(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
22 juin 2023 (22.06.2023)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/111477 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01L 33/20 (2010.01) *H01L 21/02* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2022/052388

(22) Date de dépôt international :
15 décembre 2022 (15.12.2022)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2113873 17 décembre 2021 (17.12.2021) FR

(71) Déposants : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3 rue Michel Ange, 75016 PARIS (FR). **UNIVERSITE GRENOBLE ALPES** [FR/FR] ; 621 avenue Centrale, 38400 SAINT MARTIN D'HERES (FR).

(72) Inventeurs : **IBANEZ, Alain** ; 53 chemin Saint Michel, 73100 AIX LES BAINS (FR). **SALAÜN, Mathieu** ; 9 chemin des Gingeolles, 38360 SASSENAGE (FR).

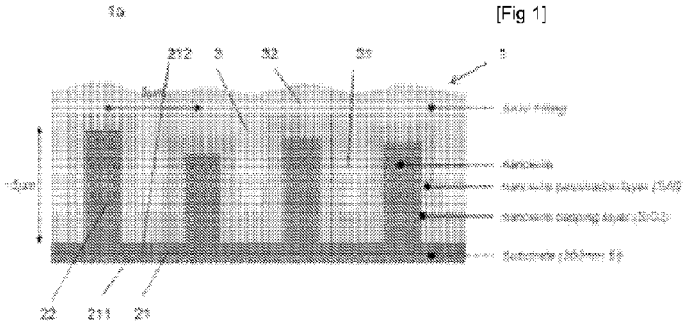
(74) Mandataire : **NOVAGRAAF TECHNOLOGIES** ; 2 rue Sarah Bernhardt, CS90017, 92665 ASNIERES-SUR-SEINE CEDEX (FR).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,

(54) **Title:** METHOD FOR DENSELY FILLING MICROMETRIC OR SUB-MICROMETRIC INTER-WIRE SPACES WITH AN ORGANOSILICATED HYBRID MATRIX AND COMPOSITE DEVICE THUS OBTAINED

(54) **Titre :** PROCEDE DE REMPLISSAGE DENSE D'ESPACES INTERFILS MICROMETRIQUES OU SUBMICROMETRIQUES PAR UNE MATRICE HYBRIDE ORGANO-SILICATEE ET DISPOSITIF COMPOSITE AINSI OBTENU

[Fig 1]



(57) **Abstract:** The present invention relates to an electronic or optoelectronic device (1) comprising: - a microstructured substrate (2) comprising a support layer (21) made of a dielectric, semiconductor or conductive material, and an array of micro- or nanowires (22) made of a semiconductor or conductive material, the micro- or nanowires (22) being arranged substantially perpendicularly on the support layer (21) so as to form nanometric or micrometric inter-wire spaces (23) having an aspect ratio of between 0.001 and 10, and - an organosilicated hybrid matrix (3) comprising at least one metal polyalkoxylate of a metal selected from titanium, zirconium, aluminum and yttrium, and boron, the organomineral hybrid matrix (3) filling the inter-wire spaces (23) to form therein a filling matrix (31). The present invention also relates to a method for densely filling micrometric or sub-micrometric inter-wire spaces (23) with an organosilicated hybrid matrix (3) to form the composite device (1) according to the invention.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne un dispositif composite (1) électronique ou optoélectronique comprenant : - un substrat microstructuré (2) comprenant une couche support (21) en un matériau diélectrique, semi-conducteur ou conducteur, et un réseau de micro- ou nano-fils (22) en un matériau semi-conducteur ou conducteur, les micro- ou nano-fils (22) étant disposés sensiblement perpendiculairement sur la couche support (21) de manière à former des espaces interfils (23) nanométriques ou micrométriques présentant un rapport d'aspect compris entre 0,001 et 10, et - une matrice hybride organosilicatée (3) comprenant au moins un polyalcoxylate métallique d'un métal choisi parmi le titane, le zirconium, l'aluminium et l'yttrium, et le bore, la matrice hybride organominérale (3) remplissant les espaces interfils (23) pour y constituer une matrice de remplissage (31). La présente invention concerne également un procédé de remplissage dense d'espaces interfils (23) micrométriques ou submicrométriques par une matrice hybride organo-silicatée

WO 2023/111477 A1

[Suite sur la page suivante]

NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, 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, ME, 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).

Publiée:

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))*

(3) pour former le dispositif composite (1) selon l'invention.

Description

Titre : PROCEDE DE REMPLISSAGE DENSE D'ESPACES INTERFILS MICROMETRIQUES OU SUBMICROMETRIQUES PAR UNE MATRICE HYBRIDE ORGANO-SILICATEE ET DISPOSITIF COMPOSITE AINSI OBTENU

Domaine technique

[1] La présente invention concerne de manière générale la réalisation d'un dispositif composite électronique ou optoélectronique comprenant une couche support en matériau conducteur électrique, en semi-conducteur ou en diélectrique, sur lequel sont disposés des micro- ou nano-fils en matériau conducteur électrique ou en semi-conducteur, qui forment des espaces interfils remplis par une matrice hybride organosilicatée.

État de la technique

[2] Il est connu de l'homme du métier des procédés de remplissage d'espaces interfils qui ont été réalisés avec des polymères organiques tel que du polyméthacrylate de méthyle (usuellement désigné par l'acronyme PMMA) ou du polyfluorure de vinylidène (usuellement désigné par l'acronyme en anglais PVDF pour PolyVinyliDene Fluoride), par exemple, pour le remplissage de nanofils de TiO_2 (1). Par ailleurs, dans d'autres procédés connus, des polymères organiques plus stables thermiquement tels que les polyimides ont été utilisés, par exemple, pour le remplissage de nanofils de Si (2). D'autres travaux ont porté sur l'enrobage de nanofils de Si par des polymères PEDOT : PSS (qui est un mélange de deux polymères, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène), usuellement désigné par l'acronyme PEDOT, et le poly(styrène sulfonate) de sodium, usuellement désigné par l'acronyme PSS) pour la réalisation de cellules solaires (3). Ces polymères sont déposés à partir de solutions étalées sur le substrat par enduction centrifuge (ou par centrifugation ou dépôt à la tournette), plus généralement connu sous les termes anglais « spin coating », ou par enduction par trempage (ou enduction par immersion ou dépôt par trempage ou revêtement au trempé) plus généralement connu sous les termes anglais « dip coating ». Ces matrices à base de polymères

organiques standard présentent toutefois l'inconvénient de n'être pas stables thermiquement, ni mécaniquement.

[3] Afin de résoudre ce problème, d'autres types de matériaux de remplissage ont été envisagés, tels que des matrices organosilicatées amorphes issues de la chimie sol-gel afin de recouvrir totalement (ou partiellement) les réseaux de nanofils. Ces matrices organosilicatées (polymères organominéraux) font partie de la très grande famille des silicones. Ils sont plus stables mécaniquement et thermiquement que les polymères organiques standard (PMMA, PVDF…).

[4] Ainsi, des travaux ont notamment porté sur le remplissage de nanofils par des résines de type PDMS avec agent de réticulation, en particulier pour la réalisation de nanocomposites à base de nanofils de Ni (2). De plus, ce type de matrice à base de PDMS avec agent de réticulation a également été utilisé pour le remplissage de cavités inter-nanofils de ZnO pour l'obtention de couches nanocomposites pour des applications piézo-électriques, de transistors à effet de champ, de nanogénérateurs et de photodétection UV (4-7).

[5] Ce type de matrice à base de PDMS avec agent de réticulation a également été utilisé pour le remplissage de cavités inter-nanofils de nitrures de gallium InGaN/ GaN pour l'obtention de films nanocomposites pour des applications de dispositifs LED flexibles (8) et de membranes nanocomposites autosupportées (9), ainsi que pour réaliser des structures antireflets flexibles constituées de nanofils de ZnO enrobés dans une matrice de PDMS. Les nanofils de ZnO initialement fixés sur une matrice de silice et la matrice de PDMS avec les nanofils de ZnO enrobés sont ensuite décollés du substrat en silice (10).

[6] Par ailleurs, des travaux de remplissage d'espaces interfils ont été réalisés à l'aide de matrices organosilicatée obtenues à partir d'alcoxydes et de PDMS présentant des fonctions hydroxyles en bout de chaîne (HO-PDMS-OH) en solution d'éthanol diluée, pour réaliser un traitement de surface de nanofils de ZnO en vue d'obtenir des surfaces superhydrophobes (11) sur la base de l'effet « feuilles de Lotus ». Ces matrices organosilicatées (polymères organominéraux) qui font partie de la très grande famille des silicones sont plus stables mécaniquement et thermiquement que les polymères organiques standard (PMMA, PVDF…). En effet, ils peuvent résister à des traitements thermiques jusqu'à 350 °C environ et peuvent

subir des traitements plasma, des gravures sèches et présentent une bonne inertie chimique.

[7] Toutefois, aucune des structures à base de résine organosilicatées mentionnées ci-dessus ne permettent, à stabilité thermique équivalente, d'obtenir un remplissage dense sans formation de pores ni de bulles, des espaces interfils de micro- ou nanofils disposés régulièrement sur des substrats microstructurés de manière que le rapport d'aspect soit aussi faible que 0,001.

[8] Par rapport d'aspect, on entend, au sens de la présente invention le rapport de la largeur moyenne des espaces interfils sur la profondeur moyenne de ces espaces interfils (ou en d'autres termes la hauteur des micro- ou nanofils à partir de la couche support).

