

## Silicium-kompatible Mikro-Superkondensatoren

Xiaodong Zhuang und Xinliang Feng\*

Elastische Kohlenstofffilme · Kohlenstoffmaterialien ·  
Leistungs- und Energiedichte · Mikro-Superkonden-  
satoren · Siliciumwafer

Die Entwicklung von On-chip-Energiebauteilen, im Besonderen Silicium-kompatible On-chip-Energiebauteile, wurde aufgrund der steigenden Nachfrage nach schnell entwickelbarer tragbarer Elektronik mit geringer Größe und minimaler Dicke in den letzten Jahren intensiviert. Planare Mikro-Superkondensatoren erregten diesbezüglich große Aufmerksamkeit, da sie über eine kontrollierbare Dicke bis in den Nanometerbereich verfügen und ein großes Potenzial für die Energiespeicherung mit hohen Leistungsdichten und Flächenkapazitäten im Vergleich zu traditionellen elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren und Pseudokondensatoren bergen.<sup>[1]</sup> Allerdings werden die meisten Mikro-Superkondensatoren mittels Nassverarbeitungsmethoden, wie Schleuder- und Spritzbeschichtung von kolloidalen Lösungen oder Suspensionen zur Elektrodenfabrikation, gefertigt, die nicht uneingeschränkt kompatibel mit modernen Silicium-Halbleiterbauteilen sind.

Das erste Patent mit Fokus auf Kondensatoren wurde 1957 – und damit mehr als ein Jahrhundert nach der Entdeckung der Elektrodenu Aufladung durch Hermann und Helmholtz im Jahr 1853 – an H. I. Becker erteilt.<sup>[2]</sup> Der erste kommerzielle Kondensator zur Datensicherung wurde 1971 durch NEC im Markt eingeführt. Seitdem wurden diverse Arten von Kondensatoren, wie Hybrid- und Mikro-Superkondensatoren, mit unterschiedlichen Größen und Anwendungen entwickelt. Unter der großen Zahl an Kondensatormaterialien (z. B. Übergangsmetalloxide, -nitride, -carbide, -sulfide und leitfähige Polymere) zeigen sich poröse Kohlenstoffe, beispielsweise Aktivkohlen, aus Carbiden erzeugte Kohlenstoffe („carbide-derived carbons“, CDCs), Kohlenstoffnanoröhren und Graphen, aufgrund ihrer extrem großen spezifischen Oberflächen, guter elektrischer Leitfähigkeit und extrem geringer Doppelschichtdicken im Bereich von wenigen Angström ( $0.3\text{--}0.8\text{ nm}$ )<sup>[1c]</sup> als vielversprechendste Materialien. Aufgrund des großen Potenzials dieser Materialien für moderne Elektronikbauteile konnten in den letzten zehn Jahren bedeutende Fortschritte im Bereich der

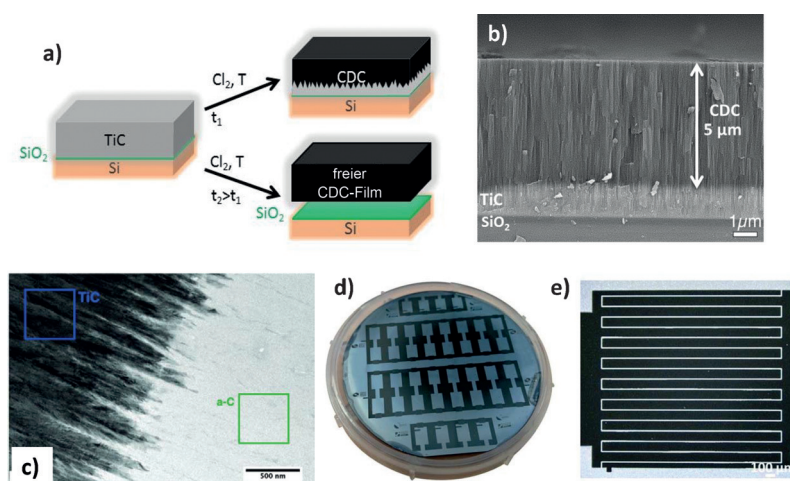
Kohlenstoff-basierenden Mikro-Superkondensatoren erzielt werden. Allerdings konzentrierte sich die Forschung mehr auf die Entwicklung neuer Kohlenstoffmaterialien mit verbesserten Eigenschaften als darauf, eine Abhilfe für die Inkompatibilität zwischen neu entwickelten Kohlenstoff-basierten Mikro-Superkondensatoren und modernen Elektronikbauteilen zu schaffen. So zeigt sich, dass Mikro-Superkondensatoren mit Elektroden auf Basis von CDC-Materialien die höchsten volumetrischen und flächenbezogenen Kapazitäten unter allen Kohlenstoffmaterialien aufweisen.<sup>[3]</sup> Aufgrund von unterschiedlichen volumetrischen thermischen Expansionen von CDC-Filmen und Silicium-Wafern ist aber ein Brechen und Delaminieren der Filme schwer zu verhindern.<sup>[4]</sup>

