



Titre: Nanostructure de pores ordonnés pour augmenter la capacité des condensateurs électrolytiques
Title:

Auteur: Jonathan Bellemare
Author:

Date: 2013

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Bellemare, J. (2013). Nanostructure de pores ordonnés pour augmenter la capacité des condensateurs électrolytiques [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1236/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1236/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: David Ménard, & Frédéric Sirois
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

NANOSTRUCTURE DE PORES ORDONNÉS POUR AUGMENTER LA
CAPACITÉ DES CONDENSATEURS ÉLECTROLYTIQUES

JONATHAN BELLEMARE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)

AOÛT 2013

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

NANOSTRUCTURE DE PORES ORDONNÉS POUR AUGMENTER LA CAPACITÉ
DES CONDENSATEURS ÉLECTROLYTIQUES

présenté par : BELLEMARE Jonathan

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Mme SANTATO Clara, Ph. D., présidente

M. MÉNARD David, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. SIROIS Frédéric, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. CALUZ Christophe, Ph. D., membre

DÉDICACE

À Jacques, Denise, Johnny et Alexandre

REMERCIEMENTS

Les deux années, que j'ai passées à travailler sur mon projet de maîtrise, m'ont permis d'apprendre beaucoup sur le métier d'ingénieur et de chercheur. Il ne suffit pas d'avoir une idée originale pour réaliser un projet avec succès, mais il faut travailler énormément en passant par les bons moments, comme l'aboutissement de ce long travail, ainsi que par les moments plus difficiles où rien ne fonctionne. Pour accomplir un travail aussi important, il faut nécessairement l'appui de plusieurs personnes que j'aimerais remercier ici.

Dans un premier temps, j'aimerais remercier mes directeurs de recherche, David Ménard et Frédéric Sirois, pour tout le support et les idées qu'ils m'ont apportés durant ces deux années de maîtrise. En plus de me permettre de mener à terme mes idées en répondant sans fautes à mes innombrables questions et demandes, ils m'ont beaucoup appris sur le plan académique. Ils m'ont aussi permis d'enseigner différents cours tout au long de ma maîtrise, une expérience que j'ai énormément appréciée. Frédéric et David, vous êtes des scientifiques et chercheurs incomparables et ce fut un honneur pour moi d'être un de vos étudiants.

J'aimerais également remercier les professeurs Clara Santato et Christophe Caloz d'avoir cordialement accepté de siéger sur mon comité de mémoire. Leurs suggestions et commentaires pour élever la qualité du document sont très appréciés.

J'aimerais identiquement remercier mes collègues de travail avec lesquelles j'ai passé 6 agréables années à Polytechnique. Particulièrement, Louis-Philippe Carignan, Gabriel Monette, Dany Chagnon, Nicolas Teyssedou, Nima Nateghi, Amir A. Roohi, Victor Lambin Iezzi, Sébastien Loranger, Chloé Archambault, Nadir Goulamhousen, Maxime Biron, Christian Lacroix et plusieurs autres personnes.

J'aimerais notamment remercier Louis-Philippe Carignan pour son aide et ces idées originales au début de mon projet. Louis-Philippe m'a initié aux techniques d'électrochimie développées par lui-même dans nos laboratoires. Sans son aide, j'aurais mis beaucoup plus de temps dans l'apprentissage de l'anodisation. Il m'a aussi appris à travailler en laboratoire et pour cela je te remercie encore Louis !

J'aimerais sincèrement remercier mon père, Jacques Bellemare, avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à élaborer et à fabriquer les montages utilisés pour les manipulations dans mon projet.

Ces montages m'ont certainement permis d'augmenter le nombre de manipulations effectuées lors de ma maîtrise. Ils m'ont aussi permis d'obtenir des résultats fiables et reproductibles. De plus, j'aimerais remercier Raymond Goulet pour son aide dans la fabrication des montages.

J'aimerais aussi sincèrement remercier ma famille, ma mère, Denise Mélançon, ma sœur, Johanny Bellemare, mon frère, Alexandre Bellemare, et ma conjointe, Sophie Lapointe, pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de ma maîtrise.

J'aimerais remercier les professeurs, Richard Labib, pour son aide sur l'élaboration du modèle théorique, Clara Santato et Arthur Yelon pour leurs précieux conseils et les associés de recherche Marie-Hélène Bernier, pour son aide avec les appareils de microfabrication, Djamel Saddaoui et Alireza Mesgar. Enfin, j'aimerais remercier plusieurs techniciens, particulièrement, Jiri Cerny (Georges), que j'ai côtoyé durant les deux années de ma maîtrise et qui m'a beaucoup aidé avec les appareils électroniques du laboratoire, Donald Berry (Don), qui m'a permis de graver l'aluminium par plasma avec succès, Laurent Mouden, pour ces précieux conseils au sujet du microscope électrode à balayage, Yves Leblanc, Jacques Girardin, Carole Massicotte, Bryan Tremblay et Jean-Paul Lévesque.

Pour terminer, j'aimerais remercier les organismes suivant : le CRSNG et le FQRNT pour m'avoir accordé un soutien financier lors de la réalisation de mon projet de maîtrise. J'aimerais aussi remercier Rio Tinto Alcan pour sa contribution exceptionnelle à mon projet portant sur la mise en valeur de l'aluminium.

RÉSUMÉ

Vers la fin du 19^e siècle, Charles Pollak découvre qu'une mince couche d'oxyde d'aluminium ou d'alumine formée à la surface de l'aluminium agit comme un diélectrique et permet d'établir une très grande capacité entre l'aluminium et un électrolyte. Il venait de découvrir le principe fondamental du condensateur électrolytique. Durant le 20^e siècle, l'évolution du condensateur électrolytique débute. On commence à utiliser du papier électrolytique entre les électrodes du condensateur, on effectue un *forming* prolongeant la durée de vie des condensateurs et on scelle adéquatement le bobinage évitant ainsi l'évaporation de l'électrolyte. De plus, pour augmenter davantage la capacité des condensateurs électrolytiques, on développe des techniques de gravure de pores dans les électrodes de plus en plus efficaces, augmentant la surface et par le fait même la capacité. La capacité surfacique d'un condensateur fonctionnant à 200 V passe de $0,09 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, pour une électrode plane, à $2,56 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [1], pour une électrode gravée en 2013. La gravure nous permet donc d'obtenir un gain en capacité de 30 pour une tension de 200 V. Dans cet ouvrage, nous proposons une nouvelle méthode, consistant à ordonner les pores dans l'électrode, qui pourrait nous permettre d'obtenir un gain de 75 pour une tension de 200 V.

Pour mener à terme cette proposition, l'objectif principal de ce mémoire est de *mettre en évidence la possibilité d'ordonner les pores gravés dans les électrodes des condensateurs électrolytiques pour en augmenter leur capacité*. Une fois le principe éprouvé, il y aura une grande opportunité pour augmenter la capacité des condensateurs électrolytiques ou, d'un autre point de vue, de les miniaturiser.

Pour y arriver, nous débutons par élaborer un modèle théorique décrivant la capacité surfacique des condensateurs électrolytiques disponibles sur le marché. En maximisant cette capacité, nous réalisons que la capacité des condensateurs présents sur le marché s'approche considérablement de la valeur théorique maximale. Cela signifie que la technique actuelle de gravure, produisant des pores aléatoires à la surface, a quasiment atteint son plein potentiel. Par la suite, nous développons un modèle théorique décrivant la capacité surfacique pour une gravure produisant des pores ordonnés. En maximisant cette capacité, nous montrons que cette nouvelle méthode gravure produit une capacité 2,5 fois plus importante que la gravure à pores aléatoires.

Pour ordonner les pores dans l'aluminium, nous proposons de graver l'aluminium à l'aide d'un masque formé d'une matrice d'alumine où nous aurons gravé sa barrière d'oxyde. Pour ce faire, nous commençons par fabriquer des matrices d'alumine à grands pores. La fabrication de matrices possédant des distances interpores de 60, 100 et 500 nm est bien connue. Dans cet ouvrage, nous produisons des matrices d'alumine possédant des distances interpores de 1 μm , 1,2 μm et 1,45 μm compatibles avec le diamètre des pores gravés dans l'aluminium d'environ 1 μm . Les tensions d'anodisation sont 370, 425 et 540 V respectivement.

