

Vers de nouvelles filières de micro-dispositifs de stockage de l'énergie pour les objets connectés du futur

Christophe LETHIEN

Professeur des Universités / Université de Lille
Enseignant à Polytech Lille
Chercheur à l'Institut d'Electronique, de
Microélectronique et de Nanotechnologies
Membre senior de l'Institut Universitaire de
France
Lauréat du Grand Prix de l'électronique du
Général Ferrié 2022

Introduction

L'internet des objets (*Internet of Things*, IoT) est un concept utilisé pour décrire l'échange de données entre des dispositifs portables, intelligents et connectés au sein d'un réseau de communication [1]. Ces appareils électroniques peuvent être utilisés comme capteurs ou contrôlés à distance à travers la structure de réseau existante, ce qui crée des opportunités pour rapprocher les applications matérielles et logicielles afin de concevoir des systèmes efficaces, précis, auto-alimentés et sans maintenance avec une intervention humaine limitée. Les technologies de récupération d'énergie sont largement étudiées pour les dispositifs IoT afin de produire des systèmes auto-alimentés avec la récupération de l'énergie thermique, mécanique ou solaire présentes dans l'environnement et la conversion en électricité. Malheureusement, l'intermittence et l'instabilité de ces ressources énergétiques imposent l'utilisation de technologies de stockage de l'énergie compatibles avec l'application souhaitée. Ces capteurs miniaturisés communiquent au sein des réseaux IoT pour la surveillance de la santé, de l'environnement ou de l'industrie, l'administration de médicaments (application *in vivo*), les transports, l'électronique personnelle portable,

Dans une période de transition énergétique où le numérique fait partie intégrante de notre vie quotidienne, les besoins énergétiques grandissants de capteurs embarqués miniatures et mobiles freinent leurs déploiements sur le terrain. A l'horizon 2030, il est donc impératif de créer des sources de stockage de l'énergie miniaturisées et performantes.

les systèmes d'identification par radiofréquence. Cependant, il est encore difficile de rendre autonome ces systèmes connectés du point de vue énergétique. La miniaturisation de différents types de technologies de stockage d'énergie électrochimique est largement étudiée depuis plusieurs années afin de produire des micro-dispositifs de stockage efficaces. Les micro-batteries Li-ion et les micro-supercondensateurs sont deux systèmes miniaturisés complémentaires et doivent être utilisés dans l'unité de stockage d'énergie des appareils IoT [2–5]. Alors que les micro-batteries à ions lithium [6–9] – à maturité industrielle – offrent une énergie élevée (1 mWh.cm²) et des densités de puissance modérées (< 5 mW.cm²), les micro-supercondensateurs [10–12] (qui restent à l'échelle du laboratoire) sont quant à eux particulièrement intéressants pour les applications à haute puissance (> 10 mW.cm²) mais souffrent d'une faible densité énergé-

tique (< 0,1 mWh.cm²). Les mécanismes de stockage de charges dans ces deux micro-dispositifs sont différents, ce qui leur confère des propriétés complémentaires, et suivent les mêmes lignes directrices que leurs homologues massifs. Les micro-supercondensateurs sont plutôt basés sur l'adsorption/désorption d'ions dans des électrodes poreuses en carbone et offrent une durée de vie optimale (> 1 000 000 de cycles) [13]. Les réactions d'oxydoréduction qui ont lieu dans les micro-batteries à ions lithium sont similaires à celles qui se produisent dans les batteries Li-ion à grande échelle [14]. Dans certains scénarios, ces deux micro-dispositifs ne peuvent répondre à des sollicitations d'une durée de quelques micro-secondes : ils ont besoin d'avoir un « dispositif tampon » pour absorber ces demandes et un micro-condensateur semble donc un candidat idéal. Cet article propose une synthèse des travaux dévelop-

“ Malheureusement, l'intermittence et l'instabilité de ces ressources énergétiques imposent l'utilisation de technologies de stockage de l'énergie compatibles avec l'application souhaitée. ”

pés à l'Université de Lille au sein de deux laboratoires de recherche complémentaires (l'EMN (Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies (UMR CNRS 8520) et l'UCCS (Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UMR CNRS 8181)) sur la fabrication de sources d'énergie miniaturisées pour alimenter les futures générations de dispositifs électroniques nomades et connectés. Il sera divisé en quatre parties :

(i) Tout d'abord, les applications nécessitant le développement de ces systèmes de stockage miniaturisés seront décrites ;

(ii) Sur la base des besoins énergétiques de systèmes connectés, une seconde partie traitera de la problématique liée à la fourniture d'énergie permanente par l'utilisation de micro-batteries au lithium ;

(iii) Dans une troisième partie, sera abordée la fabrication de micro-supercondensateurs pour la fourniture d'énergie dans les phases de mesures des capteurs embarqués ;

(iv) Une dernière partie sera quant à elle centrée sur les micro-condensateurs ultra rapides pour répondre aux appels de courant des modules radiofréquences d'émission/réception.

Quelles sont les applications nécessitant des sources de stockage d'énergie miniaturisées ?

La croissance exponentielle du nombre d'objets connectés traduisant la volonté de construire une société où la technologie est omniprésente, et les besoins constants d'une médecine et d'une chirurgie en complète mutation, appellent inéluctablement au développement des solutions de

stockage d'énergie idoines. D'une manière générale, des micro-dispositifs de stockage originaux sont développés au sein de l'université de Lille pour alimenter l'internet des objets (IoT) dit "sans fil" de demain. Il existe déjà de nombreuses applications dédiées qui nécessitent des unités de stockage de l'énergie performantes telles que proposées au travers de mes travaux, mais il existe également tout un pan de ces technologies dont les applications n'ont pas encore vu le jour [15]. En dehors de cela, nous pouvons citer les réseaux de capteurs communicants dits capteurs oubliés, ou bien à faible encombrement, ou encore les applications médicales (implants *ex* et *in-vivo*) autant pour des problématiques de détection/suivi de maladies que pour la délivrance localisée de médicaments. Globalement, le marché de l'internet des objets représentait 190 milliards de dollars en 2018 (toutes applications confondues). Ce marché a atteint 389 milliards en 2020, avec une projection à plus de 1 000 milliards en 2030 (taux de croissance moyen entre 2015 et 2030 de 24,7 %). Les micro-sources de stockage électrochimique de l'énergie pour des applications Défense et Protection Civile sont également capitales pour assurer des opérations de surveillance et des missions de reconnaissances.