Bahnbrechende Arbeiten von Gogotsi, Simon, Brunet, Kaner, Ajayan, Müllen und Feng, die TiC,<sup>[3]</sup> Nanodiamanten,<sup>[5]</sup> Graphenoxid<sup>[6]</sup> und Polyimid<sup>[7]</sup> als Vorstufen zur Synthese von CDCs, Kohlenstoffen mit zwiebelartiger Struktur und Graphenfilmen nutzten, sind wichtige Inspirationsquellen für das Feld der Kohlenstoff-basierten On-chip-Mikro-Superkondensatoren. Obwohl die meisten dieser Kohlenstoff-basierten Elektroden exzellente volumetrische und flächenbezogene Kapazitäten sowie hohe Energiedichten liefern, sind bislang alle Versuche, vergleichbare Leistungen wie traditionelle Pseudokondensatoren auf Basis von Übergangsmetalloxiden (z. B.  $\text{RuO}_2$  und  $\text{MnO}_2$ ) zu erzielen, am intrinsischen Flaschenhals von Kohlenstoff-Materialien gescheitert.<sup>[1a]</sup> Aus diesem Grund besteht erheblicher Bedarf nach der Entwicklung von Hochleistungskohlenstoffen, die neben hohen Kapazitäten und exzellenten Leistungs- und Energiedichten auch gute Adhäsion zum Silicium-Wafer aufweisen.

Durch eine teilweise Chlorierung eines TiC-Films ( $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $t_1 = 5\text{ min}$ ; Abbildung 1 a) konnten Simon et al. zum ersten Mal einen Si-Wafer-gestützten CDC-Film ohne Rissbildung und Delaminierung erhalten.<sup>[8]</sup> Mithilfe dieser Strategie erzielten sie eine gute Adhäsion des  $1\text{ }\mu\text{m}$  dicken verbleibenden TiC-Films an das  $\text{SiO}_2$  (Abbildung 1 b) und eine sehr starke Okklusion zwischen CDC und TiC-Nadeln (Abbildung 1 b und c). Zusätzlich kann die verbleibende metallisch leitfähige TiC-Schicht ( $10^3\text{ S cm}^{-1}$ ) unterhalb des CDC-Films als Stromabnehmer in Energiespeicherbauteilen fungieren. Damit stellt diese Methode der Fabrikation von  $\text{SiO}_2$ -TiC-CDC-Schichten eine äußerst nützliche Variante für die delaminierungs- und bruchfreie Herstellung von Kohlenstofffilmen auf zahlreichen Substraten dar. Besonders erwähnenswert ist auch, dass eine solche Trockenprozessie-

[\*] Dr. X. Zhuang, Prof. X. Feng  
Center for Advancing Electronics Dresden (cfaed) &  
Department of Chemistry and Food Chemistry  
Technische Universität Dresden  
Mommensenstraße 4, 01062 Dresden (Deutschland)  
E-Mail: xinliang.feng@tu-dresden.de

Die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors ist unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201603040> zu finden.



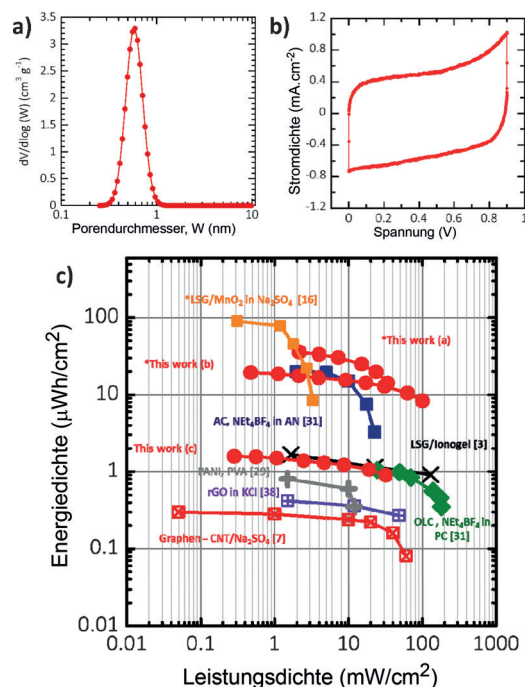
**Abbildung 1.** a) Schema des Chlorierungsprozesses. b) Querschnittsaufnahme einer Bruchkante der  $\text{SiO}_2$ -TiC-CDC-Schicht. c) TEM-Aufnahme der TiC-CDC-Grenzfläche. d) 7.62-cm-Wafer mit 40 strukturierten CDC-basierten Mikro-Superkondensatoren. e) Photographie eines typischen Mikro-Superkondensators mit 18 ineinandergreifenden CDC-Elektroden. Abdruck mit Genehmigung von AAAS.