Dans un second temps, nous développons une méthode systématique de gravure de la barrière d'oxyde de la matrice d'alumine. En diminuant la tension par saut de 15 V où la durée de chaque saut est déterminée par un critère quantitatif de charge d'anodisation, nous produisons une multitude de pores dans la barrière d'oxyde. En utilisant de l'acide phosphorique, la formation des petits pores dans la barrière accélère la gravure de la barrière par rapport à la gravure de la matrice. Nous avons ainsi réussi à graver la barrière d'oxyde et à ouvrir le bas des pores de la matrice.

Par la suite, nous effectuons différents tests dans le but de déterminer les paramètres de gravure que nous utilisons pour la gravure de l'aluminium avec un masque. Avec ces paramètres, nous réalisons la gravure électrochimique de l'aluminium assistée par un masque d'alumine. Nous montrons qu'il est difficile de graver l'aluminium lorsque sa surface n'est pas plane. Pour pallier à ce problème, nous proposons une modification dans la technique de gravure de la barrière d'oxyde pour aplanir le fond de pores de la matrice d'alumine. La gravure électrochimique qui en résulte montre la formation de pores dans l'aluminium au fond des pores de la matrice d'alumine. Il est aussi possible d'observer l'organisation des pores par endroits à la surface de l'aluminium. Enfin, nous gravons l'aluminium avec un masque par plasma de chlore/argon. La structure de la matrice d'alumine est très bien reproduite dans l'aluminium, cependant la profondeur des pores étant très faible, le gain en capacité est peu intéressant.

Pour évaluer l'effet de nos essais pour organiser les pores à la surface de l'aluminium, nous développons une méthode de mesure de la capacité surfacique des électrodes produites par gravure de l'aluminium. Premièrement, nous montrons que la capacité surfacique d'une électrode plane est bien inversement proportionnelle à tension d'anodisation. Deuxièmement, nous mettons en évidence le gain en capacité produit par la gravure de l'aluminium sans masque. Nos gravures

produisent un gain de 5 par rapport à une électrode plane. Nos gravures assistées par masque d'alumine produisent des gains similaires. Toutefois, pour la gravure avec un masque à pores aplanis, on constate une diminution de 30 % du gain entre 200 et 250 V suggérant une organisation partielle des pores. On observe le même phénomène pour l'électrode gravée par plasma de chlore/argon avec une diminution plus importante du gain dû à la plus grande proportion d'organisation des pores.

ABSTRACT

At the end of the 19^e century, Charles Pollak discovered that a thin layer of aluminum oxide or alumina formed on the surface of aluminum acts like a dielectric and enables a very high capacity between the aluminum and the electrolyte thereby formulating the fundamental principle of the electrolytic capacitor. The 20^e century saw the evolution of the electrolytic capacitor with the use of electrolytic paper between the electrodes of the capacitor and a *forming* that prolongs the life of the capacitors. Evaporation of the electrolyte was avoided by adequately sealing the spool. Also, new more effective methods were developed to etch tunnels in the electrodes thereby increasing the surface and thus the capacity. In this period, the surface capacity of a capacitor working at 200 V increases from 0.09 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ for a flat electrode to 2.56 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [1] for an etched electrode developed in 2013. The etching increases the capacity by a factor of 30 for the aforementioned tension. In this essay we propose a new method of ordering the tunnels in the electrode to eventually obtain a gain of 75 for the same tension.

To successfully demonstrate this proposition, the principal objective of this essay is to *highlight the possibility of organising the etched tunnels in the electrodes of electrolytic capacitors with the aim of increasing their capacity*. Proving this principle will open opportunities not only to increase the capacity but also to miniaturize electrolytic capacitors.

To achieve this, a theoretical model describing the surface capacity of electrolytic capacitors available on the market is developed. Maximizing this capacity, we realize that the capacity of capacitors on the market is close to the maximum theoretical value. This means that the actual method of producing randomly etched tunnels at the surface has reached its full potential. Thereafter, we develop a theoretical model describing the surface capacity for an etching producing random tunnels. Maximising this capacity, we show that this new etching method produces a capacity 2.5 times greater than random etching.

To organize the etched tunnels in the aluminum, we propose to etch the aluminum with a mask formed by an alumina membrane to which the oxide barrier has been etched. To do this, we begin by producing large scale alumina membranes. The fabrication of membranes with interpore distances of 60, 100 and 500 nm is well known. In this work, we produce alumina membrane with interpore distances of 1 μm , 1.2 μm and 1.45 μm compatible with the etched tunnel

diameters in the aluminum, about 1 μm . The anodization voltages are 370, 425 and 540 V respectively.

Afterwards, we develop a systematic method of oxide layer etching. Decreasing the voltage by steps of 15 V where the duration of each step is determined by a quantitative criterion of anodization charge, we produce many tunnels in the oxide layer. Using phosphoric acid, the formation of small tunnels in the oxide layer accelerates the barrier etching relative to the membrane etching. Thereafter, we accomplish the barrier etching and the opening of membrane tunnels.

Subsequently, we make different tests to determine etching parameters that we use for aluminum etching with a mask. With these parameters, we realise that it's difficult to etch the aluminum when the surface is not flat. To solve this problem, we propose a modification in the etching method of the oxide layer to flatten the bottom of the tunnels. After the electrochemical etching, we see the creation of tunnels at the end of the membrane tunnels. We also see the organization of tunnels at a few places on the aluminum surface. Finally, we etch aluminum with a mask by chlorine/argon plasma. The membrane structure is well reproduced in the aluminum. However the shallow depth of tunnels causes little gain in capacity.

To estimate the effect of the organization of the tunnels at the aluminum surface, we develop a measurement method to evaluate surface capacity of electrodes produced by aluminum etching. First, we show that the surface capacity of a flat electrode is inversely proportional to the anodization voltage. Secondly, we bring out the gain in capacity produced by the aluminum etching without a mask. Our etchings produce a gain of 5 relative to a flat electrode. Our etching assisted by alumina mask produce similar gains. However, for the etching of a flattened mask, we note a 30 % decrease in gain between 200 and 250 V suggesting a partial organisation of tunnels. We see the same phenomenon for the etched electrode by plasma chlorine/argon with a larger decrease of gain due to the bigger proportion of the tunnels' organization.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS.....	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	IX
TABLE DES MATIÈRES	XI
LISTE DES TABLEAUX	XIV
LISTE DES FIGURES.....	XV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS.....	XVIII
LISTE DES ANNEXES	XX
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 LES CONDENSATEURS.....	5
1.1 LES CONDENSATEURS À CÉRAMIQUE	6
1.1.1 Principes de base et augmentation de la capacité	6
1.1.2 Fabrication.....	7
1.1.3 Caractéristiques et applications.....	8
1.2 LES CONDENSATEURS ÉLECTROLYTIQUES	9
1.2.1 Principes de base et augmentation de la capacité	9
1.2.2 Fabrication.....	11
1.2.3 Caractéristiques et applications.....	13
1.3 LES CONDENSATEURS À FILM DE PLASTIQUE OU DE PAPIER	14
1.3.1 Principes de base et augmentation de la capacité	14
1.3.2 Fabrication.....	14
1.3.3 Caractéristiques et applications.....	15
1.4 LES SUPERCONDENSATEURS.....	15
1.4.1 Principes de base et augmentation de la capacité	15
1.4.2 Fabrication.....	20

