Mise en place d'un processus de gravure électrochimique pour la fabrication d'électrodes de supercondensateurs en SiC poreux

Marius Stoian, Irina-Nicoleta Bratosin, Cosmin Romanitan, Gabriel Craciun, Razvan Pascu
IMT Bucarest
Institut national de recherche et développement en micro- technologies
Roumanie
razvan.pascu@imt.ro

Enora Vuillermet, Elise Usureau, Nicolas Bercu, Anisha Gokarna, Mihai Lazar
Lumière, nanomatériaux, nanotechnologies - UMR CNRS 7076,
Université de Technologie de Troyes &
Université de Reims Champagne-Ardenne,
France
mihai.lazar@utt.fr

***Résumé*— Un procédé électrochimique de porosification du carbure de silicium est proposé. Une solution de gravure KOH 1 M et deux densités de courant différentes sont utilisées pour obtenir une structure poreuse à la surface du substrat. Des analyses microstructurales telles que la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X et la microscopie à force atomique sont utilisées pour vérifier la structure poreuse. Les caractéristiques courant-tension sont mesurées à la fois dans l'air et dans l'électrolyte afin de déterminer le comportement électrique des échantillons. Dans l'air, l'échantillon poreux présente une résistivité inférieure à celle de l'échantillon de référence. Les caractéristiques courant-tension successives montrent que la surface du carbure de silicium devient plus poreuse avec le temps, la résistivité la plus élevée étant observée au 10ème cycle de mesures électriques.**

Mots-clés—porosification électrochimique; carbure de silicium; couche poreuse; caractéristiques courant-tensio

I. INTRODUCTION

Le carbure de silicium (SiC) est un matériau semiconducteur à large bande interdite qui présente des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles. Sa conductivité thermique, sa stabilité chimique et son champ de claquage électrique en font un matériau idéal pour les applications forte puissance, haute température et haute fréquence [1], [2]. Les performances des dispositifs électroniques peuvent être considérablement améliorées grâce au développement de nouveaux matériaux ou de nouvelles techniques de fabrication plus efficaces. Actuellement, l'un des matériaux les plus polyvalents et les plus robustes est le SiC poreux, en raison de ses propriétés ajustables, qui le rendent adapté à un large éventail d'applications innovantes[3][4]. Son principal avantage est l'augmentation de sa surface spécifique, qui influence positivement les mécanismes de détection, de catalyse et de stockage d'énergie. Différentes techniques ont été décrites dans la littérature sur le processus de porosification, telles que la gravure photoélectrochimique (PEC) [5], la gravure photochimique assistée par une électrode métalique (MAPCE) [6] ou une combinaison des deux [7]. Toutes les méthodes ci-dessus sont basées sur un processus d'anodisation réalisé à courant constant dans une solution électrolytique de HF. Nous avons précédemment décrit un processus de porosification modifié, inspiré de la méthode bien connue de gravure photochimique assistée par métal, dans lequel une tension de polarisation externe était appliquée [8]. Un autre processus de porosification du SiC a été réalisé en utilisant des densités de courant constantes (0,1-7 mA/cm^2) pendant 2 heures en présence d'une solution de KOH et d'un rayonnement UV [9].

Dans cet article, nous proposons une technique alternative basée sur un processus électrochimique pour obtenir des échantillons de SiC poreux (p-SiC), en utilisant également une solution de KOH et deux densités de courant différentes (30 et 50 mA/cm^2) pendant des périodes plus courtes, sans irradiation UV.

II. PROCÉDÉS EXPERIMENTAUX

A. Matériaux et réactants

Des plaquettes commerciales (substrats) en carbure de silicium 4H (4H-SiC) (diamètre 100 mm, dopées N, désorientées à 4°, polies CMP qualité épitaxiale face Si, R_a max. 1 nm, polissage optique face C, R_a max. 3 nm, épaisseur 350 µm) ont été utilisées dans le processus de porosification. Elles ont été achetées auprès de SiCrystal GmbH (Nuremberg, Allemagne). L'hydroxyde de potassium (KOH) a été acheté auprès de Sigma-Aldrich.

B. Procédé de porosification du SiC

La porosification électrochimique des substrats SiC a été réalisée à l'aide d'un système électrochimique Autolab (modèle PGSTAT 302N) équipé des modules FRA 32M, SCAN 250 et ADC 10M (Metrohm, Utrecht, Pays-Bas).

