou du substrat se mesure selon une direction perpendiculaire à la surface selon laquelle cette couche ou ce substrat présente son extension maximale.

Au sens de la présente demande, le terme collecteur s'entend notamment d'une partie du dispositif ayant pour fonction de raccorder une électrode à un élément extérieur au dispositif, c'est-à-dire situé à l'extérieur de l'empilement de couches du dispositif, généralement encapsulé. Le terme électrode s'entend
 5 notamment quant à lui d'une partie du dispositif en continuité électrique avec une couche active (en particulier un électrolyte, de préférence solide formant un conducteur ionique solide). Le collecteur de courant est raccordé à son électrode de sorte à établir une continuité électrique entre ces deux parties ; ces dernières peuvent en outre être issues d'une ou plusieurs couches
 10 communes de matériaux ; dans ce cas, le collecteur formera généralement une excroissance de l'électrode, vers l'extérieur du dispositif encapsulé.

L'invention se base sur un substrat 10 dont au moins une portion est transparente suivant son épaisseur. Il n'est pas nécessaire que l'intégralité du substrat 10 soit transparente ; par exemple, ce dernier peut disposer d'un cadre
 15 périphérique non transparent et d'un volume intérieur transparent, comme c'est le cas pour une fenêtre. On entend par transparence, la propriété optique d'un volume à transmettre la lumière suivant une direction donnée, pour une longueur d'onde donnée ou une gamme de longueurs d'onde sans pertes excessives, par absorption ou réflexion. Un taux de transmission au moins égal
 20 à 80% est considéré comme acceptable pour justifier de la transparence d'un objet. .

La figure 1 donne une illustration, en perspective, d'un substrat 10 sous forme d'une plaque transparente équipée d'un système de stockage d'énergie organisé sous forme d'une grille et qui n'est pas, de manière générale dans
 25 l'invention, transparent ; en général, l'empilement utilisé selon l'invention est d'une épaisseur telle que le système de stockage est même totalement opaque. Le taux d'ouverture de la grille détermine le degré de transparence de l'ensemble.

D'une manière générale, les propriétés optiques discutées dans l'invention
 30 s'entendent dans la gamme de longueurs d'onde utile, c'est-à-dire pertinente pour l'application. Le terme intervalle de longueurs d'ondes prédéfini correspond à cette gamme, étant entendu que l'intervalle peut être constitué d'une valeur unique, par exemple pour le traitement de lumière

monochromatique. D'une manière générale, l'intervalle de longueurs d'onde peut être compris entre 200 et 2000 nanomètres. Dans la plupart des applications, l'intervalle de longueurs d'onde sera inclus dans le spectre visible, c'est-à-dire dans la gamme de longueurs d'onde détectable par l'œil humain, qui peut correspondre à l'intervalle entre 380 et 780 nanomètres.

D'une manière générale, le système de stockage 20 dont un exemple est visible en figure 1 comprend un empilement de couches permettant de réaliser les différents composants d'un organe de stockage électrochimique, comprenant un empilement comprenant lui-même un premier collecteur, une première électrode, un électrolyte, une deuxième électrode et un deuxième collecteur. L'électrolyte est une portion intercalée entre les deux portions conductrices séparées constituées respectivement du premier collecteur et de la première électrode, et de la deuxième électrode du deuxième collecteur. Des échanges ioniques entre ces deux portions conductrices s'opèrent au travers de l'électrolyte, suivant le principe de stockage d'énergie électrochimique.

Un aspect du fonctionnement de tels dispositifs est que le rendement augmente avec la température. À cet effet, un aspect de l'invention concerne l'absorption d'une partie de la lumière par le système de stockage 20, absorption qui va permettre d'augmenter la température à l'endroit de ce système 20. D'une manière générale, cette absorption de lumière est permise grâce à une partie de couverture 30 dont des exemples géométriques seront donnés plus loin. La couverture 30 est configurée pour recouvrir au moins une partie de la surface exposée de l'empilement 29, et avantageusement toute cette surface. On peut cependant limiter la couverture 30 au recouvrement d'une face supérieure de l'empilement 29, en particulier au-dessus du deuxième collecteur, sans pour autant couvrir les flancs de l'empilement 29, à savoir les parties dirigées essentiellement suivant la dimension en épaisseur du substrat 10 et de l'empilement 29. Suivant une autre option, on ne couvre au contraire que la partie des flancs, sans couvrir la face supérieure de l'empilement. Bien évidemment, l'efficacité en termes d'absorption de lumière sera supérieure dans le cas d'une couverture complète, qui est le cas préféré.

Dans les exemples qui suivent d'un mode de réalisation du dispositif de l'invention et de différentes configurations du système de stockage, la

couverture 30 est d'un seul tenant, à partir d'une seule phase de fabrication de couche. Cet exemple n'est pas limitatif de l'invention. En particulier, la couverture 30 peut être elle-même constituée d'une pluralité de sous-couches fabriquées successivement.