Description de l'invention

[9] Afin de résoudre les problèmes ci-dessus mentionnés, le demandeur a mis au point un dispositif composite électronique ou optoélectronique comprenant

- un substrat microstructuré comprenant :
    - une couche support en un premier matériau qui est choisi parmi les diélectriques, les semi-conducteurs et les conducteurs électriques, ladite couche support comportant une face externe et une face interne opposée à ladite face externe, et
    - un réseau de micro- ou nano-fils en un deuxième matériau, qui est choisi parmi les semi-conducteurs et les conducteurs électriques, lesdits micro- ou nano-fils étant disposés sensiblement perpendiculairement sur ladite face interne de ladite couche support de manière à former des espaces interfils nanométriques et/ou nanométriques, lesdits espaces interfils présentant un rapport d'aspect un rapport d'aspect supérieur ou égal à 0,001, de préférence compris entre 0,01 et 10, et
- une matrice hybride organosilicatée pouvant être optionnellement dopée et comprendre au moins un polyalcoxylate métallique d'un métal choisi parmi le titane,

le zirconium, l'aluminium, l'yttrium, et le bore, ladite matrice hybride organominérale remplissant lesdits espaces interfils pour y constituer une matrice de remplissage.

[10] Par sensiblement perpendiculairement sur la face interne, on entend, au sens de la présente invention, que les micro- ou nano-fils sont en moyenne disposés sur cette face interne de manière à former un angle compris entre 70° et 110° par rapport à cette face.

[11] De manière avantageuse, les espaces interfils peuvent présenter un rapport d'aspect compris entre 0,4 et 0,6, et de préférence de l'ordre de 0,5, ou bien compris entre 0,04 et 0,06, et de préférence de l'ordre de 0,05.

[12] De manière avantageuse, les micro- ou nano-fils peuvent être en nitrure de gallium GaN, ou en oxyde de zinc ZnO ou en silicium Si.

[13] De manière avantageuse, une couche intermédiaire en silice SiO_2 peut recouvrir la face interne de ladite couche support au niveau des espaces interfils, ainsi qu'au moins partiellement lesdits nanofils, ladite couche intermédiaire pouvant être en un matériau choisi parmi SiN, SiO_2, TiN, Al_2O_3, TiO_2, HfO2, ainsi que parmi CeO_2, Ta_2O_5 et Y_2O_3 qui sont généralement utilisées dans les technologies de la microélectronique.

[14] Selon un premier mode de réalisation avantageux du dispositif composite électronique ou optoélectronique selon l'invention, la matrice hybride organosilicatée peut résulter de la réticulation d'un mélange comprenant un vinylsiloxane et un polydiméthylsiloxane (mélange connu dans la littérature scientifique sous la dénomination en langue anglaise « hard PDMS » (1), associé à un catalyseur métallique.

[15] Selon un deuxième mode de réalisation avantageux du dispositif composite électronique ou optoélectronique selon l'invention, la matrice hybride organosilicatée peut résulter de la réticulation d'un mélange :

- d'une part d'alcoxydes de silicium ou d'alcoxydes de métaux tétrafonctionnels, trifonctionnels ou bifonctionnels choisis parmi Ti, Zr, Al, Y, B, et
- d'autre part d'un polydiméthylsiloxane partiellement polymérisé à groupement hydroxyles terminaux de formule HO-PDMS-OH (généralement désigné par la formule semi-développée HO-$[O\text{-}Si(CH_3)_2]_n$-OH).

[16] De préférence, pour ce mode de réalisation, la matrice sol-gel organosilicatée peut résulter de la réticulation d'un mélange de tetraéthylorthosilicate $Si(OC_2H_5)_4$

(généralement désigné par l'acronyme TEOS), de triéthoxyméthylsilane $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ (généralement désigné par l'acronyme MTEOS) et d'un polydiméthylsiloxane partiellement polymérisé à groupement hydroxyles terminaux de formule HO-PDMS-OH.

[17] Les applications potentielles du dispositif composite selon l'invention sont par exemple l'électroluminescence (microLEDs pour l'affichage à base de nanofils de GaN ou ZnO par exemple) ou de cellules solaires (nanofils de Si par exemple).

[18] Enfin, la présente invention a encore pour objet un procédé de remplissage dense d'espaces interfils micrométriques ou nanométriques par une matrice hybride organosilicatée pour former le dispositif composite électronique ou optoélectronique selon l'invention, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

A) une étape de fourniture d'un substrat microstructuré comprenant une couche support en un premier matériau qui est choisi parmi les diélectriques, les semi-conducteurs et les conducteurs électriques, ladite couche support comportant une face externe et une face interne opposée à ladite face externe, et un réseau de micro- ou nano-fils en un deuxième matériau qui est choisi parmi les semi-conducteurs et les conducteurs électriques, lesdits micro- et nano-fils étant disposés sensiblement perpendiculairement sur ladite face interne de ladite couche support de manière à former des espaces interfils micrométriques et/ou nanomométriques, lesdits espaces interfils présentant un rapport d'aspect supérieur ou égal à 0,001, de préférence compris entre 0,01 et 10 ;

B) une étape de préparation d'une résine comprenant un solvant organique et au moins un alcoxysilane à titre de précurseur et optionnellement un ou plusieurs alcoxydes d'un métal choisi dans le groupe comprenant le titane, le zirconium, l'aluminium, l'yttrium, et le bore ;

C) une étape de traitement de surface dudit substrat microstructuré ;

D) une étape d'étalement d'au moins une couche de la résine préparée à l'étape B) selon une méthode permettant d'en contrôler l'épaisseur sur ladite face interne de la couche support d'une quantité suffisante de ladite résine de manière à remplir au moins lesdits espaces interfils et former une couche liquide organo-silicatée ;

E) une étape de mise sous vide primaire à température ambiante ou à une température comprise entre 60°C et 100°C, et de préférence à 80°C, pour évaporer

au moins partiellement ledit solvant organique et amorcer la formation du réseau organosilicaté dans ladite couche liquide organosilicatée ;

F) une étape de traitement thermique qui est soit réalisée à une température variant entre 80°C et 250°C sous air, soit sous atmosphère inerte, pour finaliser la réticulation et la densification du réseau organosilicaté de ladite couche de résine et former une matrice dense hybride organosilicatée (3) réticulée.

[19] En ce qui concerne l'étape A) de fourniture d'un substrat microstructuré, ce dernier correspond au substrat tel que défini précédemment dans la description du dispositif composite électronique selon l'invention.

[20] En ce qui concerne l'étape B) de préparation de la résine, celle-ci contient nécessairement un solvant organique et au moins un alcoxysilane à titre de précurseur et optionnellement un ou plusieurs alcoxydes d'un métal choisi dans le groupe comprenant le titane, le zirconium, l'aluminium, l'yttrium, et le bore.

[21] Dans le cadre de la présente invention, on utilise une résine dont on contrôle l'avancement de la réaction de polycondensation ou de polymérisation avant son dépôt sur le substrat lors de l'étape D).

[22] Selon un premier mode de réalisation avantageux de l'étape B) du procédé de l'invention, la résine peut comprendre un mélange de vinylsiloxane et de polydiméthylsiloxane, associé à un catalyseur métallique. Cette résine, qui est connue dans la littérature scientifique sous la dénomination en langue anglaise « *Hard-PDMS* » (12), consiste en la réticulation d'un vinylsiloxane plus ou moins fluide avec un polydiméthylsiloxane (PDMS). Cette réticulation ne peut se faire qu'en présence d'un catalyseur à base de métaux (par exemple du cuivre ou du platine). Ce produit est typiquement utilisé pour faire des répliques de moules en silicium par un procédé de nano-impression souple (*« soft nanoimprint »*) (13).

[23] Selon un deuxième mode de réalisation avantageux de l'étape B) du procédé de l'invention, la résine peut comprendre un mélange comprenant au moins un mélange d'alcoxydes de silicium ou d'alcoxydes de métaux tétrafonctionnels, trifonctionnels ou bifonctionnels choisis parmi Ti, Zr, Al, Y, et B, et un polydiméthylsiloxane partiellement polymérisé à groupement hydroxyles terminaux de formule générale $HO\text{-}[O\text{-}Si(CH_3)_2]_n\text{-}OH$. Ce second type de résine est constitué d'un mélange d'alcoxydes métalliques auquel on ajoute un précurseur de type PDMS qui vient s'insérer dans le réseau organosilicaté sans utilisation de catalyseur.

En effet, la réticulation et la densification de ce réseau est réalisée par des réactions de polycondensation uniquement, comme indiqué ci-après. Les précurseurs utilisés sont tous commercialisés, à bas coût, ce qui est parfaitement adapté à tout développement industriel.

[24] De manière avantageuse, pour ce deuxième mode de réalisation, on pourra utiliser à titre d'alcoxyde de silicium tétrafonctionnel un précurseur répondant à la formule générale $Si(OR_1)_4$, à titre d' alcoxyde de silicium trifonctionnel un précurseur répondant à la formule générale $R_3Si(OR_2)_3$, et à titre d'alcoxyde de silicium bifonctionnel un précurseur répondant à la formule générale R_4 $R_5Si(OR_2)_2$, avec R_1 et, R_2 R_3 R_4 et R_5 désignant un des groupements organiques constitués de chaines alkyles ou phényles, de fonctions vinyliques, et bien d'autres fonctions organiques comme par exemple des fonctions acrylates, éther, cétone, ester,.. etc.