1.4.3	<i>Caractéristiques et applications.....</i>	21
1.5	RÉSUMÉ DU CHAPITRE.....	21
CHAPITRE 2 LES CONDENSATEURS ÉLECTROLYTIQUES		23
2.1	ÉLECTROCHIMIE DE L'ALUMINIUM.....	23
2.1.1	<i>Barrière d'oxyde d'aluminium.....</i>	23
2.1.2	<i>Matrice d'alumine.....</i>	24
2.1.3	<i>Gravure électrochimique de l'aluminium.....</i>	30
2.1.4	<i>Électropolissage.....</i>	36
2.2	CAPACITÉ THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE AVEC PORES ALÉATOIREMENT DISTRIBUÉS.....	37
2.2.1	<i>Capacité théorique avec pores aléatoirement distribués.....</i>	37
2.2.2	<i>Réduction du diamètre des pores durant l'oxydation.....</i>	43
2.2.3	<i>Capacité expérimentale avec pores aléatoirement distribués.....</i>	45
2.2.4	<i>Capacité théorique avec pores ordonnés.....</i>	47
2.3	RÉSUMÉ DU CHAPITRE.....	51
CHAPITRE 3 FABRICATION DES ÉLECTRODES		53
3.1	UTILISATION D'UN MASQUE POUR LA GRAVURE DE L'ALUMINIUM.....	53
3.1.1	<i>Littérature sur le sujet.....</i>	53
3.1.2	<i>Étapes de fabrication de l'anode.....</i>	54
3.2	FABRICATION DU MASQUE DE GRAVURE.....	57
3.2.1	<i>Paramètres désirés pour le masque de gravure.....</i>	57
3.2.2	<i>Source de tension.....</i>	58
3.2.3	<i>Étapes de fabrication des matrices d'alumine.....</i>	62
3.2.4	<i>Gravure de la barrière d'oxyde.....</i>	73
3.3	GRAVURE CHIMIQUE DE L'ALUMINIUM.....	77
3.3.1	<i>Effet de la densité de courant sur la gravure de l'aluminium.....</i>	78
3.3.2	<i>Effet de la concentration de HCl sur la gravure de l'aluminium.....</i>	80
3.3.3	<i>Effet de la charge totale de gravure.....</i>	81
3.4	GRAVURE DE L'ALUMINIUM AVEC UN MASQUE D'ALUMINE.....	83
3.4.1	<i>Gravure par électrochimie.....</i>	83

3.4.2	<i>Gravure par électrochimie avec aplanissement des pores.....</i>	85
3.4.3	<i>Gravure par plasma de chlore/argon.....</i>	87
3.5	RÉSUMÉ DU CHAPITRE.....	88

CHAPITRE 4 MESURE DES CAPACITÉS SURFACIQUES DES DIFFÉRENTES ÉLECTRODES EN FONCTION DE LA TENSION90

4.1	MÉTHODE EXPÉRIMENTALE DE MESURE DE CAPACITÉ.....	90
4.2	GAIN EN CAPACITÉ POUR LA GRAVURE CHIMIQUE SANS MASQUE	92
4.3	GAIN EN CAPACITÉ POUR LA GRAVURE CHIMIQUE AVEC MASQUE.....	94
4.4	GAIN EN CAPACITÉ POUR LA GRAVURE AU PLASMA CHLORE/ARGON	97
4.5	RÉSUMÉ DU CHAPITRE.....	99

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES DE RECHERCHE.....101

BIBLIOGRAPHIE105

ANNEXE110

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Permittivité relative obtenue par la compagnie EESstor inc. pour des condensateurs à céramique [4].....	7
Tableau 2-1 : Diamètre interpores obtenus en fonction des solutions acides les plus utilisées et de la tension d'anodisation.....	28
Tableau 3-1 : Conditions d'anodisation à haute tension dans l'acide citrique.....	67
Tableau 3-2 : Capacité surfacique en fonction de la charge totale de gravure pour des solutions de HCL 0,25 M et 1 M.....	82
Tableau 4-1 : Paramètres de gravure obtenus pour deux différentes gravures	94

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Mosaïque contenant la jarre de Leyden et les quatre principaux types de condensateurs que nous exposons au chapitre 1	2
Figure 1-1 : Modèle simple du condensateur plan	6
Figure 1-2 : Représentation schématique d'un condensateur en céramique multicouche	8
Figure 1-3 : Représentation schématique d'un condensateur électrolytique.....	10
Figure 1-4 : Représentation schématique du bobinage d'un condensateur électrolytique.....	12
Figure 1-5 : Composition interne d'un condensateur électrolytique.....	13
Figure 1-6 : Diagramme de Ragone pour les condensateurs et les batteries.....	16
Figure 1-7 : Représentation schématique du fonctionnement d'un supercondensateur.....	18
Figure 1-8 : Tension du dispositif durant la décharge (courbe schématique)	20
Figure 2-1 : Évolution du courant d'anodisation dans le temps pour une anodisation à tension constante de 40 V dans de l'acide oxalique 0.3 M.....	25
Figure 2-2 : Représentation schématique des paramètres de la matrice d'alumine	26
Figure 2-3 : Les trois étapes de fabrication de matrices ordonnées	30
Figure 2-4 : Gravure électrochimique C.A. de l'aluminium	32
Figure 2-5 : Gravure électrochimique C.C. de l'aluminium	33
Figure 2-6 : Formation des tunnels dans l'aluminium durant une gravure électrochimique C.C. .	35
Figure 2-7 : Représentation de pores gravés dans l'aluminium après oxydation.....	38
Figure 2-8 : Capacité surfacique théorique et de simulation en fonction de la densité de pores ...	40
Figure 2-9 : Chevauchement entre les pores pour différentes densités de pores	42
Figure 2-10 : Représentation schématique d'un pore avant et après son oxydation	44
Figure 2-11 : Capacité surfacique de deux compagnies comparée à la capacité théorique maximale pour des pores distribués aléatoirement et à la capacité d'une feuille plane.....	46
Figure 2-12 : Capacité théorique corrigée tenant compte des paramètres physiques accessibles..	47

Figure 2-13 : Passage d'une structure de pores aléatoires vers une structure de pores ordonnés ..	48
Figure 2-14 : Capacité théorique maximale avec pores ordonnés	51
Figure 3-1 : Géométrie carrée simple comme structure ordonnée de pores.....	54
Figure 3-2 : Étapes de fabrication des électrodes à pores ordonnés.....	55
Figure 3-3 : Gravure chimique d'une matrice d'alumine dans de l'acide phosphorique	58
Figure 3-4 : Représentation schématique de la source de tension.....	59
Figure 3-5 : Représentation schématique du circuit d'acquisition de la tension.....	61
Figure 3-6 : Représentation schématique du circuit d'acquisition du courant.....	62
Figure 3-7 : Représentation schématique du montage d'électropolissage de l'aluminium.....	65
Figure 3-8 : Représentation schématique du montage d'anodisation de l'aluminium	66
Figure 3-9 : Courant mesuré lors d'une anodisation dans l'acide citrique.....	67
Figure 3-10 : Vue transverse prise au MEB des pores d'une matrice d'alumine formée à 370 V ..	69
Figure 3-11 : Brûlure de l'aluminium lors de l'anodisation à 370 V à une concentration de 2,5 %	69
Figure 3-12 : Images au MEB montrant la verticalité des pores après une seconde anodisation ..	70
Figure 3-13 : Images prises au MEB du dessous de matrices d'alumine anodisées à 300 V, 370 V, 425 V et 540 V.	71
Figure 3-14 : Graphique de la distance interpores en fonction de la tension d'anodisation.	72
Figure 3-15 : Épaisseur d'une matrice d'alumine prise au MEB	73
Figure 3-16 : Méthode de gravure de la barrière d'oxyde d'une matrice d'alumine	74
Figure 3-17 : Représentation du réseau de petits pores dans la barrière d'oxyde	75
Figure 3-18 : Images prises au MEB de la gravure de la barrière d'oxyde d'une matrice d'alumine formée à 370 V	77
Figure 3-19 : Images prises au MEB montrant la gravure de l'aluminium avec différentes densités de courant	79

