

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 837**

51 Int. Cl.:

B81C 1/00 (2006.01)

H01M 6/40 (2006.01)

H01M 10/04 (2006.01)

H01M 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.10.2014 PCT/FR2014/052505**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2015 WO15052412**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2014 E 14787234 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 3055249**

54 Título: **Sustrato microestructurado**

30 Prioridad:

07.10.2013 FR 1359717

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.03.2018

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)
3, rue Michel-Ange
75016 Paris, FR y
UNIVERSITE DE NANTES (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LETHIEN, CHRISTOPHE;
TILMANT, PASCAL;
EUSTACHE, ETIENNE;
ROLLAND, NATHALIE y
BROUSSE, THIERRY**

74 Agente/Representante:

VIGAND, Philippe

ES 2 659 837 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sustrato microestructurado

5 La presente invención concierne a un sustrato microestructurado que comprende una pluralidad de al menos una microestructura elemental, y al procedimiento de fabricación de dicho sustrato microestructurado.

10 La presente invención concierne igualmente a la utilización de dicho sustrato para la fabricación de un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica que comprende el sustrato microestructurado según la invención. El sustrato microestructurado según la invención es, por ejemplo, particularmente ventajoso en la fabricación de baterías electroquímicas (tales como baterías totalmente sólidas) o de condensadores (tales como condensadores electrostáticos, condensadores electrolíticos, super-condensadores...). El sustrato microestructurado según la invención es más particularmente ventajoso en lo que respecta a la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica de tamaño micrométrico (es decir, de entre 10^{-6} y 10^{-3} m), incluso milimétrico o centimétrico, que pueden estar dispuestos, por ejemplo, en un circuito integrado.

15 Los sustratos están realizados, por ejemplo, con materiales semiconductores o dieléctricos, y se presentan generalmente en forma de un disco fino (denominado también oblea) que servirá de soporte para la fabricación de microestructuras y/o de sistemas de tamaños micrométricos o nanométricos.

20 Estas microestructuras pueden estar fabricadas, por ejemplo, mediante una o varias de las siguientes técnicas: un grabado químico o físico, el crecimiento de nano/microestructuras, un depósito electrolítico de materiales en el interior de moldes micro/nanométricos, seguido de la disolución del molde...

25 En efecto, inicialmente el sustrato presenta una superficie plana que se corresponde con una topología bidimensional. Pero en función del destino del sustrato, puede resultar ventajoso microestructurar la superficie del sustrato para que presente una topología tridimensional.

30 Así, un sustrato microestructurado presenta una superficie específica más importante que un sustrato plano (es decir, no microestructurado).

35 La superficie de un sustrato puede ser aumentada, por ejemplo, mediante la disposición de microestructuras que presentan una relación de aspecto elevada en la superficie de dicho sustrato. La relación de aspecto de una microestructura se corresponde, por ejemplo, con la proporción de su dimensión longitudinal por su dimensión más pequeña transversal (por ejemplo, la distancia transversal más pequeña entre dos microestructuras dispuestas consecutivamente sobre el sustrato).

40 En efecto, un sustrato microestructurado permite, por ejemplo, el depósito de una cantidad más grande de materiales en su superficie, y más particularmente en las superficies laterales de las microestructuras.

Esto puede mejorar, por ejemplo, los rendimientos de un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica, aumentar el número de componentes integrables en un sustrato, etc.

45 Por lo tanto, existe una necesidad de sustratos estructurados que presenten una superficie específica mejorada con respecto a los sustratos estructurados de la técnica anterior, ya que la superficie específica influye, por ejemplo, en los rendimientos de las baterías totalmente sólidas.

50 Se conocen microestructuras de tipo en rebanada, en columnas y en canales, pero presentan los inconvenientes de ser mecánicamente frágiles y/o de no aumentar suficientemente la superficie del sustrato con respecto a la superficie de un sustrato plano.

55 El documento US 2013/071751 A1 describe un sustrato microestructurado que comprende una pluralidad de microestructuras elementales de forma tubular con sus extremos inferior y superior longitudinales opuestos, definiendo las microestructuras elementales una cavidad interna abierta por su extremo superior. La presente invención tiene, por lo tanto, como primer objeto un nuevo tipo de sustrato microestructurado que comprende una pluralidad de al menos una microestructura elemental, presentando dicha al menos una microestructura elemental una forma tubular con sus extremos inferior y superior longitudinales opuestos, estando el extremo inferior unido al sustrato, definiendo dicha al menos una microestructura elemental, una cavidad interna abierta por su extremo superior, estando caracterizado dicho sustrato microestructurado porque comprende una capa adaptada de alúmina depositada en su superficie, en el interior y en el exterior de las microestructuras elementales. Esta capa de alúmina cubre al menos parcialmente las estrías producidas por el procedimiento de obtención del sustrato microestructurado según la invención, con el fin de facilitar el posterior depósito de otros materiales en la superficie del sustrato microestructurado y de aislar eléctricamente el sustrato microestructurado según la invención.

La cavidad abierta por el extremo superior de la microestructura elemental permite aumentar la superficie del sustrato. Se aprecia que la superficie del sustrato es aumentada de una forma más importante que con las microestructuras de la técnica anterior, que se presentan en forma de hilos o de columnas.

5 Según una característica posible, la microestructura elemental presenta una sección transversal circular, elíptica, rectangular, cuadrada o triangular.

10 Se apreciará que la microestructura con una sección rectangular, y más particularmente cuadrada, es ventajosa, ya que esto aumenta la superficie del sustrato de una forma más importante que las microestructuras que presentan una sección de otro tipo con unas dimensiones equivalentes (es decir, para unos valores idénticos de extensiones espaciales longitudinal y transversal).

15 Según otra característica posible, la microestructura elemental presenta una dimensión longitudinal comprendida entre aproximadamente 5 y 200 μm (o micrómetros), estando comprendida preferentemente la dimensión longitudinal entre 50 y 100 μm , y estando comprendida una dimensión transversal entre aproximadamente 2 y 10 μm .

20 Según otra característica posible, las microestructuras elementales del sustrato están dispuestas periódicamente sobre dicho sustrato.

Según otra característica posible, las microestructuras elementales del sustrato presentan un periodo espacial SP comprendido entre 3 y 10 μm .

25 Según otra característica posible, dos microestructuras elementales del sustrato dispuestas consecutivamente están separadas entre sí por una distancia comprendida entre aproximadamente 0,5 y 10 μm y preferentemente comprendida entre 0,5 y 2 μm .

30 Según otra característica posible, la cavidad abierta de cada una de las microestructuras elementales se extiende longitudinalmente en el interior de dicha microestructura elemental.

Así, las microestructuras elementales presentan esencialmente una forma de microtubo (o incluso una forma de microcolumna al menos parcialmente vaciada según su longitud).

35 La extensión longitudinal de la cavidad permite aumentar la superficie del sustrato microestructurado.

Según otra característica posible, la microestructura elemental presenta una proporción de aspecto superior o igual a 10 y preferentemente comprendida entre 10 y 100.

40 Según otra característica posible, el sustrato microestructurado está realizado con un material elegido entre silicio, dióxido de silicio, arseniuro de galio, nitruro de silicio y fosfuro de indio.

Según otra característica posible, dichas microestructuras elementales están realizadas en silicio.

45 Según otra característica posible, el sustrato microestructurado y la pluralidad de microestructuras elementales están realizadas en una sola pieza (es decir, que el sustrato microestructurado y la pluralidad de microestructuras elementales forman un elemento monobloque de un mismo material), por ejemplo, de silicio.

50 La presente invención tiene como segundo objeto un procedimiento de obtención de un sustrato microestructurado tal como se ha definido previamente mediante la microestructuración de un sustrato que comprende una superficie plana, caracterizado por que comprende al menos las siguientes etapas:

- a) una etapa de recubrimiento con una capa de resina fotosensible sobre la superficie plana de dicho sustrato;
- b) una etapa de realización, mediante fotolitografía, de una repetición de al menos un motivo elemental de forma anular en la capa de resina fotosensible con el fin de que la superficie del sustrato presente zonas exentas de resina fotosensible;
- 55 c) una etapa de grabado de las zonas de la superficie del sustrato exentas de resina fotosensible, estando las zonas recubiertas de resina fotosensible protegidas;
- d) una etapa de pasivación de la superficie del sustrato;
- e) una etapa de repetición de las etapas de grabado c) y de pasivación d) con el fin de obtener dicho sustrato
- 60 microestructurado, y, posteriormente la etapa de repetición e), una etapa de depósito de una capa adaptada de alúmina en la superficie del sustrato microestructurado, en el interior y en el exterior de las microestructuras elementales.