[25] De préférence, pour ce deuxième mode de réalisation, on pourra utiliser à titre d'alcoxyde de silicium tétrafonctionnel le tétraéthoxysilane $Si(OC_2H_5)_4$ (généralement connu sous l'acronyme TEOS) et à titre d'alcoxyde de silicium trifonctionnel le méthyltriéthoxysilane $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ (généralement connu sous l'acronyme MTEOS). Le TEOS et le MTEOS présentent l'avantage d'être peu couteux et faiblement toxiques. On ajoute à ces alcoxydes de silicium une faible proportion d'une solution aqueuse d'acide dilué (par exemple HCl 0,1M). Ainsi, cette faible teneur en molécule d'eau, associée à un pH acide (pH = 1-2), conduit à des cinétiques relatives des réactions d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes qui favorisent la formation de chaînes linéaires siloxanes $[-O-Si-O-Si-]_n$ (formation de gels polymériques en catalyse acide) :

réaction d'hydrolyse : $Si(OR)_4 + x\ H_2O \rightarrow Si(OR)_{4-x}(OH)_x + xROH$ (1)

réactions de condensation : $\equiv Si-OH + HO-Si\equiv \rightarrow \equiv Si-O-Si\equiv + H_2O$ (2)

$\equiv Si-OH + RO-Si\equiv \rightarrow \equiv Si-O-Si\equiv + ROH$ (3)

[26] Dans ce cas particulier, on pourra avantageusement ajouter le MTEOS au TEOS en proportions molaires équivalentes pour avoir une base de précurseurs hybrides organominéraux grâce aux groupements méthyls non hydrolysables du précurseur MTEOS. Cette base de précurseurs hybrides favorise l'insertion du

troisième précurseur, un polydiméthylsiloxane partiellement polymérisé de formule HO-[O-Si(CH_3)$_2$]$_n$-OH (également désigné par HO-PDMS-OH) et qui présente des groupements hydroxyles terminaux. Ceci permet l'obtention de résines, et de matrices organosilicatées après séchage et traitement thermique, très homogènes, même pour des teneurs élevées en HO-PDMS-OH, de l'ordre de 10% en poids par rapport aux deux autres précurseurs (TEOS + MTEOS). L'insertion homogène et en proportion significative de molécules HO-PDMS-OH est déterminante, car c'est elle qui confère les propriétés élastiques aux matrices organosilicatées résultantes. Ce précurseur HO-PDMS-OH bien dispersé à l'échelle moléculaire dans la solution peut ensuite se lier et s'interconnecter aux chaînes siloxanes qui sont en cours de formation par réactions d'hydrolyse (équation 1) et de condensation (équations 2 et 3) des précurseurs TEOS et MTEOS. En effet, ces chaines siloxanes présentent des fonctions silanols (≡SiOH) ou alcoxydes (≡SiOC_2H_5) sur lesquelles peuvent venir se greffer les chaînes polymériques HO-PDMS-OH par réactions de condensation (équations 2 et 3), grâce à leur fonctions OH terminales. Ce type de résine présente l'avantage de ne pas utiliser de catalyseur de réticulation et de présenter une proportion de constituant organique faible, ce qui favorise une bonne stabilité thermique jusqu'à 400°C. D'autre part, si l'on veut obtenir des nanofils émergeants par polissage de la matrice organosilicatée comme introduit plus haut (voir figure 2a) on peut procéder par polissage mécanique classique, mais également utiliser un procédé de dissolution contrôlée de la surface des matrices organosilicatées à l'aide de solutions aqueuses basiques diluées (par ex. 1.10^{-1} M ou 1.10^{-2} M de NaOH, KOH, NH_4OH, LiOH…). Cette seconde méthode de polissage en solution est atraumatique car elle évite de générer les contraintes mécaniques obtenues par polissage mécanique et la formation d'une couche perturbée en surface présentant des déformations structurales et micro-factures. Ce procédé de dissolution contrôlée a été mis au point de manière reproductible par les inventeurs de la présente demande dans une autre étude afin de faire émerger des nanocristaux moléculaires en surface de dépôts sol-gel organosilicatés relativement comparable à cette étude (14).

[27] Pour les deux résines (selon les premier et deuxième mode de réalisation avantageux de l'invention), le but est d'obtenir, après les étapes E et F, un polymère organominéral dense qui ne fissure pas lors du séchage. En effet, le problème de

fissuration se pose lorsque l'on veut réaliser des dépôts à base de siloxanes d'épaisseurs supérieures à plusieurs centaines de nanomètres. Ces fissures sont généralement engendrées lors du séchage des résines par des tensions liées aux forces capillaires qui interviennent en fin d'évaporation du solvant dans les micropores des matrices organosilicatées (de diamètre inférieur ou égal à 2 ou 3 nm). L'utilisation de précurseurs organosiloxanes permet de résoudre ce problème de fissuration grâce à la partie organique de ces précurseurs qui confère des propriétés élastiques à la matrice organosilicatée. Ceci lui permet d'absorber, sans fissuration, les contraintes mécaniques générées en fin de séchage par les forces capillaires.

[28] Avant de procéder à l'étalement de la résine sur la face du substrat présentant le réseau de microfils ou nanofils (en l'occurrence désignée par face interne du substrat, car opposée à la surface du substrat qui n'est pas recouverte par la résine et qui sert de surface d'appui), on nettoie en surface (étape C) le substrat en vue d'éliminer toutes les impuretés organiques éventuellement résiduelles, mais aussi pour y créer des fonctions hydroxyles. Ce traitement de surface peut par exemple être un traitement par voie plasma, mais aussi par voie humide, et notamment à l'aide un mélange piranha (mélange oxydant très corrosif d'acide et de peroxyde d'hydrogène). Cette étape permet ainsi à la résine organosilicatée de parfaitement mouiller la surface du substrat microstructuré sur lequel elle va être déposée et ainsi permettre un remplissage homogène et dense d'espaces interfils ; ceci sur des surfaces étendues de réseaux de fils ou nanofils, par exemple fixés sur des plaques (« *wafers* ») de silicium de 200 ou 300 mm de diamètre.

[29] On procède ensuite à l'étape D) d'étalement d'au moins une couche de la résine préparée à l'étape B) selon toute technique permettant d'en contrôler l'épaisseur sur la face interne de la couche support, sans altérer le réseau de fils, la quantité de résine étalée étant suffisante pour remplir au moins les espaces interfils et former au mieux une couche humide organosilicatée couvrant le dessus des fils ou nanofils. Ainsi par exemple, la résine peut notamment être appliquée par enduction centrifuge (ou par centrifugation ou dépôt à la tournette), plus généralement connu sous les termes anglais « *spin coating* », ou par enduction par trempage (ou enduction par immersion ou dépôt par trempage ou revêtement au

trempé) plus généralement connu sous les termes anglais « *dip coating* », ou par enduction en rideau « *curtain coating* ») ou par enduction fente (« *slot bead coating* » ou « *slot die* »), ou encore à l'aide d'une lame (dépôt de type « *Doctor blade* »). On utilisera de préférence comme technique d'application de la résine l'enduction centrifuge qui est une technique très couramment utilisée en microélectronique pour réaliser des couches minces de très bonne qualité, y compris sur des couches support de grandes dimensions (désignés généralement en anglais par le terme « wafers » en microélectronique). On peut réaliser une seule passe (étalement d'une seule couche de résine), ce qui est idéal, surtout avec le type de matrice conforme au premier type de résine (mode de réalisation de type « *hard PDMS* ») ou plusieurs passes (3 ou 4 par exemple, l'idéal étant de réduire au maximum ce nombre de passes) pour des résines moins visqueuses (matrice selon le deuxième type de réalisation).

[30] L'étape D) est suivie d'une étape E) de mise sous vide primaire à température ambiante ou à une température comprise entre 60°C et 100°C, pour évaporer une très large proportion du ledit solvant organique et amorcer ainsi la formation du réseau organosilicaté dans ladite couche visqueuse organosilicatée.

[31] Cette mise sous vide primaire permet aussi le remplissage conforme des espaces interfils en évacuant les bulles de gaz résiduelles pouvant être piégées dans la résine visqueuse, ce qui est indispensable pour obtenir un remplissage dense des espaces interfils. De manière avantageuse, la durée de cette étape E pourra être comprise entre 5 et 10 minutes.

[32] Enfin, pour finaliser la réticulation et la densification du réseau organosilicaté on procède au traitement thermique (étape F) qui peut être avantageusement réalisé en une étape de séchage et de réticulation du réseau organosilicaté en élevant progressivement la température entre 80°C et 250°C sous air. Ainsi on obtient des résines denses qui sont stables jusqu'à 400°C environ (figure 5). Au-delà de 400°C, débute la dégradation des fonctions organiques du réseau organosilicaté.

[33] Dans le contexte des nombreuses potentialités d'applications que présentent les nanofils en semiconducteurs ou métalliques, il est également possible d'envisager une utilisation du procédé selon l'invention pour le développement d'autres types de dispositifs : thermoélectriques, piézoélectriques, capteurs, par exemple.

[34] D'autres avantages et particularités de la présente invention résulteront de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif et faite en référence aux figures annexées et aux exemples.