5 La couverture 30 étant destinée à augmenter l'absorption de lumière du système de stockage 20, on choisira avantageusement son coefficient d'absorption, dans la gamme de longueurs d'onde considérée, supérieure à celui ou à ceux de la ou les couches formant la surface exposée de l'empilement que la couverture 30 recouvre.

10 Avantageusement, le coefficient d'absorption est choisi supérieur ou égal à 80%. De manière plus préférentielle, il est choisi supérieur ou égal à 90%.

 Suivant une possibilité, on utilise des matériaux sous forme d'oxydes ou de nitrures métalliques (par exemple du nitrure de tantale) ou sous forme d'oxydes ou de nitrures d'un matériau semi-conducteur (de préférence du
15 silicium) ou encore du silicium amorphe pour former tout ou partie de la couverture 30.

 De préférence, l'épaisseur de la couverture est supérieure à la longueur d'onde la plus grande de l'intervalle de longueurs d'ondes prédéfini.

 Pour atteindre le niveau d'absorption optique souhaitée, une autre option
20 de l'invention est de sélectionner un état de surface pour la surface exposée de la couverture 30. On peut notamment augmenter la rugosité de cette surface par une gravure chimique ou physique. À titre d'exemple, on peut faire en sorte que la rugosité RMS obtenue soit supérieure ou égale à 100 nm.

 Alternativement ou cumulativement, on peut aussi former des motifs à la
25 surface de la couverture 30. Pour réaliser des surfaces texturées présentant des reliefs par exemple de forme pyramidale, on connaît la technique suivante : la réalisation de structure dite « pyramide inversée » réalisée par attaque chimique après une étape de lithographie.

 L'invention ne fait pas non plus d'hypothèse sur la géométrie de la texture
30 produite. La forme de reliefs peut former des pyramides, et donc présentant en coupe une section triangulaire, régulièrement espacées sans que cela ne limite en rien l'application de l'invention à tout autre type de texturation.

Les reliefs pourraient tout aussi bien présenter des formes de section polygonale ou circulaire. Les reliefs peuvent également présenter des formes courbes. Ils peuvent notamment être des ondulations de la surface de la couverture.

5 En outre, l'espace entre deux motifs n'est pas nécessairement constant. Par ailleurs, les reliefs peuvent présenter des formes variées.

D'une façon non limitative l'amplitude du relief produit par la texturation sera typiquement compris entre la centaine de nanomètres et plusieurs dizaines de microns (1 micron = 10^{-6} mètre) et plus particulièrement comprise entre 1 à 10 25 microns pour l'application. De manière générale l'amplitude d'un relief est définie comme la distance entre son point le plus haut et son point le plus bas. Cette distance est prise selon une direction sensiblement normale à la surface de la couverture.

La taille de la base des reliefs est également potentiellement comprise 15 entre 3 et 25 microns et plus particulièrement entre 4 à 15 microns. La taille de la base des reliefs correspond à la dimension maximale du relief prise au niveau de sa portion formant saillie par rapport à la surface de la couverture prise entre deux reliefs.

Le pas d'une surface texturée correspond à la distance moyenne entre 20 deux reliefs consécutifs. Par exemple, le pas de la surface texturée est compris entre de 2 et 20 microns et plus particulièrement comprise entre 4 à 15 microns. Par exemple, pour un pas de 9 μm , des reliefs en forme de pyramide inversée font 6 μm de profondeur, et, pour un pas de 15 μm , elles font 10 μm de profondeur. Typiquement, les pas sont mesurés entre deux sommets de 25 pyramide.

On donne ci-après un exemple de fabrication d'un ou plusieurs systèmes ou composants de stockage d'énergie sur un substrat, en référence aux figures 2a à 2f. Ces figures sont des coupes partielles orientées suivant un plan dirigé selon l'épaisseur du substrat et contenant la ligne A-A de la figure 1. Cela étant, 30 il n'a pas été recherché de cohérence de proportions dimensionnelles entre la figure 1 et les figures 2a à 2f.

Le système de stockage 20 est réalisé sur un substrat 10 qui peut-être de verre, d'épaisseur par exemple comprise entre 0.5mm et 1.5 mm. La première

étape potentielle est un relâchement des contraintes du verre, réalisé grâce à un recuit à 600°C pendant deux heures. Cette étape va permettre au verre de ne pas se dilater lors des recuits futurs ; cela correspond à l'étape de la figure 2a.

5 La deuxième étape consiste à déposer, notamment par PVD (acronyme de Physical Vapor Deposition, c'est-à-dire un dépôt physique en phase vapeur), le premier collecteur, qui est dans le cas illustré, une bicouche composée d'une première couche 21 (par exemple de 50nm de Ti) et d'une deuxième couche 22 (par exemple de 250 nm de Pt). La mise en forme peut être opérée par
10 photolithographie, grâce à laquelle un design adapté est transféré aux couches, et par gravure humide, par laquelle les matériaux sont gravés l'un après l'autre : la gravure du Pt se réalise par exemple dans un bain de HNO_3/HCl à 57 °C, avec une vitesse de gravure de l'ordre de 25 nm/min.