Según una característica posible, las etapas de grabado y de pasivación se realizan por medio de gases ionizados.

65

5 Para la etapa de fotolitografía, el motivo elemental que juega el papel de máscara durante la etapa de grabado presenta ventajosamente una forma anular cuyas dimensiones (diámetro exterior e interior) coinciden con la sección y las dimensiones transversales SP, FP e ID de la microestructura elemental: tendrá por lo tanto una forma anular circular con el fin de obtener microtubos con una sección circular después de la etapa de grabado, o una forma anular cuadrada con el fin de obtener microtubos con una sección cuadrada. Por el término « anular » se entiende cualquier forma geométrica con un hueco en su centro.

10 Así, el motivo elemental obtenido durante la etapa de fotolitografía b) puede presentar una forma anular cuyas dimensiones coinciden con las dimensiones transversales SP, FP, ID de la microestructura elemental.

15 Para la etapa de grabado, el gas ionizado se elige preferentemente entre los siguientes gases ionizados: tetrafluoruro de carbono, hexafluoruro de azufre, metano, dihidrógeno, dicloro, bromuro de hidrógeno, tricloruro de boro, tetracloruro de silicio y una de sus mezclas.

15 Para la etapa de pasivación, el gas ionizado es, por ejemplo, octafluorociclobutano.

El depósito adaptado de una capa de alúmina permite, entre otros, aislar eléctricamente el sustrato microestructurado y reducir las asperezas de la superficie de las microestructuras.

20 La presente invención concierne igualmente a la utilización de un sustrato estructurado tal como se ha definido previamente para la elaboración de un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica, y más particularmente de una batería electroquímica totalmente sólida.

25 Así, la presente invención también tiene por objeto un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica que comprende un sustrato microestructurado según la invención.

En efecto, los sustratos pueden servir, por ejemplo, como soporte para la fabricación de una batería totalmente sólida. Una batería totalmente sólida es una batería en la que los electrodos y el electrolito son compuestos sólidos.

30 Por lo tanto, es ventajoso que el sustrato esté microestructurado de forma que se optimice el funcionamiento de la batería totalmente sólida de la que es el soporte.

A este efecto, la invención concierne a un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica que comprende al menos:

- 35 - un sustrato,
- un electrodo negativo y un electrodo positivo, de los que uno está dispuesto sobre el sustrato,
- un electrolito dispuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo,

40 caracterizado por que el sustrato es un sustrato microestructurado tal como se ha definido previamente.

Se aprecia que, en función de los materiales de los electrodos, la batería eléctrica puede comprender uno o varios colectores de corriente.

45 El dispositivo puede comprender además un primer colector de corriente dispuesto sobre el sustrato, un segundo colector de corriente, estando dispuestos el electrodo negativo y el electrodo positivo entre el primer y el segundo colector de corriente.

50 El sustrato puede estar realizado en un material elegido entre silicio, dióxido de silicio, arseniuro de galio, nitruro de silicio y fosfuro de indio, y los colectores de corriente pueden estar realizados en materiales sólidos elegidos entre aluminio, cobre, platino y nitruro de titanio.

55 Según otra característica posible, los materiales del electrodo negativo se eligen entre carbono (por ejemplo, en forma de grafito), dióxido de titanio (o TiO_2), titanato de litio (o $Li_4Ti_5O_{12}$), silicio (o Si), germanio (o Ge), metales de transición (Au, Ag, Pt, ...).

60 Según otra característica posible, los materiales del electrodo positivo se eligen entre óxidos laminares de litio y de metales de transición, espinelas de litio, los compuestos químicos de fórmula general $LiMPO_4$ (en la que M representa al menos un elemento elegido entre los metales de transición), compuestos polianiónicos tales como fluorosulfatos, fluorofosfatos de litio y de metales de transición, sulfatos de litio y de metales de transición.

Según otra característica posible, el electrolito comprende una sal de litio elegida entre ortofosfato de litio (o Li_3PO_4), oxinitruro de litio y fósforo (o LiPON), titanatos de litio y/o de lantano, bis(oxalato)borato de litio (o LiBOB), bis(trifluoro-metansulfonil)imiduro de litio (o LiTFSI) en solución en un disolvente.

65

Según otra característica posible, dichos colectores de corriente están realizados en materiales sólidos, tales como aluminio, cobre, platino, nitruro de titanio.

5 Según otra característica posible, el electrodo negativo, el electrodo positivo y el electrolito se presentan cada uno en forma de una capa delgada.

Los electrodos negativo y positivo, así como el electrolito, presentan cada uno un espesor comprendido entre 15 y 200 nm (o nanómetros).

10 Según otra característica posible, dichos al menos dos colectores de corriente se presentan cada uno en forma de una capa delgada que tiene un espesor comprendido entre 25 y 50 nm.

15 La invención se comprenderá mejor, y otros objetivos, detalles, características y ventajas de ésta aparecerán más claramente en el transcurso de la siguiente descripción de los modos y de los ejemplos de realización particulares de la invención, proporcionados únicamente a título ilustrativo y no limitante, en referencia a los dibujos anexos:

- la figura 1a representa una vista muy esquemática en sección longitudinal de un sustrato microestructurado según la invención;
- la figura 1b es una vista en planta del sustrato microestructurado de la figura 1a;
- 20 - la figura 1c es una vista en planta ampliada de dos tipos de microestructuras elementales dispuestas sobre el sustrato microestructurado de la figura 1a;
- la figura 1d es una fotografía en sección de una parte de un sustrato microestructurado según la invención;
- las figuras 2a, 2b, 3a y 3b son fotografías de los motivos obtenidos durante la etapa de fotolitografía según la invención;
- 25 - las figuras 4a hasta 4c son fotografías con diferentes aumentos de un sustrato microestructurado según la invención;
- la figura 5a representa una vista esquemática en planta, en perspectiva y parcialmente despiezada de un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica según la invención;
- la figura 5b es una vista esquemática en sección transversal y aumentada de los elementos constitutivos de dicho dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica de la figura 5a;
- 30 - las figuras 6a hasta 6d representan gráficas que ilustran los rendimientos de una batería según la invención.

35 La figura 1a representa una vista muy esquemática en sección longitudinal de un sustrato microestructurado 1 según la invención que comprende una pluralidad de microestructuras elementales 3.

El sustrato es, en el modo de realización presentado, una oblea de silicio que presenta una superficie esencialmente plana y un espesor esencialmente constante.

40 Dicha microestructura elemental 3 presenta una forma alargada y dos extremos inferior 3a y superior 3b longitudinales opuestos.

45 La microestructura elemental 3 está unida al sustrato 1 por la intermediación de su extremo inferior 3a y se extiende alejándose de la superficie de dicho sustrato 1. El extremo superior 3b de la microestructura elemental 3 está libre. Además, el eje longitudinal de dicha microestructura elemental 3 es esencialmente ortogonal al plano de extensión principal de dicho sustrato 1.

Por otro lado, la microestructura elemental 3 comprende una cavidad 5 abierta por el extremo superior 3b de dicha microestructura 3.

50 Se aprecia que la microestructura elemental 3 presenta una cara externa 3c que delimita el contorno exterior de la microestructura 3 y una cara interna 3d que delimita dicha cavidad 5.

55 Más particularmente, la cavidad 5 abierta se extiende longitudinalmente hacia el interior de dicha microestructura elemental 3. La cavidad 5 se caracteriza por una dimensión longitudinal d_{in} comprendida entre 5 y 50 μm . La microestructura elemental 3 se caracteriza por una distancia entre el extremo inferior y el superior de la microestructura elemental que se corresponde con la dimensión longitudinal d_L de la microestructura elemental 3. La dimensión longitudinal d_L de la microestructura elemental está comprendida entre 10 y 200 μm .