Brève description des figures

[35] Les exemples suivants illustrent l'invention, en liaison avec les figures commentées ci-dessus, sans toutefois en limiter la portée :

- [Fig 1] La figure 1 comprend une représentation schématique en coupe d'un exemple de dispositif composite selon l'invention avec le substrat microstructuré et la matrice hybride organosilicatée remplissant les espaces interfils du substrat (figure 1a) et une vue détaillée du substrat microstructuré avec des dimensions caractéristiques (figure 1b) ;
- [Fig 2] La figure 2 comprend deux représentations schématiques en perspective de deux exemples de dispositifs composites selon l'invention pour lesquels le sommet de ces nanofils affleurent à la surface de la matrice suite à un polissage mécanique ;
- [Fig 3] La figure 3 comprend deux images au microscope électronique à balayage d'une zone d'ablation réalisée à l'aide d'une sonde ionique focalisée FIB sur un exemple de dispositif composite selon l'invention conforme au premier mode de réalisation (premier type de matrice), l'image montrée à la figure 3b montrant la même zone que celle montrée à la figure 3a mais observée sous plus fort grandissement ;
- [Fig 4] La figure 4 présente une image de microscopie champ proche AFM (en mode «*tapping*») d'un substrat microstructuré comprenant des nanofils enrobés par une résine de type hard-PDM conformément au premier mode de réalisation au procédé selon l'invention.
- [Fig 5] La figure 5 présente une image au microscope électronique à balayage d'une coupe transversale d'un substrat microstructuré comprenant des nanofils de ZnO enrobés par une matrice organosilicatée de type « hard-PDMS » conformément au premier mode de réalisation.
- [Fig 6] La figure 6 comprend 4 courbes expérimentales, dont l'une (courbe continue noire) représente l'évolution thermogravimétrique de la matrice organosilicatée lors de la réalisation d'un dispositif composite selon l'invention conforme au premier mode de réalisation lors de l'étape F) de traitement thermique. D'autre part, les trois

autres courbes en pointillés représentent les analyses par spectrométrie de masse des gaz de décomposition émis lors de la montée en température lors du traitement thermique (vapeur d'eau, monoxyde et dioxyde de carbone).

- [Fig 7] La figure 7 est une image au microscope électronique à balayage d'une coupe transversale d'un substrat microstructuré comprenant des nanofils enrobés par une matrice organosilicatée à base de TEOS – MTEOS – HO-PDMS-OH conformément au deuxième mode de réalisation au procédé selon l'invention.

[36] Les figures 1 et 2 sont décrites dans la partie descriptive qui précède, tandis que les figures 3 à 7 sont décrites plus en détail au niveau des exemples qui suivent, qui illustrent l'invention sans en limiter la portée.

[37] La figure 1a représente schématiquement en coupe un exemple de dispositif composite selon l'invention, qui comporte :

- d'une part un substrat microstructuré 2 comprenant une couche support 21 plane comportant une face externe 211 et une face interne 212 qui lui est opposée, un réseau de micro- ou nano-fils 22 disposés sensiblement perpendiculairement sur la face interne 212 de manière à former des espaces interfils 23 nanométriques et/ou micrométriques (présentés en figure 1b), et
- d'autre part une matrice hybride organosilicatée 3 remplissant les espaces interfils 23 pour y constituer une matrice de remplissage 31.

[38] La couche support 21 peut être en un premier matériau choisi parmi les diélectriques, les semi-conducteurs et les conducteurs électriques. Dans l'exemple représenté sur la figure 1a, la couche support 21 est en silicium.

[39] En ce qui concerne plus particulièrement le réseau de micro- ou de nanofils 22, ceux-ci peuvent être en nitrure de gallium GaN ou en oxyde de zinc ZnO pour des applications du dispositif composite selon l'invention dans le domaine de l'électroluminescence, ou en silicium pour des applications dans le domaine des cellules solaires. En ce qui concerne les dimensions du réseau de micro- ou nanofils 22 et des espaces interfils 23, les figures 1a et 1b montrent que la profondeur moyenne de ces espaces interfils 23 (ou en d'autres termes la hauteur des micro- ou nanofils 22 à partir de la face interne 212 de la couche support) peut être comprise entre 0,05 µm et 6 µm (5,85 µm sur la figure 1b), tandis que la largeur moyenne des espaces interfils 23 peut être comprise entre 0,01 µm et 10 µm, sous réserve que le rapport d'aspect (largeur moyenne sur profondeur moyenne des espaces interfils)

soit supérieur ou égal à 0,001. Par ailleurs, les figures 1a et 1b montrent un mode de réalisation particulier de micro- ou nanofils 22, dans lequel une couche intermédiaire dite de protection 24 en silice SiO_2 recouvre la face interne 212 de la couche support 21 au niveau des espaces interfils 23, ainsi que partiellement les nanofils 22, et une autre couche intermédiaire dite couche de passivation 25 en nitrure de silicium SiN recouvre la face interne 212 de ladite couche support 21 au niveau des espaces interfils 23 et complètement les nanofils (22) y compris la couche de protection 24. Dans l'exemple représenté sur les figures 1a et 1b, la couche intermédiaire de passivation est en silice, tandis que la couche intermédiaire de passivation est un nitrure de silicium. Toutefois, ces couches intermédiaires 24, 25 peuvent être réalisées indifféremment avec un des matériaux choisis parmi SiN, SiO_2, TiN, Al_2O_3, TiO_2, HfO2, CeO_2, Ta_2O_5 et Y_2O_3 qui sont couramment utilisés en microélectronique.

[40] Par ailleurs, la matrice hybride organosilicatée 3 peut, outre remplir les espaces interfils 23 pour y constituer une matrice de remplissage 31, également recouvrir totalement en formant une couche de recouvrement 32 (dont l'épaisseur sera comprise entre 100 nm et 1 µm et typiquement de l'ordre de 600 nm), dense plane et de faible rugosité, de l'ordre de quelques nm RMS, voire 1 nm RMS comme illustré sur la figure 1a et observé plus bas par microscopie électronique à balayage en figure 3b. Mais on peut alors, dans ce cas, choisir de faire affleurer à la surface de la matrice de remplissage 31 le sommet des nanofils (comme illustré sur la Figure 2a), par polissage mécanique (à l'aide notamment d'une pâte diamantée par exemple) de la couche de recouvrement 32 initialement obtenue. On obtient ainsi des réseaux de micro- ou nanofils 22 totalement stabilisés mécaniquement, émergeants en surface du dispositif composite, et isolés électriquement les uns des autres grâce à la matrice organosilicatée 31.

[41] Ainsi, la partie affleurante des micro- ou nanofils 22 peut ensuite être aisément contactée électriquement :

- soit localement sur chaque micro- ou nanofils 22 avec des micro ou nanoélectrodes métalliques (par un procédé de microthithographie classique) pour des contacts individuels de micro- ou nanofils,
- soit en recouvrant totalement la surface de la matrice 31 et des micro- ou nanofils 22 émergeants par une couche mince conductrice 33 (couche d'électrode d'oxyde

conducteur ou métallique) pour mise en contact de l'ensemble de nanofils, comme illustré par la figure 2b.

EXEMPLES

[42] La nature des produits utilisés pour la fabrication de dispositifs composites selon l'invention, le procédé mis en œuvre, ainsi que les procédés de caractérisation sont détaillés ci-après.

[43] Produits, matières premières :

Substrats microstructurés :
- substrats de silicium (Figure 1) présentent en surface des nanofils de GaN (en gris) partiellement recouverts d'une couche de SiN dont les dimensions caractéristiques sont présentées en figure 1 (partie droite), fournis par la société ALEDIA.

Composition de la résine utilisée dans le premier mode de réalisation :
- vinylsiloxane (prépolymère) commercialisé par la société ABCR GmbH ;
- platine-divinyltétramethyldisiloxane dilué dans du xylène (0,010g/100g) à titre de catalyseur de réticulation, commercialisé par la société ABCR GmbH ;
- 2,4,6,8-tétramethyl-2,4,6,8-téetravinylcyclotétrasiloxane, commercialisé par la société ABCR GmbH ;
- hydrosiloxane (prépolymère) commercialisé par la société ABCR GmbH ;
- xylène (diluant) commercialisé par la société ALDRICH;

Composition de la résine utilisée dans le deuxième mode de réalisation :
- butanol (solvant) ;
- tétraéthylorthosilicate, $Si(OC_2H_5)_4$ (généralement connu sous l'acronyme TEOS), commercialisé par la société ALDRICH sous la dénomination commerciale Tetraethoxysilane;
- triéthoxyméthylsilane $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ (généralement désigné par l'acronyme MTEOS), commercialisé par la société ALDRICH dénomination commerciale Triethoxymethylsilane ;

- polydiméthylsiloxane partiellement polymérisé à groupements hydroxyles terminaux de formule HO-PDMS-OH (généralement désigné par la formule semi-développée HO-[O-Si(CH_3)$_2$]n-OH), commercialisé par la société ABCR sous la dénomination commerciale Poly(dimethylsiloxane),silanol terminated ; 5-7% OH ;
- acide chlorhydrique dilué (HCl 10^{-1}M),

[44] Dispositifs et tests de caractérisation structurale et microstructurale

Une caractérisation physico-chimique complète a été réalisée avec des techniques complémentaires pour observer le remplissage des espaces interfils par une matrice organosilicatée et en caractériser la stabilité thermique, et aussi analyser les gaz émis lors de la montée en température :
- microscope électronique à balayage couplé à une sonde ionique focalisée (désignée en anglais par les termes « *Focussed Ion Beam* » correspondant à l'acronyme FIB) ;
- thermogravimétrie pour caractériser la stabilité thermique des matrices organosilicatées ;
- spectrométrie de masse pour analyser les gaz émis lors de la montée en température.

