

Chimie du solide et micro-électronique : les micro-batteries 3D à ions lithium

Résumé Que ce soit pour contrôler la pression à l'intérieur d'un œil atteint d'un glaucome ou pour suivre en temps réel la migration des papillons monarques au Mexique, il convient d'avoir des capteurs de taille de plus en plus réduite. Pour être fonctionnels, ces capteurs ont besoin d'une source d'énergie, de taille extrêmement réduite, mais suffisamment puissante pour permettre de mesurer l'information et la transmettre. Mais miniaturiser la source d'énergie diminue considérablement la quantité d'énergie des dispositifs ; il faut alors déployer des technologies de pointe (et des astuces) pour augmenter la quantité de matériaux actifs et la densité d'énergie, tout en gardant la taille de ces dispositifs en dessous du millimètre. Cet article dévoile la fabrication des micro-batteries 3D Li-ion et leurs possibles applications.

Mots-clés Micro-batteries, Li-ion, micro-électronique, miniaturisation.

Abstract Solid state chemistry and micro-electronics: 3D lithium-ion micro-batteries

Whether to monitor the pressure inside an eye suffering from glaucoma or to follow in real time the migration of monarch butterflies in Mexico, it is necessary to have sensors of increasingly reduced size. To be functional, these sensors need an energy source, extremely small, but above all powerful enough to measure the information and transmit it. But miniaturizing the power source greatly decreases the amount of power in the devices; so it is then necessary to deploy advanced technologies (and tricks) to increase the amount of active materials and thus the energy density, while keeping the size of these devices below a millimeter. This article reveals the manufacture of 3D Li-ion micro-batteries and their possible applications.

Keywords Micro-batteries, Li-ion, microelectronics, miniaturization.

Pourquoi des micro-batteries à ions lithium ?

La miniaturisation de l'électronique a été à l'origine d'une grande partie des progrès technologiques réalisés au cours des cinquante dernières années, menant à ce qu'il est convenu maintenant d'appeler la micro-électronique. Non seulement des composants habituels tels que les radios, les micros, les circuits logiques, les mémoires ou bien de nombreux types de capteurs (pression, température, vision) ont tous été développés à des dimensions considérablement réduites, mais en plus, dans bien des cas, leurs performances ont été largement améliorées. De nos jours, suite au succès retentissant des appareils mobiles tels que les ordinateurs portables, les smartphones ou autres montres connectées, des efforts

considérables sont désormais déployés pour fournir des appareils encore plus petits, notamment des dispositifs portables et des capteurs sans fil, qui constituent un élément de ce qu'on appelle depuis quelque temps l'Internet des objets (IdO, ou IoT pour « (the) Internet of things »). L'IdO est défini comme la mise en réseau d'objets connectés qui dialoguent entre eux dans des lieux et des environnements physiques bien définis (figure 1).

L'IdO désigne des objets connectés aux usages variés, dans des domaines allant de la e-santé, la surveillance de l'environnement, l'automatisation des bâtiments, la robotique, la domotique, jusqu'au « soin de soi ». Des études considèrent qu'un être humain serait en interaction avec 1 000 à 5 000 objets au cours d'une journée normale, et on estime qu'à