60 Se aprecia que la dimensión longitudinal d_{in} de la cavidad 5 es esencialmente igual a la mitad de la dimensión longitudinal d_L de la microestructura elemental 3.

65 La microestructura elemental 3 también se caracteriza por una dimensión transversal OD que se corresponde con la extensión espacial máxima de la microestructura elemental 3 en un plano ortogonal al eje longitudinal de dicha microestructura 3. La dimensión transversal OD de la microestructura elemental está comprendida entre 2 y 10 μm .

Se aprecia que dichas microestructuras elementales 3 están dispuestas, por un lado, de una forma esencialmente paralela entre sí, y por otro lado, de forma que formen, con respecto al plano de extensión principal del sustrato 1, un ángulo β esencialmente recto.

5 Se entiende por ángulo esencialmente recto un ángulo comprendido entre aproximadamente 88° y 92° . Dichas microestructuras 3 están separadas entre sí por una distancia FP comprendida entre aproximadamente 0,5 y $10\ \mu\text{m}$ y preferentemente comprendida entre 1 et $2\ \mu\text{m}$.

10 Se aprecia además que la microestructura elemental puede presentar, por ejemplo, una sección transversal circular, elíptica, rectangular, cuadrada o triangular.

15 Como se ilustra en la figura 1b, dichas microestructuras elementales 3 están dispuestas periódicamente sobre el sustrato 1. El periodo espacial SP de las microestructuras elementales 3 está comprendido, por ejemplo, entre 3 y $10\ \mu\text{m}$.

El periodo espacial SP también es igual a la suma de la dimensión transversal OD de una microestructura 3 y del espacio (correspondiente a la distancia FP) que separa dos microestructuras 3 dispuestas consecutivamente.

20 En lo que respecta a la figura 2, es una vista esquemática en planta de las microestructuras elementales 13a, 13b que presentan unas secciones transversales cuadrada y circular, respectivamente.

25 Así, cada una de las microestructuras elementales 3, 13a, 13b se caracteriza también por una dimensión transversal ID que se corresponde con la extensión espacial transversal ID máxima de la cavidad 5 de la microestructura elemental 3.

30 La microestructura elemental puede estar así definida por una proporción de aspecto r_{asp} que es la proporción de la dimensión longitudinal d_L por la distancia FP que separa dos microestructuras elementales 3 consecutivas. La proporción de aspecto de una microestructura elemental 3, 13a, 13b es, por ejemplo, superior o igual a 10, y preferentemente está comprendida entre 10 y 100.

35 La figura 1d es una fotografía en sección de un sustrato microestructurado 1 según la invención que comprende dos microestructuras elementales 3. La figura 1d es una fotografía tomada mediante un microscopio electrónico de barrido vendido con la denominación comercial Zeiss Ultra 55®.

Las microestructuras elementales 3 de la figura 1d presentan las principales características siguientes:

- una dimensión longitudinal d_L de $10\ \mu\text{m}$;
- una dimensión transversal OD de $3\ \mu\text{m}$;
- una dimensión longitudinal d_{in} de la cavidad 5 de $5\ \mu\text{m}$;
- 40 - una dimensión transversal ID de la cavidad 5 de $1\ \mu\text{m}$;
- un periodo espacial SP de $4\ \mu\text{m}$ (se aprecia por lo tanto que la distancia FP que separa dos microestructuras dispuestas consecutivamente es de $1\ \mu\text{m}$).

45 Las figuras 4a hasta 4d anexas son fotografías de la observación con diferentes aumentos de un sustrato microestructurado según la invención. Las fotografías de las figuras 4a hasta 4d han sido observadas mediante un microscopio electrónico de barrido vendido con la denominación comercial Zeiss Ultra 55®.

50 Se pueden observar las microestructuras elementales de sección cuadrada dispuestas periódicamente sobre un sustrato de silicio.

Las principales características del sustrato microestructurado de las figuras 4a hasta 4d son las siguientes:

- una dimensión longitudinal d_L de $30\ \mu\text{m}$;
- una dimensión transversal OD de $2\ \mu\text{m}$;
- 55 - una dimensión longitudinal d_{in} de la cavidad 5 de $15\ \mu\text{m}$;
- una dimensión transversal ID de la cavidad 5 de $1,2\ \mu\text{m}$;
- un periodo espacial SP de $4\ \mu\text{m}$ (se aprecia por lo tanto que la distancia FP que separa dos microestructuras dispuestas consecutivamente es de $2\ \mu\text{m}$).

60 Se aprecia que el sustrato microestructurado y sus microestructuras también pueden estar realizados en un material elegido entre dióxido de silicio, arseniuro de galio, nitruro de silicio, fosfuro de indio.

65 El sustrato microestructurado y la pluralidad de microestructuras elementales están realizados en una sola pieza (es decir, que el sustrato microestructurado y la pluralidad de microestructuras elementales forman un elemento monobloque de un mismo material).

No obstante, en una variante de realización, el sustrato y las microestructuras pueden estar realizados en materiales diferentes.

Se apreciará además que, en otra variante de realización, la microestructura elemental está realizada en un material elegido entre dióxido de silicio, arseniuro de galio, fosforo de indio y una de sus mezclas.

El sustrato microestructurado 1 según la invención se obtiene mediante un procedimiento de obtención que se describe a continuación.

El procedimiento de obtención de un sustrato microestructurado según la invención comprende las siguientes etapas:

a) una etapa de limpieza de un sustrato u oblea de silicio mediante unos procedimientos conocidos por sí mismos y que por lo tanto no serán más detallados aquí.

b) una etapa de recubrimiento con una capa de resina fotosensible con un espesor uniforme sobre la superficie plana de la oblea de silicio. Más particularmente, la capa de resina fotosensible es depositada mediante un recubrimiento centrífugo (o *spincoating*). Como ejemplo, se puede utilizar particularmente la resina fotosensible comercializada con la denominación SPR® 220 por la compañía Rohm and Haas®, o la resina fotosensible comercializada con la denominación AZ9260® por la compañía Microchemicals GmbH.

c) una etapa de realización mediante fotolitografía de una repetición de al menos un motivo elemental en la capa de resina fotosensible con el fin de que la superficie del sustrato presente zonas exentas de resina fotosensible. La etapa de realización mediante fotolitografía de una pluralidad de al menos un motivo elemental es un procedimiento conocido por sí mismo y por lo tanto no será más detallado aquí.

Las figuras 2a hasta 3b anexas son fotografías obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido Zeiss Ultra 55® en las que se puede observar una pluralidad de motivos elementales realizados en la resina fotosensible.

Los motivos elementales de las figuras 2a y 2b presentan esencialmente una forma de tubo con una sección circular.

Los motivos elementales de las figuras 3a y 3b presentan esencialmente una forma de tubo con una sección cuadrada.

d) una etapa de grabado de las zonas de sustrato exentas de resina fotosensible. La etapa de grabado se lleva a cabo mediante la técnica de grabado iónico reactivo profundo (o DRIE) de tipo Bosch con la ayuda de un gas ionizado, tal como hexafluoruro de azufre (o SF₆). El sustrato de silicio se graba a una velocidad de 3 μm por minuto, y la duración de la etapa de grabado es de aproximadamente 3 segundos.

e) una etapa de pasivación de la superficie del sustrato (la pasivación es un proceso selectivo que se lleva a cabo preferiblemente en las zonas del sustrato exentas de resina fotosensible). La etapa de pasivación se lleva a cabo mediante la técnica de grabado iónico reactivo profundo (o DRIE) de tipo Bosch con la ayuda de un gas ionizado, tal como octafluorobuteno (C₄F₈). La duración de la etapa de pasivación es de aproximadamente 2 segundos.

f) una etapa de repetición de dichas etapas de grabado y de pasivación con el fin de obtener dicho sustrato microestructurado.

Se apreciará que las etapas de grabado y de pasivación se llevan a cabo con la ayuda de un aparato de grabado con plasma de la compañía SPTS®.