[45] EXEMPLE 1 : Fabrication d'un premier exemple de dispositif composite selon l'invention

[46] **Fourniture du substrat microstructuré (étape A du procédé selon l'invention)**

On utilise à titre de substrats, des substrats de silicium (Figure 1) présentant en surface des nanofils de GaN partiellement recouverts d'une couche de SiN dont les dimensions caractéristiques sont présentées sur la partie droite de la figure 1, avec une valeur de rapport d'aspect de 0,5.

[47] **Préparation de la résine (étape B du procédé selon l'invention)**

La formulation de la résine optimisée dans cet exemple est indiquée ci-dessous (résine selon le premier mode de réalisation selon l'invention) :
- 3,4g vinylsiloxane,

- 0.016g platine-divinyltétramethyldisiloxane dilué (0,010g/100g dans du xylène),
- 0.1g 2,4,6,8-tétraméthyl-2,4,6,8-tétravinylcyclotétrasiloxane,
- 1g hydrosiloxane (prépolymère), et
- 9 g de xylène.

Le catalyseur à base de platine a été dilué 1000 fois en masse pour réduire drastiquement la quantité de métal dans la résine. La conséquence sur la résine est un temps de réticulation considérablement allongé (une nuit à 80°C).
Par ailleurs, pour réduire l'épaisseur du film pouvant se former par-dessus les nanofils, la résine a été diluée dans du xylène (facteur 1/3 en masse). Cette proportion de solvant peut aisément être modulée afin d'ajuster la viscosité de la résine et ainsi l'épaisseur de la couche désirée, par exemple en faisant varier le facteur de dilution entre 2 et 4 par exemple. Ce solvant apolaire et aprotique est particulièrement privilégié car accepté en salle blanche.

[48] **Traitement de surface des substrat microstructurés (étape C du procédé selon l'invention)**

Les substrats sont préalablement traités par plasma oxygène (200 W) pendant 2 minutes. Ceci permet d'obtenir des angles de contact très faibles ($\theta = 4°$ avec l'eau et $\theta < 10°$avec les résines) qui assurent d'un parfait mouillage des résines lors de leur étalement au cours de l'étape D qui suit.

[49] **Etape d'étalement de la résine (étape D du procédé selon l'invention)**

Le dépôt de la résine sur les substrats ainsi préparés est réalisé par enduction centrifuge (« *spin-coating* »). Etant donné que la résine selon le premier mode de réalisation utilisée dans cet exemple est assez visqueuse, l'enduction centrifuge est réalisée avec des vitesses de rotation comprises entre 2000 et 4000 tr/min (selon l'épaisseur désirée), durant 30 à 60 s selon la taille des substrats (plaques de 20x20 mm ou « *wafers* » de 200 mm).

[50] **Mise sous vide primaire à une température comprise entre 60 et 100°C (étape E du procédé selon l'invention)**

Après étalement des résines sur les substrats microstucturés, les échantillons sont placés durant 5 à 10 min sous vide primaire dynamique (pompe à palette) pour éliminer d'éventuelles bulles de gaz piégée dans les résines visqueuses et favoriser l'évaporation des solvants.

[51] **Traitement thermique (étape F du procédé selon l'invention)**

Les échantillons sont ensuite traités thermiquement : une nuit à 80°C pour favoriser la polymérisation et réticulation des réseaux siloxanes mais aussi l'évaporation des solvants, suivie d'une montée en température contrôlée (1°C/min) jusqu'à 250°C, avec un palier de 4 heures à cette température, puis refroidissement lent dans le four jusqu'à température ambiante. Nous obtenons à l'issue de cette étape de traitement thermique une matrice parfaitement réticulée et densifiée.

[52] <u>EXEMPLE 2 : Fabrication d'un deuxième exemple de dispositif composite électronique ou optoélectronique selon l'invention.</u>

[53] **Fourniture des substrats microstructurés (étape A du procédé selon l'invention)**

On utilise à titre de substrats des substrats de silicium (Figure 1) présentant en surface des nanofils de GaN partiellement recouverts d'une couche de SiN dont les dimensions caractéristiques sont présentées sur la partie droite de la figure 1, avec une valeur de rapport d'aspect de 0,5.

[54] **Préparation de la résine (étape B du procédé selon l'invention)**

La formulation de la résine optimisée dans cet exemple (résine selon le deuxième mode de réalisation selon l'invention) est indiquée ci-dessous pour un volume d'environ 10 cm^3 de résine initiale optimisée avec le solvant butanol et une proportion de 10 % en poids de $HO\text{-}[O\text{-}Si(CH_3)_2]_3\text{-}OH$ par rapport aux deux autres précurseurs de la matrice organisilicatée (TEOS et MTEOS) :

- 5,34 cm^3 de butanol,
- 1,62 cm^3 de TEOS,
- 1,45 cm^3 de MTEOS,
- 0,736 cm^3 HCl (10^{-1}M),

- 0,365 cm^3 $HO-[O-Si(CH_3)_2]_3-OH$.

[55] **Traitement de surface des substrats microstructurés (étape C du procédé selon l'invention)**

Les substrats sont préalablement traités par plasma oxygène (200 W) pendant 2 minutes. Ceci permet d'obtenir des angles de contact très faibles ($\theta = 4°$ avec l'eau et $\theta < 10°$ avec les résines) qui assurent ainsi un parfait mouillage des résines lors de leur étalement au cours de l'étape D qui suit.

[56] **Etape d'étalement de la résine (étape D du procédé selon l'invention)**

Le dépôt de la résine sur les substrats ainsi préparés est réalisé par enduction centrifuge (« *spin-coating* »). Etant donné que la résine selon le deuxième mode de réalisation utilisée dans cet exemple est moins visqueuse que celle du premier exemple, l'enduction centrifuge est réalisée avec des vitesses de rotation autour de 1000 trs/min (entre 700 et 1500 trs/min) durant 5 s environ pour des substrats nano- ou micro-stucturés de petites taille (2x2 cm). Cette durée devra être augmentée (10-30 s environ) pour des substrats de plus grande taille (« *wafers* » de 200-300 mm).

[57] **Mise sous vide primaire à une température comprise entre 60 et 100°C (étape E du procédé selon l'invention)**

Après étalement des résines sur les substrats nano- ou micro-stucturés, les échantillons sont placés durant 5 à 10 min sous vide primaire dynamique (pompe à palette) pour éliminer d'éventuelles bulles de gaz piégées dans les résines visqueuses et favoriser l'évaporation des solvants.

[58] **Traitement thermique (étape F du procédé selon l'invention)**

Les échantillons sont ensuite traités thermiquement : une nuit à 80°C pour favoriser la polymérisation et réticulation des réseaux siloxanes et l'évaporation des solvants, suivie d'une montée en température contrôlée (1°C/min) jusqu'à 250°C, avec un palier de 4 heures à cette température, puis refroidissement lent dans le four jusqu'à température ambiante.

[59] EXEMPLE 3 :Fabrication d'un troisième exemple de dispositif composite selon l'invention

On utilise à titre de substrats des substrats de silicium (Figure 1) présentant en surface des nanofils de ZnO avec une valeur de rapport d'aspect de 0,05.
On procède de la même manière et dans les mêmes conditions opératoires qu'à l'exemple 1, pour réaliser un dispositif composite selon l'invention. La figure 5 est une image au microscope électronique à balayage d'une coupe transversale d'un substrat microstructuré comprenant des nanofils de ZnO enrobés par une matrice organosilicatée de type « *hard-PDMS* ». Cette figure montre le remplissage dense des espaces interfils.

[60] EXEMPLE 4 : Caractérisation de la matrice organosilicatée des échantillons de dispositif composite selon l'invention obtenus à l'exemple 1 (conformes au premier mode de réalisation selon l'invention)

On a observé, sur les échantillons obtenus à l'exemple 1, le remplissage des espaces interfils par la matrice organosilicatée de type « hard PDMS » à l'aide d'un microscope électronique à balayage couplé à une sonde ionique focalisée (*Focussed Ion Beam*, FIB).

[61] Les figures 3a et 3b montrent une zone d'ablation réalisée par le faisceau ionique (Ga) laissant clairement apparaitre une coupe de l'échantillon. On observe ainsi le substrat de silicium, les nanofils de GaN recouverts de leur couche de passivation en SiN et SiO_2 (déposée par PECVD) et enfin la matrice organosilicatée, de type hard PDMS. Cette matrice a parfaitement rempli les espaces sans la moindre inclusion de vide ou de bulles (voir agrandissement en Figure 3b). De plus, on peut également noter que la surface de la matrice organosilicatée présente une faible rugosité, de l'ordre de 2 nm RMS, avec des nanofils parfaitement recouverts. La très bonne qualité de surface de ce type d'enrobage par ces matrices organosilicatées a été précisée par microscopie à force atomique (AFM), sur la FIG. 4. Cet enrobage de nanofils peut avoir un intérêt pour la protection des nanofils grâce à la matrice organosilicatée. On peut par exemple ajuster la balance hydrofuge-hydrophobe pour des applications de protection des nanofils contre l'humidité.

[62] Par ailleurs, on a caractérisé l'évolution thermogravimétrique de la matrice organosilicatée des échantillons de l'exemple 1 au cours de l'étape F) de traitement thermique, et analysé par spectrométrie de masse les gaz de décomposition émis lors de la montée en température (10°C/min) des échantillons, comme montré par la figure 6. Ces mesures réalisées sous argon, montrent un début de perte de masse vers 370°C qui a été identifié comme étant du monoxyde de carbone (courbe de spectrométrie en pointillés). Ce résultat confirme un début d'oxydation classique des fonctions organiques au-dessus de 370°C.