Des échantillons de SiC, découpés en morceaux de 18 × 12 mm, ont été utilisés comme électrodes de travail dans une cellule à trois électrodes, les autres électrodes étant un fil de Pt (contre-électrode) et une électrode de référence Ag/AgCl. Les électrodes ont été immergées dans un bécher contenant une solution aqueuse de KOH 1 M (Fig. 1).

Deux densités de courant différentes ont été appliquées sur les substrats SiC dans la cellule à l'aide d'une chronopotentiométrie: 30 et 50 mA/cm^2 pendant 5 minutes.

C. Caractérisation physique et électrochimique

Les analyses morphologiques et structurelles des échantillons SiC ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM7900F équipé d'un canon à effet de champ, utilisant une tension d'accélération de 5 kV.

Les mesures de diffraction et de réflectivité des rayons X (DRX et RRX) ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Rigaku SmartLab de 9 kW équipé d'un tube CuKα1, qui fournit une longueur d'onde monochromatique (λ) de 0,154nm. Pour les courbes de balayage à haute résolution (ω-scan), un monochromateur Ge (200) à deux rebonds a été utilisé sans analyseur (configuration dite à double axe).

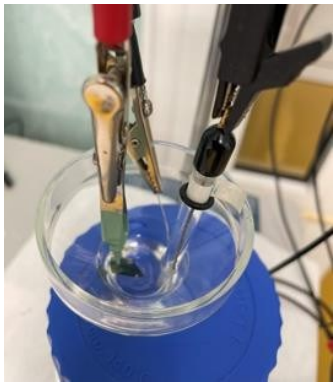


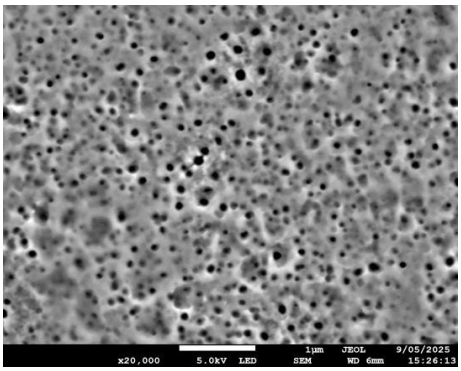
Fig. 1. Cellule à trois électrodes pour la porosification électrochimique du SiC dans un bain KOH.

L'imagerie AFM a été réalisée à l'aide d'un AFM Bruker Dimension Icon. Des pointes AFM SCANASYST-AIR (Bruker) avec un rayon nominal de 2 nm ont été utilisées avec le mode ScanAsyst afin d'obtenir des images AFM de haute qualité.

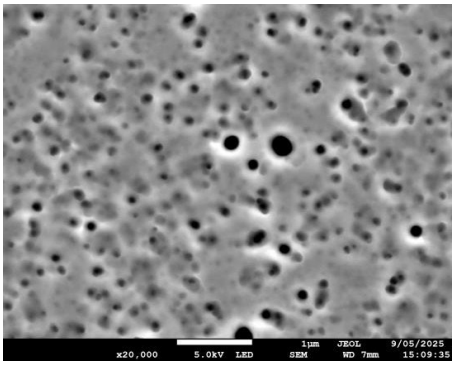
La caractérisation électrochimique des échantillons de SiC a été réalisée à l'aide du système électrochimique Autolab utilisé pour le procédé de porosification.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

A. *Imagerie MEB*



(a)



V. (B)

Fig. 2. Images MEB de substrats SiC porosifiés à 30 mA/cm² (a) et 50 mA/cm² (b).

La porosité des échantillons de SiC a été mise en relief par des images MEB, mettant en évidence différentes morphologies obtenues utilisant les conditions du processus. L'échantillon p-SiC obtenu à 30 mA/cm² a révélé une surface gravée avec de multiples pores, uniformément répartis avec des diamètres allant de 100 à 120 nm (Fig. 2).

En revanche, l'échantillon p-SiC fabriqué à 50 mA/cm² montre un impact beaucoup plus important sur la surface du SiC suite à sa porosification électrochimique dans la solution de KOH, ce qui a entraîné une distribution plus irrégulière des pores, dont la taille atteint 500 à 600 nm (Fig. 2).

B. *Analyses DRX*

L'influence de la densité de courant appliquée sur la microstructuration du SiC a été établie à l'aide d'analyses non destructives réalisées par des mesures DRX et XRR.