La repetición de las etapas de grabado y de pasivación permite la obtención de las microestructuras elementales que presentan una proporción de aspecto importante, por ejemplo, superior o igual a 10, y preferentemente comprendida entre 10 y 100. Además, las microestructuras elementales así obtenidas se extienden a lo largo de, y ortogonalmente al, plano de extensión principal del sustrato.

g) una etapa de retirada de la resina fotosensible realizada mediante una técnica de tratamiento de la superficie con plasma por la intermediación de una máquina comercializada con el nombre de Ashing System GIGAbatch 310 M por la compañía PVA TEPLA®.

Se apreciará que esta técnica de fabricación produce unas microestructuras elementales que presentan irregularidades, tales como estrías, en su superficie (más particularmente visibles en las figuras 1c y 4c). La etapa g) de retirada de la resina fotosensible está seguida por una etapa de depósito de alúmina (o Al₂O₃) en la superficie de las microestructuras elementales obtenidas (realización no representada). La etapa de depósito de alúmina se lleva a cabo mediante un procedimiento de depósito por capas atómicas (o ALD) y permite el depósito de una capa conforme de alúmina en el interior y en el exterior de las microestructuras elementales.

Esta capa de alúmina cubre al menos parcialmente las estrías producidas por el procedimiento de obtención del sustrato microestructurado según la invención, con el fin de facilitar el depósito posterior de otros materiales en la superficie del sustrato microestructurado y de aislar eléctricamente el sustrato microestructurado según la invención.

La presente invención tiene por último objeto un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica, por ejemplo, una batería eléctrica, más particularmente una batería 41 electroquímica totalmente sólida que comprende un sustrato microestructurado 43 según la invención.

5 La figura 5a es una vista esquemática en perspectiva en planta y parcialmente despiezada de una batería electroquímica 41 según la invención.

Dicha batería 41 comprende:

- 10 - un primer colector de corriente 45 dispuesto sobre el sustrato microestructurado 43,
 - un segundo colector de corriente 47,
 - un electrodo negativo 49 y un electrodo positivo 51 dispuestos entre el primer 45 y el segundo 47 colector de corriente,
 15 - un electrolito 53 dispuesto entre el electrodo negativo 49 y el electrodo positivo 51.

Los anteriores elementos 45 hasta 53 se presentan en forma de una superposición de capas delgadas realizadas con materiales sólidos.

20 Los colectores de corriente están realizados, por ejemplo, en materiales sólidos tales como aluminio, cobre, platino, nitruro de titanio.

Además, se deposita una capa protectora 55, por ejemplo, de nitruro de silicio o de óxido de silicio, en la superficie de la superposición de capas delgadas 45 hasta 53, con el fin de protegerlas frente a la oxidación.

25 Como se ilustra en la figura 5b, el sustrato microestructurado según la invención permite el depósito de dichas capas delgadas 45 hasta 53 sobre la totalidad de la superficie del sustrato 43. El sustrato microestructurado 43 según la invención es apto para alojar una cantidad más grande de materiales de electrodos, puesto que presenta unas buenas cualidades mecánicas. Así, la batería 41 según la invención presenta unos rendimientos mejores que las baterías de la técnica anterior.

30 Se aprecia que las capas delgadas 45 hasta 53 son realizadas con la ayuda de al menos uno de los siguientes procedimientos: procedimiento de depósito por capas atómicas (o ALD), crecimiento epitaxial por haces moleculares (o MBE), procedimiento de depósito químico en fase de vapor (CVD), procedimiento de depósito físico en fase de vapor (PVD), procedimiento de depósito electrolítico...

35 Como ejemplo, las figuras 6a hasta 6d ilustran las principales características de las semiceldas electroquímicas que comprenden un sustrato microestructurado según la invención y/o una semicelda electroquímica que comprende un sustrato plano.

40 Las semiceldas electroquímicas comprenden, cada una, una capa delgada de 30 nm de platino que forma el colector de corriente, y una capa delgada de dióxido de titanio (en la forma cristalina anatasa) que forma el electrodo negativo, que presenta un espesor comprendido entre 38 nm y 150 nm.

45 Las semiceldas electroquímicas se han ensayado con un electrolito líquido que es una mezcla de bis(trifluorometansulfonil)imiduro de litio (o LiTFSI) a una concentración de 1 M, de carbonato de etileno y de carbonato de dietileno (en unas proporciones volumétricas idénticas). Además, las semiceldas se han ensayado, cada una, con un electrodo en litio, jugando el electrodo de litio el papel de contraelectrodo y de electrodo de referencia en la celda electroquímica así formada (par *redox* de Li/Li⁺).

50 Las semiceldas electroquímicas S0 hasta S3 ensayadas comprenden unos sustratos que presentan las características presentadas en la siguiente tabla 1:

TABLA 1

	OD (μm)	ID (μm)	SP (μm)	d _L (μm)	din (μm)
S0	0	0	0	0	0
S1	3	0	4	9,1	0
S2	2,02	1,25	4,04	27,6	13,8
S3	2	1,5	4	45	22,5

55 Las semiceldas electroquímicas S0 y S1 comprenden respectivamente un sustrato plano y un sustrato microestructurado en el que las microestructuras elementales son columnas.

60 En lo que respecta a las semiceldas electroquímicas S2 y S3 comprenden un sustrato microestructurado según la invención.

Se apreciará por lo tanto que el sustrato microestructurado según la invención permite la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica que comprenden una cantidad más grande de materiales activos en cada uno de los elementos constitutivos (por ejemplo: electrolito, electrodos...) de un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica.

5 Los resultados de las características principales medidas para las semiceldas electroquímicas se ilustran por lo tanto en las figuras 6a hasta 6d.

10 La figura 6a representa la intensidad de corriente en mA (o miliamperios) proporcionada por la semicelda electroquímica S0 que comprende un sustrato plano en función de la tensión en V (o voltios) aplicada en los bornes de la celda electroquímica formada.

15 La figura 6b representa la intensidad de corriente en mA proporcionada por las celdas electroquímicas S0, S1 y S2, en función de la tensión en V (o voltios) aplicada en los bornes de dichas celdas electroquímicas formadas.

Se observa que la intensidad de corriente máxima proporcionada por la celda que comprende el sustrato microestructurado según la invención S2 es:

- 20 - al menos 10 veces superior, a idéntica tensión, a la intensidad de corriente proporcionada por la celda que comprende un sustrato plano S0,
- al menos 4 veces superior, a idéntica tensión, a la intensidad de corriente proporcionada por la celda que comprende un sustrato microestructurado S1.

25 La figura 6c representa la capacidad de superficie en $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ (o microamperio-hora por centímetro cuadrado) durante una carga y durante una descarga de la celda electroquímica que comprende un sustrato plano S0, en función de una tensión en V aplicada en los bornes de dicha celda.

30 La figura 6d representa la capacidad de superficie en $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ durante una carga y durante una descarga de la celda electroquímica que comprende un sustrato microestructurado según la invención S3, en función de una tensión en V aplicada en los bornes de dicha celda.

La figura 6d incluye igualmente los resultados ilustrados en la figura 6c para la celda electroquímica que comprende un sustrato plano.

35 Se observa que los valores máximos de la capacidad de superficie de la celda que comprende un sustrato microestructurado según la invención, ya sea durante la carga o la descarga de la celda electroquímica, son al menos 20 veces superiores a los valores máximos de la capacidad de superficie de la celda electroquímica que comprende un sustrato plano.