[63] EXEMPLE 5 : Caractérisation de la matrice organosilicatée des échantillons de dispositif composite selon l'invention obtenus à l'exemple 2 (conformes au deuxième mode de réalisation selon l'invention)

On a observé, sur les échantillons obtenus à l'exemple 2, le remplissage des espaces interfils par une matrice organosilicatée à base de TEOS – MTEOS – HO-PDMS-OH conformément au deuxième mode de réalisation selon l'invention. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage sur des coupes transversales d'échantillons (figure 7) ont systématiquement démontré un enrobage dense et régulier avec la matrice organosilicatée. De plus, l'épaisseur de cet enrobage peut être aisément ajustée en jouant simplement sur la proportion de solvant dans les solutions de départ afin d'ajuster leur viscosité qui est directement liée à l'épaisseur de résine déposée par enduction centrifuge.

LISTE DES REFERENCES

1. D. Zhang, et al. Appl. Phys. Lett. 2017, 110, 133902.
2. X. Meng, et al., Appl. Phys. Lett., 2008, 93, 263101.
3. A. Moiz et al. Nanotechnology, 2012, 23 145401.
4. C. Opoku et al., RSC Adv. 2015, 5, 69925-31.
5. J. Liu et. al., Beilstein J. Nanotechnol., 2012, 3, 353-59.
6. C. Opoku et al., Physics Procedia 2015, 70, 858-62.
7. Y. H. Ko et al. ACS Appl. Mater. 2014, 6, 6631-37.
8. X. Dai et. al. Nano Lett. 2015, 15, 6958-64.
9. V. Neplokh, Nanoscale Res. Lett. 2015, 10, 447.
10. Min Kyu Kim et al. Langmuir 2010, 26(10), 7552-7554.
11. J. Hu, Polymers 2020, 12, 2333.
12. Macromolecules 2000, 33, 3042.
13. Nanotechnology 2005, 17, 197.
14. E. Dubuisson et al. Nanotechnology, 2009, 20 (31), 315301.

REVENDICATIONS

[Revendication 1] Dispositif composite (1) électronique ou optoélectronique comprenant

- un substrat microstructuré (2) comprenant :
    - une couche support (21) en un premier matériau qui est choisi parmi les diélectriques, les semi-conducteurs et les conducteurs électriques, ladite couche support (21) comportant une face externe (211) et une face interne (212) opposée à ladite face externe (211), et
    - un réseau de micro- ou nano-fils (22) en un deuxième matériau, qui est choisi parmi les semi-conducteurs et les conducteurs électriques, lesdits micro- ou nano-fils (22) étant disposés sensiblement perpendiculairement sur ladite face interne (212) de ladite couche support (21) de manière à former des espaces interfils (23) nanométriques et/ou micrométriques, lesdits espaces interfils (23) présentant un rapport d'aspect supérieur ou égal à 0,001, de préférence compris entre 0,01 et 10, et

une matrice hybride organo-silicatée (3) pouvant être optionnellement dopée et comprendre au moins un polyalcoxylate métallique d'un métal choisi parmi le titane, le zirconium, l'aluminium, l'yttrium, et le bore, ladite matrice hybride organominérale (3) remplissant lesdits espaces interfils (23) pour y constituer une matrice de remplissage (31) ; ladite matrice hybride organo-silicatée (3) résultant de la réticulation d'un mélange sélectionné parmi :

- un mélange comprenant un vinylsiloxane et un polydiméthylsiloxane, associé à un catalyseur métallique ; et
- un mélange d'alcoxydes de silicium ou d'alcoxydes de métaux tétrafonctionnels, trifonctionnels ou bifonctionnels choisis parmi Ti, Ti, Zr, Al, Y, B, et d'un polydiméthylsiloxane partiellement polymérisé à groupement hydroxyles terminaux de formule $HO\text{-}[O\text{-}Si(CH_3)_2]_n\text{-}OH$.

[Revendication 2] Dispositif composite (1) selon la revendication 1, dans lequel lesdits espaces interfils (23) présentant un rapport d'aspect compris entre 0,4 et 0,6, et de préférence de l'ordre de 0,5.

[Revendication 3] Dispositif composite (1) selon la revendication 1, dans lequel lesdits espaces interfils (23) présentant un rapport d'aspect compris entre 0,04 et 0,06, et de préférence de l'ordre de 0,05.

[Revendication 4] Dispositif composite (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, selon lequel lesdits micro- ou nano-fils (22) sont en nitrure de gallium GaN, ou en oxyde de zinc ZnO, ou en silicium Si.

[Revendication 5] Dispositif composite (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel au moins une couche intermédiaire (24, 25) en silice SiO_2 recouvre la face interne (212) de ladite couche support (21) au niveau des espaces interfils (23), ainsi qu'au moins partiellement lesdits nanofils (22), ladite couche intermédaire (24, 25) pouvant être en un matériau choisi parmi SiN, SiO_2, TiN, Al_2O_3, TiO_2, HfO_2, CeO_2, Ta_2O_5 et Y_2O_3.

[Revendication 6] Procédé de remplissage dense d'espaces interfils (23) micrométriques ou submicrométriques par une matrice hybride organosilicatée (3) pour former un dispositif composite (1) tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- A) une étape de fourniture d'un substrat microstructuré (2) comprenant une couche support (21) en un premier matériau qui est choisi parmi les diélectriques, les semi-conducteurs et les conducteurs électriques, ladite couche support (21) comportant une face externe (211) et une face interne (212) opposée à ladite face externe (211), et un réseau de micro- ou nano-fils (22) en un deuxième matériau qui est choisi parmi les semi-conducteurs et les conducteurs électriques, lesdits micro- et nano-fils (22) étant disposés sensiblement perpendiculairement sur ladite face interne (212) de ladite couche support (21) de manière à former des espaces interfils (23)

micrométriques et/ou nanométriques, lesdites espaces interfils (23) présentant un rapport d'aspect supérieur ou égal à 0,001, de préférence compris entre 0,01 et 10 ;

- B) une étape de préparation d'une résine comprenant un solvant organique et au moins un alcoxysilane à titre de précurseur et optionnellement un ou plusieurs alcoxydes d'un métal choisi dans le groupe comprenant le titane, le zirconium, l'aluminium, l'yttrium, et le bore ;
- C) une étape de traitement de surface dudit substrat microstructuré (2) ;
- D) une étape d'étalement d'au moins une couche de la résine préparée à l'étape B) selon une méthode permettant d'en contrôler l'épaisseur sur ladite face interne (212) de la couche support (21) d'une quantité suffisante de ladite résine de manière à remplir au moins lesdits espaces interfils (23) et former une couche liquide organosilicatée ;
- E) une étape de mise sous vide primaire à température ambiante ou à une température comprise entre 60°C et 100°C, et de préférence à 80°C, pour évaporer au moins partiellement ledit solvant organique et amorcer la formation du réseau organosilicaté dans ladite couche liquide organosilicatée;
- F) une étape de traitement thermique qui est soit réalisée à une température variant entre 80°C et 250°C sous air, soit sous atmosphère inerte
- G) pour finaliser la réticulation et la densification du réseau organosilicaté de ladite couche de résine et former une matrice dense hybride organo-silicatée (3) réticulée.

[Revendication 7] Procédé selon la revendication 6, dans lequel ladite résine préparée à l'étape B) comprend un mélange de vinylsiloxane et de polydiméthylsiloxane, associé à un catalyseur métallique.

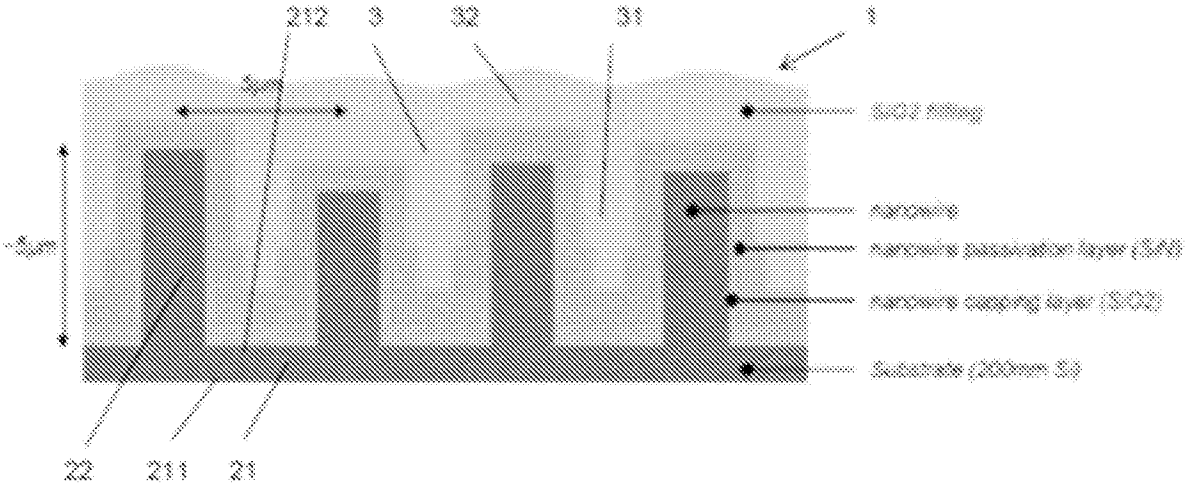
[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, dans lequel ladite résine est un mélange comprenant au moins un mélange d'alcoxydes de silicium ou d'alcoxydes de métaux tétrafonctionnels, trifonctionnels ou bifonctionnels choisi parmi Ti, Zr, Al, Y, et B , ainsi qu'un polydiméthylsiloxane

partiellement polymérisé à groupement hydroxyles terminaux de formule générale $HO\text{-}[O\text{-}Si(CH_3)_2]_n\text{-}OH$.