Figure 3-20 : Images prises au MEB montrant le résultat de la gravure de l'aluminium avec différentes concentrations de solutions de HCl chauffée à 75°C	80
Figure 3-21 : Évolution de la surface de l'électrode en fonction de la charge de gravure pour une solution de HCl 0,25 M chauffée à 75°C	82
Figure 3-22 : Résultats de gravure de l'aluminium assistée par un masque d'alumine	84
Figure 3-23 : Comparaison d'un pore à fond aplani à droite versus un pore à fond non aplani à gauche.....	85
Figure 3-24 : Formation de pores secondaires à la suite de pores primaires pour aplanir les pores	86
Figure 3-25 : Résultats de gravure de l'aluminium avec un masque à pores aplanis	87
Figure 3-26 : Surface de l'aluminium gravée par plasma avec masque d'alumine	88
Figure 4-1 : Mesure de la capacité surfacique d'une électrode plane et comparaison au modèle .	91
Figure 4-2 : Comparaison de condensateurs à électrodes planes, gravées chimiquement dans une solution de HCl de la compagnie A et B.	93
Figure 4-3 : Comparaison de condensateurs à électrodes gravées chimiquement avec masque et masque à pores aplanis	95
Figure 4-4 : Comparaison du gain pour les électrodes de la figure 4-3	96
Figure 4-5 : Comparaison de la capacité d'une électrode plane, gravé par plasma avec masque et à motif d'interface aluminium-matrice d'alumine en fonction de la tension d'anodisation ..	97
Figure 4-6 : Représentation schématique de la couche d'oxyde en fonction de la tension d'anodisation	99
Figure 4-7 : Photos du montage d'électropolissage	110
Figure 4-8 : Photo du montage d'anodisation	111
Figure 4-9 : Photo du montage de mesure de la capacité comprenant les anodes dont on veut mesurer la capacité et la cathode en platine	112
Figure 4-10 : Photos de la source de haute tension pour l'anodisation.....	113

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Sigles	Description	Unité
A	Surface des électrodes d'un condensateur plan	m^2
$A_{Al_2O_3}$	Surface de la matrice d'alumine	m^2
$C(V)$	Capacité en fonction de la tension	F
C_a	Capacité de l'anode	F
C_c	Capacité de la cathode	F
C_p	Capacité pour un pore	F
C_{plan}	Capacité d'un condensateur plan	F
C_s	Capacité surfacique d'un condensateur	F/ m^2
C_{sp}	Capacité surfacique d'un condensateur plan	F/ m^2
C_{SA}	Capacité surfacique avec pores aléatoirement distribués	F/ m^2
C_{SA}^m	Capacité maximale surfacique avec pores aléatoirement distribués	F/ m^2
C_{SO}	Capacité surfacique avec pores ordonnés	F/ m^2
C_{SO}^m	Capacité surfacique maximale avec pores ordonnés	F/ m^2
ΔV	Tension d'utilisation du condensateur	V
d_p	Épaisseur du diélectrique du condensateur plan	m
d	Diamètre interne des pores oxydés	m
$d_{Al_2O_3}$	Diamètre des pores de la matrice d'alumine	m
D_e	Diamètre externe des pores oxydés (Après oxydation de la cathode)	m
D	Distance interpores (Matrice d'alumine)	m
d_i	Diamètre interne initial des pores avant oxydation	m
d_i^{600V}	Diamètre interne initial des pores anodisés à 600V	m
D_m	Distance externe optimale des pores	m
ε	Permittivité totale	$s^4 A^2 / m^3 kg$
ε_0	Permittivité du vide	$s^4 A^2 / m^3 kg$
ε_r	Permittivité relative	-
E_{SA}^m	Énergie surfacique maximale pour des pores aléatoirement distribués	J
E_{SO}^m	Énergie surfacique maximale pour des pores ordonnés	J
$f(\rho)$	Fraction accessible de la surface externe de pores aléatoirement distribués	-
γ	Proportionnalité permettant d'exprimer D_m en fonction de ΔV	-

h	Épaisseur de la barrière d'oxyde sous le réseau de petits pores	m
$I(t)$	Courant dans le temps durant l'anodisation	A
k	Constante de proportionnalité entre la distance interpores et la tension	m/V
K	Rapport entre $V_{Al_2O_3}$ et V_{Al} pour une même masse d'aluminium	-
K_0	Constante d'oxydation	m/V
L	Profondeur des pores	m
$L_{Al_2O_3}$	Épaisseur de la matrice d'alumine	m
M_{Al}	Masse molaire atomique de l'aluminium	g/mol
$M_{Al_2O_3}$	Masse molaire moléculaire de l'alumine	g/mol
$N_{Al_2O_3}$	Nombre de molécules d'alumine formé par une certaine charge	g/mol
ρ	Densité surfacique de pores	pores/m ²
ρ_{Al}	Masse volumique de l'aluminium	kg/m ³
$\rho_{Al_2O_3}$	Masse volumique de l'alumine	kg/m ³
ρ^{600V}	Densité surfacique de pores à 600V	pores/m ²
ρ_m	Densité surfacique optimale de pores	pores/m ²
P	Porosité de la matrice d'alumine	%
$q(V)$	Charge en fonction de la tension	C
$q_{Al_2O_3}$	Charge nécessaire à la formation d'une molécule d'alumine	C
Q	Charge totale fournie par le courant durant une anodisation	C
τ_g	Taux de gravure de la matrice d'alumine dans l'acide phosphorique	m/s
V	Tension	V
V_{Al}	Volume d'une certaine quantité d'aluminium	m ³
$V_{Al_2O_3}$	Volume d'une certaine quantité d'alumine	m ³
V_{an}	Tension d'anodisation de la matrice d'alumine	V

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1) MONTAGE D'ÉLECTROPOLISSAGE	110
ANNEXE 2) MONTAGE D'ANODISATION	111
ANNEXE 3) MONTAGE DE MESURE DE LA CAPACITÉ	112
ANNEXE 4) SOURCE DE HAUTE TENSION POUR L'ANODISATION	113
ANNEXE 5) CODE MATLAB DE SIMULATION DE CAPACITÉS SURFACIQUES AVEC PORES ALÉATOIRES	114

INTRODUCTION

Mise en contexte

L'histoire des condensateurs commence le 11 octobre 1745 avec la découverte de la jarre de Leyden, par Ewald Georg von Kleist et Pieter van Musschenbroek de la ville de Leyden. Une centaine d'années plus tard, en 1886, Charles Pollak publie ses travaux sur l'anodisation de l'aluminium contenant le principe fondamental des condensateurs électrolytiques. Il remarque que la mince couche d'oxyde d'aluminium ou d'alumine se formant à la surface de l'aluminium agit comme un diélectrique et permet d'établir une très grande capacité entre l'aluminium et un électrolyte. Cependant, Pollak n'arrive pas à résoudre le problème de dissolution de l'alumine dans l'électrolyte. La solution viendra en 1897 avec l'utilisation du borax comme électrolyte. Celui-ci permet de charger le condensateur tout en dissolvant faiblement l'alumine à la surface de l'aluminium. En 1926, Julius Lilienfeld ajoute une caractéristique importante aux condensateurs électrolytiques, l'utilisation d'une feuille de papier imprégnée d'électrolytes séparant deux électrodes d'aluminium. Celle-ci permettra par la suite la commercialisation des premiers condensateurs électrolytiques à la fin des années 1920 par la compagnie *Mershon condenser*. Toutefois, plusieurs problèmes sur la fabrication des condensateurs causèrent la fermeture de l'entreprise.

Il faudra attendre quelques décennies pour que les principales difficultés, empêchant l'utilisation du condensateur électrolytique dans plusieurs domaines de l'électronique, soient résolues. Pour les premiers condensateurs électrolytiques, la couche d'alumine à la surface était formée une fois le condensateur assemblé, ce qui nécessitait un électrolyte plus corrosif dissolvant rapidement la couche d'alumine. Par la suite, on préféra oxyder l'aluminium avant l'assemblage permettant ainsi l'utilisation d'un électrolyte moins corrosif. On nomme cette étape le *forming*. Un autre problème des condensateurs électrolytiques était l'évaporation de l'électrolyte. Pour régler le problème, le bobinage du condensateur est placé dans un contenant d'aluminium scellé par un bouchon en caoutchouc. De plus, pour rendre les condensateurs électrolytiques encore plus intéressants, les fabricants ont commencé à graver l'aluminium des électrodes pour en augmenter la surface ayant pour effet d'augmenter de manière importante la capacité des condensateurs électrolytiques.