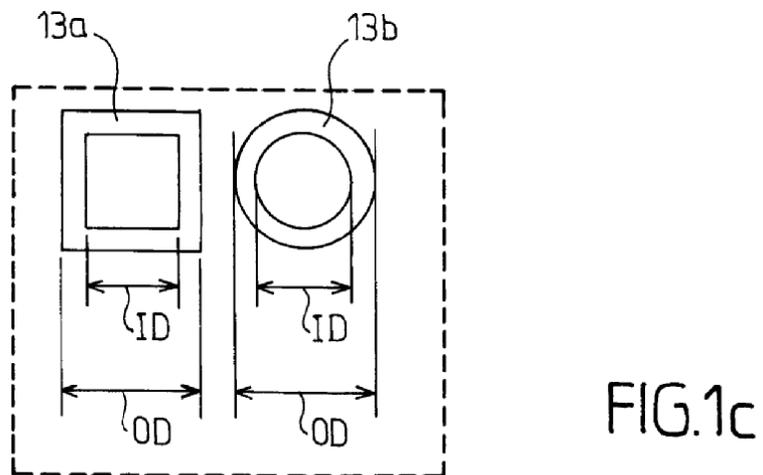
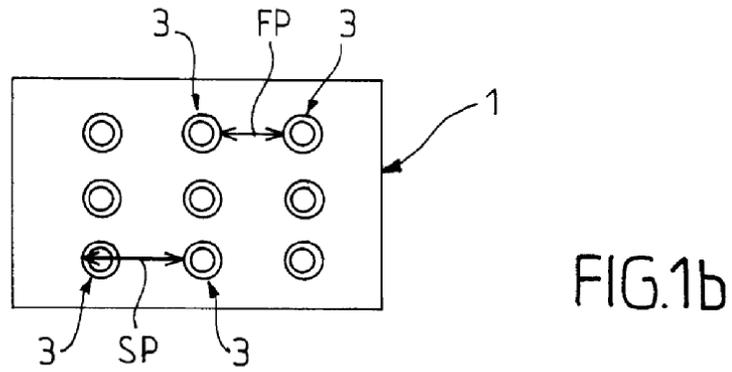
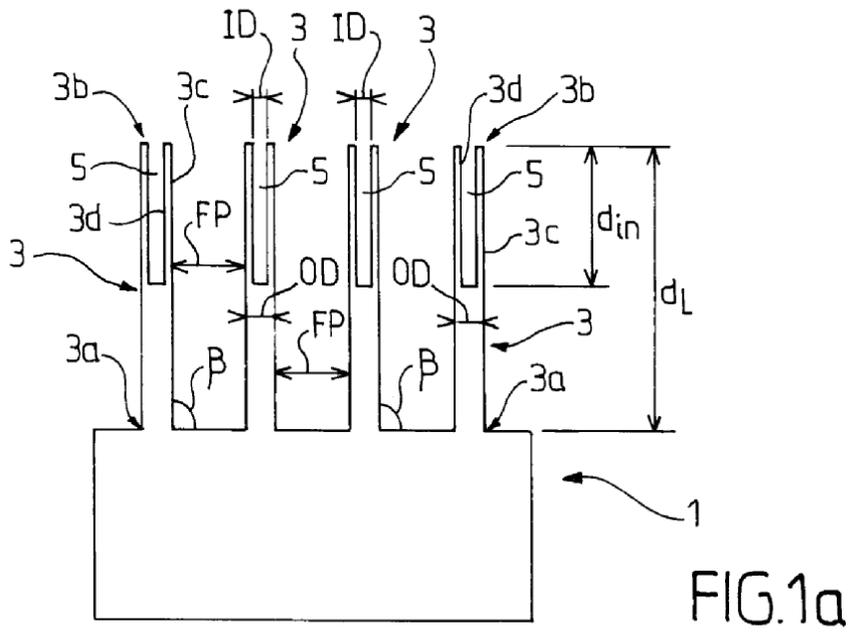
40 Se apreciará que los resultados ilustrados en las figuras 6a-b se han obtenido con una velocidad de barrido de la tensión de 0,15 mV/s.

45 Las figuras 6a hasta 6d ilustran por lo tanto bien el hecho de que el dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica según la invención permite la obtención de unos mejores rendimientos que los dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sustrato microestructurado que comprende una pluralidad de al menos una microestructura elemental, presentando dicha al menos una microestructura elemental una forma tubular con unos extremos inferior (3a) y superior (3b) longitudinales opuestos, estando el extremo inferior (3a) unido al sustrato, definiendo dicha al menos una microestructura elemental (3) una cavidad interna (5) abierta por su extremo superior (3b), estando dicho sustrato microestructurado caracterizado por que comprende una capa conforme de alúmina depositada en su superficie, en el interior y en el exterior de las microestructuras elementales (3).
- 10 2. Sustrato según la reivindicación 1, caracterizado por que la microestructura elemental (3) presenta una sección transversal circular, elíptica, rectangular, cuadrada o triangular.
- 15 3. Sustrato según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la microestructura elemental (3) presenta una dimensión longitudinal d_L comprendida entre 5 y 200 μm y una dimensión transversal OD comprendida entre 2 y 10 μm .
- 20 4. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las microestructuras elementales (3) del sustrato están dispuestas periódicamente sobre dicho sustrato (1).
- 25 5. Sustrato según la reivindicación 4, caracterizado por que las microestructuras elementales (3) del sustrato (1) presentan un periodo espacial SP comprendido entre 3 y 10 μm .
6. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la cavidad (5) abierta de cada una de las microestructuras elementales (3) se extiende longitudinalmente en el interior de dicha microestructura elemental.
7. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la microestructura elemental (3) presenta una proporción de aspecto r_{asp} superior o igual a 10.
- 30 8. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que está realizado en un material elegido entre silicio, dióxido de silicio, arseniuro de galio, nitruro de silicio y fosfuro de indio.
- 35 9. Procedimiento de obtención de un sustrato microestructurado tal como el definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores mediante una microestructuración de un sustrato que comprende una superficie plana, caracterizado por que comprende al menos las siguientes etapas:
- 40 a) una etapa de recubrimiento con una capa de resina fotosensible sobre la superficie plana de dicho sustrato;
 b) una etapa de realización, mediante fotolitografía, de una repetición de al menos un motivo elemental de forma anular en la capa de resina fotosensible, con el fin de que la superficie del sustrato presente unas zonas exentas de resina fotosensible;
 c) una etapa de grabado de las zonas de la superficie del sustrato exentas de resina fotosensible;
 d) una etapa de pasivación de la superficie del sustrato;
 e) una etapa de repetición de dichas etapas de grabado c) y de pasivación d) con el fin de obtener dicho sustrato microestructurado, y, después de la etapa de repetición e), una etapa de depósito de una capa conforme de alúmina en la superficie del sustrato microestructurado, en el interior y en el exterior de las microestructuras elementales (3).
- 45 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que el motivo elemental obtenido durante la etapa de fotolitografía b) presenta una forma anular cuyas dimensiones coinciden con las dimensiones transversales (SP, FP, ID) de la microestructura elemental (3).
- 50 11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, caracterizado por que las etapas de grabado c) y de pasivación d) se llevan a cabo por la intermediación de un gas ionizado.
- 55 12. Utilización de un sustrato microestructurado tal como el definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la elaboración de un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica.
- 60 13. Dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica que comprende al menos:
- un sustrato (43),
 - un electrodo negativo (49) y un electrodo positivo (51) de los que uno está dispuesto sobre el sustrato (43),
 - un electrolito (53) dispuesto entre el electrodo negativo (49) y el electrodo positivo (51),
- 65 caracterizado por que el sustrato (43) es un sustrato microestructurado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

14. Dispositivo según la reivindicación 13, caracterizado por que comprende además un primer colector de corriente (45) dispuesto sobre el sustrato (43), un segundo colector de corriente (47), estando dispuestos el electrodo negativo (49) y el electrodo positivo (51) entre el primer (45) y el segundo (47) colector de corriente.
- 5 15. Dispositivo según la reivindicación 14, caracterizado por que el sustrato (43) está realizado en un material elegido entre silicio, dióxido de silicio, arseniuro de galio, nitruro de silicio y fosfuro de indio, y por que los colectores de corriente (45, 47) están realizados en materiales sólidos elegidos entre aluminio, cobre, platino y nitruro de titanio.
- 10 16. Dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica según una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado por que el electrodo negativo (49), el electrodo positivo (51) y el electrolito (53) se presentan cada uno en forma de una capa delgada.