La gravure du Ti, quant à elle, est réalisée par exemple avec un bain de
15 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1/1/1), avec une vitesse de gravure d'environ 50 nm/min. on parvient à la configuration illustrée à la figure 2b.

L'étape suivante est le dépôt de la première électrode 23, d'une manière générale électrode positive, qui peut-être du LICO (contraction du terme Lithium–Cobalt), et qui peut être déposée par PVD, afin d'obtenir une épaisseur
20 de couche notamment comprise entre 3 μm et 20 μm .

De la même façon que pour le collecteur, une étape de photolithographie ainsi qu'une étape de gravure humide, permettent la réalisation des motifs, alignés par rapport aux motifs du premier collecteur 21, 22.

La gravure s'effectue par exemple dans un bain de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
25 (1/5/32), la vitesse de gravure étant de l'ordre de 6 $\mu\text{m}/\text{min}$. Un recuit à 600°C pendant deux heures vient compléter la réalisation de la première électrode 23. On parvient au résultat de la figure 2c.

Par dépôt PVD, l'électrolyte 24, de préférence du LiPON, ainsi que l'électrode négative 25 par exemple en silicium, et le deuxième collecteur 26 en
30 Ti, vont être déposés successivement. L'électrode 25 et le deuxième collecteur 26 peuvent à ce stade être mis en forme. Par exemple, une photolithographie va permettre de localiser les futurs motifs de ces parties, qui vont être créés ensuite par un plasma notamment d' $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{CHF}_3$, à 40T de pression, sous une

puissance RF de 280W et une puissance LF de 400W (vitesse de gravure de l'ordre de 0.7 nm/min). La figure 2d en donne un résultat.

L'étape suivante est la gravure du matériau de l'électrolyte 24, réalisée dans le cas du LiPON dans un bain de TMAH (tetra methyl ammonium hydroxyde) après développement de photorésine, avec une vitesse de gravure
5 de 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ environ. On obtient la configuration de la figure 2 au niveau de laquelle l'empilement 29, constitué successivement du premier collecteur, de la première électrode, l'électrolyte, de la deuxième électrode et du deuxième collecteur, est finalisé.

10 La face 11 du substrat 10 reste exposée en dehors des zones d'empilement 29.

Dans un premier cas, on forme alors directement la couverture 30. Cela peut s'opérer par une étape de dépôt d'une couche de silicium amorphe. Comme indiqué précédemment, on peut texturer cette couche de sorte à
15 augmenter le niveau d'absorption optique. Un exemple de couverture 30 est donné à la figure 2f.

Suivant une possibilité non illustrée à la figure 2f, une couche d'encapsulation est préalablement formée autour de l'empilement 29, en-deçà de la couverture 30.

20 Suivant une autre possibilité non illustrée, la couverture 30 comprend une couche antireflet ; il peut s'agir d'un revêtement superficiel constitué ou comprenant un ou plusieurs matériaux diélectriques par exemple un multicouche $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$.

Un aspect de l'invention séparable des autres aspects est l'optimisation du
25 passage de la lumière dans les zones du substrat 10 non occupées par le système de stockage.

Les figures 3 à 5 donnent trois modes de réalisation non limitatifs de configurations adaptées à cet effet.

D'une manière générale, le système de stockage forme sur le substrat une
30 batterie qui doit préserver la transparence et forme une grille pour le stockage d'énergie en association avec une partie transparente (du substrat 10) où il est avantageux d'optimiser la transmission optique directe. L'invention prend en compte des dimensions d'éléments non transparents afin d'appréhender les

phénomènes optiques comme la diffusion, la diffraction, les effets angulaires. En effet, plus la structure est épaisse – pour augmenter la capacité de stockage du composant – plus les effets optiques sont importants.

On rappelle ci-après la définition des quelques notions d'optiques citées précédemment :

- diffraction optique : La diffraction de la lumière est le phénomène par lequel les rayons lumineux issus d'une source ponctuelle sont déviés de leur trajectoire rectiligne lorsqu'ils rasant les bords d'un obstacle opaque. Ce phénomène d'optique, affectant l'observation d'une image à travers un instrument, est dû au caractère ondulatoire de la lumière.

Dans le cas d'une diffraction importante, la partie transmise de la lumière est réduite, et la transparence du composant est par conséquent plus faible.

- diffusion optique : La diffusion est le phénomène par lequel un rayonnement, comme la lumière, est dévié dans diverses directions par une interaction avec d'autres objets. La diffusion peut être isotrope, c'est-à-dire répartie uniformément dans toutes les directions, ou anisotrope.

Dans le cas d'une diffusion à angle large, la lumière est diffusée uniformément dans toutes les directions. Ceci provoque une atténuation de contraste et une image d'apparence trouble et terne.

Dans le cas d'une diffusion à angle étroit, la lumière est diffusée dans un angle étroit avec une haute concentration. Cet effet décrit très bien comment de très fins détails peuvent être vus à travers l'échantillon. La qualité de la clarté est de manière générale non altérée, seule la transparence du composant est réduite dans ce cas.