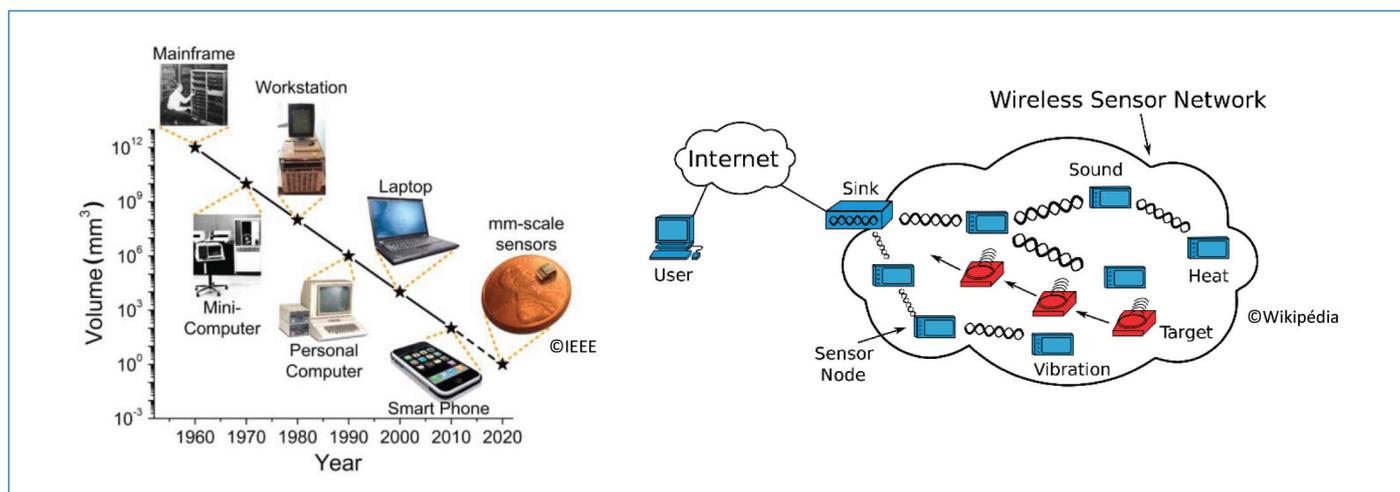


Figure 1 - Illustration de la loi de Bell [1] sur la taille des ordinateurs (dérivant de la loi de Moore). Les micro-batteries au lithium trouvent leur place dans l'alimentation des capteurs micrométriques. À droite : schéma d'un réseau de capteurs connectés formant l'Internet des objets.

maturité le marché des objets connectés pourrait s'établir entre quelques dizaines de milliards et jusqu'à plusieurs milliers de milliards d'unités. Pour nombre de ces applications, les dispositifs connectés à Internet fonctionneront hors réseau électrique, ce qui nécessitera une méthode de stockage de l'énergie comparable, en taille et en forme, à celle de l'électronique qu'ils alimentent. Par exemple, des études récentes en ophtalmologie ont proposé un capteur de pression autonome qui permettrait de suivre en temps réel la variation de la pression intraoculaire d'un patient atteint d'un glaucome. Ce capteur, et toute l'électronique associée, inséré dans l'œil du patient, ne doit donc pas faire plus d'un mm³ de volume pour ne pas obscurcir son champ visuel.

Comment fabriquer des micro-batteries Li-ion performantes ?

Malheureusement, si la miniaturisation des principaux composants est maintenant maîtrisée, les batteries miniatures actuelles à ions lithium (taille : quelques centaines de mm²) – aussi appelées « micro-batteries Li-métal » ou « Li-ion » –, ne disposent pas à l'heure actuelle des performances nécessaires pour répondre à la demande d'autonomie énergétique de capteurs connectés à l'IdO, actuels et futurs. De nouvelles avancées dans les matériaux, la fabrication et la conception sont donc nécessaires pour améliorer les performances de ces micro-batteries. Comme la fabrication de celles-ci se fait sur des substrats planaires (en général des plaques de silicium monocristallin) où la surface domine les coûts de fabrication, l'énergie stockée par unité de surface est une mesure plus appropriée pour les micro-batteries au lithium.

Des micro-batteries en couches minces sont déjà disponibles dans le commerce. Elles sont constituées, a minima, de couches empilées d'anode, d'électrolyte et de cathode prises en sandwich entre deux collecteurs de courant métalliques. Ces micro-batteries au lithium ont de fait une épaisseur très faible (quelques dizaines de microns au total) et leur densité d'énergie surfacique n'est que de 0,5 mWh.cm⁻². Les moyens d'augmenter celle-ci sont soit d'augmenter la tension – mais au-delà de 5 V les matériaux restent encore à découvrir –, soit d'augmenter la capacité de stockage via une augmentation de l'épaisseur – qui est aussi limitée, notamment par des soucis de tenue mécanique lors des cycles d'insertion/désinsertion menant à une délamination des couches. La dernière solution consiste à structurer le substrat pour créer des architectures 3D qui augmentent la quantité de matériau actif des électrodes de la micro-batterie au lithium par unité de surface, tout en maintenant une empreinte surfacique faible. Nous avons développé une approche où le wafer de silicium est « usiné » pour fabriquer une structure tridimensionnelle, robuste, à base de piliers, de tubes, simples ou doubles (figure 2) qui serviront d'ancrage aux matériaux actifs de la micro-batterie 3D Li-ion tout solide [2-3]. Cette gravure profonde permet d'atteindre un gain de surface proche de 100, sans dénaturer son empreinte surfacique : une micro-batterie 3D de type Li-ion présentant une empreinte surfacique de 1 mm² développera donc l'équivalent d'une surface de 100 mm².