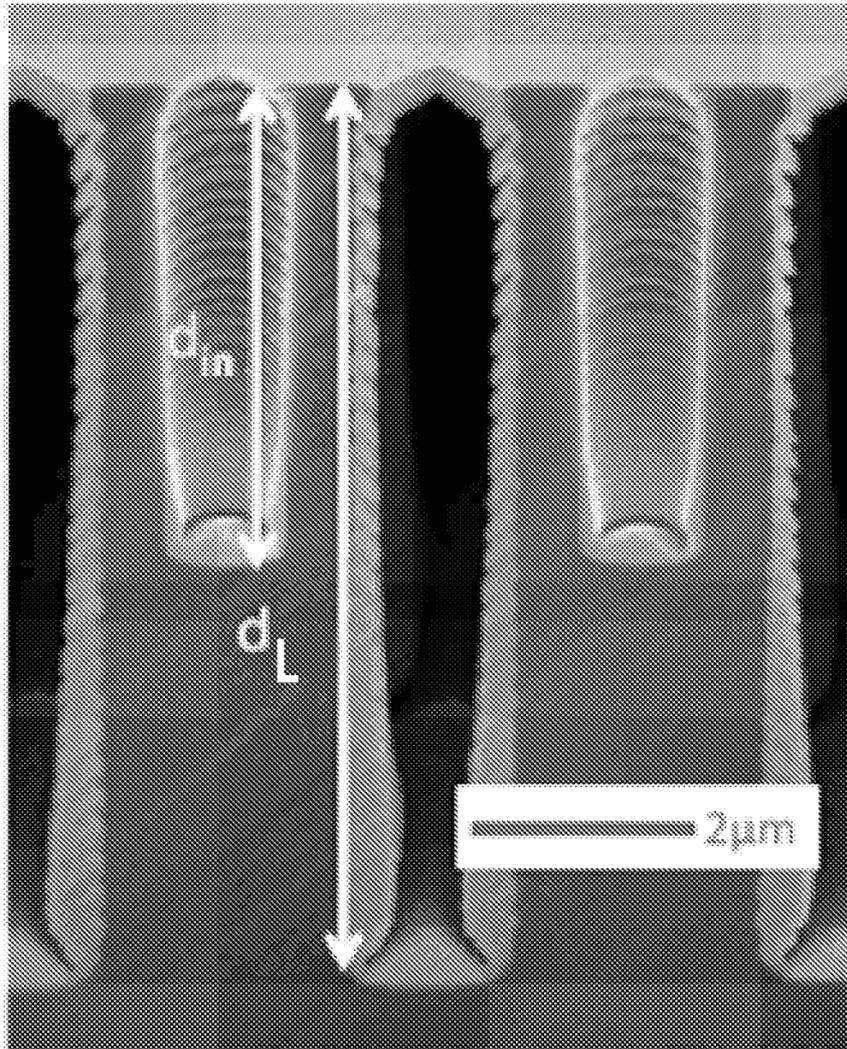


FIG.1d

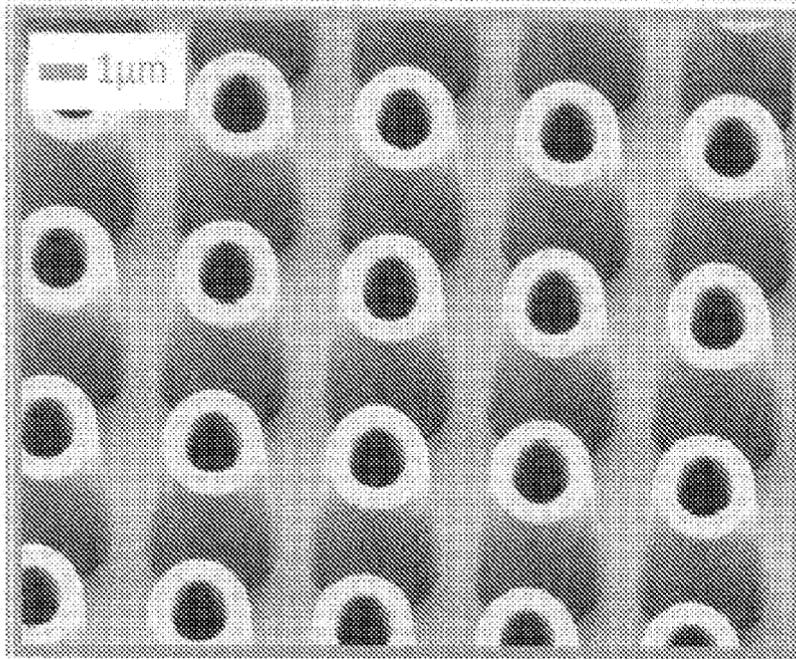


FIG. 2a

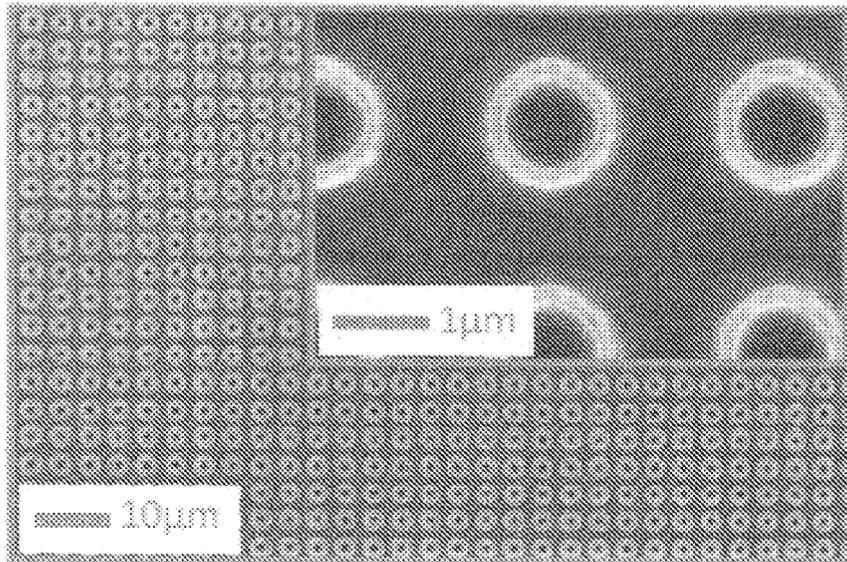


FIG. 2b

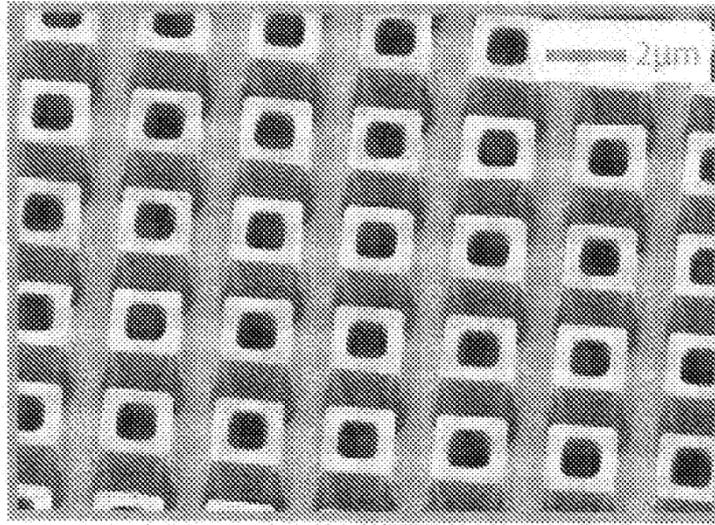