rungsmethode vollständig kompatibel mit der modernen Silicium-Halbleiterbauteilfabrikation ist (Abbildung 1 d und e).

Nach dem vollständigen Entfernen des Ti aus dem TiC-Film wurde die Porosität des erhaltenen CDCs durch Ar- und  $\text{CO}_2$ -Physisorptionsmessungen untersucht. Die große spezifische Oberfläche von  $977 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , die sehr enge und einheitliche Porengröße von durchschnittlich  $0.59 \text{ nm}$  (Abbildung 2 a) und das Mikroporenvolumen von  $0.47 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  machen einen solchen CDC-Film zu einem Spitzenmaterial für die Anwendung in Superkondensatoren.

Der Si-Wafer-gestützte CDC-TiC-Film wurde zunächst 2 h bei  $600^\circ\text{C}$  im Vakuum getempert und anschließend direkt als Elektrode in einer Drei-Elektroden-Zelle verwendet. Die volumetrischen und flächenbezogenen Kapazitäten in  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt liegen bei  $410 \text{ F cm}^{-3}$  bzw.  $205 \text{ mF cm}^{-2}$  bei  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Für die Verwendung des CDC-TiC-Films als Einzelelektrode in einem elektrischen Doppelschichtkondensator wurde dieser bei  $600^\circ\text{C}$  unter Wasserstoffatmosphäre getempert, um die Poren für einen organischen Elektrolyten (1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat) zugänglich zu machen. Der CDC-TiC-Film zeigte dabei eine volumetrische Kapazität von  $170 \text{ F cm}^{-3}$  bei  $20 \text{ mV s}^{-1}$  mit einem Potentialfenster von 2 V. Vergleichswerte für einen CDC( $2.2 \mu\text{m}$ )-TiC-Film, resultierend aus einer partiellen Chlorierung bei  $700^\circ\text{C}$ , liegen bei einem Potentialfenster von 3 V und einer volumetrischen Kapazität von  $160 \text{ F cm}^{-3}$  bei  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Weiterhin wurde ein neunfingriger Mikro-Superkondensator (2 mm Länge,  $100 \mu\text{m}$  Breite und  $15 \mu\text{m}$  Abstand, Abbildung 1 e) basierend auf CDC( $1.4 \mu\text{m}$ )-TiC-( $3.5 \mu\text{m}$ )-Filmen in  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt untersucht, resultierend in einer volumetrischen Kapazität von  $350 \text{ F cm}^{-3}$  bei  $10 \text{ mV s}^{-1}$  (Abbildung 2 b). Erstaunlicherweise blieb hierbei mehr als 50% der Kapazität auch bei  $10 \text{ V s}^{-1}$  erhalten, was diesen Mikro-Superkondensator zum aktuellen Stand der Technik macht.

Die flächenbezogene Kapazität ist ein wichtiger Parameter für die mögliche Anwendung von Materialien in Silicium-basierten Elektronikbauteilen. Flächennormierte



**Abbildung 2.** a) Porengrößenverteilung des porösen CDC-Films, berechnet mit einem inversen Monte-Carlo-Modells basierend auf  $\text{CO}_2$ -Physisorption. b) Zyklovoltammetrie an einem Mikro-Superkondensator in  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt aufgenommen bei  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Die volumetrische Kapazität erreichte  $350 \text{ F cm}^{-3}$ . c) Flächennormierter Ragone-Plot eines CDC-Films im Vergleich mit Mikro-Superkondensator basierend auf Kohlenstoff- und pseudokapazitiven Materialien. Die CDC-Schichtdicke für die Arbeiten (a), (b) und (c) in Abbildung 2 c liegen bei  $4.1$ ,  $2.2$  und  $1.4 \mu\text{m}$ . Wiedergabe mit Genehmigung von AAAS.