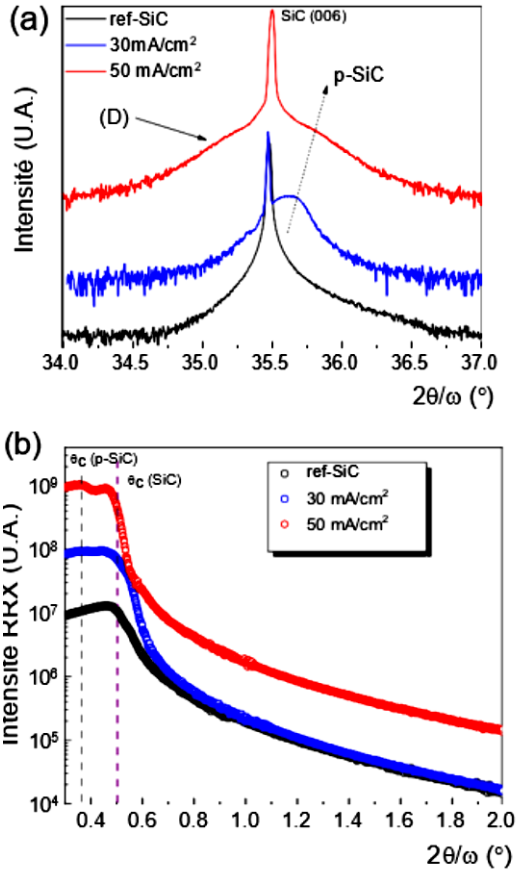


Fig. 3. Clichés haute-résolution DRX (a) et RRX (b) pour un échantillon de référence (ref-SiC) et poreux : p-SiC..

Dans la figure 3a, pour l'échantillon ref-SiC, on observe un seul pic de diffraction étroit, bien défini et symétrique, donné par les plans atomiques (001), correspondant à la nature monocristalline du 4H-SiC. Lorsqu'un courant est appliqué, un changement net des diagrammes de diffraction se produit. Par exemple, à 30 mA/cm², des caractéristiques de diffraction supplémentaires sont observées à un angle 2θ plus élevé que la réflexion SiC (006), ce qui est attribué à la formation d'une couche avec une distance interplanaire distincte de celle du SiC de référence. De plus, en augmentant la densité de courant à 50 mA/cm², la caractéristique de diffraction est encore décalée vers un angle 2θ plus élevé.

Des études microstructurales approfondies antérieures sur le Si poreux ont révélé l'importance essentielle de la densité de courant sur la morphologie finale des pores, en termes de diamètre, de porosité, de surface spécifique ou de longueur des pores [10], [11]. De plus, la nature poreuse de l'échantillon préparé est confirmée par la présence d'une diffusion plus importante (indiquée par D dans la figure), qui

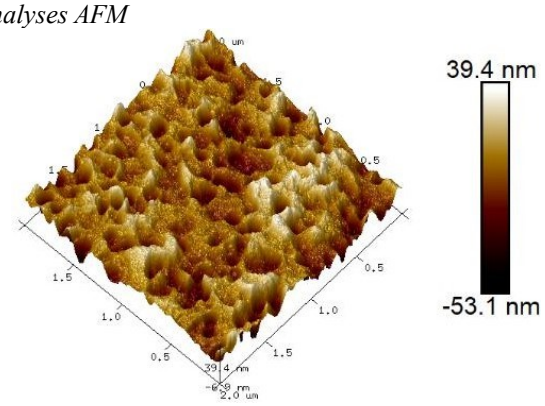
se traduit par un diagramme de diffraction plus large, en particulier pour l'échantillon préparé à 50 mA/cm².

D'autres études relatives à la nature poreuse des échantillons ont été menées à l'aide de la technique RRX, sur la base de l'angle critique de réflexion totale [12], [13]. Dans tous les spectres de la figure 3b, à petits angles, on peut distinguer une région dans laquelle l'intensité ne varie pas de manière significative avec l'augmentation de l'angle, ensuite, à partir d'une certaine valeur (0,6°), l'intensité diminue avec l'augmentation de l'angle d'incidence. En se basant sur l'analyse de l'angle critique de réflexion totale pour l'échantillon de référence, ref-SiC, une densité apparente d'environ 3,2 g/cm³ a été calculée, ce qui correspond à la densité apparente du 4H-SiC. Pour l'échantillon p-SiC porosifié à 50 mA/cm², un angle critique supplémentaire peut être distingué à environ 0,36°, indiquant la présence d'une couche de densité inférieure (environ 1,7 g/cm³). Sur la base des densités du SiC poreux et du SiC massif, la porosité (p) a été calculée [14], [15] à environ 50 % en utilisant l'équation:

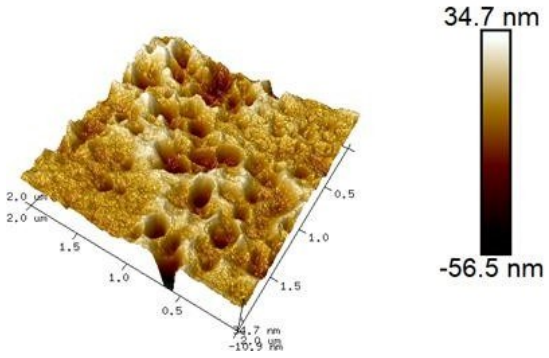
$$p = (\rho_{pSiC}/\rho_{SiC}) \times 100 \quad (1)$$

où ρ_{pSiC} and ρ_{SiC} sont les masses volumiques du p-SiC et respectivement SiC massif.

C. Analyses AFM



VI. (A)



VII. (B)

Fig. 4. Images AFM sur une surface de 2×2 µm², des substrats SiC porosifiés à 30 mA/cm² (a) et 50 mA/cm² (b)

L'influence du courant appliqué sur la microstructure du SiC a été déterminée aussi par analyses AFM (Fig. 4).

Les images AFM ont révélé des pores plus petits à la surface de l'échantillon p-SiC à 30 mA/cm², par rapport à l'échantillon p-SiC à 50 mA/cm², qui présentait des pores plus grands ; cependant, les deux types de pores semblent avoir des profondeurs similaires.

D. Mesures électriques

Des mesures courant-tension (I-V) ont été effectuées à la fois sur un échantillon de référence en SiC et sur l'échantillon porosifié à 50 mA/cm².

Les caractéristiques I-V ont été obtenues en balayant la tension à une vitesse constante de 50 mV/s de 0 à 5 V. Sur cette plage de tension, le courant mesuré est représenté graphiquement en fonction de la tension dans la figure 5.

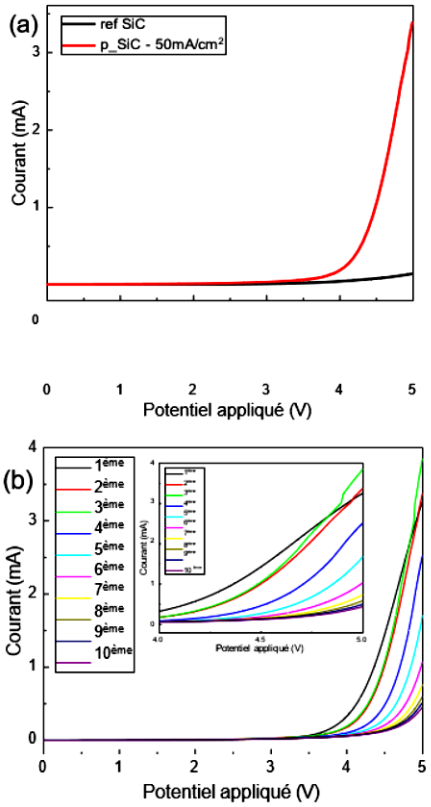


Fig. 5. (a) : Mesures I-V dans l'air sur un échantillon SiC de référence et sur un p-SiC; (b) : Mesures I-V successives sur l'échantillons p-SiC porosifié à 50 mA/cm²

La figure 5a montre une comparaison entre un échantillon de référence et un échantillon p-SiC en termes de comportement électrique dans l'air. Une augmentation du courant est observée avec la tension appliquée, ce qui signifie une résistivité plus faible pour l'échantillon poreux.

Des changements à la surface, ainsi qu'une diminution de l'impédance de l'électrode due à son immersion dans l'électrolyte, pourraient également être responsables de ce changement.

De plus, des courbes I-V successives ont été enregistrées pour l'échantillon p-SiC afin de déterminer tout autre changement dans son comportement lorsqu'il est immergé dans l'électrolyte. Comme le montre la figure 5b, les mesures cycliques I-V conduisent à une diminution du courant, indiquant certains processus qui pourraient être responsables de la porosité de l'échantillon ou de la passivation de la surface due à des réactions secondaires.

IV. Conclusion

Une technique alternative basée sur la gravure électrochimique pour la porosification du SiC a été proposée, utilisant une solution de KOH 1 M et deux densités de courant différentes (30 et 50 mA/cm²). Les échantillons testés ont été soumis à des analyses microstructurales à l'aide de diverses techniques : MEB, DRX, RRX et AFM. Le comportement électrique des échantillons testés a été évalué à l'aide de

mesures I-V standard effectuées à la fois dans l'air et dans un électrolyte. Une densité de courant plus élevée a conduit à des pores plus grands à la surface du SiC et à un degré de porosité plus élevé.