FIG.3a

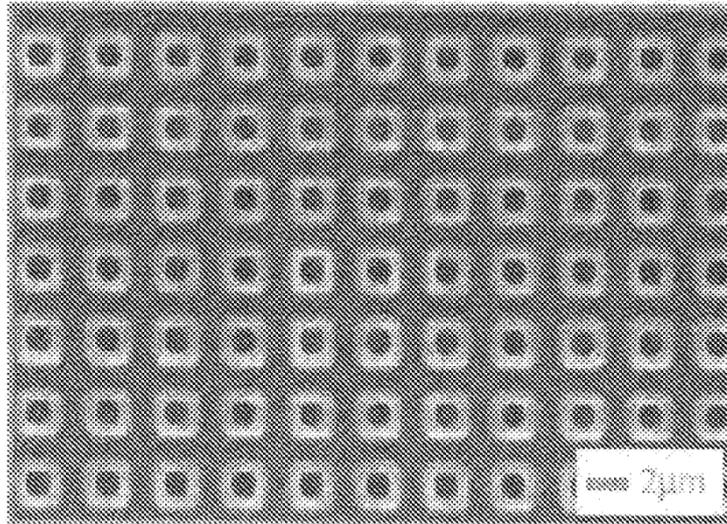


FIG.3b

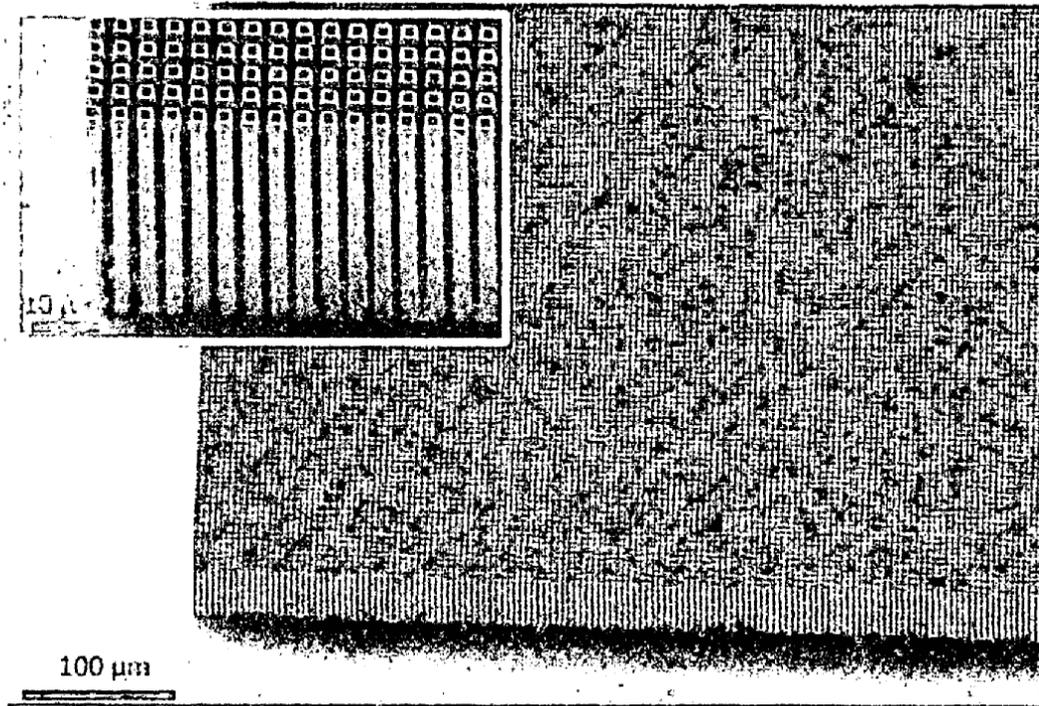


FIG.4a

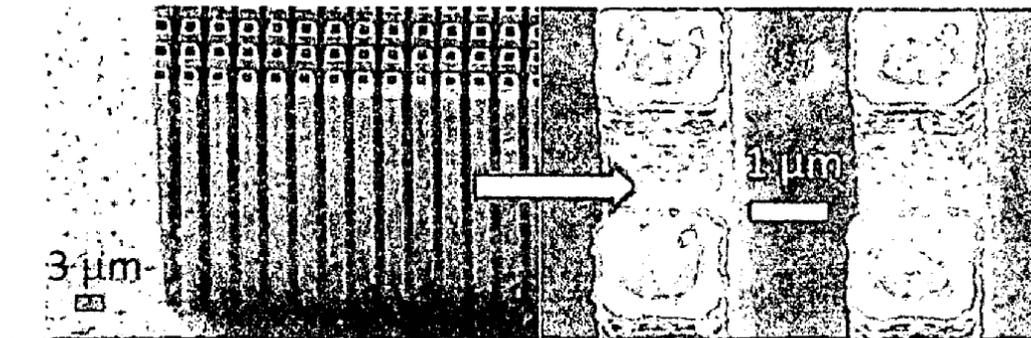
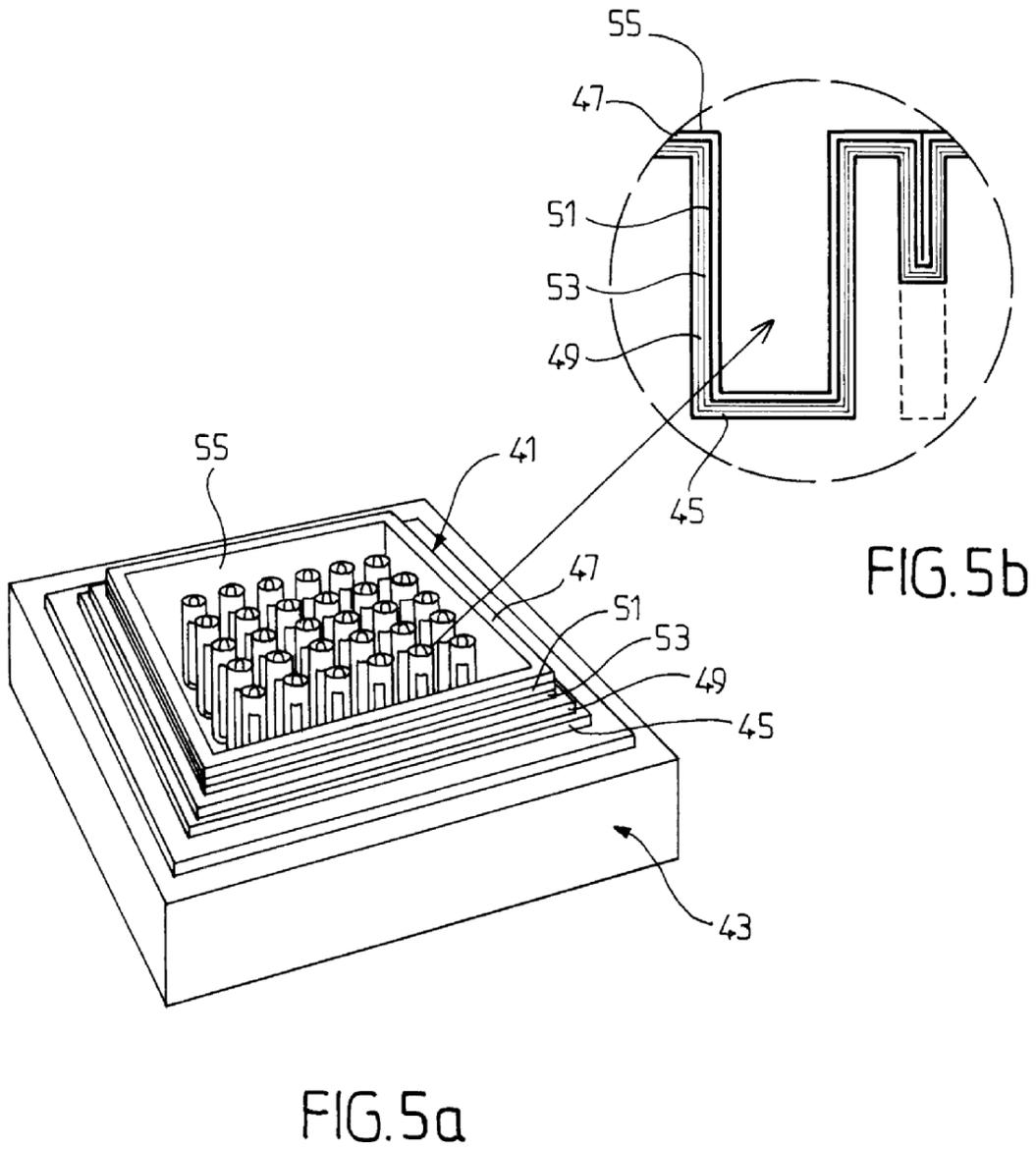