Une solution proposée pour remédier à ce problème, consiste à former un système de stockage présentant, dans des plans de section comprenant la direction en épaisseur de l'empilement 29, une décroissance de largeur en s'éloignant du substrat 10. La dimension en largeur s'entend d'une dimension perpendiculaire à l'épaisseur et de préférence perpendiculaire à une direction longitudinale suivant laquelle la plus grande dimension d'une portion donnée du système s'étend.

On peut notamment générer des structures trapézoïdales. Ces formes permettent d'une part la limitation de l'ombrage et ainsi une transmission

optimale dans une plus grande gamme angulaire (dispositif/observateur) et d'autre part une diminution des phénomènes de diffusion et de diffraction de la lumière.

Dans le cas où le système de stockage présente des flancs droits dirigés
 5 suivant l'épaisseur de l'empilement 29, les coins supérieurs de cet ensemble forment des obstacles non négligeables à la lumière, lorsque celle-ci est inclinée relativement à la direction de l'épaisseur du substrat. Au contraire, avec une structure telle que celle illustrée à la figure 3, le flux lumineux traversant la structure complète du dispositif (et donc la transmittance ou le degré de
 10 transparence obtenu) est plus important, dans la mesure où l'interaction de la lumière incidente (non normale, présentant un angle) avec la surface du système de stockage électrochimique est réduite.

Dans le cas de la figure 3, la section transversale du système de stockage comporte une base au contact de la face 11 du substrat 10, une face
 15 supérieure, de préférence plane et parallèle à la face 11 du substrat 10, ladite face étant de dimension en largeur inférieure à celle de la base, et deux flancs rejoignant la base et la face supérieure. Dans cet exemple, les flancs sont droits et inclinés. Avantageusement, l'inclinaison des flancs est équivalente de sorte à former un système présentant une symétrie axiale, selon la direction en
 20 épaisseur de l'empilement 29. La mise en forme peut être réalisée directement au niveau de l'empilement 29 comme c'est le cas de la figure 3. Dans cette situation, la couverture est avantagement conforme, c'est-à-dire couvrant la structuration du niveau actif sans la modifier.

Suivant la possibilité alternative de la figure 4, c'est la forme de la
 25 couverture 30 qui détermine la forme de l'enveloppe globale du système de stockage. Comme dans le cas précédent, on peut obtenir une forme trapézoïdale avec une base, une face supérieure et deux flancs. Pour obtenir cette structure, le contrôle de la pente est avantagement réalisé par transfert de motifs d'une photo-résine: on réalise, au-dessus du système de
 30 stockage, des motifs de résine présentant eux-mêmes des pentes. La sélectivité de gravure (rapport de vitesse de gravure résine/vitesse de gravure matériau absorbant de la couche couverture 30) permet de contrôler la pente : une sélectivité de 1 permet de transférer la même pente que celle générée

dans la résine. On comprend de la figure 4 que l'épaisseur de la couverture 30 peut être homogène dans son extension horizontale au-dessus de l'empilement 29. Par contre, cette épaisseur croît progressivement en direction de la face 11 du substrat 10 de sorte à réaliser la pente.

5 À titre d'exemple, la pente est avantageusement supérieure à 0° et inférieure ou égale à 45° relativement à la direction en épaisseur du substrat.

Suivant un aspect séparable de l'invention, la couverture 30 présente à la fois des caractéristiques d'absorption optique et d'étanchéité à l'air et/ou à l'eau permettant d'encapsuler l'empilement 29. Dans ce contexte, la couverture
10 30 peut être disposée directement au-dessus du deuxième collecteur. Suivant une autre possibilité, l'empilement du système de stockage comprend, de manière sous-jacente à la couverture 30, une couche d'encapsulation 27. Cette dernière couche recouvre de préférence l'intégralité de la surface de l'empilement 29. C'est le cas de la figure 5.

15 En référence à la figure 3, on donne des exemples non limitatifs de dimension et d'espacement pour les parties du système de stockage 29. La dimension A correspondant à la dimension en largeur d'un motif d'empilement 29 peut être comprise entre 5 et 50 microns. L'espacement B entre deux motifs d'empilement peut être compris entre 5 et 50 microns. La hauteur C du système
20 de stockage peut être comprise entre 5 et 50 microns. L'angle D formé entre le plan du substrat et le flanc de l'empilement peut être compris entre 45° et 90° degrés.

Le système de stockage ainsi proposé peut se présenter sous forme d'un maillage sur la face du substrat 10 avec une forme régulière telle que c'est le
25 cas à la figure 1 et à la figure 6a, le maillage se présentant sous forme d'une grille délimitant des alvéoles de passage de la lumière de section rectangulaire et de préférence carrée. La figure 6b donne une alternative dans laquelle la grille comprend des alvéoles hexagonales. Dans le cas de la figure 6c, la grille comporte une pluralité de droites présentant des directions différentes et
30 comprenant des intersections. Une autre possibilité est donnée à la figure 6d pour laquelle, contrairement à la figure 6c, la grille comporte une pluralité de lignes curvilignes s'étendant de sorte à former des intersections.