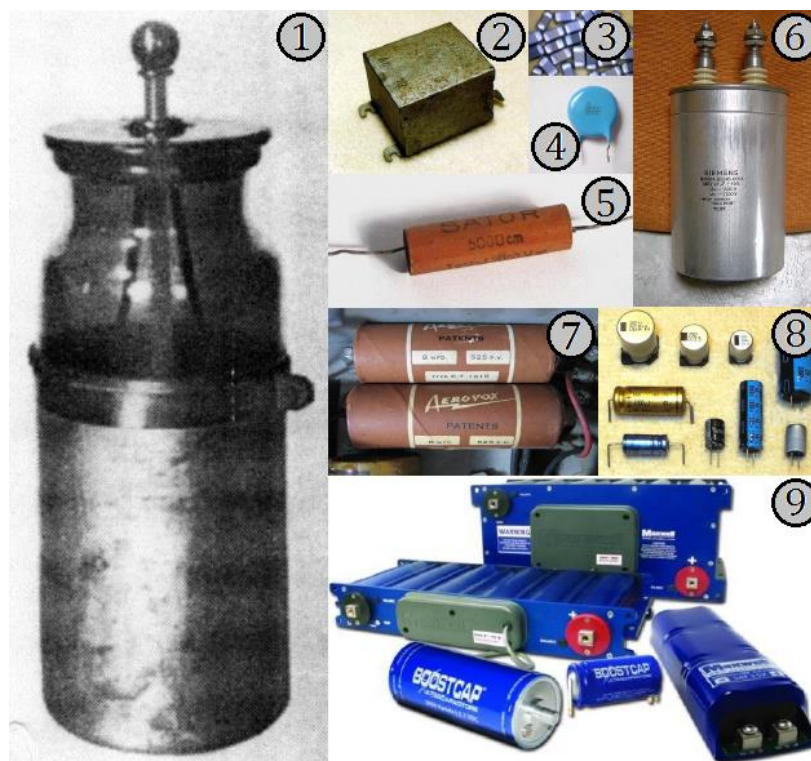


Figure I-1 : Mosaïque contenant la jarre de Leyden et les quatre principaux types de condensateurs que nous exposons au chapitre 1

- 1) La jarre de Leyden 2) Ancien condensateur en céramique 3-4) Condensateurs en céramique actuels
5) Ancien condensateur à film de plastique 6) Condensateur à film de plastique actuel 7) Ancien condensateur électrolytique 8) Condensateurs électrolytiques actuels 9) Supercapaciteurs

La gravure de pores dans les électrodes est la caractéristique sur laquelle on peut travailler pour augmenter la capacité des condensateurs électrolytiques. Par exemple, pour une surface non gravée, la capacité est de $0,09 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour un condensateur fonctionnant à 200 V. Au début des années 2000, la gravure des électrodes permettait d'obtenir une capacité de $1,2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [2] et, en 2013, la gravure permet d'obtenir une capacité de $2,56 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [1] pour la même tension d'utilisation. On constate à quel point la gravure permet d'augmenter la capacité. Dans ce travail, nous voyons premièrement en quoi consistent les techniques de gravure nous permettant d'obtenir un gain de 30 pour un condensateur fonctionnant à 200 V. Deuxièmement, nous proposons une nouvelle méthode, consistant à ordonner les pores des électrodes selon une structure hexagonale à l'aide de matrices d'alumine nanoporeuses à grands pores, qui pourrait nous permettre d'obtenir un gain de 75. Enfin, nous tentons de réaliser les gravures ordonnées qui nous permettront de mettre en évidence le gain proposé pour des pores ordonnés.

Objectifs de recherche

L'objectif principal de ce mémoire est de *mettre en évidence la possibilité d'ordonner les pores gravés dans les électrodes des condensateurs électrolytiques pour en augmenter leur capacité*. Une fois le principe éprouvé, il y aura une grande opportunité pour augmenter la capacité des condensateurs électrolytiques ou, d'un autre point de vue, de les miniaturiser. Pour atteindre à cet objectif principal, nous définissons les objectifs spécifiques suivants :

- 1) Développer un modèle permettant d'estimer le gain en capacité d'une structure de pores aléatoires et ordonnés.
- 2) Fabriquer des matrices d'alumine à grande distance interpores et graver leur barrière d'oxyde. (Masque de gravure)
- 3) Maîtriser les techniques de gravure de l'aluminium décrite dans la littérature.
- 4) Maîtriser la croissance de barrières d'oxyde à la surface de l'aluminium.
- 5) Graver l'aluminium assisté par un masque de gravure en alumine.
- 6) Développer la technique de mesure de capacité en fonction de la tension d'utilisation

Organisation du mémoire

Pour la présentation de ce travail, nous proposons de subdiviser l'ouvrage en 4 chapitres, soit les condensateurs et les techniques utilisées pour augmenter leur capacité, la fabrication et théorie des condensateurs électrolytiques, la fabrication des électrodes et la mesure des capacités surfaciques en fonction de la tension d'anodisation.

Dans le premier chapitre, nous effectuons un survol des principaux types de condensateurs, soient les condensateurs en céramique, électrolytiques, à film de plastique ou de papier et les supercondensateurs. Nous en profitons pour exposer les avenues de recherche pour augmenter leur capacité ainsi que leur fabrication, leurs caractéristiques et leurs applications.

Dans le second chapitre, nous commençons par présenter quatre techniques d'électrochimie nécessaire à la fabrication de nos électrodes à pores ordonnés, soient la fabrication de barrière d'oxyde d'aluminium et de matrices d'aluminium, la gravure électrochimique de l'aluminium et l'électropolissage. Par la suite, nous présentons la théorie sur la capacité surfacique pour des électrodes gravées avec des pores aléatoirement distribués et des pores hexagonalement ordonnés. L'élaboration de ces théories nous permet de mettre en évidence

une nouvelle opportunité pour augmenter la capacité des condensateurs électrolytiques d'un facteur 2,5, une contribution importante de cet ouvrage.

Le troisième chapitre montre la fabrication des électrodes à pores ordonnés. Ce chapitre expose la fabrication des matrices d'alumine à grands pores à des tensions de 300, 370, 425 et 540 V pour des distances interpores de 970, 1070, 1260 et 1420 nm. Nous présentons aussi une méthode à paramètres qualitatifs pour graver une barrière d'oxyde et nous exposons les résultats de la gravure d'une barrière d'oxyde d'une matrice d'alumine formée à 370 V. Ces techniques de fabrication pourraient être utilisées dans plusieurs applications en nanotechnologie et représentent une contribution considérable du présent travail. Enfin, nous effectuons la gravure électrochimique de l'aluminium et la gravure de l'aluminium assistée par un masque d'alumine en vue d'ordonner les pores à la surface de l'aluminium.

Dans le dernier chapitre, nous mesurons la capacité en fonction de la tension d'utilisation pour les différentes électrodes fabriquées au chapitre 3. Ces mesures nous permettent de mettre en évidence le gain en capacité obtenu par gravure électrochimique de l'aluminium et l'effet sur le gain en capacité de l'organisation des pores.

CHAPITRE 1 LES CONDENSATEURS

De nos jours, le condensateur est utilisé dans un très grand nombre d'applications dans les domaines de l'électronique et du stockage d'énergie. Chaque application requiert des caractéristiques spécifiques du condensateur et c'est pourquoi il y a une impressionnante variété de condensateurs. On définit la capacité par la quantité de charges accumulées par un condensateur pour une différence de potentiel entre ses deux électrodes par

$$C = \frac{Q}{\Delta V}. \quad (1)$$

Cette capacité permet au condensateur d'accumuler de l'énergie électrique qui est proportionnelle à la capacité du condensateur et au carré de la différence de potentiel comme à l'équation suivante :

$$U_E = \frac{1}{2} C \Delta V^2. \quad (2)$$

Dans un premier temps, nous exposons les principes de base de conception et de quelles manières on peut augmenter la capacité des différents types de condensateurs, soit les condensateurs à céramique, les condensateurs électrolytiques, les condensateurs à film de plastique ou de papier et les supercondensateurs. Pour augmenter la capacité des condensateurs, il est possible de travailler sur quatre paramètres. Les trois premiers paramètres sont donnés dans l'équation suivante :

$$C_{plan} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d_p}, \quad (3)$$

soit la capacité pour un condensateur plan. Celui-ci est représenté à la figure 1-1 de la page suivante et est formé de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un diélectrique. À l'équation (3), on voit que la capacité d'un condensateur plan est proportionnelle à la permittivité relative, ϵ_r , du diélectrique utilisé et à la surface, A , des électrodes et qu'elle est inversement proportionnelle à la distance, d_p , entre les deux électrodes. Ainsi, on peut maximiser ϵ_r et A et minimiser d_p pour maximiser la capacité d'un condensateur.