Un défi majeur pour atteindre une densité d'énergie surfacique élevée est l'intégration des matériaux des batteries conventionnelles dans la conception d'électrodes 3D. En effet, les propriétés chimiques et le traitement à haute température

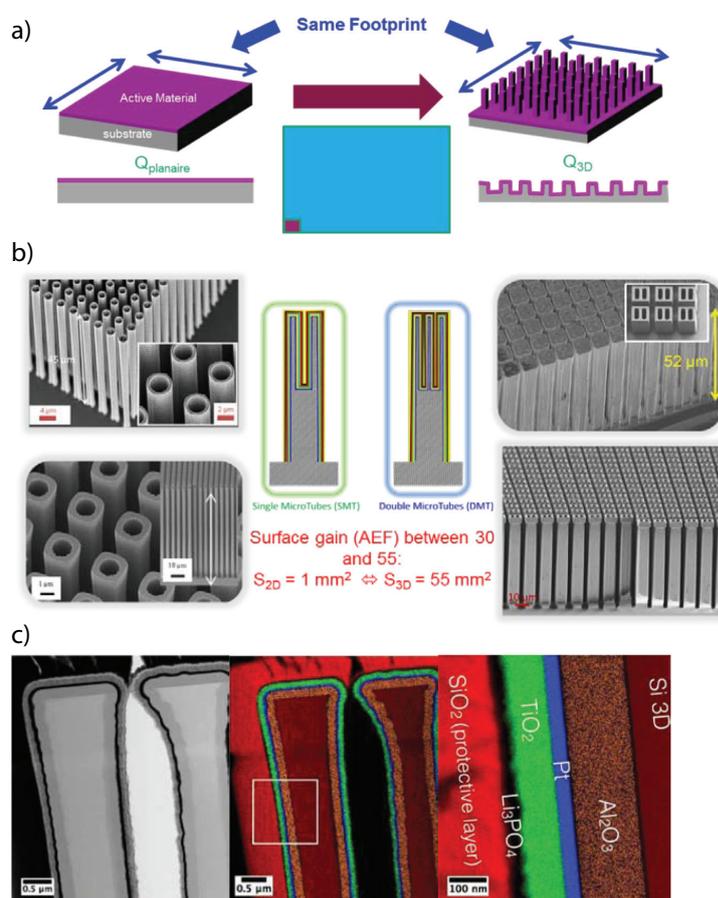


Figure 2 - a) Micro-batteries Li-ion en configuration « standard » 2D (à gauche) et 3D (à droite) ayant la même empreinte surfacique, mais présentant un gain de surface de 50 pour la 3D. b) Image MEB de quelques exemples types d'architecture 3D gravables dans un substrat de silicium (des tubes de sections circulaires, carrées, des doubles tubes). c) Image par microscopie électronique en transmission d'un double microtube et micro-cartographie chimique montrant les différentes couches de l'empilement (zone zoomée à droite).

des batteries conventionnelles sont souvent incompatibles avec l'électronique qui partage le même support (le substrat de silicium lui-même) que la micro-batterie Li-ion [4-5]. Le principal défi technologique consiste à déposer les différents matériaux en couches minces qui composent la micro-batterie rechargeable sur ces structures 3D, de façon uniforme et conforme. Grâce à la technologie de dépôt de couches atomiques (ALD) [6], les matériaux ont parfaitement pris la forme 3D du modèle, sans se toucher ou boucher les tubes utilisés pour démultiplier la surface active. Le principe de base de l'ALD consiste à exposer une surface, tour à tour à différents précurseurs chimiques, afin d'obtenir des couches ultra-minces. L'énorme avantage de cette technique est de pouvoir déposer des couches très fines sur des surfaces présentant un très fort rapport d'aspect (des creux et des bosses), telles que nos micro-tubes 3D usinés dans du silicium. Après optimisation des paramètres de dépôt sur des substrats 2D [7-8], plus simples, nous avons ainsi déposé sur notre squelette en silicium plusieurs couches fonctionnelles (figure 2) [4] : un film mince isolant (Al₂O₃, en orange), un collecteur de courant (Pt, en bleu), une électrode négative (TiO₂, en vert) et un électrolyte solide (Li₃PO₄, en noir). C'est à cette étape que les techniques avancées de caractérisation, habituelles en chimie du solide – plus rares en micro-électronique –, entrent en jeu. Nous avons ainsi utilisé et adapté des mesures en microscopie électronique (balayage et transmission), en diffraction des rayons X, en tomographie X,