Dans les cas illustrés, le système de stockage électrochimique forme un réseau de portions comprenant l'empilement 29 et s'étendant au niveau d'une face 11 du substrat 10. Cette face du substrat 10 peut recevoir une pluralité de tels réseaux, à savoir une pluralité de grilles séparées les unes des autres de sorte à former une pluralité de systèmes de stockage électrochimique. En outre, il n'est pas exclu de former un ou plusieurs autres systèmes sur l'autre face du substrat 10.

Sauf indication spécifique du contraire, des caractéristiques techniques décrites en détail pour un mode de réalisation donné peuvent être combinées à des caractéristiques techniques décrites dans le contexte d'autres modes de réalisation décrits à titre exemplaire et non limitatif, dont ceux expliqués en détail ci-dessus.

REVENDECATIONS

1. Dispositif de stockage d'énergie, comprenant un substrat (10) présentant une portion optiquement transparente dans un intervalle de longueurs d'ondes prédéfini inclus dans le domaine du visible, et au moins un système de stockage (20) d'énergie électrochimique comprenant une couverture (30) et, à partir d'une face de la portion transparente, un empilement (29) présentant successivement un premier collecteur de courant (21, 22), une première électrode (23), un électrolyte (24), une deuxième électrode (25), un deuxième collecteur (26) de courant, l'empilement (29) étant recouvert par la couverture (30), caractérisé en ce qu'au moins une partie de la couverture (30) comporte, dans l'intervalle de longueur d'ondes prédéfini, un coefficient d'absorbance de lumière supérieur ou égal à 80%, de préférence supérieur à 90%, et en ce que l'empilement (29) est recouvert par la couverture (30) uniquement au-dessus de la surface supérieure du deuxième collecteur de courant (26).

2. Dispositif selon la revendication précédente, dans lequel la au moins une partie de la couverture (30) comporte au moins une couche d'un oxyde ou d'un nitrure métallique ou d'un oxyde ou d'un nitrure d'un matériau semi-conducteur, de préférence du silicium, ou de silicium amorphe.

3. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la au moins une partie de la couverture (30) présente une surface exposée texturée configurée pour accroître l'absorbance de lumière.

4. Dispositif selon la revendication précédente, dans lequel la surface exposée texturée comprend des motifs en relief.

5. Dispositif selon l'une des deux revendications précédentes, dans lequel la surface exposée texturée comprend une rugosité RMS supérieure ou égale à 100 nm.

6. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la au moins une partie de la couverture (30) comporte un revêtement superficiel antireflet.

7. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le système de stockage (20) présente, suivant une dimension perpendiculaire à

l'épaisseur du substrat (10), une largeur décroissante en s'éloignant de la face du substrat (10).

8. Dispositif selon la revendication précédente, dans lequel la largeur décroissante définit deux flancs rectilignes dont la pente, est strictement
5 supérieure à 0° et inférieure ou égale à 45° relativement à une direction selon l'épaisseur du substrat (10).

9. Dispositif selon l'une des deux revendications précédentes, dans lequel le système de stockage (20) présente une largeur, au niveau de la face du substrat (10), comprise entre 5 et 50 microns et/ou une hauteur comprise
10 entre 5 et 50 microns.