Une autre méthode pour augmenter la capacité du condensateur est possible dans les supercondensateurs. En effet, dans ce type de condensateurs les ions présents dans l'électrolyte peuvent être adsorbés à la surface des électrodes pour certaines des différences de potentiel. Dans

le cas où les ions sont adsorbés, il n'y a plus seulement l'attraction électrostatique, qui contribue à la capacité du condensateur, mais il y a aussi un transfert partiel de charges, phénomène d'électrosorption. On appelle ce type de capacité, des pseudocapacités [3]. Pour terminer, nous montrons les caractéristiques, la fabrication et les applications pour chaque type de condensateurs.

1.1 Les condensateurs à céramique

1.1.1 Principes de base et augmentation de la capacité

Les condensateurs à céramique sont conçus comme on le représente à la figure 1-1. Les deux électrodes sont séparées par un diélectrique qui, dans ce cas-ci, est en céramique.

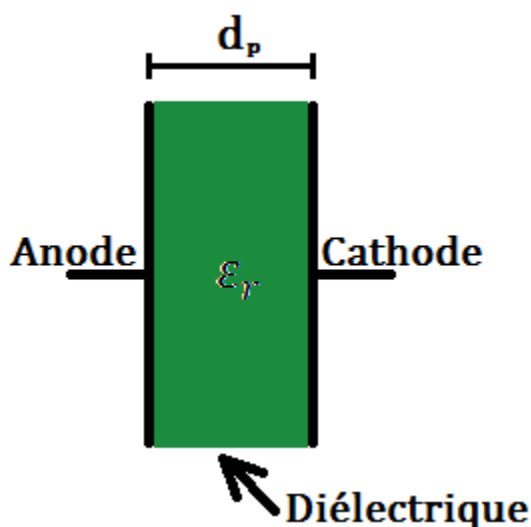


Figure 1-1 : Modèle simple du condensateur plan

Le condensateur plan comprend deux électrodes, comme tous les condensateurs, soit une anode et une cathode de surface, A , séparées par un diélectrique de permittivité relative, ϵ_r , et d'épaisseur, d_p .

L'utilisation d'une surface plane et d'un diélectrique relativement épais par rapport aux condensateurs électrolytiques et aux supercondensateurs limite grandement la capacité des condensateurs à céramique. Cependant, de récentes percées dans l'augmentation de la permittivité relative des céramiques utilisées pour la fabrication de ces condensateurs pourraient potentiellement les rendre intéressants pour le stockage d'énergie. Pour obtenir la capacité maximale d'un condensateur à céramique, il faut utiliser une céramique ayant une très grande

permittivité diélectrique, ϵ_r , et une grande rigidité diélectrique, E_c . C'est ce que la compagnie « EESstor, Inc. » rapporte avoir réalisé dans ses laboratoires au début de l'année 2013. Le tableau 1-1 montre les résultats pour différents diélectriques. La densité d'énergie de 73,90 Wh/L [4] pour le diélectrique A s'avère très intéressante, car elle se rapproche de la densité d'énergie d'une pile au lithium, qui est de 400 à 1600 Wh/L [5]. Un autre avantage est que la charge et la décharge d'un condensateur sont beaucoup plus rapides que pour une batterie ce qui serait favorable à l'électrification des transports. Toutefois, il faut noter qu'on ne tient compte que du volume du diélectrique pour le condensateur, contrairement au volume total du dispositif pour la batterie au lithium. La compagnie « EESstor, Inc. » indique que ses diélectriques sont paraélectriques et non ferroélectriques. Cela signifie qu'il n'y a aucune saturation de la permittivité du matériau, peu importe la tension appliquée. De plus, la permittivité du diélectrique A est un à deux ordres de grandeur plus élevée que les permittivités des condensateurs sur le marché. Jim Miller, expert en condensateurs chez Maxwell Technologies, dit être septique quant à ces résultats [6]. Il serait effectivement intéressant que ces résultats s'avèrent justes, mais il faut rester prudent.

Tableau 1-1 : Permittivité relative obtenue par la compagnie EESstor inc. pour des condensateurs à céramique [4]

La céramique utilisée pour ces condensateurs est généralement à base de titanate de baryum, BaTiO_3 , une céramique possédant une permittivité relative très élevée.

Diélectriques	Capacité à 100 Hz (μF)	Épaisseur (μm)	Aire (mm^2)	Permittivité relative	Tension maximale (V)	Densité d'énergie du diélectrique (Wh/L)
A	0,74	77,9	40,13	162 291	1500	73,90
B	0,29	62,6	40,13	51 093	1500	36,1
C	0,022	88,8	40,13	5498	1000	0,86
D	0,021	60,9	40,13	3599	1000	1,19

1.1.2 Fabrication

La fabrication du condensateur en céramique se base sur la fabrication du condensateur plan représenté à la figure 1-1. Pour augmenter la capacité du condensateur en céramique et qu'il demeure compact, on empile plusieurs condensateurs plans suivant une configuration interdigitée, pour enfin obtenir le condensateur représenté à la figure 1-2.

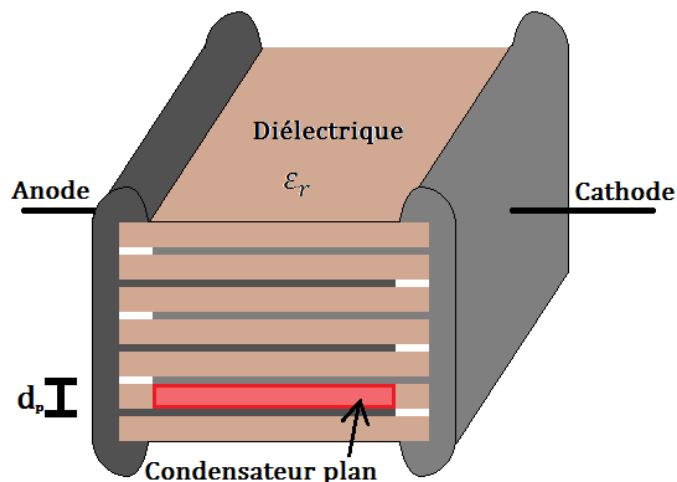


Figure 1-2 : Représentation schématique d'un condensateur en céramique multicouche
La zone représentée en rouge est un condensateur plan comme celui représenté à la figure 1-1.

Les étapes de fabrication du condensateur sont assez simples. On commence par couler des plaques de céramique, d'épaisseur, d , qui déterminera la tension d'utilisation du condensateur. Par la suite, on dépose des électrodes métalliques sur ces plaques de céramique et on les empile rendre le dispositif plus compact. Enfin, les contacts électriques sont ajoutés à chaque bout pour relier les électrodes soit à la cathode, soit à l'anode [7].

Si on veut calculer la capacité totale du condensateur, il est possible de simplement utiliser l'équation 3 pour trouver la capacité d'un condensateur plan comme celui de la figure 1-2 et ensuite de multiplier par le nombre de condensateurs plans que contient le condensateur en céramique, soit le nombre d'étages interdigités.

1.1.3 Caractéristiques et applications

Les condensateurs en céramique sont répartis dans deux classes principales. Pour la première classe de condensateurs en céramique, on recherche un condensateur qui possède une capacité stable en température et en fonction de la tension appliquée. Un condensateur typique de la classe 1 est le COG/NP0 dont la capacité ne varie pratiquement pas en température et en tension. Les condensateurs de la classe 1 sont utilisés dans des applications de circuits résonants.