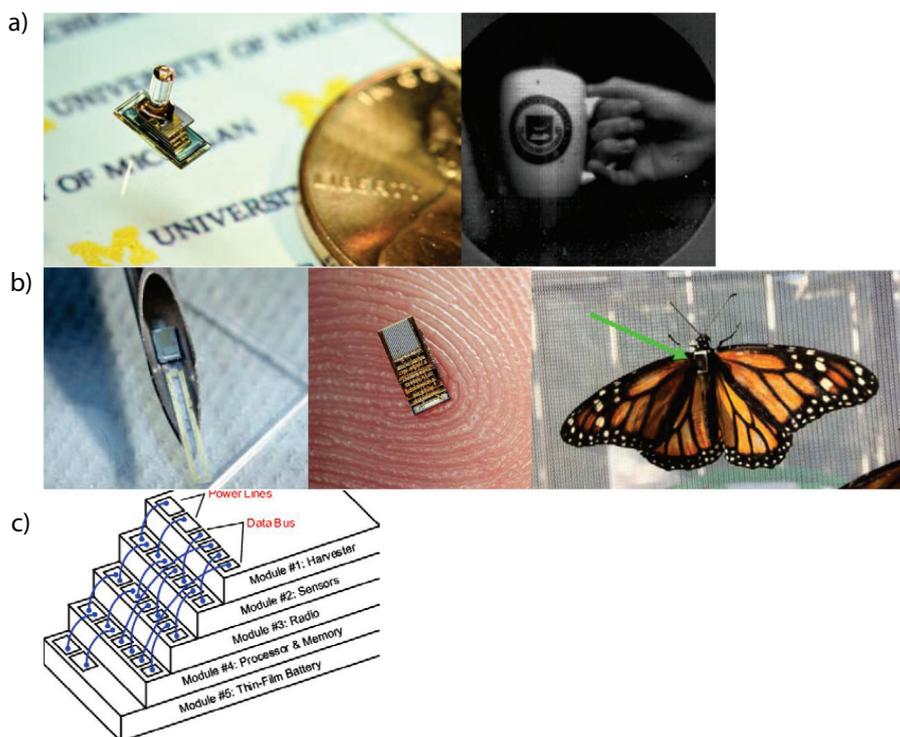


Figure 3 - Le Michigan Micro Mote (M^3), le plus petit ordinateur autonome du monde : a) photographie du capteur à côté d'un penny et image prise par le capteur [10] ; b) M^3 inséré dans une aiguille, prêt à être implanté, sur un doigt, et sur un papillon monarque ; c) vue schématique du capteur avec ses différents modules (la micro-batterie est en bas). © University of Michigan.

en XPS, en spectroscopie Raman, etc. Les différentes analyses et caractérisations montrent que les couches successives sont d'excellente qualité, montrant une conformité de près de 100 %. Les interfaces sont « propres » (pas d'interdiffusion entre les différents éléments chimiques), sans trous, fissures ou autres fentes qui entraîneraient des courts-circuits.

Pour quelles applications ?

Ces micro-batteries 3D Li-ion qui délivrent maintenant suffisamment d'énergie peuvent ensuite être intégrées dans des dispositifs complets dont l'utilité est au-delà du « wow cool, c'est tout petit ! ». Ainsi à l'Université du Michigan, un ultramini-ordinateur, le Michigan Micro Mote (M^3), de $1,5 \text{ mm}^3$ de volume, a été annoncé [9-10]. Il embarque, en plus d'une micro-batterie planaire, une cellule photovoltaïque pour recharger la batterie, toute l'électronique nécessaire à mesurer et transmettre des informations de température, de pression ou des images (figure 3). Pour quelle utilité ? Premièrement, une fois ces micro-dispositifs encapsulés dans une matrice biocompatible, ils sont implantables dans le corps pour surveiller les maladies. Plus le capteur implanté est petit, plus le corps réagit bien à ce qui lui est implanté. Cela facilite également l'acte d'implantation – vous pouvez par exemple implanter avec une seringue plutôt que de devoir opérer [11] (figure 3b). La première version du M^3 a été implantée dans des souris porteuses de tumeurs cancéreuses [12-13] ; les médecins utilisent le dispositif pour mesurer la réaction des tumeurs au traitement de chimiothérapie. Une autre maladie étudiée est le glaucome [14] ; pour le Pr Blaauw de l'Université de Michigan, le « papa » du Micro Mote : « Il y a un réel besoin de mesurer la pression à l'intérieur de l'œil pour la gestion du glaucome [...] et évidemment, pour qu'une chose soit implantée dans l'œil, elle doit être extrêmement petite – un millimètre

ou moins ». Le Micro Mote M^3 est aussi utilisé dans diverses applications environnementales, notamment pour suivre la voie migratoire des papillons monarques ou pour mesurer les conditions des réservoirs de pétrole [15] (figure 3b).