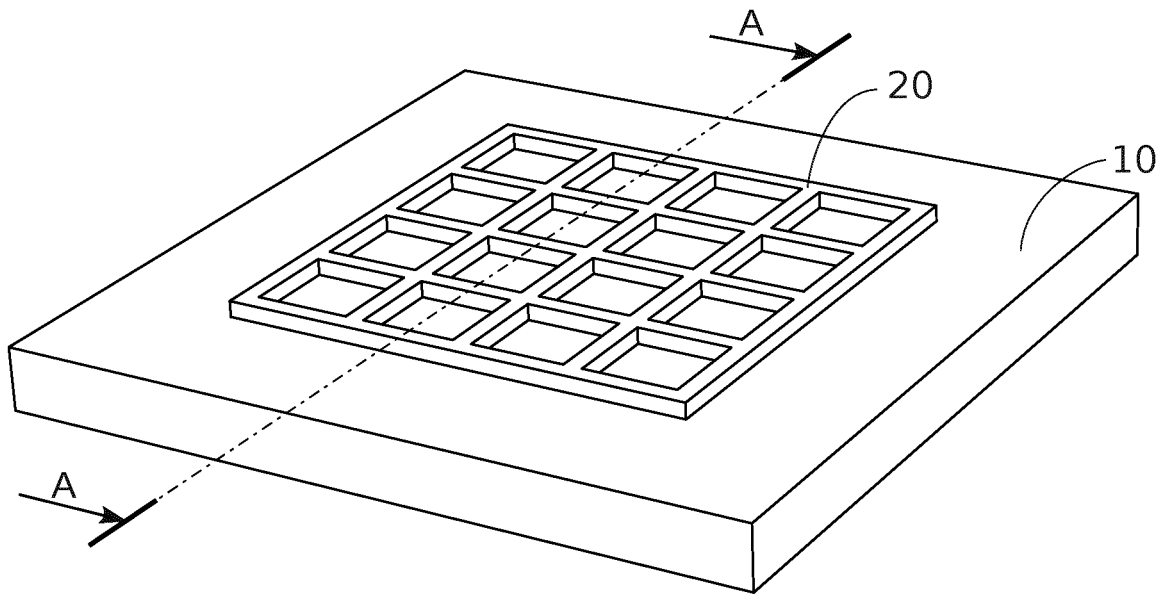
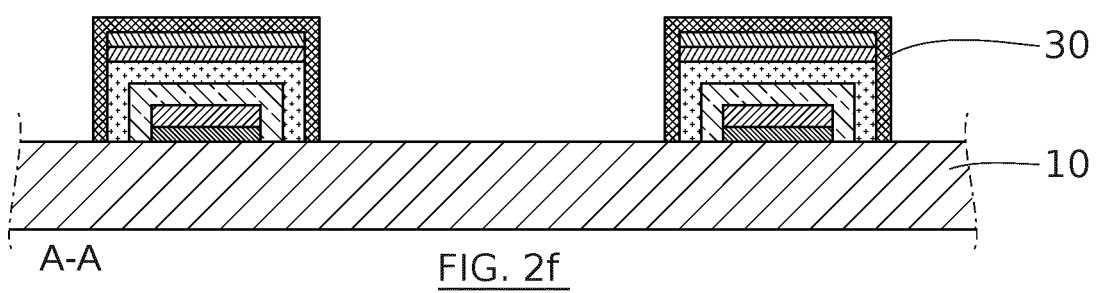
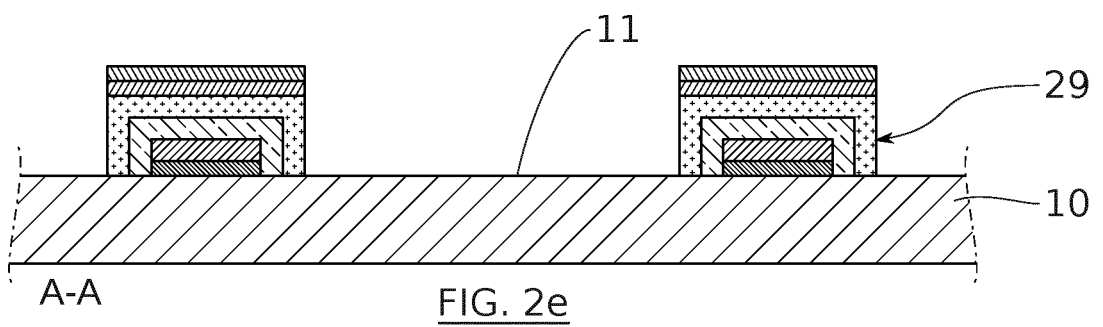
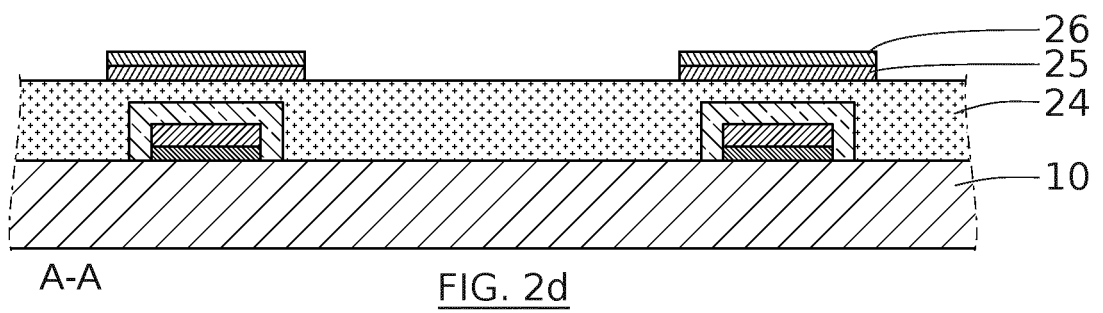
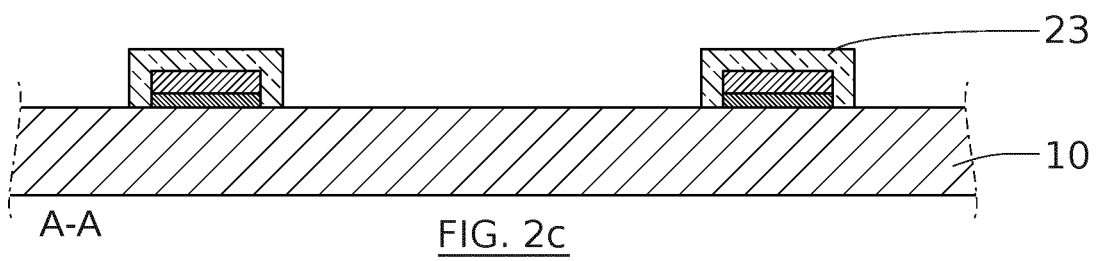