La seconde classe de condensateur en céramique possède une plus grande capacité par unité de volume. Généralement, le diélectrique est une céramique ferroélectrique, faite entre autres de titanate de baryum, possédant une très grande permittivité diélectrique, soit quelques dizaines de milliers d'unités. Cependant, la stabilité en température et en tension est beaucoup moins intéressante. Puisqu'il s'agit d'un ferroélectrique, il y a saturation de la polarisation ce qui signifie que la permittivité diélectrique diminue plus la tension est élevée. Ces condensateurs sont surtout utilisés dans les applications de filtrage.

1.2 Les condensateurs électrolytiques

1.2.1 Principes de base et augmentation de la capacité

La conception des condensateurs électrolytiques est différente de celle des condensateurs traditionnels à deux électrodes séparées par un diélectrique, figure 1-1. Dans le cas des condensateurs électrolytiques, il y a aussi deux électrodes, l'anode et la cathode, mais celles-ci sont séparées par un papier électrolytique imbibé d'un électrolyte. Dans la plupart des condensateurs électrolytiques, les électrodes sont en aluminium, mais elles peuvent aussi être en tantale ou en niobium. À la figure 1-3, représentant schématiquement un condensateur électrolytique, on peut voir les deux électrodes séparées par le papier électrolytique qui empêche le contact entre les deux électrodes. Ici, on pourrait croire que la capacité du condensateur électrolytique est donnée par l'équation (3) où ϵ_r est la permittivité relative du papier électrolytique imbibé d'électrolyte, A , la surface des électrodes et, d_p , l'épaisseur du papier électrolytique. Toutefois, ce n'est pas cette configuration qui est responsable de la capacité du condensateur électrolytique. En fait, lors du premier branchement, fait par le fabricant, à une tension supérieure à la tension de dissociation de l'eau de 1,23 V, il y aura formation de bulles d'hydrogène sur la cathode et formation d'une couche d'oxyde d'aluminium par l'oxygène de l'eau sur l'anode. La couche d'oxyde agira comme diélectrique où il y aura une forte chute de tension.

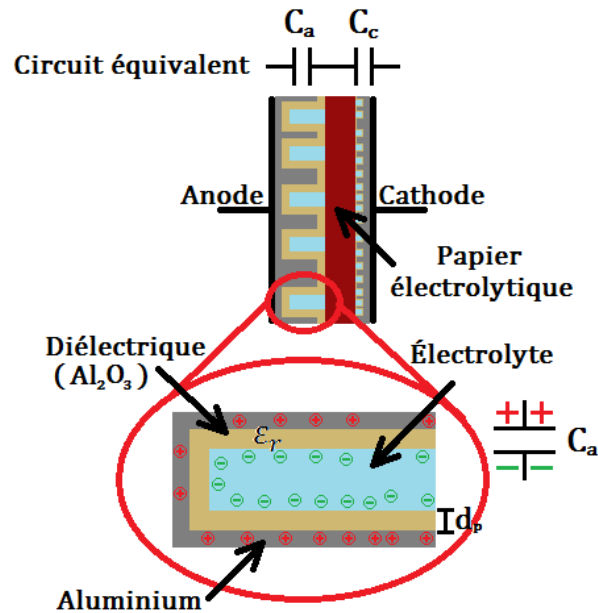


Figure 1-3 : Représentation schématique d'un condensateur électrolytique
Chacune des électrodes du condensateur électrolytique agit comme un condensateur. On note C_a pour la capacité de l'anode et C_c pour la capacité de la cathode. L'agrandissement encadré en rouge montre que la capacité s'établit autour de la couche d'oxyde présente à la surface des électrodes.

Celle-ci s'épaissit jusqu'à ce que la chute de tension autour de la couche d'oxyde diminue la tension en deçà de la tension de dissociation de l'eau. À ce moment, le courant circulant dans le condensateur électrolytique devient très faible et est appelé courant de fuite. Le condensateur électrolytique est maintenant prêt à être utilisé. Notons que normalement la couche d'oxyde est formée avant le bobinage des électrodes, étape qu'on nomme *forming*, et qu'une fois le condensateur fabriqué, on réapplique la tension d'utilisation, étape qu'on nomme *aging*.

Au bas de la figure 1-3, on agrandit la surface de l'anode et on peut voir les ions négatifs de l'électrolyte d'un côté du diélectrique, l'oxyde d'aluminium, et de l'autre côté l'absence d'électrons, des charges positives. C'est à cet endroit que la capacité du condensateur électrolytique s'établit. Pour l'anode, nous parlons de la capacité, C_a , et pour la cathode, la capacité, C_c . Ainsi, on peut utiliser l'équation (3) pour calculer C_a ou C_c , où ϵ_r est la permittivité relative de l'oxyde d'aluminium, A , la surface de l'anode et, d_p , l'épaisseur de la couche d'oxyde. L'épaisseur de la couche d'oxyde peut être calculée approximativement par une relation linéaire,

$$d_p \cong 1,4 \Delta V \text{ (nm)}. [8] \quad (4)$$

Cela signifie que l'épaisseur du diélectrique pour un condensateur électrolytique fonctionnant à 200 V est de seulement de 280 nm. Cette couche d'oxyde « épaisse » se forme sur l'anode, ce qui signifie que la couche d'oxyde de quelques nanomètres sur la cathode, formée par l'exposition à l'air ambiant [9], est négligeable par rapport à la couche d'oxyde de l'anode. Enfin, on peut voir le condensateur électrolytique comme deux condensateurs en série, soient les condensateurs à l'anode, C_a , et à la cathode, C_c , reliés par l'électrolyte. Pour trouver la capacité équivalente, on utilise l'équation

$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_c} \rightarrow C_{eq} \approx C_a. \quad (5)$$

Sachant de la couche d'oxyde sur la cathode est beaucoup plus mince, on peut approximer que la capacité C_c est beaucoup plus grande que la capacité C_a . On trouve que la capacité du condensateur électrolytique vaut environ la capacité à l'anode.

À la figure 1-3, on remarque aussi qu'il y a des pores à la surface de l'anode et de la cathode. Ces pores sont faits par gravure chimique de l'aluminium et ont pour fonction d'augmenter la surface totale de l'électrode. Pour les condensateurs à basse tension (< 200 V), la surface peut être multipliée par 80 à 100 fois par rapport à la surface d'une électrode plane et pour les condensateurs à haute tension (> 200 V), la surface peut être multipliée par 30 à 40 fois [8]. Plus loin dans ce travail, nous expliquons comment on grave les électrodes.

En résumé, pour obtenir des condensateurs supportant différentes tensions entre 3 et 700 V, tensions d'utilisation disponibles sur le marché, et ayant tout de même de grandes capacités, on augmente la surface A des électrodes en les gravant et on utilise la mince couche d'oxyde d'aluminium se formant naturellement à la tension désirée comme diélectrique. Cela nous permet d'obtenir des capacités de quelques dizaines à quelques centaines de microfarads par centimètre carré pour les condensateurs à basse tension, et de quelques microfarads par centimètre carré pour les condensateurs à haute tension.

1.2.2 Fabrication

Pour fabriquer un condensateur électrolytique, on utilise deux électrodes, une anode et une cathode, comme pour tous les condensateurs. Pour augmenter la capacité du condensateur

électrolytique, on commence par graver les électrodes dans le but d'augmenter leur capacité. Nous exposons plus loin que l'anode et la cathode sont gravées différemment. Par la suite, il faut former le diélectrique, l'oxyde d'aluminium, à la surface des électrodes. Par exemple, les électrodes sont anodisées dans de l'acide borique ou citrique. L'anode est anodisée à la tension d'utilisation du condensateur tandis que la cathode est anodisée à faible tension, car c'est la couche d'oxyde de l'anode qui supporte la tension imposée sur le condensateur. Une fois anodisées, les électrodes sont enroulées et séparées par un papier électrolytique perméable aux ions comme représenté à la figure 1-4. Ce papier électrolytique a pour fonction d'éviter le contact entre les deux électrodes et permet aux ions de se déplacer rapidement pour charger le condensateur électrolytique.