Maintenant que des micro-batteries Li-ion performantes permettent de mesurer et transmettre des informations pertinentes, il ne reste plus qu'à inventer les applications futures de ces dispositifs ! C'est un gros travail pour quelque chose qu'on ne peut qu'à peine voir à l'œil nu...

[1] G. Bell, Bell's law for the birth and death of computer classes, *Communications of the ACM*, **2008**, 51(1), p. 86-94.

[2] E. Eustache, *Microsystèmes de stockage d'énergie sur substrat 3D*, Thèse de doctorat, Univ. Nantes, **2016**.

[3] E. Eustache, P. Tilmant *et al.*, Silicon-microtube scaffold decorated with anatase TiO_2 as a negative electrode for a 3D lithium-ion microbattery, *Adv. Energy Mater.*, **2014**, 4(8), 1301612.

[4] M. Létiche, E. Eustache *et al.*, Atomic layer deposition of functional layers for on chip 3D Li-ion all solid state microbattery, *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 7(2), 1601402.

[5] M. Létiche, *Elaboration de matériaux pour microbatterie 3D Li-ion par dépôt de couches minces atomiques (ALD) et caractérisations structurales operando*, Thèse de doctorat, Univ. Lille, **2016**.

[6] V. Cremers, R.L. Puurunen, J. Dendooven, Conformality in atomic layer deposition: current status overview of analysis and modelling

featured, *App. Phys. Rev.*, **2019**, 6, 21302.

[7] M. Létiche, M. Hallot *et al.*, Tuning the cation ordering with the deposition pressure in sputtered $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ thin film deposited on functional current collectors for Li-ion microbattery applications, *Chem. Mater.*, **2017**, 29(14), p. 6044-57.

[8] M. Hallot, A. Demortière, P. Roussel, C. Lethien, Sputtered $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ thin films for Li-ion micro-batteries with high energy and rate capabilities, *Energy Storage Mater.*, **2018**, 15, p. 396-406.

[9] S. Oh, D. Blaauw, D. Sylvester, The Internet of tiny things: recent advances of millimeter-scale computing, *IEEE Design and Test*, **2019**, 36(2), p. 65-72

[10] L. Kim, Y. Lee *et al.*, A millimeter-scale wireless imaging system with continuous motion detection and energy harvesting, *IEEE Symposium on VLSI Circuits, Digest of Technical Papers*, **2014**, 1, p. 1.

[11] S. Oh, Y. Lee *et al.*, A dual-slope capacitance-to-digital converter integrated in an implantable pressure-sensing system, *IEEE J. Solid-State Circuits*, **2015**, 50(7), p. 1581-91.

[12] I. Lee, Y. Kim *et al.*, Circuit techniques for miniaturized biomedical sensors, *Proceedings of the IEEE 2014 Custom Integrated Circuits Conference*, **2014**, p. 6946070.

[13] H. Rahmani, A. Babakhani, A 1.6mm3 wirelessly powered reconfigurable FDD radio with on-chip antennas achieving 4.7 pJ/b TX and 1 pJ/b RX energy efficiencies for medical implants, *Custom Integrated Circuits Conference (CICC)*, **2020**, IEEE, p. 1.

[14] K. Kim, J.O. Lee *et al.*, Real-time in vivo intraocular pressure monitoring using an optomechanical implant and an artificial neural network, *Sensors Journal IEEE*, **2017**, 17(22), p. 7394-404.

[15] <https://phys.org/news/2020-10-tracking-monarch-butterfly-migration-world.html>

Pascal ROUSSEL*,

Directeur de recherche au CNRS, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, UMR 8181 CNRS), Université de Lille, Centrale Lille.

Christophe LETHIEN,

Professeur à Polytech'Lille, chercheur à l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN, UMR 8520 CNRS-Université de Lille), membre du RS2E (réseau français sur le stockage électrochimique de l'énergie).

* pascal.rousseau@univ.lille.fr