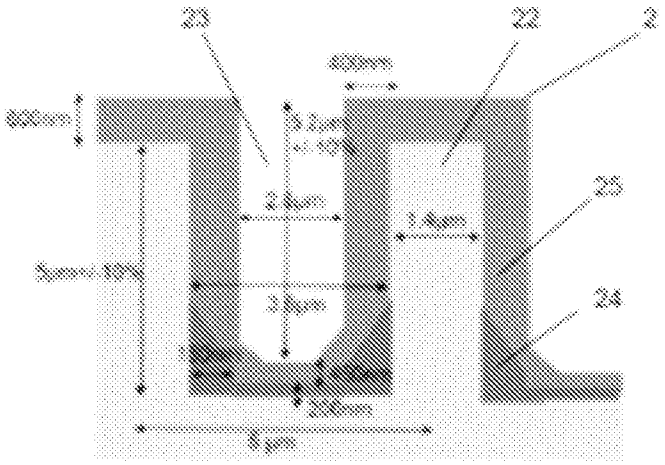
[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans lequel ladite résine est déposée à l'étape D de manière à permettre le recouvrement total du réseau de micro- ou nano-fils (22) et de former, à l'issue des étapes E) et F) subséquentes, une couche de recouvrement organosilicatée (32) plane et dense.

[Revendication 10] Procédé selon la revendication 9, dans lequel ladite couche de recouvrement organosilicatée (32) est polie mécaniquement ou par dissolution contrôlée jusqu'à faire émerger le sommet desdits micro- ou nano-fils (22).

[Fig 1]

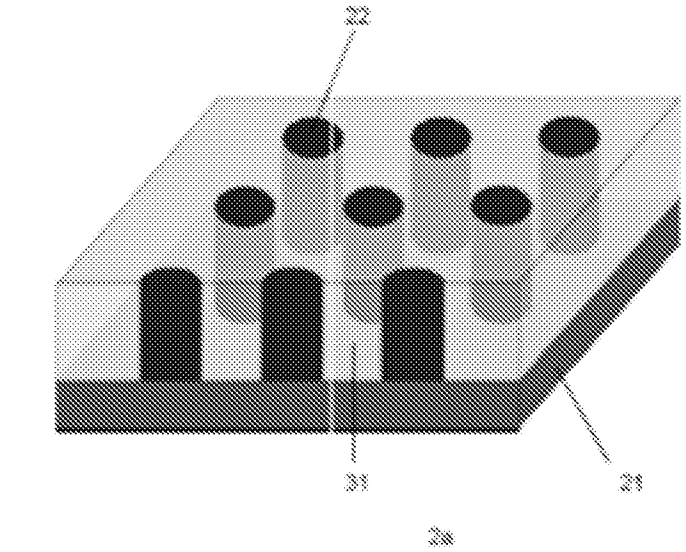

212
3
32
31
1
SiO2 filling
Substrate (200mm Si)
22
211
21

1a

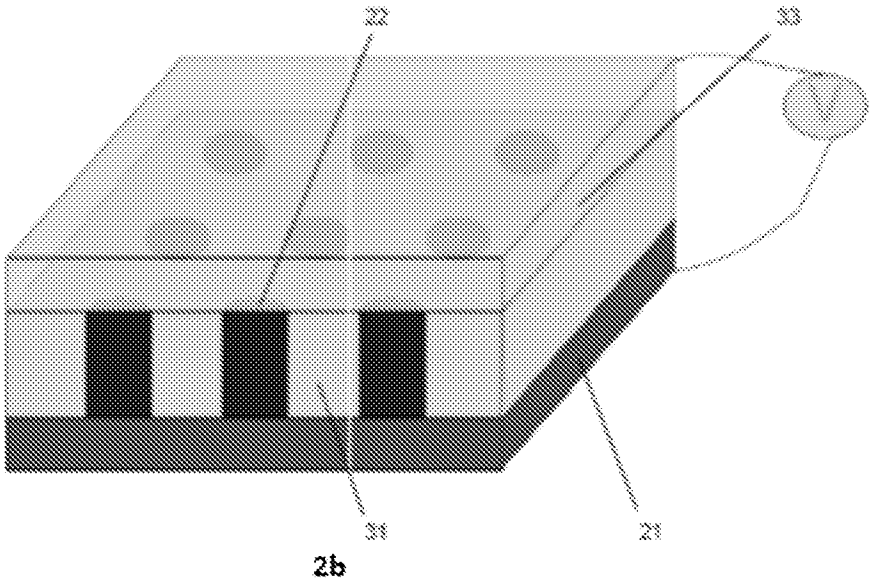

23
22
2
25
24

1b

[Fig 2]

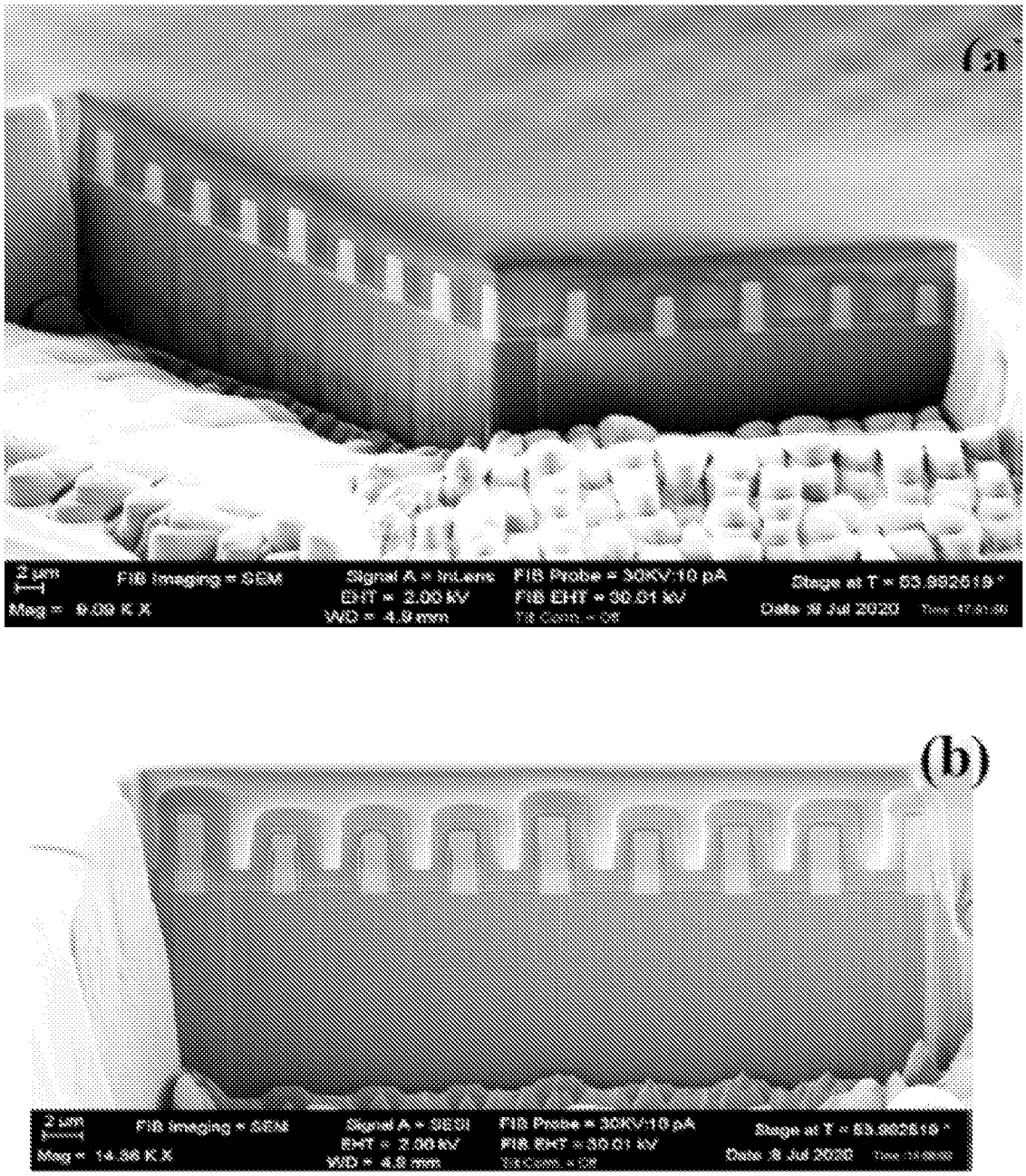


2a

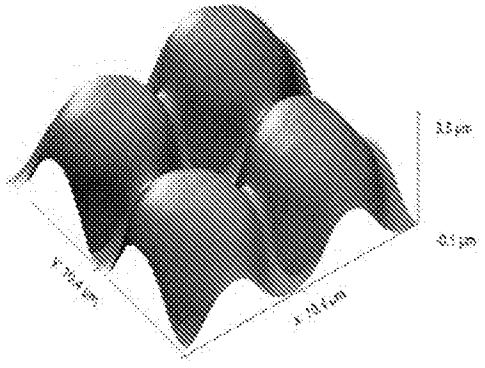


2b

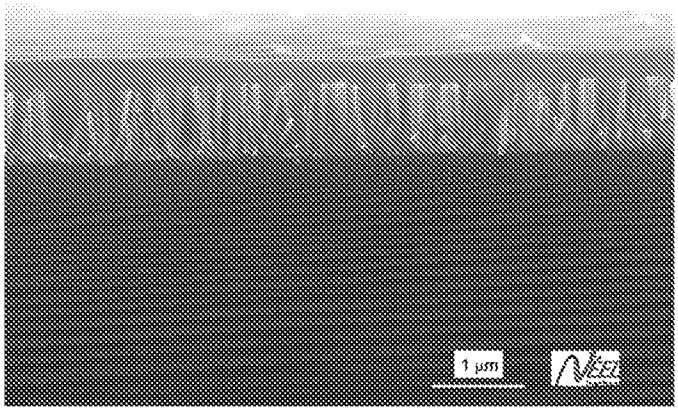
[Fig 3]