En effet, les systèmes micro-drones et/ou micro-robots dits insectoïdes [16,17] (figure 1) offrent une agilité bien supérieure aux drones tactiques de grandes dimensions (coût, encombrement, discrétion, autonomie, fonctionnement en essaims, etc...). Or, l'augmentation drastique des performances des micro-dispositifs de stockage actuels est une condition indispensable au déploiement de ce type de technologie. A ce jour, ces objets n'ont une autonomie que de 1 à 10 minutes, voire aucune autonomie pour certains (alimentation extérieure reliée

en filaire). Ces "micro-robots" ont à faire face à une problématique de faible encombrement extrêmement contraignante. En effet, ces objets ont des masses comprises entre 100 et 200 mg, or la masse de leur système de stockage de l'énergie ne doit guère excéder 30 % de cette masse, soit 30 à 60 mg. A ce jour, aucun dispositif de stockage n'est capable de remplir cette condition tout en fournissant assez d'énergie pour les rendre autonomes. Ce dernier aspect est, aujourd'hui, capital dans une thématique orientée défense tactique mais aussi, dans une thématique de monitoring de l'environnement en lien avec l'analyse et le suivi des milieux (analyses de terrains en temps réel en zones de catastrophes ou de guerre ; suivis d'indicateurs de pollution, de ressources et de biodiversité etc... ou bien encore pour l'aéronautique et le spatial, figure 1). Pour répondre à cela, les micro-dispositifs de stockage fabriqués ont des masses comprises entre 0,2 et 20 mg permettant d'atteindre les performances supérieures de 10 à 100 fois celles des dispositifs commerciaux actuels. L'IoT désigne des objets connectés aux usages variés, dans des domaines très variés allant de l'e-santé, la surveillance de l'environnement, l'automatisation des bâtiments, la surveillance de la santé de grandes structures (ponts, 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 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 l'internet fonctionneront hors réseau électrique, ce qui nécessitera une méthode de stockage de l'énergie comparable, en taille et en forme, à



Figure 1 : Différentes applications nécessitant l'utilisation de sources de stockage miniaturisées et embarquées dans le capteur.



M³ Micro Mote
platform ⇨
mSAIL platform

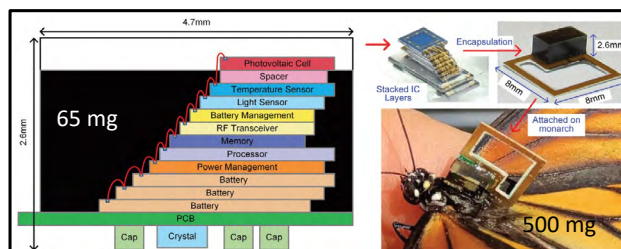


Figure 2 : Intégration de capteurs connectés pour le suivi d'animaux en migration (escargots, papillons).

●●● 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 [18]. Ce capteur, et toute l'électronique associée, sera inséré dans l'œil du patient et ne doit donc pas faire plus d'un mm³ de volume pour ne pas obscurcir le champ visuel du patient.

Ces objets connectés miniaturisés connaissent également un réel engouement dans le contexte de suivi d'animaux en migration. A ce titre, il a été développé par un groupe de recherche de l'université du Michigan, un capteur embarqué miniaturisé pour suivre la migration d'un papillon en voie de disparition [19,20] (le Monarque) entre le Canada et le Mexique via les Etats-Unis ou suivre le développement d'une espèce d'escargots [21] à Tahiti, espèce prédatrice qui

s'attaque à d'autres espèces de gastéropodes au sein de cette île (figure 2).

Que ce soit pour les besoins environnementaux, défense ou dans le domaine de la santé, ces capteurs embarqués et communicants s'appuient sur une même structure générique composée de divers capteurs, d'unité de gestion des données, d'éléments de communication plutôt sur l'interface radiofréquence et d'une source d'énergie em-

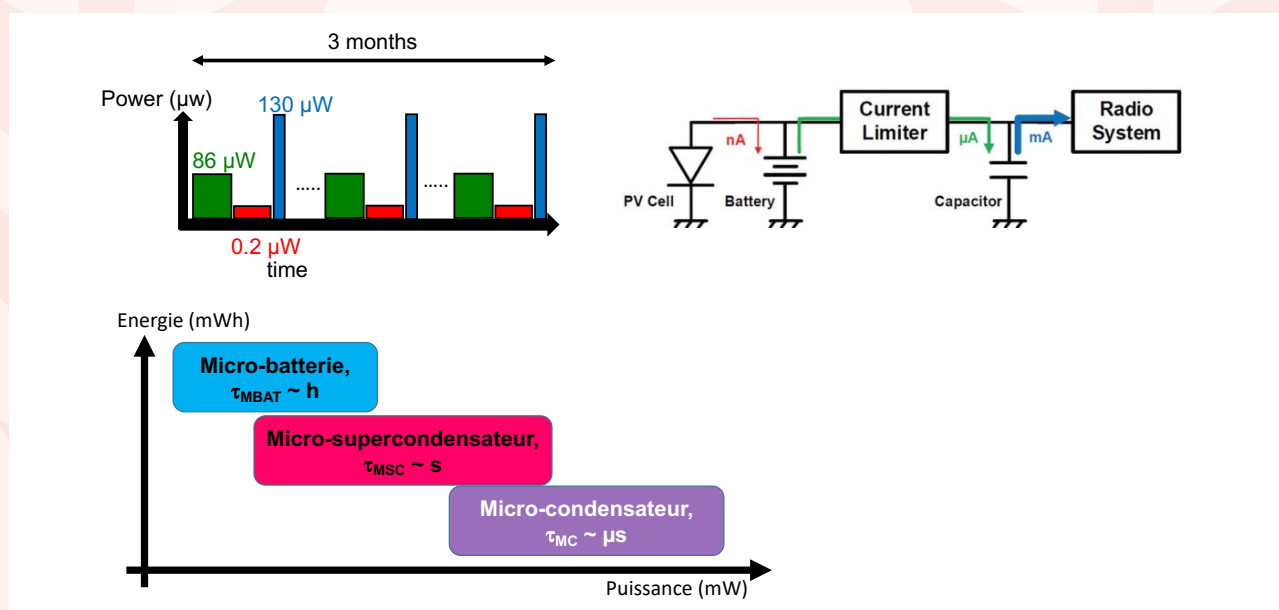


Figure 3 : Consommation électrique des capteurs embarqués et relation énergie/puissance/constante de temps des micro-sources de stockage.

barquée miniaturisée intégrant des éléments de conversion d'énergie prélevée dans l'environnement proche du capteur et des multi-sources de stockage (figure 2). Dans tous les cas, ces objets ont une consommation énergétique similaire qui peut se découper en 3 phases (figure 3).

Dans un mode de veille, ces objets connectés consomment une faible quantité d'énergie relativement constante et une batterie miniature (i.e. une micro-batterie) peut assurer la fourniture d'énergie car elle présente une constante de temps (charge/décharge) comparable au besoin de ces objets en mode veille. Dans le cas où des capteurs prélèvent des informations dans l'environnement, ils fonctionnent pendant quelques secondes ou dizaines de secondes et une batterie ne pourra pas fournir la quantité d'énergie nécessaire pour les alimenter. Un super-condensateur miniaturisé (i.e. un micro-supercondensateur) semble être le candidat idéal pour répondre à ce besoin. Dès lors que des données sont mesurées,

il convient de les envoyer vers une unité de traitement de ces données : un scénario envisagé est donc de les transmettre sur l'interface radiofréquence le plus rapidement possible (en quelques millisecondes/microsecondes). Pour répondre à cet appel de courant soutenu, une micro-batterie ou un micro-supercondensateur ne peut pas être utilisé et il est donc impératif d'utiliser des micro-condensateurs très rapides qui permettront de soulager les deux premiers éléments de stockage et donc d'améliorer la durée de vie globale de ces objets connectés miniaturisés. Trois unités de stockage d'énergie complémentaires sont donc associées pour répondre aux différents besoins. Certains sont disponibles commercialement mais ne présentent pas les performances nécessaires pour répondre aux besoins énergétiques de ces objets connectés. D'autres n'existent pas sur le marché et de nouvelles filières de composants sont donc à créer. La suite de cet article est donc centrée sur ces différents micro-dispositifs de stockage.