Ragone-Plots (Abbildung 2 c) zeigen, dass die CDC-Filme die besten flächenbezogenen Leistungs- und Energiedichten unter den bislang publizierten Kohlenstoff-basierten Elektroden aufweisen. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit dicken pseudokapazitiven, laserstrukturierten Graphen- $\text{MnO}_2$ -Kompositelektroden ( $800 \text{ mF cm}^{-2}$ ).

Um die Unterschiede zwischen diesen neuentwickelten Filmen und gerissenen CDC-Filmen sowie anderen Kohlenstoff-basierten Elektroden besser zu verstehen, wurden die mechanischen Eigenschaften des CDC-Films untersucht, wobei sich für einen 5  $\mu\text{m}$  dicken CDC-Film (Abbildung 1b) eine Härte und ein Elastizitätsmodul von 1.6 bzw. 14.5 GPa ergab. Die Delaminierung des CDC-TiC-Films wurde typischerweise bei 130 mN beobachtet, woraus eine Haftfestigkeit von  $18 \text{ J m}^{-2}$  ermittelt wurde. Darüber hinaus wurde ein CDC-Film (3.5  $\mu\text{m}$  Dicke) auf ein flexibles PET-Substrat transferiert und als flexibler Mikro-Superkondensator untersucht, wobei flächenbezogene Kapazitäten in 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt von  $240 \text{ mF cm}^{-2}$  ( $300 \text{ F cm}^{-3}$ ) gemessen werden konnten.

Durch die partielle Chlorierung und die daraus resultierende Bildung von 0.5–1  $\mu\text{m}$  TiC-Nadeln (Abbildung 1c) könnte ein Nachteil dieses Protokolls zur Präparation von Wafer-gestützten CDC-Filmen in der kontrollierten Fabrikation von Filmen mit einer Schichtdicke zwischen wenigen nm bis hin zu einigen hundert nm liegen. Dennoch sind die berichteten Resultate zu den bruch- und delaminierungsfreien Si-Wafer-gestützten CDC-Filmen sehr vielversprechend und als ein Meilenstein für die Silicium-kompatiblen On-chip-Mikro-Superkondensatoren einzuschätzen. Wir glauben, dass diese Arbeit einen neuen Ansatz für On-chip-Energiebauteile darstellt, da die vorgestellte CDC-Filmfabrikationstechnik einfach erweiterbar ist auf die Entwicklung poröser Kohlenstofffilme auf unterschiedlichsten Substraten sowie auf Si-Wafer-gestützte Heteroatom-dotierte poröse Kohlenstoff- und Hybridmaterialfilme mit vielfältigen Anwendungsgebieten, unter anderem im Bereich der Energiespeicherung.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt durch den ERC Grant 2DMATER und das EU Graphene Flagship.

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 6136–6138  
*Angew. Chem.* **2016**, 128, 6244–6246

- [1] a) M. Beidaghi, Y. Gogotsi, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 867–884; b) P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 845–854; c) B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer, New York, **1999**.
- [2] a) H. Helmholtz, *Ann. Phys.* **1853**, 165, 211–233; b) H. I. Becker, US 2800616, USA, **1957**.
- [3] J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, *Science* **2010**, 328, 480–483.
- [4] a) P. Huang, M. Heon, D. Pech, M. Brunet, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, S. Lofland, J. D. Hettinger, P. Simon, *J. Power Sources* **2013**, 225, 240–244; b) P. Huang, D. Pech, R. Lin, J. K. McDonough, M. Brunet, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *Electrochem. Commun.* **2013**, 36, 53–56.
- [5] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.-L. Taberna, P. Simon, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5, 651–654.
- [6] a) W. Gao, N. Singh, L. Song, Z. Liu, A. L. M. Reddy, L. Ci, R. Vajtai, Q. Zhang, B. Wei, P. M. Ajayan, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 496–500; b) M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, R. B. Kaner, *Science* **2012**, 335, 1326–1330; c) M. F. El-Kady, R. B. Kaner, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1475; d) Z. S. Wu, K. Parvez, X. Feng, K. Müllen, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 2487.
- [7] J. Lin, Z. Peng, Y. Liu, F. Ruiz-Zepeda, R. Ye, E. L. G. Samuel, M. J. Yacaman, B. I. Yakobson, J. M. Tour, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 5714.
- [8] 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* **2016**, 351, 691–695.

Eingegangen am 28. März 2016

Online veröffentlicht am 21. April 2016