

SU-8 胶高温碳化制备微电极研究

李大维 李 刚 菅傲群

(太原理工大学新型传感器和智能控制系统重点实验室(教育部),太原 030024)

摘 要 采用 SU-8 光刻胶为前驱体,控制转速在硅基上均匀旋涂 SU-8 胶薄膜,采用不同碳化温度制得微型微机电系统(MEMS)超级电容器多孔碳电极材料。研究表明:在碳化温度为 900℃ 的条件下,制得的 MEMS 超级电容器多孔碳电极材料的孔隙结构发达、导电性较好,0.5mA/cm² 电流密度下比电容可达 49.3mF/cm²,在超级电容器电极材料领域具有较好的市场前景。

关键词 SU-8 胶,高温碳化,超级电容器,微电极

Investigation of SU-8 high temperature carbonization for the preparation of micro-electrode

Li Dawei Li Gang Jian Aoqun

(Micro and Nano System Research Center, Key Lab of Advanced Transducers and Intelligent Control System (Ministry of Education) & College of Information Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract SU-8 photoresist was used as precursor, SU-8 film was spin coated over the silicon substrate at controlled speed, then it was prepared by different high temperature pyrolysis used as porous carbon electrode material for MEMS supercapacitor. The results showed that the porous structure of carbon electrode material was well developed and had good conductivity under the carbonization temperature of 900℃, and the specific capacitance was up to 49.3mF/cm² at the current density of 0.5mA/cm². In the field of supercapacitor electrode material had a good market prospects.

Key words SU-8 photoresist, high temperature carbonization, supercapacitor, micro-electrode

近年来,随着微电子器件的发展,片上集成储能元件的需求量日益增加。微型微机电系统(MEMS)超级电容器独特的“电源微型化”特点以及能与互补金属氧化物半导体(CMOS)工艺兼容等优势,是片上储能元件理想的供电选择^[1]。超级电容器可分为双电层超级电容器和赝电容超级电容器。其中,双电层 MEMS 超级电容器工作机理是物理过程,具有循环性好、成本低、上万次循环也不会衰减,功率密度较高、快速充放电等优点^[2-3]。光刻胶高温碳化是制备 MEMS 超级电容器的潜在途径。SU-8 光刻胶在 MEMS 领域常用于制备具有高深宽比的微结构,理论上可以在单位面积上提供具有更大比表面积微电极结构。碳化温度是制备微电极工艺中重要的一环^[4]。寻找相对合适的温度对

SU-8 光刻胶进行碳化,可以有效控制多孔碳电极材料的孔隙结构和孔隙率^[5-7],提高电极材料电化学性能。

本研究在硅基底上通过多次旋涂制备超厚 SU-8 光刻胶并高温碳化制备 MEMS 超级电容器多孔碳电极材料,研究不同碳化温度下电极材料的孔隙率及孔径分布规律,并进行电化学性能测试,确定最佳碳化条件,开发低成本、可集成和易图形化的高性能电极材料。

1 实验部分

1.1 材料与设备

光刻胶(SU-8, 2100 型),国药集团化学试剂有限公司。

基金项目:国家自然科学基金(61674113, 51622507, 61471255);山西省自然科学基金(2014011019-1, 20141001021-2, 2016011040);人社部留学基金([2014]240);山西省人社厅留学人员择优资助项目([2013]251);山西省高校科技创新研究项目(2016138)

作者简介:李大维(1991-),男,硕士,从事双电层碳材料 MEMS 超级电容器研究。

匀胶机(KW-A4 型),凯美特公司;管式炉(GSL-1600X 型),合肥科晶材料技术有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM, SU-3500 型),日本日立公司。电化学工作站(CHI660A 型),上海辰华公司。

1.2 样品制备

采用匀胶机(KW-A4 型,凯美特公司)将 SU-8 光刻胶均匀旋涂在硅基底上,转速设定为 1500 r/min、保持时间为 30s。经过固化处理, SU-8 胶层厚度约 300 μm 。相同条件下重复甩胶,最终得到 500 μm 厚的 SU-8 胶层。随后,将 SU-8 样品采用管式炉(GSL-1600X 型,合肥科晶材料技术有限公司)并通入 N_2 作为保护气体(流量为 60mL/min),进行碳化处理。首先,以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 400 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 60min,较低的升温速度可以减少由于高温收缩导致材料破裂问题,此外, SU-8 光刻胶在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下反应剧烈,大分子有机物在此区间可以充分分解并均匀挥发,减缓温度急剧上升带来的孔径不均问题。然后,继续以相同的速率分别升温至设定的最高温度 800 $^{\circ}\text{C}$ 、900 $^{\circ}\text{C}$ 和 1000 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 60min。

碳化后,将样品在管式炉中自然冷却 500min。然后,将样品分别置于 3mol/L 的稀盐酸中清洗以去除样品中的杂质及残损部分,随后,用去离子水冲洗 20min,将样品采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 1h,即制得微型超级电容器多孔碳电极材料(以下称电极材料)。

1.3 样品测试

采用扫描电子显微镜(SEM, SU-3500 型,日本日立公司)对样品进行测试。采用电化学工作站(CHI660A 型,上海辰华公司)对样品进行循环伏安、恒流充放电和比电容测试。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

SU-8 光刻胶不同温度碳化后的 SEM 图见图 1。从图 1(a)可以看出,当碳化温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, SU-8 光刻胶表面的孔洞开始出现局部增多且部分孔洞实现互相连通,初步呈现出网络结构,孔径分布不均匀,这可能是由于温度偏低光刻胶未充分碳化造成的。从图 1(b)可以看出,当碳化温度为 900 $^{\circ}\text{C}$ 时, SU-8 光刻胶表面孔隙分布均匀、密集且孔径适中,网络结构更发达,碳化效果最好,大大增加了电极材料的比表面积。从图 1(c)可以看出,当碳化温

度为 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时, SU-8 光刻胶表面形貌类似“海绵”结构,孔径变大且孔洞明显数量下降,这可能是过碳化造成的。过高的温度可能使材料的网络结构中的骨架发生断裂,形成较大的孔洞。

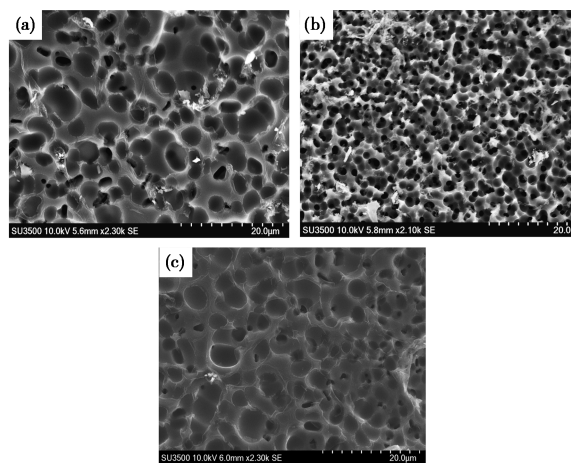


图 1 SU-8 光刻胶不同温度碳化后的 SEM 图
[碳化温度:(a)800 $^{\circ}\text{C}$, (b)900 $^{\circ}\text{C}$, (c)1000 $^{\circ}\text{C}$]

2.2 循环伏安分析

循环伏安测试是重要的电化学性能表征方法之一,可以对电极材料的超电容特性进行定量分析。对于同一样品,电容值是定值,当扫描速率增大时,电流值会相应增加。但扫描速率越大,循环伏安曲线变形越严重,这是电极材料内部孔径大小不均,不同扫描速率下对电荷的吸附能力不同导致的。

900 $^{\circ}\text{C}$ 碳化电极材料不同扫描速率的循环伏安曲线见图 2。从图可以看出,900 $^{\circ}\text{C}$ 碳化电极材料的循环伏安曲线更接近矩形,且对称性较好,对应的电流值最大,表明其具有较好的双电层电容特性,电极材料的比表面积更大,此外随着扫描速率的增加,循环伏安曲线逐渐接近“叶形”,这可能是由于扫描速率过快,电极材料内部孔径不均匀导致的。

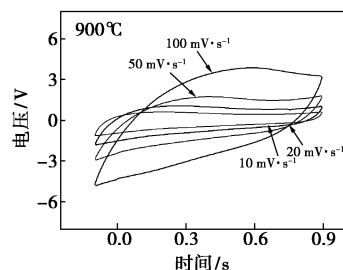


图 2 900 $^{\circ}\text{C}$ 碳化电极材料不同扫描速率的循环伏安曲线图

2.3 恒流充放电分析

恒流充放电测试是评估电极材料电容性能优劣的又一个重要手段。900 $^{\circ}\text{C}$ 碳化的电极不同电流密

度的充电放电曲线见图3。从图可以看出,随着电流密度的增加,900℃碳化电极材料的恒流充放电时间相应减小,这是特定的样品电容值为定值,电流密度越大,需要的充放电时间就越短;900℃碳化电极材料的充放电曲线对称性较好,呈较规则的等腰三角形,表明充放电可逆性较好,接近理想双电层电容器,此外该样品充放电时间也最长,双电层电容特性最好,验证了900℃碳化温度下电极样品比表面积大、孔隙结构发达,更适合电解质溶液与电极表面的离子交换。

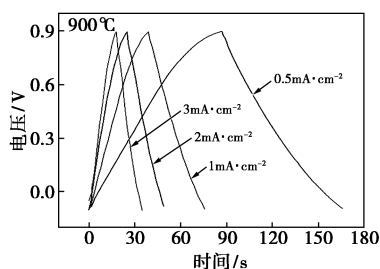


图3 900℃碳化的电极不同电流密度的充放电曲线图

2.4 比电容分析

比电容是超级电容器的重要参数之一,不同材料在不同电流密度的比电容曲线计算见式(1)。

$$C = \frac{I_A \times \Delta t}{\Delta V \times A} \quad (1)$$

式中, I_A 为电流, mA; Δt 为变化时间, s; ΔV 为电压变化区间, V; A 为电极面积, cm^2 。

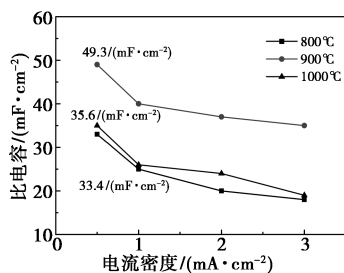


图4 不同碳化温度电极材料在不同电流密度的比电容曲线图

不同碳化温度电极材料在不同电流密度的比电容曲线见图4。从图可以看出,900℃碳化制得的电极材料的比电容明显高于其他两种样品,在电流密度为 0.5 mA/cm^2 条件下,800℃、900℃和1000℃碳化的电极材料的比电容分别是 33.4 mF/cm^2 、 49.3 mF/cm^2 和 35.6 mF/cm^2 ;随着电流密度增加,

800℃、900℃和1000℃碳化的电极材料的比电容呈下降态势,在电流密度为 3 mA/cm^2 条件下,900℃碳化的电极材料的比电容下降至 36.0 mF/cm^2 。

3 结论

探索了不同碳化温度对电极材料孔隙结构和电化学性能的影响,分析了不同电流密度与扫描速率所对应的循环伏安电化学特性与恒流充放电特性不同的原因。

以SU-8光刻胶为前驱体,在硅基上制得SU-8胶薄膜,采用不同碳化温度制得MEMS超级电容器多孔碳电极材料。在碳化温度为900℃的条件下,制得的MEMS超级电容器多孔碳电极材料的孔隙结构发达、导电性较好, 0.5 mA/cm^2 电流密度下比电容可达 49.3 mF/cm^2 ,在超级电容器电极材料领域具有较好的市场前景。

参考文献

- [1] Hu B, Wang K, Wu Liheng, et al. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass [J]. *Adv Mater*, 2010, 22(7): 813-828.
- [2] Wei L, Sevilla M, Fuertes A B, et al. Hydrothermal carbonization of abundant renewable natural organic chemicals for high performance supercapacitor electrodes [J]. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 356-361.
- [3] Zhang K, Ang B T, Zhang L L, et al. Pyrolyzed graphene oxide/resorcinol for maldehyde resin composites as high performance supercapacitor electrodes [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21: 2663-2670.
- [4] Reddy A L M, Shaijumon M M, Gowda S R, et al. Ajayan, multisegmented Au-MnO₂/Carbon nanotube hybrid coaxial arrays for high-power supercapacitor applications [J]. *J Phys Chem*, 2010, 114: 658-663.
- [5] Hsia Ben, Kim Mun Sek, Vincent Maxime, et al. Photoresist derived porous carbon for on-chip micro-Supercapacitors [J]. *Carbon*, 2013, 57: 395-400.
- [6] Srikanth R, McCreery R, Majji S M, et al. Photoresist-derived carbon for micro-electromechanical systems and electrochemical applications [J]. *J Electrochem*, 2000, 147(1): 277-282.
- [7] Shulan J, Shi T, Liu D, et al. Integration of MnO₂ thin film and carbon nanotubes to three-dimensional carbon microelectrodes for electrochemical microcapacitors [J]. *J Power Sources*, 2014, 262: 494-500.

收稿日期:2016-12-09

修稿日期:2018-01-03