Les micro-batteries à ions lithium : une micro-source de stockage pour la fourniture de l'énergie permanente

Malheureusement, si la miniaturisation des principaux composants électroniques (capteurs, modules radiofréquences...) est maintenant maîtrisée, les batteries miniatures actuelles à ions lithium (taille ~quelques centaines de μm^2), souvent appelées «micro-batteries Li-ion», ne disposent pas à l'heure actuelle des performances nécessaires pour répondre à la demande d'autonomie énergétique de capteurs connectés, 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 [22–25] (en général du silicium) 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, d'un empilement de couches actives (électrode positive, électrolyte solide et électrode négative) prises en sandwich entre deux collecteurs de courant métalliques : l'épaisseur finale de l'ensemble fait moins de $20 \mu\text{m}$. Ces couches minces sont déposées sur un substrat d'environ 1 mm d'épaisseur. Vue du substrat, ces micro-batteries au lithium en technologie couches minces ont de fait une épaisseur très faible et leur densité d'énergie surfacique n'est que de $0,5 \text{ mWh}\cdot\text{cm}^{-2}$ ce qui ne permet de rendre autonome un objet connecté miniaturisé. Les moyens d'améliorer celle-ci sont soit d'augmenter la tension (mais au-delà de 5V , les matériaux restent encore à découvrir), soit d'augmenter la capacité de stockage via une augmentation de l'épaisseur. La dernière solution consiste à mimer la nature fractale du corps humain pour développer une surface d'échange importante : notre cerveau ou notre réseau pulmonaire replié dans notre corps occupent une surface peu importante (moins de $0,5 \text{ m}^2$) mais ces deux organes sont composés d'éléments - par exemple la

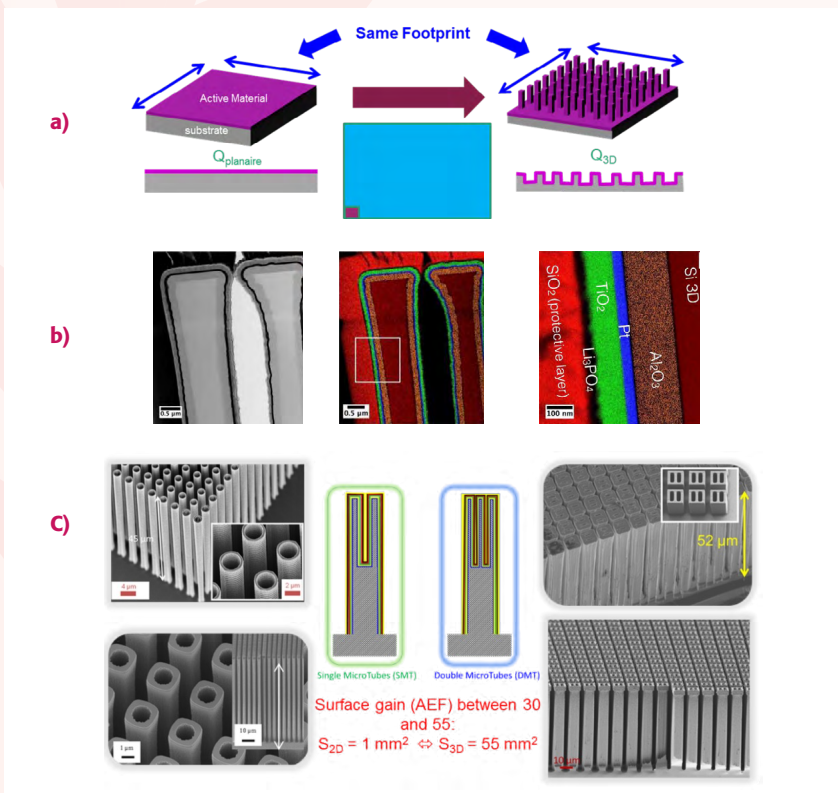


Figure 4 : a) Micro-batteries Li-ion en configuration «standard» 2D (à gauche) et 3D (à droite) ayant la même empreinte surfacique, mais présentant un gain de surface de 50 pour la 3D. b) Image MEB de quelques exemples types d'architecture 3D gravés dans un substrat de silicium (des tubes de sections 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)

trachée, les bronches, les bronchioles et les alvéoles pour nos poumons - qui décuplent la surface d'échange air/sang. Il convient donc ici de structurer le substrat pour créer des architectures 3D qui augmentent artificiellement la surface développée par un squelette 3D tout en gardant une surface d'empreinte constante [5,6,26]. De fait, si les couches minces empilées et déposées suivent la forme de l'architecture initiale sans boucher l'espace libre (on parle ici de conformité de dépôt), la quantité de matériau actif des électrodes de la micro-batterie au lithium par unité de surface est significativement augmentée tout en maintenant une empreinte surfacique faible. De fait, le gain de performance des micro-dispositifs de stockage utilisant cette technologie est corrélé au gain géométrique de la structuration 3D. Au sein de l'université de Lille, nous avons développé une approche où le substrat de silicium est « usiné » pour fabriquer une structure tridimensionnelle, robuste, à base de tubes (figure 4) qui serviront d'ancrage aux matériaux actifs de la micro-batterie 3D à ions lithium tout solide [5,26]. Cette gravure profonde permet d'atteindre un gain de surface proche de 100, sans modifier son empreinte surfacique : une micro-batterie 3D de type Li-ion présentant une empreinte surfacique de 1 mm² (X=Y=1 mm) 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 sous la forme de films minces déposés sur une architecture 3D. Le principal défi technologique consiste à déposer les différents matériaux en couches minces sur ces structures 3D de façon uniforme et conforme. Grâce à la technologie de dépôt de couches atomiques (ALD) [27], les matériaux épousent parfaitement l'architecture 3D initiale, sans se toucher ou boucher les tubes utilisés pour développer la surface. 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

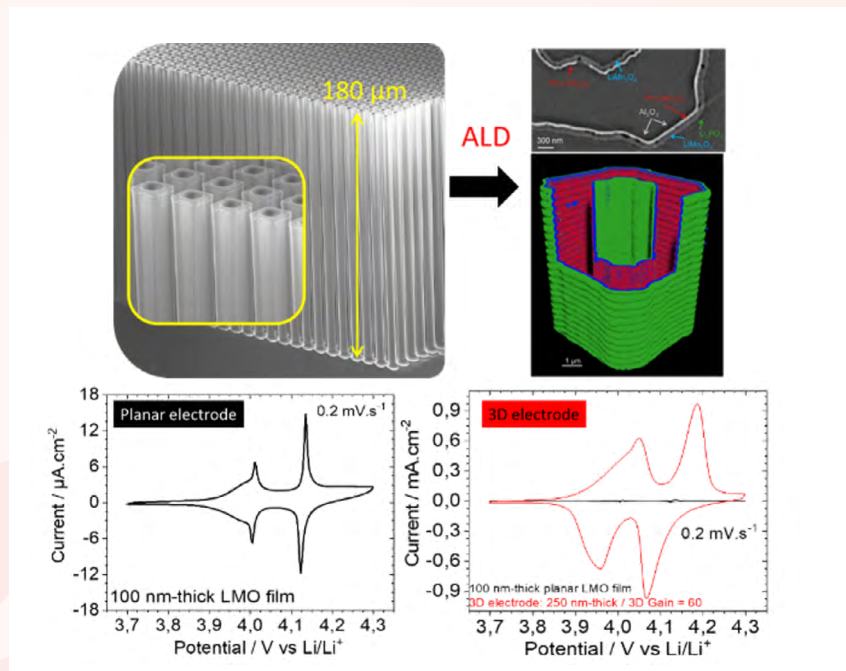


Figure 5 : Développement d'une électrode 3D pour micro-batterie Li-ion et comparaison des performances entre une électrode planaire et une électrode 3D (courbe noire vs courbe rouge).