FIG.4b

FIG.4c



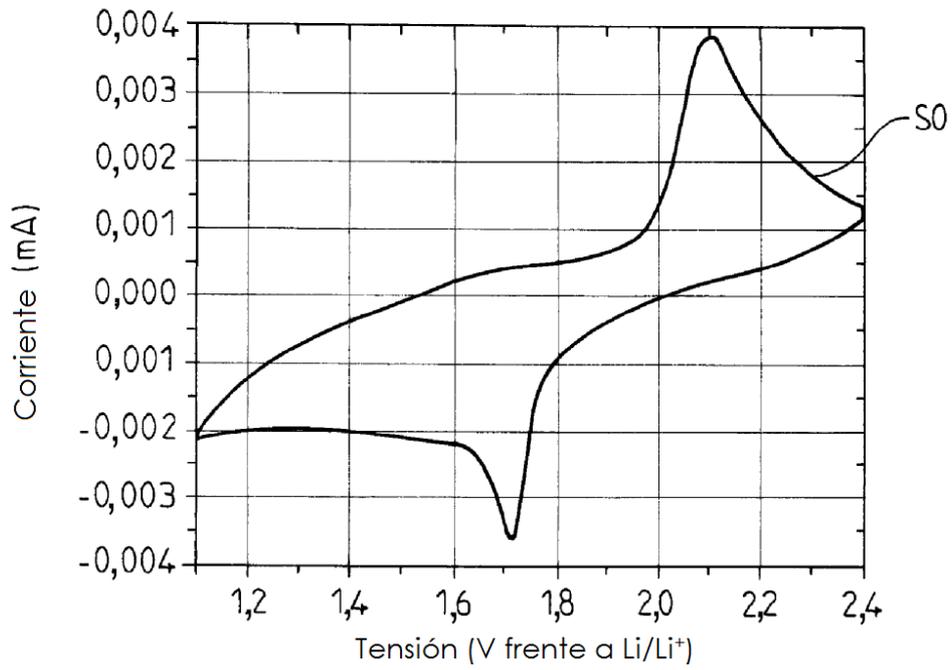


FIG.6a

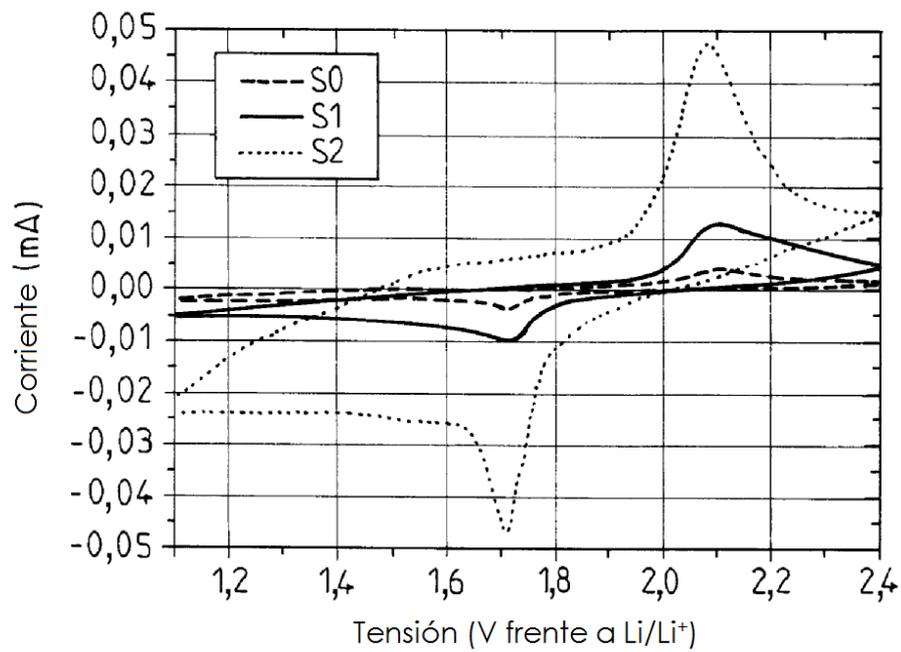


FIG.6b

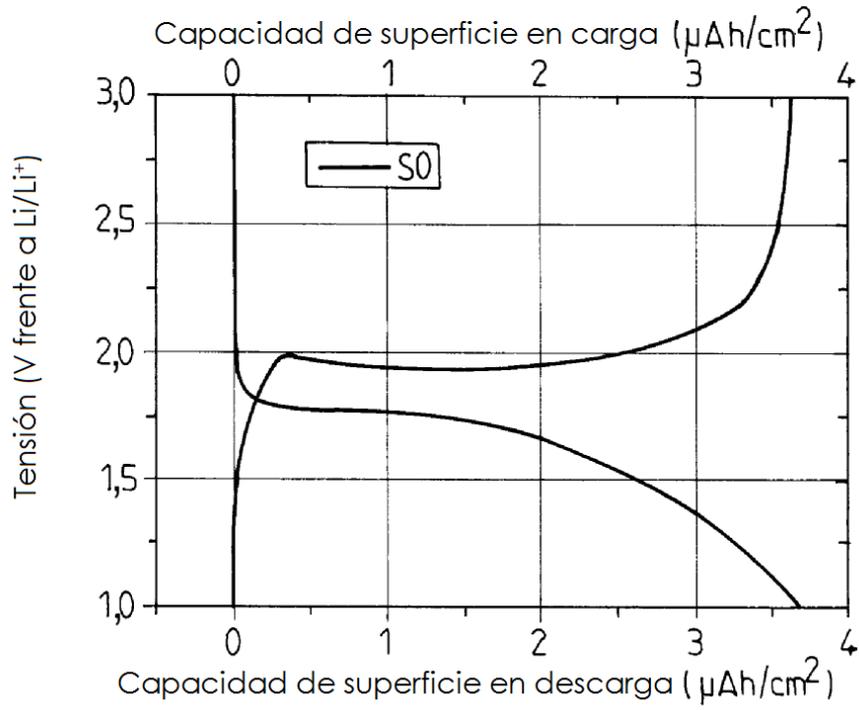


FIG.6c

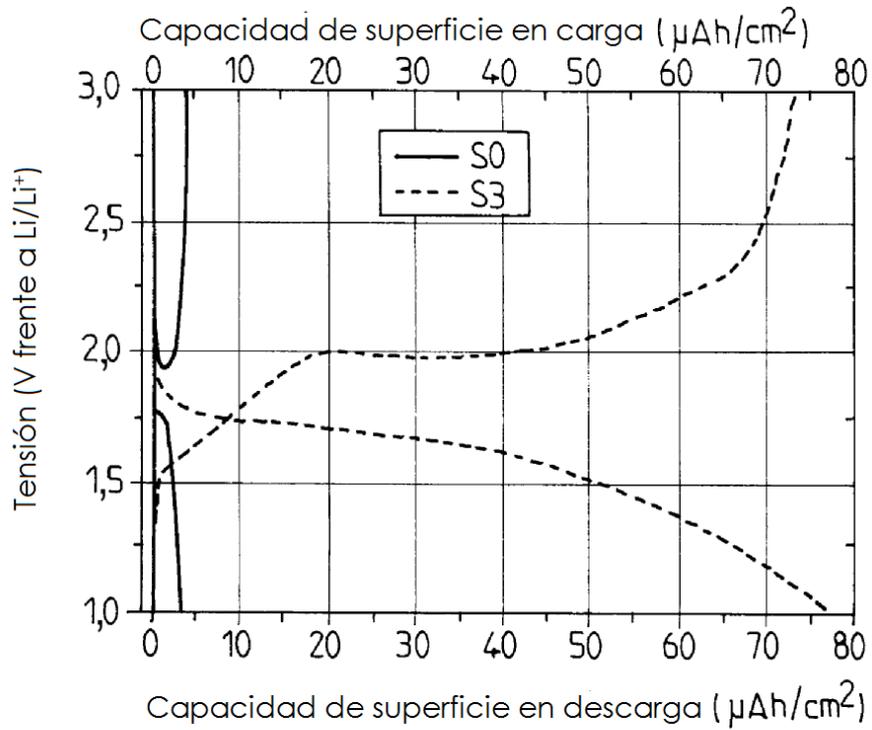


FIG.6d