(a)
2 µm
FIB Imaging = SEM
Mag = 9.09 K X
Signal A = InLens
EHT = 2.00 kV
WD = 4.9 mm
FIB Probe = 30KV;10 pA
FIB EHT = 30.01 kV
Stage at T = 53.992519 °
Date :8 Jul 2020
(b)
2 µm
FIB Imaging = SEM
Mag = 14.88 K X
Signal A = SESI
EHT = 2.00 kV
WD = 4.9 mm
FIB Probe = 30KV;10 pA
FIB EHT = 30.01 kV
Stage at T = 53.992519 °
Date :8 Jul 2020

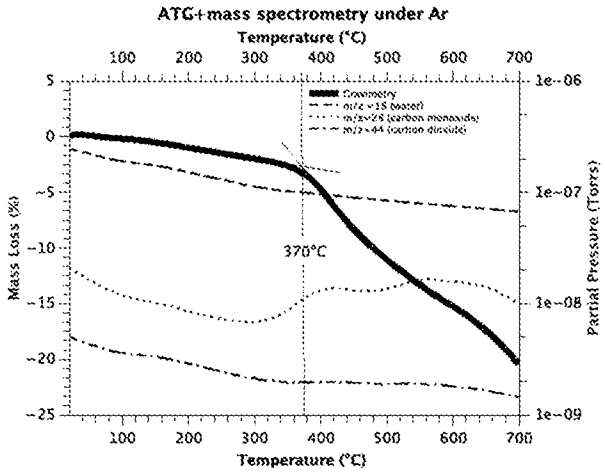
[Fig 4]



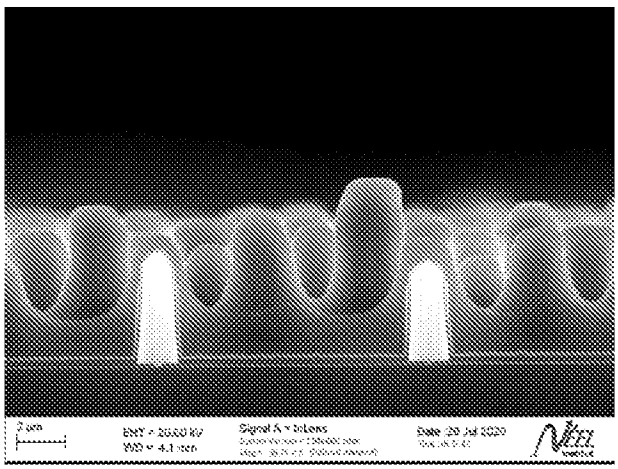
[Fig 5]



[Fig 6]



[Fig 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2022/052388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 33/20(2010.01)i; ***H01L 21/02***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012075359 A1 (ALPHABET ENERGY INC [US]; YI MINGQIANG [US] ET AL.) 07 June 2012 (2012-06-07) paragraphs [0012], [0015], [0029], [0036] - [0038]; figure 1	1-10
Y	B LEBEAU , P INNOCENZI. "Hybrid materials for opics and photonics" *CHEMICAL SOCIETY REVIEWS,* Vol. 40, 01 January 2011 (2011-01-01), pages 886-906 XP002807454 abstract page 887, left-hand column, line 40 - page 888, left-hand column, line 22 page 888, paragraph 2.1 - page 889, left-hand column, line 21	1-10
Y A	US 2014175707 A1 (WOLK MARTIN B [US] ET AL) 26 June 2014 (2014-06-26) paragraph [0082]	1 6
A	US 2015041937 A1 (YU YOUNG-JUNE [US] ET AL) 12 February 2015 (2015-02-12) paragraphs [0021] - [0026], [0029] - [0034], [0045] - [0047]; claim 24; figure 2	1-10
A	CN 109244244 A (UNIV ELECTRONIC SCIENCE & TECHNOLOGY CHINA ZHONGSHAN INST) 18 January 2019 (2019-01-18) claim 1	1-10

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 May 2023	**12 May 2023**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Claessen, Michiel** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2022/052388

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SYED ABDUL MOIZ ET AL. "Paper;A stamped PEDOT:PSS silicon nanowire hybrid solar cell;A stamped PEDOT:PSS silicon nanowire hybrid solar cell" *NANOTECHNOLOGY, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB,* Vol. 23, No. 14, 21 March 2012 (2012-03-21), page 145401 DOI: 10.1088/0957-4484/23/14/145401 ISSN: 0957-4484, XP020221196 cited in the application the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2022/052388

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2012075359 A1	07 June 2012	BR 112013013615 A2	06 September 2016
		CA 2819638 A1	07 June 2012
		CN 103339752 A	02 October 2013
		EP 2647064 A1	09 October 2013
		JP 2014505998 A	06 March 2014
		KR 20140005914 A	15 January 2014
		US 2012319082 A1	20 December 2012
		US 2014193982 A1	10 July 2014
		WO 2012075359 A1	07 June 2012
US 2014175707 A1	26 June 2014	CN 104937695 A	23 September 2015
		EP 2936549 A1	28 October 2015
		KR 20150099814 A	01 September 2015
		US 2014175707 A1	26 June 2014
		US 2016096316 A1	07 April 2016
		US 2016375666 A1	29 December 2016
		WO 2014099388 A1	26 June 2014
US 2015041937 A1	12 February 2015	CN 105814689 A	27 July 2016
		JP 2016528552 A	15 September 2016
		KR 20160041978 A	18 April 2016
		TW 201505959 A	16 February 2015
		US 2015041937 A1	12 February 2015
		US 2016225811 A1	04 August 2016
		WO 2015021467 A1	12 February 2015
CN 109244244 A	18 January 2019	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2022/052388

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. H01L33/20 H01L21/02
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2012/075359 A1 (ALPHABET ENERGY INC [US]; YI MINGQIANG [US] ET AL.) 7 juin 2012 (2012-06-07) alinéas [0012], [0015], [0029], [0036] - [0038]; figure 1	1-10
Y	B LEBEAU , P INNOCENZI: "Hybrid materials for opics and photonics", CHEMICAL SOCIETY REVIEWS, vol. 40, 1 janvier 2011 (2011-01-01), pages 886-906, XP002807454, abrégé page 887, colonne de gauche, ligne 40 - page 888, colonne de gauche, ligne 22 page 888, alinéa 2.1 - page 889, colonne de gauche, ligne 21	1-10

-/--

[x] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[x] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
4 mai 2023	12/05/2023

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Claessen, Michiel

3

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2022/052388

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2014/175707 A1 (WOLK MARTIN B [US] ET AL) 26 juin 2014 (2014-06-26)	1
A	alinéa [0082]	6

A	US 2015/041937 A1 (YU YOUNG-JUNE [US] ET AL) 12 février 2015 (2015-02-12) alinéas [0021] - [0026], [0029] - [0034], [0045] - [0047]; revendication 24; figure 2	1-10

A	CN 109 244 244 A (UNIV ELECTRONIC SCIENCE & TECHNOLOGY CHINA ZHONGSHAN INST) 18 janvier 2019 (2019-01-18) revendication 1	1-10

A	SYED ABDUL MOIZ ET AL: "Paper;A stamped PEDOT:PSS silicon nanowire hybrid solar cell;A stamped PEDOT:PSS silicon nanowire hybrid solar cell", NANOTECHNOLOGY, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB, vol. 23, no. 14, 21 mars 2012 (2012-03-21) , page 145401, XP020221196, ISSN: 0957-4484, DOI: 10.1088/0957-4484/23/14/145401 cité dans la demande le document en entier	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2022/052388

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2012075359 A1	07-06-2012	BR 112013013615 A2	06-09-2016
		CA 2819638 A1	07-06-2012
		CN 103339752 A	02-10-2013
		EP 2647064 A1	09-10-2013
		JP 2014505998 A	06-03-2014
		KR 20140005914 A	15-01-2014
		US 2012319082 A1	20-12-2012
		US 2014193982 A1	10-07-2014
		WO 2012075359 A1	07-06-2012
US 2014175707 A1	26-06-2014	CN 104937695 A	23-09-2015
		EP 2936549 A1	28-10-2015
		KR 20150099814 A	01-09-2015
		US 2014175707 A1	26-06-2014
		US 2016096316 A1	07-04-2016
		US 2016375666 A1	29-12-2016
		WO 2014099388 A1	26-06-2014
US 2015041937 A1	12-02-2015	CN 105814689 A	27-07-2016
		JP 2016528552 A	15-09-2016
		KR 20160041978 A	18-04-2016
		TW 201505959 A	16-02-2015
		US 2015041937 A1	12-02-2015
		US 2016225811 A1	04-08-2016
		WO 2015021467 A1	12-02-2015
CN 109244244 A	18-01-2019	AUCUN	