fines sur des surfaces présentant un très fort rapport d'aspect, telles que nos micro-tubes 3D. Nous avons ainsi déposé sur notre squelette en silicium plusieurs couches fonctionnelles (figure 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). Les différentes analyses montrent que les couches successives sont d'excellente qualité (conformité de 100 %, figure 5). Les interfaces sont « propres » (pas d'interdiffusion entre les différents éléments chimiques), sans trous, fissures susceptibles d'entraîner des court-circuits. Une dernière étape a été de créer une électrode positive 3D réservoir des ions lithium : nous avons développé en 2022 et breveté des films minces de LiMn₂O₄ par ALD, une électrode positive qui travaille autour de 4.2 V vs Li/Li⁺ (figure 5). Les performances d'une électrode de LiMn₂O₄ déposée sur un substrat 3D sont significativement améliorées par la structuration du silicium [28]. La suite de ces activités consiste maintenant à définir un procédé technologique de fabrication qui permet de créer une nouvelle filière de micro-batterie Li-ion tout solide 3D en technologie ALD en France : cette activité

est maintenant développée au sein de la startup HILEORES nouvellement créée en 2023 et portée par deux docteurs de l'équipe de recherche (Dr M. Hallot et Dr K. Robert).

Les micro-supercondensateurs : un micro-dispositif de puissance qui permet d'alimenter les capteurs embarqués

Pour répondre à des appels de courant soutenu sur des durées de quelques secondes à quelques minutes, le candidat idéal est sans conteste le micro-supercondensateur (MSC). Complément idéal des micro-batteries Li-ion (Energie > 0.5 mWh.cm⁻²) qui fournissent l'énergie permanente d'un objet connecté miniature, les MSCs permettent d'assurer les besoins énergétiques (Puissance > 10 mW.cm⁻²) lors d'appels de courant soutenus. La densité d'énergie des MSCs est malheureusement limitée (E < 0.1 mWh.cm⁻²) et l'augmentation significative de cette énergie constitue l'objectif de plus de 80 % des études dans le domaine: pour l'améliorer (E = 1/2.C.ΔV²), il faut augmenter la capacité et la tension.

Les 20 % restants sont dédiés à la recherche d'électrolyte innovant tout solide facilitant l'encapsulation de ces MSCs. A ce jour, deux classes de MSC font l'objet de nombreuses recherches et diffèrent notamment au regard du mécanisme de charges au sein des électrodes, où l'ingénierie des matériaux permet de maximiser tantôt la tension, tantôt la capacité. Les micro-supercondensateurs [2, 10, 29, 30] utilisent en effet des mécanismes de stockage rapide de surface dans des électrodes poreuses : les MSCs de type EDLC (*Electrical Double Layer Capacitor*) stockent les charges par adsorption / désorption d'ions tandis que les MSCs pseudocapacitifs utilisent quant à eux des mécanismes redox rapides de surface [31]. Les MSCs de l'état de l'art opèrent à des tensions de 1 à 3 V et génèrent des capacités surfaciques proches de 4 à 10 F.cm⁻² en 2023 pour les meilleurs d'entre eux [32–35].

Les premiers modèles de MSC se sont inspirés de l'architecture empilée des micro-batteries Li-ion en technologie couches minces. Comme les supercondensateurs, les matériaux capacitifs et pseudo-capacitifs ont été utilisés pour les électrodes de MSCs mais avec des techniques de dépôt des couches minces compatibles avec l'industrie de la microélectronique tels que la pulvérisation cathodique, le dépôt électrolytique, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), l'impression à jet d'encre et le dépôt de couches atomiques (ALD). Au début des années 2000, le premier MSC en architecture planaire [36] a été fabriqué en empilant successivement un film mince de RuO₂, un électrolyte solide de type LIPON et un autre film de RuO₂. Ce dispositif a délivré une capacité volumique de 38 mF cm⁻² μm⁻¹ mais sa capacité a chuté de 53 % après 500 cycles de charge/décharge. De plus, la faible conductivité ionique du LIPON couplée à une épaisseur de plus de 1 μm (électrolyte solide de micro-batteries tout solide au lithium) ont pénalisé les performances en puissance de ce MSC. Une rupture a été réalisée au travers d'une collaboration entre l'équipe de recherche lilloise et le groupe de Patrice Simon au CIRIMAT à Toulouse : un

procédé de fabrication collective de MSCs intégrés sur substrat de silicium avec deux électrodes interdigitées en carbone nanoporeux (carbone dérivé de carbure métallique) a été mis au point et publié en 2016. Les performances électrochimiques de ces MSCs étaient au-delà de l'état de l'art à la fois en densité d'énergie et densité de puissance [10]. L'énergie et la puissance de ces MSCs dépendant principalement de la surface développée de ces micro-électrodes, la réduction de la taille d'un MSC entraînera une diminution de sa capacité spécifique et par conséquent de sa quantité d'énergie spécifique. Les réactions d'oxydoréduction rapides à la surface d'électrodes poreuses de nitrure ou d'oxyde de métaux de transition [37–40] permettent d'atteindre des capacités nettement supérieures à celles des carbones nanoporeux [41,42]. Les MSCs que nous développons à l'université de Lille sont symétriques, à savoir que le même matériau est utilisé pour chaque électrode, mais nous travaillons actuellement vers une ouverture à des MSCs asymétriques [43,44]. Le dioxyde de ruthénium (RuO₂ / C_g = 1200 F.g⁻¹) [39], le dioxyde de manganèse (MnO₂ / C_g = 800 F.g⁻¹) [37,45] et le nitrure de vanadium (VN / C_g = 1300

F.g⁻¹) [41,46] proposent les meilleures performances à ce jour. Ils opèrent en milieu liquide aqueux et les MSCs intégrant ces matériaux délivrent une faible tension ($\Delta V \sim 1$ V). Pour produire des MSCs de la même façon que l'on fabrique des lasers ou des transistors, l'électrolyte liquide doit être encapsulé en utilisant les technologies MEMS ou il doit être sous forme solide. La capacité surfacique des électrodes de matériaux pseudocapacitifs peut être augmentée en suivant deux voies bien distinctes : l'une d'elle consiste à augmenter l'épaisseur de la couche mince tandis que la seconde voie est centrée sur le dépôt de films minces sur des substrats 3D. En utilisant la première voie, des couches minces de nitrure de vanadium ont été développées par pulvérisation cathodique sur des substrats de silicium planaires [47–50] : une couche mince de 16 μm développe, en milieu KOH, une capacité surfacique de plus de 1,2 F.cm⁻² tout en proposant une capacité volumique de plus de 700 F.cm⁻³. Cette électrode maintient 75 % de la capacité initiale après 50 000 cycles (figure 6).

Sur la base de cette électrode planaire en VN, nous avons développé des MSCs en

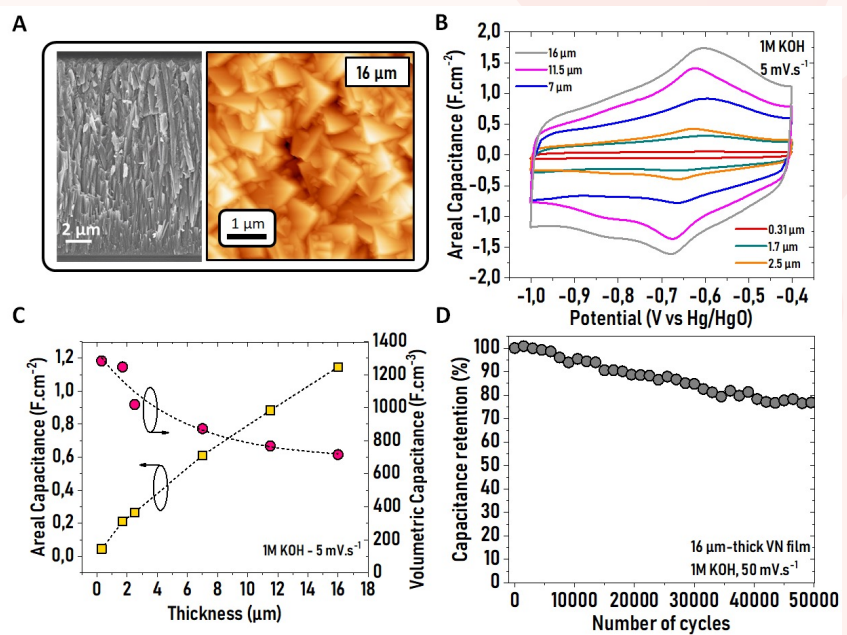


Figure 6 : Performances électrochimiques des couches minces de VN déposée par pulvérisation cathodique. a. Vue en coupe (MEB) et vue de dessus (AFM) d'une couche de 16 μm. b. Courbes de voltamétrie cyclique du VN en milieu KOH 1M. c. Evolution des capacités surfacique et volumique en fonction de l'épaisseur. d. Mesure de la capacité de rétention en milieu KOH à 50 mV.s⁻¹.

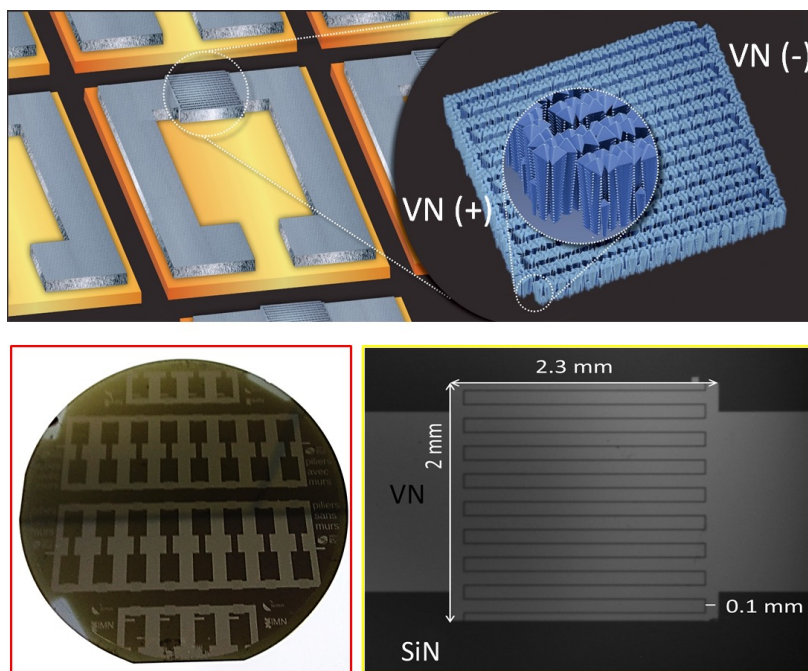


Figure 7 : Fabrication collective de 44 micro-supercondensateurs VN / VN sur substrat de silicium planaire de 3 pouces.

●●● topologie interdigitée sur substrat de silicium. Ils sont fabriqués de façon collective afin de favoriser la production de masse mais fonctionnent avec un électrolyte liquide non encapsulé, donnant lieu à un produit non encore abouti d'un point de vue industriel (figure 7).

La seconde voie que nous suivons pour augmenter les performances énergétiques des MSCs consiste à développer des micro-dispositifs 3D. En nous servant du savoir-faire capitalisé dans le cadre de nos activités de recherche sur les micro-batteries 3D tout solide à ions lithium, nous avons mis au point une architecture 3D performante et robuste protégée par une famille de 9 brevets déposés dans le cadre du réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (le RS2E) [35,51,52]. Nous avons, ainsi, développé des MSCs 3D à électrodes interdigitées où deux matériaux pseudocapacitifs (MnO_2 et RuO_2) sont déposés sous forme de films minces par voie électrolytique sur des architectures 3D performantes [32,35].

Des électrodes 3D de MnO_2 , réalisées dans le cadre d'une collaboration scientifique avec le groupe de Thierry Brousse de l'IMN

de Nantes, ont récemment permis l'obtention de plus de $1,7 \text{ F.cm}^{-2}$ en milieu aqueux [35] tandis que leurs homologues en RuO_2 affichent des performances records de

$4,5 \text{ F.cm}^{-2}$ [32] (figure 8). Contrairement aux micro-supercondensateurs planaires, l'épaisseur de la couche mince de MnO_2 ou RuO_2 reste faible et les performances surfaciques sont exacerbées par la structuration 3D. Dès lors que nous avons maîtrisé la synthèse d'électrodes 3D performantes, nous avons mis en place un protocole de fabrication collective d'électrodes 3D en configuration interdigitée (figure 9). En collaboration avec J. Le Bideau (Institut des Matériaux de Nantes), nous avons développé des électrolytes solides performants en technologie ionogel. Le ionogel proposé est basé sur le confinement d'un liquide ionique dans une matrice solide. Cette technologie robuste (30000 cycles de charge / décharge démontrés, tension de cellule de 1 V) supporte le procédé de soudure à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ de l'industrie de la microélectronique permettant de souder des composants sur la surface d'une carte électronique [53,54]. Cependant, il est impératif de conférer à cet électrolyte la possibilité d'être structuré, c'est-à-dire limiter sa surface d'empreinte à quelques mm^2 : cette étape est le verrou technologique

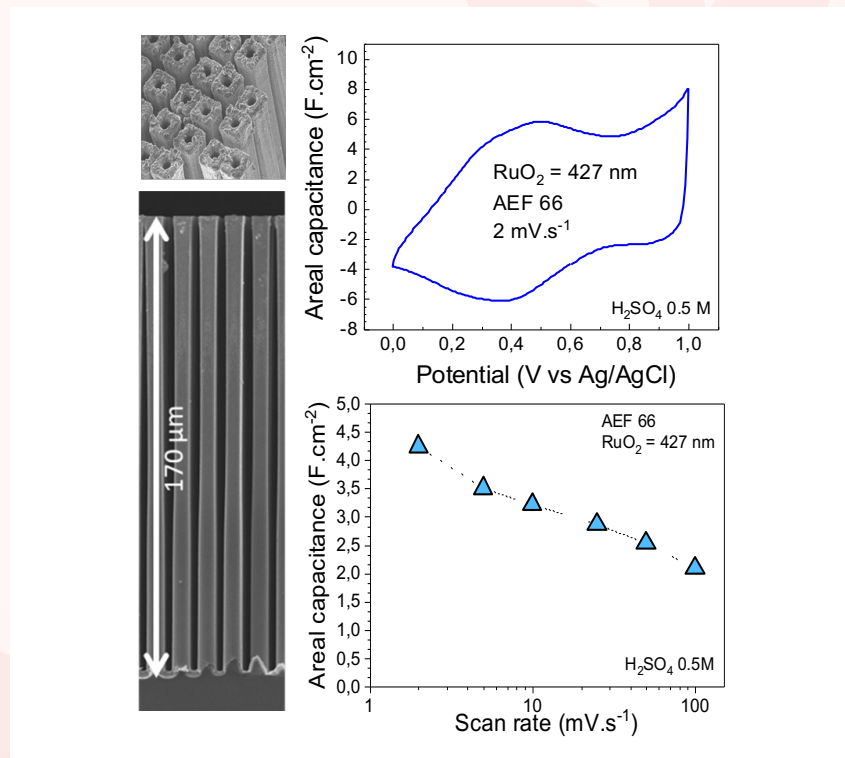


Figure 8 : Performances électrochimiques d'électrodes 3D de dioxyde de ruthénium (RuO_2) fabriquées au sein de l'Université de Lille.

freinant le déploiement de ces MSCs sur le marché.

Pour ce faire et lever ce verrou technologique majeur des MSCs, nous avons développé en collaboration avec le Professeur Bruce Domm (Université de Californie à Los Angeles) un électrolyte de type ionogel où nous avons récemment démontré la possibilité de photo-structurer ce ionogel pour faire des capots de protection de quelques mm² de surface (figure 10) [55].

Les micro-condensateurs : un élément incontournable pour alimenter les modules d'émission / réception et répondre aux appels de courant soutenus

Les micro-condensateurs tout solide Métal / Isolant / Métal (micro-condensateurs MIM) en technologie silicium sont des éléments essentiels des circuits intégrés [56–58]. Ils opèrent dans des applications de filtrage, de découplage ou de stockage d'énergie et peuvent être directement intégrés. Les condensateurs montés en surface (CMS) sont trop volumineux pour faire face à ce besoin de miniaturisation.

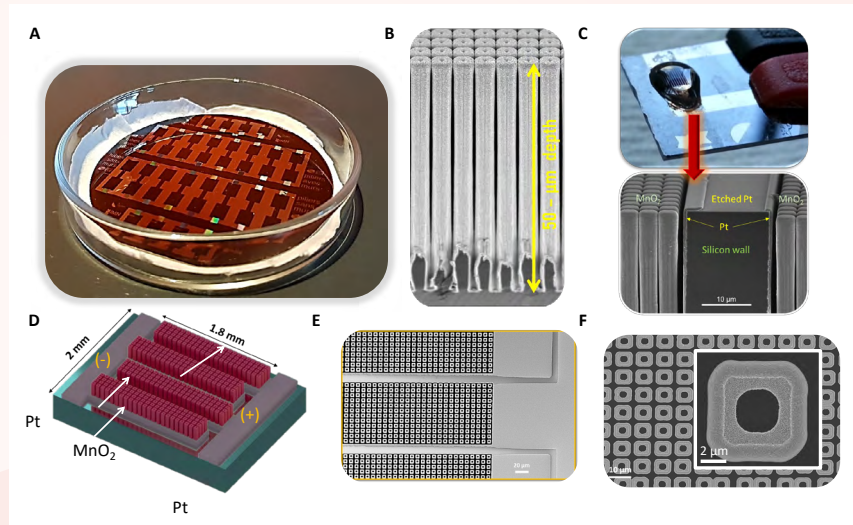


Figure 9 : Fabrication collective de micro-supercondensateurs 3D MnO₂ / MnO₂ à électrodes interdigitées à l'échelle du wafer du silicium.

Ces micro-condensateurs MIM ont pour but - quand ils sont utilisés comme éléments de découplage - de répondre instantanément aux pics de courant de circuit électrique auquel ils sont connectés. Ils permettent donc de réduire les variations sur la tension d'alimentation et fournissent ainsi (très rapidement) la quantité de courant nécessaire pour maintenir la tension constante. Couplé à une batterie Li-ion dans un smartphone ou à une micro-batterie Li-ion au sein d'un objet connecté miniaturisé, un gain de 30 % en durée de vie de la (micro-) batterie est attendu.

Les micro-condensateurs Métal – Isolant – Métal (MIM) sont des condensateurs électrostatiques très rapides, utilisant des électrodes métalliques non poreuses et un matériau isolant solide [57,59]. Les capacités se situent aux alentours de 0,1 mF.cm⁻² tandis que la tension est proche de 10 V. La feuille de route prévisionnelle des composants microélectroniques (*International Technology Roadmap for Semiconductors*, (ITRS) jusque 2015 puis *International Roadmap for Devices and Systems* (IRDS) depuis 2016, <https://irds.ieee.org/images/files/> ●●●

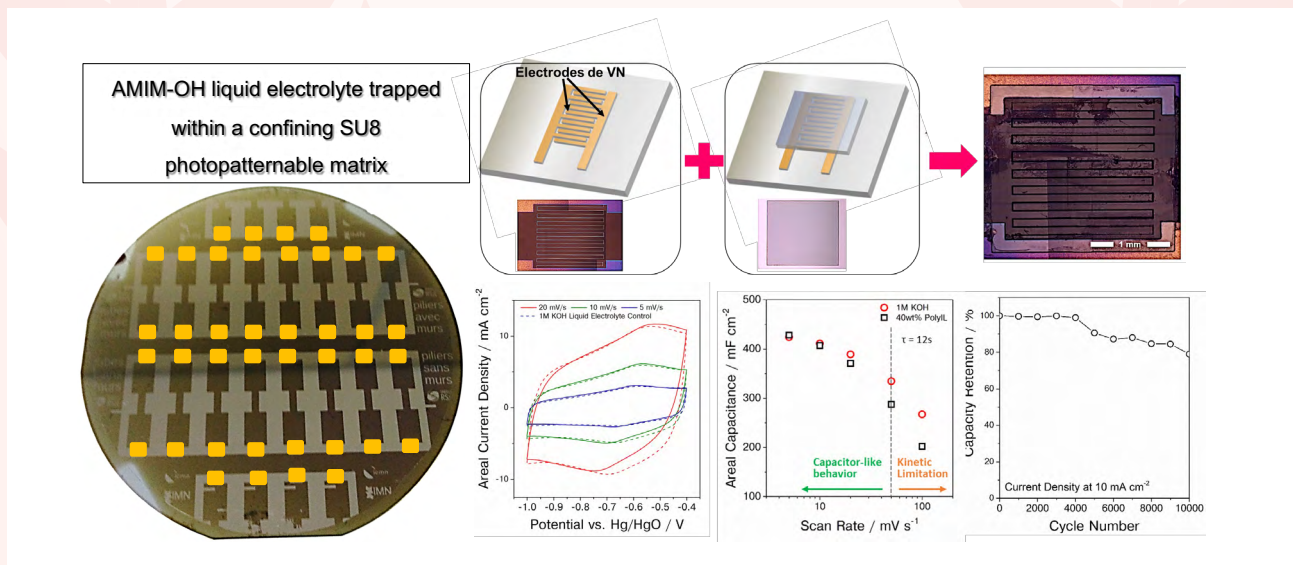


Figure 10 : Fabrication collective de micro-supercondensateurs planaires VN / VN intégrant un électrolyte solide photostructuré de type ionogel.

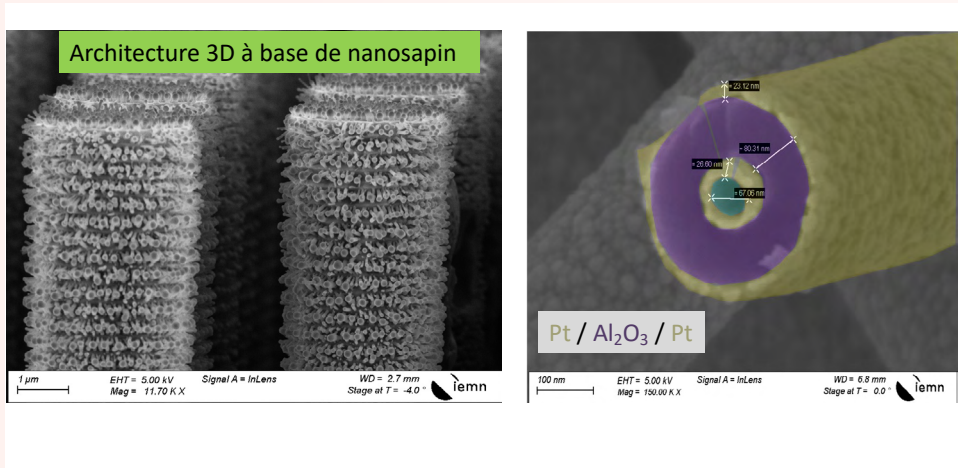


Figure 11 : Développement d'une architecture 3D à base de nanosapin et dépôt de l'empilement MIM Pt / Al₂O₃ / Pt sur cette architecture.

pdf/2020/2020IRDS_ES.pdf) prévoit que les micro-condensateurs MIM intégrant une couche d'oxyde (40 nm) doivent fortement réduire l'épaisseur de la couche (20 nm) et travailler avec des matériaux diélectriques ayant une constante diélectrique relative (κ) élevée. Un compromis est nécessaire néanmoins entre la tension délivrée par le micro-condensateur MIM (limitée par le champ de claquage du matériau diélectrique utilisé) et la capacité obtenue par l'empilement MIM. Nous travaillons depuis 2020 sur cette famille de com-

posants miniaturisés et notamment sur le couplage entre une architecture 3D brevetée en forme de nanosapin et un empilement Métal / Isolant / Metal (Pt / Al₂O₃ / Pt) développé en technologie ALD (figure 11).

Pour suivre les recommandations de l'IRDS, les micro-condensateurs métal-isolant-métal (MIM) que nous proposons intégreront des matériaux à très forte constante κ (BaTiO₃, à structure pérovskite avec $\kappa > 50 \sim 100$) dont l'épaisseur sera proche de 20 nm. ■

L'auteur

Christophe Lethien est professeur des universités. De 2004 à 2007, il a été chercheur à l'École Royale Militaire de Bruxelles dans le domaine de la photonique. De-



puis son recrutement en 2007 sur un poste de maître de conférences, ses recherches se concentrent sur le développement de technologies émergentes sur les dispositifs miniaturisés de stockage électrochimique. Il enseigne à Polytech Lille et il est chercheur à l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies (IEMN). Il est titulaire d'une chaire sénior de l'Institut Universitaire de France (IUF) dans le domaine de l'innovation depuis 2021. Christophe Lethien est également membre du réseau français sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E, CNRS FR 3459). Il est l'auteur de 68 publications, 4 familles de brevets, 1 livre, plusieurs chapitres d'ouvrages, 22 conférences invitées et plus de 130 communications nationales et internationales. Il est lauréat du Grand Prix de l'électronique du Général Ferrié en 2022.

Résumé

Les objets / capteurs connectés miniatures connaissent à ce jour une croissance exponentielle de leur implantation dans de nombreux domaines d'activités au travers de l'Internet des Objets (IoT). Néanmoins, ces objets connectés souffrent actuellement d'un manque cruel d'autonomie énergétique. Pour les rendre autonomes, il convient d'intégrer des micro-sources d'énergie couplant plusieurs sources de stockage miniaturisé rechargées par l'énergie prélevée directement dans l'environnement local des capteurs connectés. Cet article présente les activités menées à l'université de Lille par l'équipe de Christophe Lethien (IEMN) et Pascal Roussel (UCCS). Ces activités sont développées au sein d'une plateforme de fabrication du réseau RENATECH (réseau des grandes infrastructures de technologie) et au travers du réseau sur le stockage électrochimique de l'Énergie (RS2E). ■

Abstract

Miniaturized connected sensors are currently experiencing exponential growth in many areas of activity through the Internet of Things (IoT). Nevertheless, they currently suffer from a cruel lack of energy autonomy. To make them autonomous, we need to integrate energy power unit coupling several miniaturized energy storage sources charged by energy harvested directly from the local environment of the connected sensors. This article presents the activities carried out at the University of Lille by the team led by Christophe Lethien (IEMN) and Pascal Roussel (UCCS). These activities are developed within a platform of the RENATECH network (Réseau des grandes infrastructures de technologie) and through the RS2E network (Réseau sur le stockage électrochimique de l'Énergie). ■