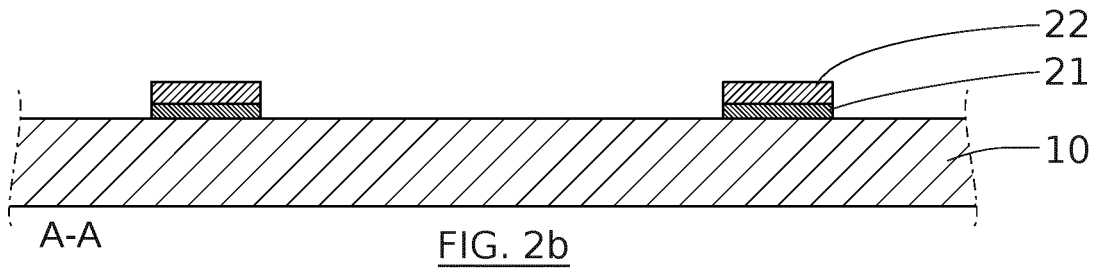
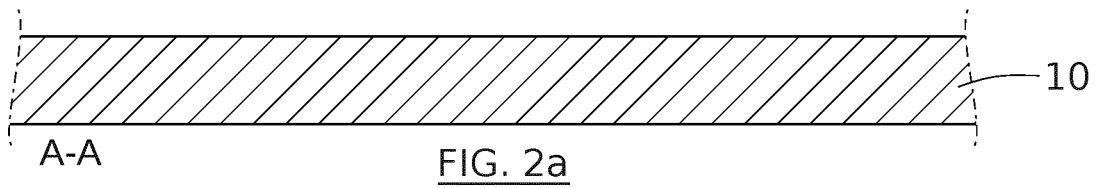
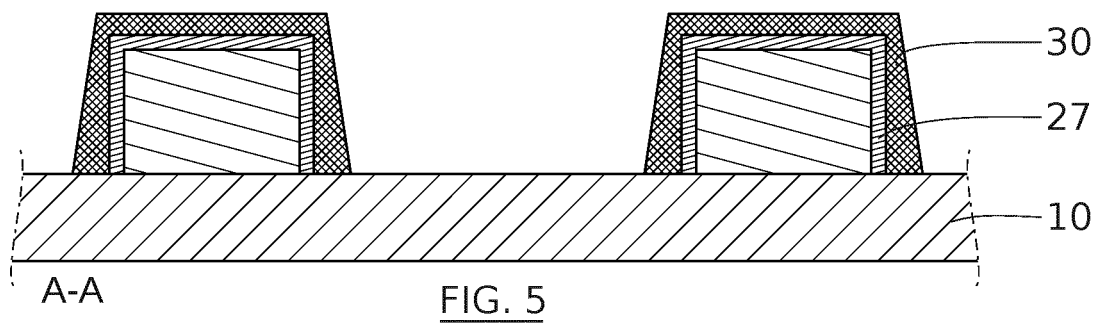
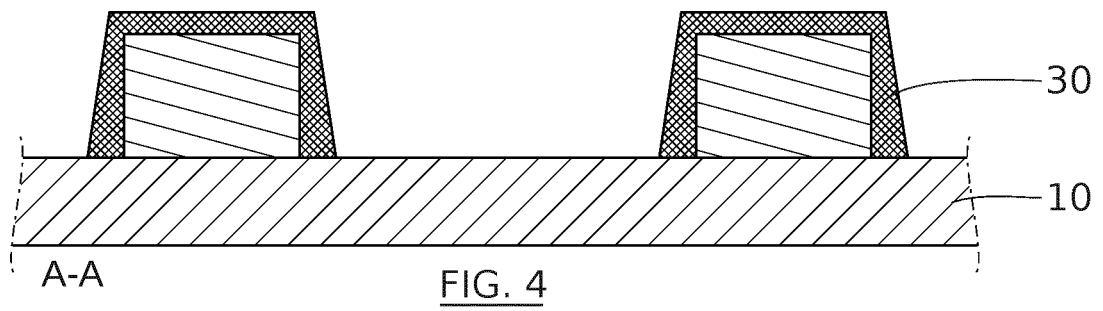
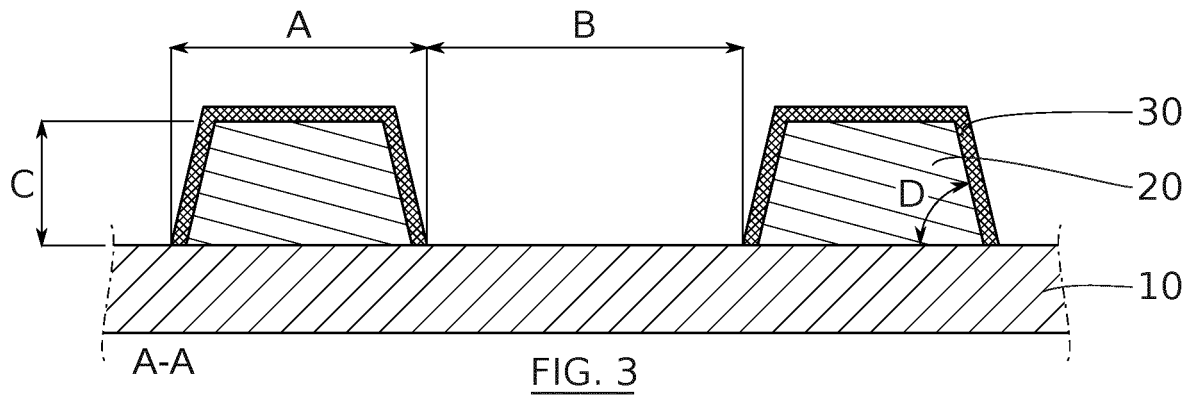