Cette technique représente une approche technologique précieuse pour obtenir rapidement et à moindre coût une structure poreuse sur un substrat en SiC, car elle utilise des périodes d'application de courant nettement plus courtes sans aucune activation UV, ce qui augmente l'efficacité en termes de temps et de consommation d'énergie.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été soutenu par une subvention du ministère de la Recherche, de l'Innovation et de la Numérisation, CNCS

- UEFISCDI, projets n° PN-IV-P2-2.1-TE-2023-1740 et PN- IV-P8-8.3-PM-RO-FR-2024-0155, dans le cadre du PNCDI

IV. Les auteurs tiennent à remercier chaleureusement Campus France, qui a soutenu notre partenariat dans le cadre de l'appel à projets franco-roumain PHC Brancusi.

RÉFÉRENCES

[1] K. Zekentes, J. Choi, V. Stambouli, E. Bano, O. Karker, and K. Rogdakis, "Progress in SiC nanowire field-effect-transistors for integrated circuits and sensing applications," *Microelectron Eng*, 255, p. 111704, 2022.

[2] L. Han, L. Liang, Y. Kang, and Y. Qiu, "A Review of SiC IGBT: Models, Fabrications, Characteristics, and Applications," *IEEE Trans Power Electron*, 36, pp. 2080–2093, 2021.

[3] A. Sanger, P. K. Jain, Y. K. Mishra, and R. Chandra, "Palladium decorated silicon carbide nanocauliflowers for hydrogen gas sensing application," *Sens Actuators B Chem*, 242, pp. 694–699, 2017,

[4] G. Tuci *et al.*, "Porous Silicon Carbide (SiC): A Chance for Improving Catalysts or Just Another Active-Phase Carrier?," *Chem Rev*, 121, pp. 10559–10665, 2021.

[5] Y. Shishkin, W. J. Choyke, and R. P. Devaty, "Photoelectrochemical etching of n-type 4H silicon carbide," *J Appl Phys*, 96, pp. 2311–2322, 2004.

[6] M. Leitgeb, C. Zellner, M. Schneider, S. Schwab, H. Hutter, and U. Schmid, "Metal assisted photochemical etching of 4H silicon carbide," *J Phys D Appl Phys*, 50, p. 435301, 2017.

[7] M. Leitgeb, C. Zellner, M. Schneider, and U. Schmid, "A Combination of Metal Assisted Photochemical and Photoelectrochemical Etching for Tailored Porosification of 4H SiC Substrates," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5, pp. P556–P564, 2016.

[8] R. Pascu, M. Simion, C. Romanitan, I. Mihalache, P. Varasteanu, and
G. Craciun, "Modified Metal Assisted Photochemical Etching technique for SiC porosification,",*2023 International Semiconductor Conference (CAS)*, IEEE, 2023, pp. 93–96.

[9] S. Yang *et al.*, "Electrochemical etching modes of 4H-SiC in KOH solutions," *Semicond Sci Technol*, 38, 055019, 2023.

[10] C. Romanitan *et al.*, "High-performance solid state supercapacitors assembling graphene interconnected networks in porous silicon electrode by electrochemical methods using 2,6-dihydroxynaphthalen," *Sci Rep*, 8, 9654, 2018.

[11] C. Romanitan, P. Varasteanu, D. C. Culita, A. Bujor, and O. Tutunaru, "X-ray scattering profiles: Revealing the porosity gradient in porous silicon," *J Appl Crystallogr*, 54, pp. 847–855, 2021.

[12] B. K. T. D. Keith Bowen, *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography*. Taylor & Francis e-Library, 2005.

[13] F. M. de Oliveira *et al.*, "Electron Accumulation Tuning by Surface- to-Volume Scaling of Nanostructured InN Grown on GaN(001) for Narrow-Bandgap Optoelectronics," *ACS Appl Nano Mater*, 6, pp. 7582–7592, 2023.

[14] V. Chamard *et al.*, "Evidence of pore correlation in porous silicon: An x-ray grazing-incidence study," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, 64, pp. 2454161–2454164, 2001.

[15] P. G. Abramof, A. F. Beloto, A. Y. Ueta, and N. G. Ferreira, "X-ray investigation of nanostructured stain-etched porous silicon," *J Appl Phys*, 99, 024304, 2006

CHAPITRE 3

CHIMIE