Références

- [1] D. Minoli, K. Sohraby, B. Occhiogrosso, IEEE Internet Things J. 2017, 4, 269.
- [2] P. Simon, Y. Gogotsi, Nat. Mater. 2020, 19, 1151.
- [3] C. Lethien, J. Le Bideau, T. Brousse, Energy Environ. Sci. 2019, 12, 96.
- [4] J. I. Hur, L. C. Smith, B. Dunn, Joule 2018, 2, 1187.
- [5] M. Létiche, E. Eustache, J. Freixas, A. Demortière, V. De Andrade, L. Morgenroth, P. Tilmant, F. Vaurette, D. Troadec, P. Roussel, T. Brousse, C. Lethien, Adv. Energy Mater. 2017, 7, 1.
- [6] S. Ferrari, M. Loveridge, S. D. Beattie, M. Jahn, R. J. Dashwood, R. Bhagat, J. Power Sources 2015, 286, 25.
- [7] Q. Xia, F. Zan, Q. Zhang, W. Liu, Q. Li, Y. He, J. Hua, J. Liu, J. Xu, J. Wang, C. Wu, H. Xia, Adv. Mater. 2023, 35, 1.
- [8] J. Ni, A. Dai, Y. Yuan, L. Li, J. Lu, Matter 2020, 2, 1366.
- [9] Z. Zhu, R. Kan, S. Hu, L. He, X. Hong, H. Tang, W. Luo, Small 2020, 16, 1.
- [10] P. Huang, C. Lethien, S. Pinaud, K. Brousse, R. Laloo, V. Turq, M. Respaud, A. Demortière, B. Daffos, P. L. Taberna, B. Chaudret, Y. Gogotsi, P. Simon, Science (80-). 2016, 351, 691.
- [11] M. Létiche, K. Brousse, A. Demortière, P. Huang, B. Daffos, S. Pinaud, M. Respaud, B. Chaudret, P. Roussel, L. Buchailot, P. L. Taberna, P. W. Simon, C. Lethien, Adv. Funct. Mater. 2017, 27, DOI 10.1002/adfm.201606813.
- [12] Q. Jiang, N. Kurra, K. Maleski, Y. Lei, H. Liang, Y. Zhang, Y. Gogotsi, H. N. Alshareef, Adv. Energy Mater. 2019, 9, 1.
- [13] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, Science (80-). 2006, 313, 1760.
- [14] J. Tarascon, M. Armand, Nature 2001, 414, 359.
- [15] X. Pu, Z. L. Wang, Chem. Sci. 2021, 12, 34.
- [16] O. Vaughan, Nat. Electron. 2019, 2, 265.
- [17] N. T. Jafferis, E. F. Helbling, M. Karpelson, R. J. Wood, Nature 2019, 570, 491.
- [18] G. Chen, H. Ghaed, R. U. Haque, M. Wieckowski, Y. Kim, G. Kim, D. Fick, D. Kim, M. Seok, K. Wise, D. Blaauw, D. Sylvester, Dig. Tech. Pap. - IEEE Int. Solid-State Circuits Conf. 2011, 310.
- [19] Y. Li, Y. Kim, E. Moon, Y. Gao, J. Phillips, I. Lee, Eur. Solid-State Device Res. Conf. 2021, 2021-Sept, 155.
- [20] M. Yang, R. Hsiao, G. Carichner, K. Ernst, J. Lim, D. A. Green, I. Lee, D. Blaauw, H. S. Kim, Eur. Signal Process. Conf. 2021, 2021-Janua, 1792.
- [21] C. S. Bick, I. Lee, T. Coote, A. E. Hapanski, D. Blaauw, D. Foighil, Commun. Biol. 2021, 4, 1.
- [22] N. J. Dudney, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 2005, 116, 245.
- [23] M. Hallot, P. Roussel, C. Lethien, ACS Appl. Energy Mater. 2021, DOI 10.1021/acsaem.0c02831.
- [24] M. Hallot, A. Demortière, P. Roussel, C. Lethien, Energy Storage Mater. 2018, 15, 396.
- [25] M. Létiche, M. Hallot, M. Huvé, T. Brousse, P. Roussel, C. Lethien, Chem. Mater. 2017, 29, 6044.
- [26] E. Eustache, P. Tilmant, L. Morgenroth, P. Roussel, G. Patriarche, D. Troadec, N. Rolland, T. Brousse, C. Lethien, Adv. Energy Mater. 2014, 4, 1.
- [27] S. M. George, Chem. Rev. 2010, 110, 111.
- [28] M. Hallot, V. Nikitin, O. I. Lebedev, R. Retoux, D. Troadec, V. De Andrade, P. Roussel, C. Lethien, Small 2022, 2107054, 2107054.
- [29] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.-L. Taberna, P. Simon, Nat. Nanotechnol. 2010, 5, 651.
- [30] M. F. El-Kady, M. Ihns, M. Li, J. Y. Hwang, M. F. Mousavi, L. Chaney, A. T. Lech, R. B. Kaner, Proc. Natl. Acad. Sci. 2015, 112, 4233.
- [31] T. Brousse, D. Belanger, J. W. Long, J. Electrochem. Soc. 2015, 162, A5185.
- [32] B. Asbani, G. Buvat, J. Freixas, M. Huvé, D. Troadec, P. Roussel, T. Brousse, C. Lethien, Energy Storage Mater. 2021, 42, 259.
- [33] A. Ferris, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech, Adv. Mater. 2015, 27, 6625.
- [34] A. Ferris, D. Bourrier, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech, Small 2019, 15, DOI 10.1002/smll.201901224.
- [35] B. Bounor, B. Asbani, C. Douard, F. Favier, T. Brousse, C. Lethien, Energy Storage Mater. 2021, 38, 520.
- [36] J. H. Lim, D. J. Choi, H.-K. Kim, W. Il Cho, Y. S. Yoon, J. Electrochem. Soc. 2001, 148, A275.
- [37] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Chem. Mater. 2002, 14, 3946.
- [38] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Chem. Mater. 2004, 16, 3184.
- [39] W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Murakami, Y. Takasu, J. Electrochem. Soc. 2004, 151, A1181.
- [40] S.-L. Kuo, J.-F. Lee, N.-L. Wu, J. Electrochem. Soc. 2007, 154, A34.
- [41] D. Choi, G. E. Blomgren, P. N. Kumta, Adv. Mater. 2006, 18, 1178.
- [42] D. H. Park, S. T. Lim, S. J. Hwang, J. H. Choy, J. H. Choi, J. Choo, J. Power Sources 2006, 159, 1346.
- [43] B. Asbani, K. Robert, P. Roussel, T. Brousse, C. Lethien, Energy Storage Mater. 2021, 37, 207.
- [44] J. W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M. B. Sassin, O. Crosnier, MRS Bull. 2011, 36, 513.
- [45] A. Cross, A. Morel, A. Cormie, T. Hollenkamp, S. Donne, J. Power Sources 2011, 196, 7847.
- [46] A. Morel, Y. Borjon-Piron, R. L. Porto, T. Brousse, D. Bélanger, J. Electrochem. Soc. 2016, 163, A1077.
- [47] K. Robert, C. Douard, A. Demortière, F. Blanchard, P. Roussel, T. Brousse, C. Lethien, Adv. Mater. Technol. 2018, 3, 1.
- [48] K. Robert, D. Stievenard, D. Deresmes, C. Douard, A. Iadecola, D. Troadec, P. Simon, N. Nuns, M. Marinova, M. Huvé, P. Roussel, T. Brousse, C. Lethien, Energy Environ. Sci. 2020, 13, 949.
- [49] S. Ouendi, K. Robert, D. Stievenard, T. Brousse, P. Roussel, C. Lethien, Energy Storage Mater. 2019, 20, 243.
- [50] A. Jroni, G. Buvat, F. D. La Pena, M. Marinova, M. Huvé, T. Brousse, P. Roussel, C. Lethien, Adv. Energy Mater. 2023, 2203462, 1.
- [51] E. Eustache, C. Douard, R. Retoux, C. Lethien, T. Brousse, Adv. Energy Mater. 2015, 5, 3.
- [52] E. Eustache, C. Douard, A. Demortière, V. De Andrade, M. Brachet, J. Le Bideau, T. Brousse, C. Lethien, Adv. Mater. Technol. 2017, 2, 1.
- [53] T. Guillemain, C. Douard, K. Robert, B. Asbani, C. Lethien, T. Brousse, J. Le Bideau, Energy Storage Mater. 2022, 50, 606.
- [54] B. Asbani, B. Bounor, K. Robert, C. Douard, L. Athouël, C. Lethien, J. Le Bideau, T. Brousse, J. Electrochem. Soc. 2020, 167, 100551.
- [55] C. Choi, K. Robert, G. Whang, P. Roussel, C. Lethien, B. Dunn, Joule 2021, 1.
- [56] J. A. Kittl, K. Opsomer, M. Popovici, N. Menou, B. Kaczer, X. P. Wang, C. Adelman, M. A. Pawlak, K. Tomida, A. Rothschild, B. Govoreanu, R. Degraeve, M. Schaeckers, M. Zahid, A. Delabie, J. Meererschaut, W. Polspoel, S. Klima, G. Pourtois, W. Knaepen, C. Detavernier, V. V. Afanas'ev, T. Blomberg, D. Pierreux, J. Swerts, P. Fischer, J. W. Maes, D. Manger, W. Vandervorst, T. Conard, A. Franquet, P. Favia, H. Bender, B. Brijis, S. Van Elshocht, M. Jurczak, J. Van Houdt, D. J. Wouters, Microelectron. Eng. 2009, 86, 1789.
- [57] J. H. Klootwijk, K. B. Jinesh, F. Roozeboom, Microelectron. Eng. 2011, 88, 1507.
- [58] P. Banerjee, I. Perez, L. Henn-lecordier, S. B. Lee, G. W. Rubloff, Nat. Nanotechnol. 2009, 4, 292.
- [59] S. B. Lee, G. W. Rubloff, ECS Trans. 2009, 25, 2049.