FIG. 1





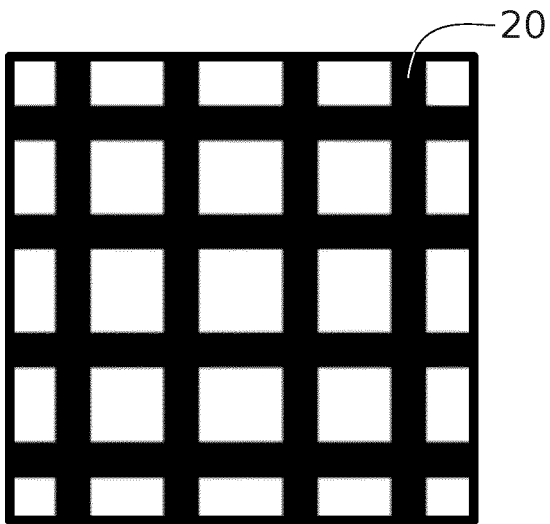


FIG. 6a

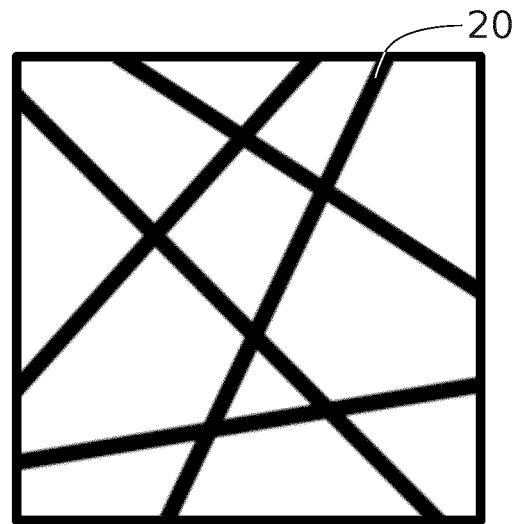


FIG. 6c

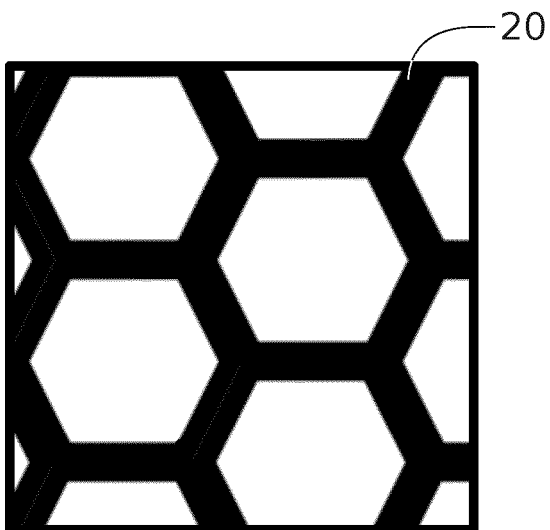


FIG. 6b

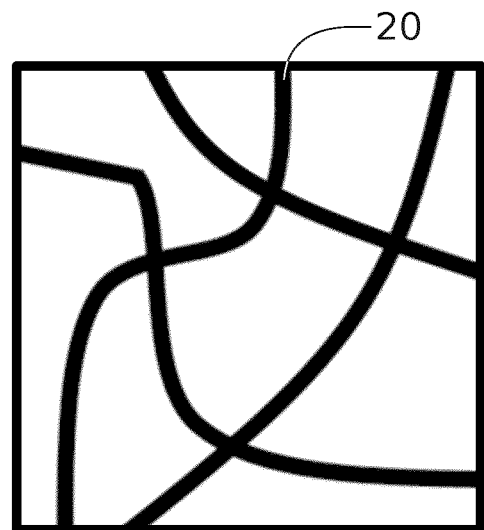


FIG. 6d

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 2013/252089 A1 (KURIKI KAZUTAKA [JP]) 26 septembre 2013 (2013-09-26)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT