

MEMS 用新型微型超级电容器的制造及性能分析^①

陈学坤^② 王晓峰^③ 张高飞 阮 勇 尤 政

(清华大学精密仪器与机械学系 北京 100084)

摘 要 采用微加工工艺为 MEMS 制作了一种基于电化学赝电容原理储能的微型能量存储器件——新型微型超级电容器。通过光刻、感应耦合等离子体刻蚀和溅射等 MEMS 微加工工艺制作了硅基 3D 微电极阵列,并在其表面用阴极电沉积法制备了氧化钨功能薄膜。采用循环伏安法和交流阻抗法研究了 3D 微电极的性能,系统比较了 3D 微电极与平面微电极的电化学性能,测试结果表明 3D 微电极的比电容达 $1.57\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。基于三维微电极阵列阳极和钨钛金属氧化物阴极组装了微型超级电容器,恒流充放电测试结果表明该电容器的比容量达 $0.73\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$,比功率达 $0.50\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,比能量达 $0.36\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

关键词 微机电系统(MEMS), 三维微电极阵列, 微型超级电容器, 氧化钨, 赝电容

0 引言

随着微机电系统(micro electromechanical system, MEMS)应用的不断发展, MEMS 对小尺寸、高功率、可集成微能源器件的需求日益突出,能源装置已成为 MEMS 进一步微型化的瓶颈^[1,2]。微能源的研究将成为 MEMS 进一步发展的关键,它将进一步推动 MEMS 的应用,尤其会推动可植入式生物医疗器件、嵌入式微传感器和微型机器人等微型装置的应用^[3]。本项目进行了 MEMS 微能源研究,研制出了一种新型微型储能器件——微型超级电容器。本文介绍了其制备方法,并分析了其性能。

1 相关研究

微能源研究的难点是实现微器件在有限的封装面积上同时获得高能量密度和高功率密度^[1,4]。目前薄膜微电池^[5-7](2D 结构)的研究最为广泛,但是 2D 薄膜微电池厚度有限,制约了能量密度及功率密度的进一步提高,而 3D 微电池^[8-10]能够充分利用高度空间进行储能,并且保持较短的离子扩散距离,从而同时获得较高能量密度和功率密度。

2003 年, Hart 等^[8]提出了柱状电极交叉排列

的 3D 微电极结构。Long 等^[9]在理论上比较了薄膜微电池和叉指结构 3D 微电池的电性能,认为 3D 结构具有明显的高度空间优势,并且归纳了 4 种 3D 微电极结构模型。目前 3D 微电极主要有硅铸模、C-MEMS(carbon mems)和微孔模板沉积三种加工工艺。Chamran 等^[11]采用硅铸模工艺制备出交错阵列微柱电极结构的 3D 锌镍电池,比容量为 $2.5\mu\text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Wang 等^[12]使用 C-MEMS 工艺制备出深宽比达 10 : 1 的碳柱电极阵列,比容量达 $0.125\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$,比相应 2D 结构的容量高 80%。Min 等^[13]报道了 C/PPY 叉指电极微电池的制备方法,比容量为 $10.6\mu\text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Nathan 等^[14]基于微孔沉积工艺,在打有许多微孔的衬底上依次沉积集电极、正极活性物质、聚合物电解质,再填充负极材料,形成三明治结构,比容量达 $2\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

与电池相比,超级电容器具有功率密度高、充放电快、循环寿命长等优点^[15]。尽管 MEMS 微型超级电容器很有前景,但关于 3D 结构 MEMS 微型超级电容器的报道非常有限^[16]。Sung 等^[17]使用电化学沉积工艺在金微电极阵列上沉积聚吡咯(PPy),储电量达到 1000mC。Sun 等^[18]通过深反应离子刻蚀技术(DRIE)在 Si 基底上刻蚀出了 3D 微电极,电沉积 PPy,比电容达到 $27\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Pech 等^[19]使用

① 国家自然科学基金(50905096)资助项目。

② 男,1987 年生,硕士;研究方向:MEMS 微能源和 MEMS 微加工技术;E-mail: chenxuekun2009@gmail.com

③ 通讯作者,E-mail: xfw@mail.tsinghua.edu.cn

(收稿日期:2011-07-12)

喷墨技术在叉指金集流体上喷撒活性炭粉末制造了双电层微型超级电容器,最大比电容为 $2.1 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Beidaghi 等^[20]对 C-MEMS 工艺制造的碳柱微电极进行电化学活化处理后,比电容达 $75.3 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

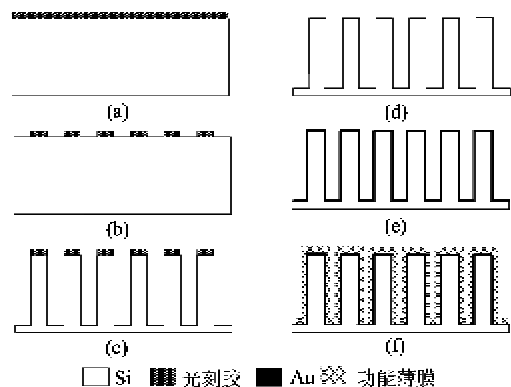
本研究通过光刻和感应耦合等离子体刻蚀 (ICP) 等 MEMS 微加工工艺制造出硅基 3D 微电极阵列, 基于电化学阴极沉积法在 3D 微结构表面制备了氧化钨功能薄膜。通过循环伏安测试和交流阻抗谱测试分别研究了 3D 微电极与 2D 平面微电极的电化学性能。在此基础上, 基于 3D 微电极阵列阳极、钨钛金属氧化物阴极组装出了微型超级电容器, 采用恒流充放电方法研究了该超级电容器的储能特性。

2 微型超级电容器的设计与制作

2.1 3D 微电极阵列的设计与加工

本研究基于 MEMS 微加工工艺中的光刻技术和感应耦合等离子体刻蚀技术(ICP)制备了 3D 微电极阵列,所制备的 3D 硅微柱阵列电极为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的微型方块,其中单个微柱直径为 $50\mu\text{m}$,微柱心心距为 $100\mu\text{m}$,微柱高度为 $100\mu\text{m}$ 。硅微柱工艺相比于 C-MEMS 工艺,具有技术成熟、加工方便、易于实现等优点。

该微结构的工艺流程(如图 1 所示)是:(a)取厚度为 500 μm 的硅片(晶面(100), $\varnothing 4\text{inch}$)作为基底,清洗,在上面均匀甩一层光刻胶;(b)曝光及显影,形成胶柱阵列;(c)感应耦合等离子体刻蚀(ICP),刻蚀出硅微柱阵列;(d)剥离,使用去胶剂去除微柱阵列表面的光刻胶,清洗;(e)溅射,在微柱阵列表面溅射一层金作为微电极的集流体;(f)最



(a) 甩胶; (b) 曝光及显影; (c) 感应耦合等离子体刻蚀;
(d) 剥离; (e) 溅射金; (f) 电沉积功能薄膜

图1 3D微电极工艺流程

后,在微柱阵列表面使用阴极电沉积工艺沉积功能薄膜,制备 3D 微电极。

图2为加工出的硅微柱阵列扫描电镜(SEM)图。从图2中可以看出,该工艺制备的3D微电极微柱阵列完整,侧壁陡直,变形小,是制备3D微电极的优选工艺。

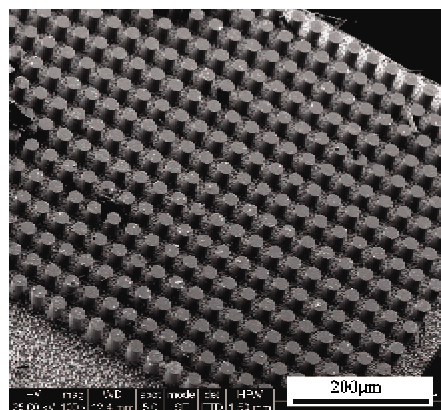


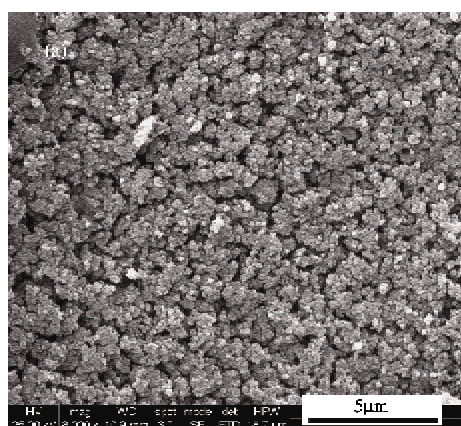
图2 3D微柱阵列SEM照片

2.2 3D 微电极功能薄膜的制备

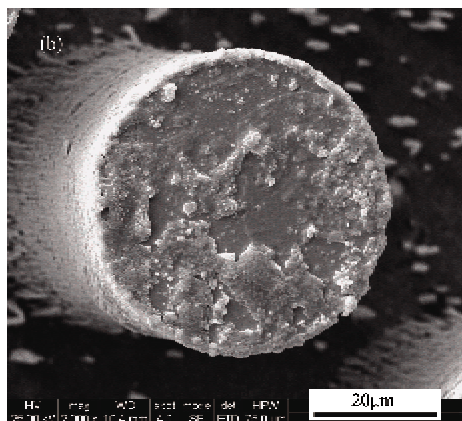
功能薄膜是指微型电化学储能器件电极上具备储能特性的化学活性物质,它是决定微电极储能性质的关键。因此要获得性能指标好的微型超级电容器,首先必须制备容量大、内阻低、性能稳定、结构强度高的电极功能薄膜材料。功能薄膜材料的制备方法很多,其中电化学沉积工艺具有工艺简单、过程易控、兼容性好等优点。本文采用电化学阴极恒电流沉积法在3D微柱阵列的金属集流体上沉积氧化钨功能薄膜。

所采用的电沉积反应溶液为 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 NaNO_3 的混合溶液, 浓度分别为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $200 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 以 3D 微柱为工作电极(即阴极), Pt 电极(铂片 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$)为对电极(即阳极), 采用 CHI660B 电化学工作站(上海辰华仪器公司)进行 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 恒电流沉积。使用扫描电镜观察样品的功能薄膜纳米形貌(如图 3(a)所示)、三维微柱结构(如图 3(b)所示)、三维微柱结构阵列(如图 3(c)所示)

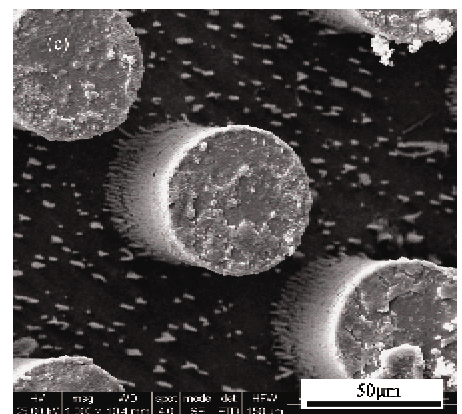
本文设计了 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的微型 PCB 板,通过压焊等工艺把微电极阵列固定在 PCB 板上,并引出 3 根飞线连接在 PCB 板上,然后在 PCB 板上的小孔焊接出导线。图 4 为固定在 PCB 板上的三维微电极实物照片,其右侧为钨钛金属氧化物电极。



(a) 薄膜形貌



(b) 微柱结构



(c) 微结构阵列

图3 不同放大倍数下的3D微柱电极的SEM照片

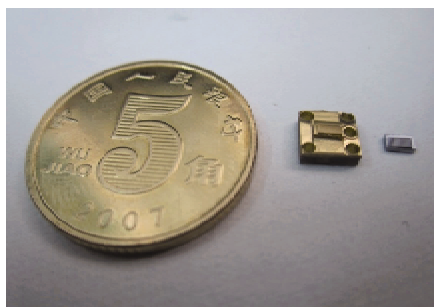


图4 3D微电极实物照片

2.3 微型超级电容器封装

如图5所示,本文所制备微型超级电容器主要由3D微电极阵列阳极(1)、钌钛金属氧化物阴极($\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ti}$) (2)、热熔胶密封材料(3)、隔膜(4)封装而成,隔膜用 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KOH电解液浸润。将3D微电极阳极、钌钛金属氧化物阴极、浸润电解液的隔膜、若干热熔胶膜按照图5所示顺序对齐压好,放入烘箱在 120°C 下保持6min,即可完成该微型超级电容器的热熔密封过程,微型电容器的面积为 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 。此种电容器结构及相关密封工艺具有结构微小、加工方便、性能可靠、易于批量制备和成本低廉等优点。

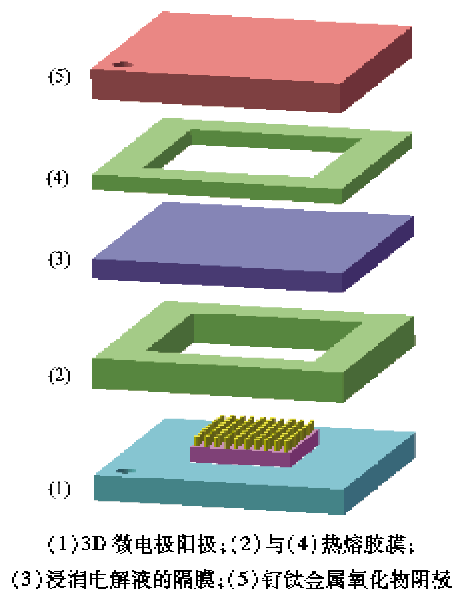


图5 微型超级电容器封装结构示意图

2.4 电化学测试

电化学测试用以表征3D微电极和微型超级电容器的储能特性。本文使用CHI660B电化学工作站对3D微电极进行循环伏安测试、交流阻抗谱测试,研究3D微电极的电化学性能。测试采用三电极体系,工作电极为三维微电极,辅助电极为铂电极,参比电极为用盐桥连接的饱和甘汞电极。测试电解液为 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KOH溶液。循环伏安测试的扫描速率为 $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,扫描电压范围为 $-0.4\sim +0.5\text{V}$;交流阻抗谱测试的频率范围是 $0.05\text{Hz}\sim 100\text{kHz}$,室温下测试。然后对封装好的微型超级电容器进行恒流充放电测试,恒流充放电电流为 1mA 。

3 结果与讨论

3.1 3D微电极的电性能测试

为了系统比较3D微电极与平面微电极(2D微

电极)的电化学特性,本文在相同面积($2\text{mm} \times 2\text{mm}$)的 3D 微电极和平面电极上,分别采用相同阴极沉积工艺制备氧化钨薄膜,阴极沉积电流密度为 $10\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,沉积时间为 3h。图 6 为平面微电极与 3D 微电极的 SEM 照片。

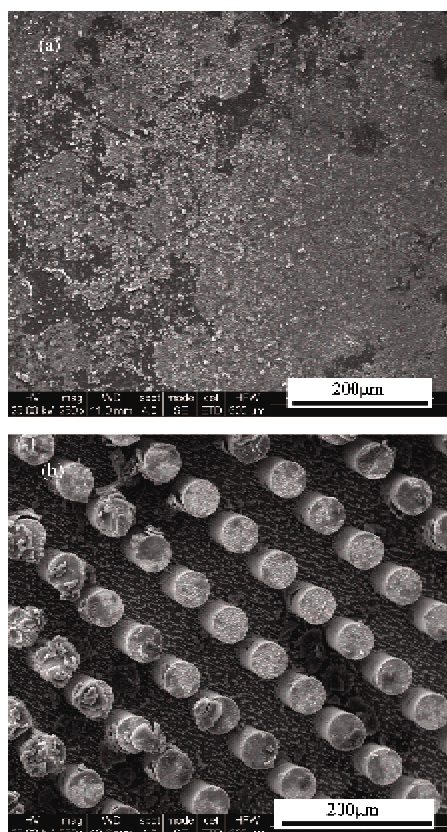


图 6 平面微电极(2D)与 3D 微电极 SEM 照片

从图 6 中可以看出,与平面电极相比,3D 微电极具有高深宽比(2:1)的空间结构。微柱间发达的间隙有利于电沉积反应液在微柱之间的充分浸渍,便于快速、均匀、充分地生长氧化钨功能薄膜,从而能够沉积更多的电极活性材料,更有利于储电容量和能量密度的提高。

本文基于循环伏安和交流阻抗电化学测试进一步对比了 3D 电极与 2D 电极之间的电容储能特性。图 7(a)为沉积氧化钨薄膜后 2D 结构与 3D 结构的伏安特性测试曲线对比。从图中可以看出,与 2D 结构相比,3D 结构的电极储能特性明显占优势,根据公式

$$C = \frac{\int IdV}{s \cdot \Delta V \cdot A} \quad (1)$$

计算得到 2D 结构的比电容为 $0.42\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$,而 3D 结构的比电容则达 $1.57\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$,提高近 4 倍,与理

论计算结果符合的很好^[12]。这表明三维微电极具有明显的空间结构优势,相同表观面积上沉积了更多的活性物质,有效改善了微电极的容量特性。式中, $\int IdV$ 表示一个循环伏安周期 CV 曲线包围的面积,单位为 $\text{A} \cdot \text{V}$; s 表示扫描速率,单位为 $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$; ΔV 为电位区间($-0.4\text{V} \sim +0.5\text{V}$); A 为微电极的平面面积,单位为 cm^2 。

目前国际上报道的基于 C-MEMS 工艺的碳柱 3D 微电极^[20]电容量为 $75.3\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$,相比之下,本文氧化钨 3D 微电极的电容量提高了近 20 倍,呈现了更加优异的储能特性。其原因之一是氧化钨 3D 微电极充分利用了氧化钨法拉第电化学反应储能特性^[13],原因之二是相比于平面电极而言,3D 空间微结构有利于在其表面高效率地沉积氧化钨功能薄膜,电化学储能特性得到有效提高。

图 7(b)是交流阻抗曲线,用于表征功能薄膜的阻抗大小。从图 7(b)中可以看出,3D 微电极的法拉第阻抗比 2D 微电极显著降低。相比于 2D 微电极,3D 微电极发达的空间结构使其具有更大的比表

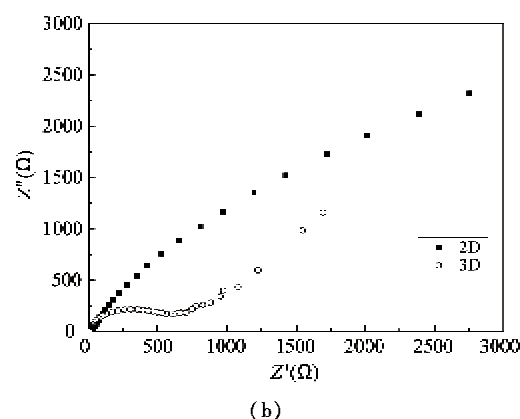
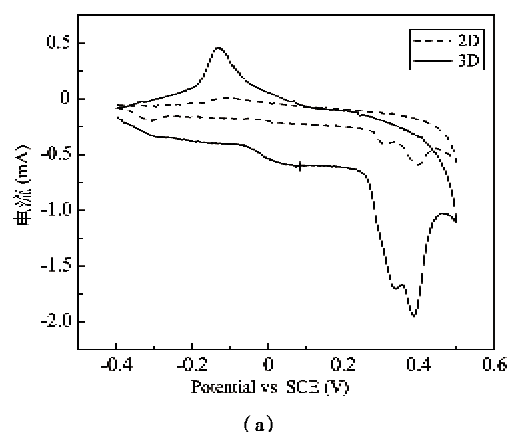
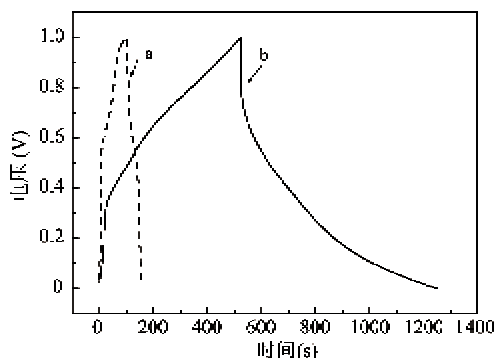


图 7 2D 微电极与 3D 微电极的 (a) 循环伏安曲线和 (b) 交流阻抗曲线

面积,便于电解液与活性物质进行充分接触,电极反应速度明显提高,从而表现为交流阻抗曲线中 3D 微电极的法拉第阻抗显著降低。

3.2 电容器恒流充放电测试

使用 CHI660B 电化学工作站对该微型超级电容器进行恒流充放电测试。图 8 为两种微器件在电压为 0 ~ 1V,充放电电流为 1mA 时,一个稳定周期的充放电曲线。其中曲线(a)为阴阳极均为钌钛金属氧化物的超级电容器的充放电特性对比,(b)为阳极为 3D 微电极,阴极为钌钛金属氧化物电极构成的混合式超级电容器的充放电曲线。从图 8 中可以看出,相比于钌钛金属氧化物超级电容器,一极采用 3D 微电极的微型超级电容器的放电时间显著延长,比容量明显提升,这进一步说明 3D 微电极相比 2D 电极具有优良的超电容储能特性。



(a) 阴阳极均为钌钛金属氧化物的超级电容器

(b) 3D 微电极微型超级电容器

图 8 两种微型超级电容器充放电特性对比

该微型超级电容器的比容量、比能量和比功率可以根据其放电曲线分别进行计算。

根据文献[21],其比容量计算式为

$$C_p = (I \cdot t) / (U \cdot A) \quad (2)$$

式中, C_p 为超级电容器的面积比容量,单位为 $F \cdot cm^{-2}$; I 为放电电流,单位为 A; t 为放电时间,单位为 s; U 为放电电位区间(0 ~ 1V); A 为其平面面积,单位为 cm^2 。

根据测试结果计算,微型超级电容器的比容量达到 $0.727 F \cdot cm^{-2}$ 。

超级电容器比能量计算式^[21]为

$$E = 0.5 \cdot C_p \cdot U^2 \quad (3)$$

式中, E 为超级电容器的比能量,单位为 $J \cdot cm^{-2}$; C_p 为超级电容器的比容量,单位为 $F \cdot cm^{-2}$; U 为电位区间(0 ~ 1V)。

经计算微型超级电容器的比能量达到 $0.364 J \cdot cm^{-2}$ 。

超级电容器比功率计算式^[21]为

$$P = 0.5 \cdot C_p \cdot U^2 / t \quad (4)$$

式中, P 为超级电容器的比功率,单位为 $W \cdot cm^{-2}$; C_p 为超级电容器的比容量,单位为 $F \cdot cm^{-2}$; U 为电位区间(0 ~ 1V); t 为放电时间,单位为 s。经计算微型超级电容器的比功率达到 $0.50 mW \cdot cm^{-2}$ 。

4 结 论

本文提出了通过光刻、感应耦合等离子体刻蚀(ICP)等 MEMS 微加工工艺和电化学沉积法制备氧化钌三维微电极阵列的新方法。采用循环伏安法和交流阻抗法研究了 3D 微电极的性能,实验证实了 3D 微电极比 2D 微电极具有更加优越的电化学性能。基于 3D 微电极阵列组装出了微型超级电容器,恒流充放电测试结果表明该微型超级电容器的比容量达 $0.73 F \cdot cm^{-2}$,比能量达 $0.36 J \cdot cm^{-2}$,比功率达 $0.50 mW \cdot cm^{-2}$ 。新型微型超级电容器具有优良的储能特性,有望作为微型能源在多种 MEMS 微系统中获得应用。

参考文献

- [1] Seaton S, Sidek O. A review of vibration-based MEMS piezoelectric energy harvesters. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52 (1) : 500-504
- [2] Beidaghi M, Wang C L. On-chip micro-power: Three dimensional structures for micro-batteries and micro-supercapacitors. In: George T, Islam M S, Dutta A K. Micro and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications II. BELLINGHAM, WA 98227-0010 USA: SPIE-INT SOC OPTICAL ENGINEERING, 2010, 76791G: 1-7
- [3] Cheah S K, Perre E, Rooth M, et al. Self-Supported Three-Dimensional Nanoelectrodes for Microbattery Applications. *Nano Letter*, 2009, 9(9) : 3230-3233
- [4] 姜冬冬, 秋沉沉, 付延鲍等. 三维锂离子微电池结构的研究进展. *电池*, 2010, 40(1) : 54-56
- [5] Park M S, Wang G X, Liu H K, et al. Electrochemical properties of Si thin film prepared by pulsed laser deposition for lithium ion micro-batteries. *Electrochemical Acta*, 2006, 51(25) : 5246-5249
- [6] Neudecker B J, Dudney N J, Bates J B. "Lithium-free" thin-film battery with in situ plated Li anode. *Journal Electrochemical Society*, 2000, 147(2) : 517-523
- [7] Bates J B, Dudney N J, Lubben D C, et al. Thin-film re-

- chargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 1995, 54(1): 63-64
- [8] Hart R W, White H S, Dunn B, et al. 3-D microbatteries. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5(2): 120-123
- [9] Long J W, Dunn B, Rolison D R, et al. Three-dimensional battery architectures. *Chemical Reviews*, 2004, 104(10): 4463-4492
- [10] Golodnitsky D, Nathan M, Yufit V, et al. Progress in three-dimensional (3D) Li-ion microbatteries. *Solid State Ionics*, 2006, 177(26): 2811-2819
- [11] Chamran F, Yeh Y, Min H S, et al. Fabrication of high-aspect-ratio electrode arrays for three-dimensional microbatteries. *Journal of Microelectromechanics Systems*, 2007, 16(4): 844-852
- [12] Wang C L, Taherabadi L, Jia G, et al. C-MEMS for the manufacture of 3D microbatteries. *Electrochem Solid State Letters*, 2004, 7(11): A435-438
- [13] Min H S, Park B Y, Taherabadi L, et al. Fabrication and properties of a carbon/polypyrrole three-dimensional microbattery. *Journal of Power Sources*, 2008, 178: 795-800
- [14] Nathan M, Golodnitsky D, Yufit V, et al. Three-dimensional thin-film Li-ion microbatteries for autonomous MEMS. *Journal of Microelectromechanics Systems*, 2005, 14(5): 897-885
- [15] 王晓峰, 王大志, 梁吉等. 氧化钨/活性炭超电容器复合电极的电化学行为. *物理化学学报*, 2002, 18(8): 750-753
- [16] Sung J W, Kim S J, Jeong S H, et al. Flexible micro-supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2006, 162: 1467-1470
- [17] Sung J W, Kim S J, Lee K H. Fabrication of all-solid-state electrochemical microcapacitors. *Journal of Power Sources*, 2004, 133: 312-319
- [18] Sun W, Chen X. Preparation and characterization of polypyrrole films for three-dimensional micro supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 2009, 193: 924-929
- [19] Pech D, Brunet M, Taberna P L, et al. Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: 1266-1269
- [20] Beidaghi M, Chen W, Wang C L. Electrochemically activated carbon micro-electrode arrays for electrochemical micro-capacitors. *Journal of Power Sources*, 2011, 196, 2403-2409
- [21] Sun W, Chen X. Fabrication and tests of a novel three dimensional micro supercapacitor. *Microelectronic Engineering*, 2009, 86: 1307 - 1310

Fabrication of a novel micro-supercapacitor for MEMS and its performance analysis

Chen Xuekun, Wang Xiaofeng, Zhang Gaofei, Ruan Yong, You Zheng

(Department of Precision Instrument and Mechanology, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract

A new micro-supercapacitor, as a promising energy-storage device for MEMS, was developed. Si substrate 3D microelectrode arrays were fabricated by MEMS technologies including Lithography, Inductively Coupled Plasma Etching (ICP), and RF magnetron sputtering, and a RuO₂ functional film was prepared on the surface of the arrays by cathodic deposition. The electrochemical performance of the 3D microelectrodes were investigated by Cyclic Voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and the results were compared with planar microelectrodes deeply. The experimental results show that the specific capacitance of 3D microelectrodes amounts to 1.57F · cm⁻². In addition, the micro-supercapacitor was also assembled with 3D microelectrodes. A maximum specific capacitance of 0.73F · cm⁻², a maximum power density of 0.50mW · cm⁻² and a maximum energy density of 0.36J · cm⁻² were obtained based on the results of galvanostatic charge/discharge measurement.

Key words: micro electromechanical system (MEMS), 3D microelectrode arrays, micro-supercapacitor, RuO₂, pseudo capacitance