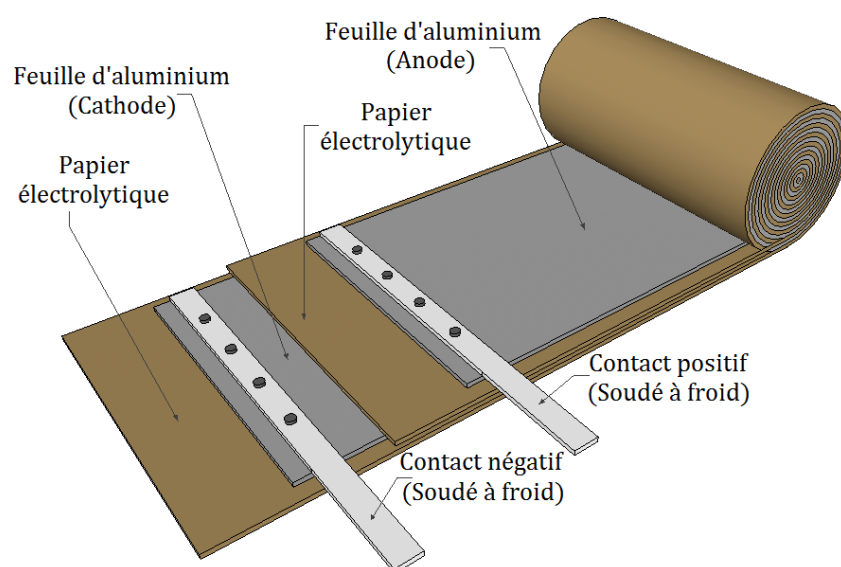


Figure 1-4 : Représentation schématique du bobinage d'un condensateur électrolytique

Le bobinage est simplement formé de deux électrodes d'aluminium enroulées et séparées par un papier électrolytique. Des contacts sont soudés en prévision de relier les électrodes au circuit d'utilisation du condensateur.

Ici, on rappelle que la capacité ne s'établit pas entre les deux électrodes, mais plutôt à la surface des électrodes, soit entre les ions de l'électrolyte et les charges dans l'aluminium autour de l'oxyde d'aluminium. Pour les connecteurs du condensateur, on soude à froid un contact sur chaque électrode. Une fois bobiné, il est placé dans une enveloppe en aluminium et les contacts sont soudés aux connecteurs extérieurs permettant de brancher le condensateur à un circuit, comme on peut le voir à la figure 1-5b. Enfin, le tout est scellé par un scellant en caoutchouc et on appose une étiquette indiquant la tension d'utilisation du condensateur, sa capacité et la

polarité du condensateur. Il est important de respecter la tension d'utilisation du condensateur, car en dépassant la tension d'utilisation, l'anode s'oxyde davantage et il y a formation de bulles d'hydrogène à la cathode. Ces bulles augmentent la pression et peuvent mener à l'explosion du condensateur. Il est aussi important de respecter la polarité du condensateur, car en cas de branchement inverse, il y aurait oxydation de la cathode et formation de bulle d'hydrogène à l'anode pouvant aussi mener à l'explosion du condensateur. Pour éviter de se tromper on peut se rappeler que le plus petit connecteur indique la polarité négative, soit la cathode, comme on peut le voir à la figure 1-5a.

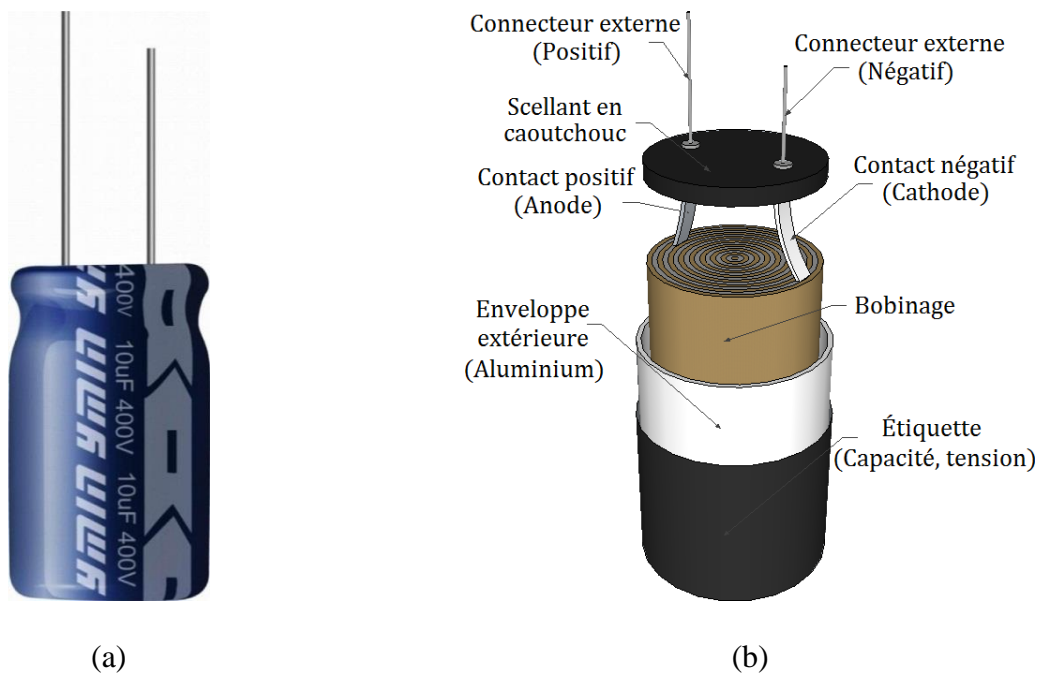


Figure 1-5 : Composition interne d'un condensateur électrolytique

(a) Condensateur électrolytique disponible sur le marché

(b) Représentation schématique de l'intérieur d'un condensateur électrolytique typique. Le bobinage est placé dans une enveloppe d'aluminium et est scellé par un scellant en caoutchouc pour prévenir l'évaporation de l'électrolyte contenu dans le papier électrolytique.

1.2.3 Caractéristiques et applications

Deux caractéristiques importantes du condensateur électrolytique sont sa grande capacité pour une résistance équivalente en série, *equivalent serie resistance* (ESR) en anglais, relativement faible. L'ESR peut être vue comme la résistance interne du condensateur qui limitera le courant de charge et de décharge du condensateur dans le cas où la résistance du

circuit est très faible. Une autre caractéristique importante est que les tensions d'utilisation des condensateurs électrolytiques peuvent aller jusqu'à environ 700 V. Ces caractéristiques importantes font que le condensateur électrolytique peut être utilisé dans les boîtiers d'alimentation pour convertir les courants alternatifs (C.A.) basse fréquence en courant continu (C.C.). Ces boîtiers d'alimentations se retrouvent dans beaucoup d'appareils électroniques (ordinateurs, télévisions, radios...) fonctionnant à courant continu et que l'on branche dans les prises domestiques à courant alternatifs. On peut aussi utiliser les condensateurs électrolytiques pour accumuler l'énergie pour le flash d'un appareil photo, pour concevoir des filtres passe-bas, passe-haut ou passe-bande à basse fréquence et pour une multitude d'autres applications.

1.3 Les condensateurs à film de plastique ou de papier

1.3.1 Principes de base et augmentation de la capacité

Le principe de base du condensateur à film de plastique est le même que celui du condensateur en céramique à la différence du diélectrique qui est dans ce cas-ci du plastique. Pour l'augmentation de la capacité, on augmente la permittivité du diélectrique comme pour le condensateur à céramique. Pour le condensateur à film de plastique, il est aussi possible de l'enrouler comme un condensateur électrolytique puisqu'il est flexible.

1.3.2 Fabrication

La fabrication des condensateurs à film de plastique ou de papier ressemble à la fabrication des condensateurs en céramique et à la fabrication des condensateurs électrolytiques. Dans le premier cas, le condensateur à film de plastique ou de papier est construit de la même manière qu'à la figure 1-2 à la différence que le diélectrique est en plastique ou en papier. Dans le second cas, il est construit comme le condensateur électrolytique à la figure 1-4. Cette fois, la capacité s'établit entre les deux électrodes et le diélectrique est en plastique ou en papier.

1.3.3 Caractéristiques et applications

Dépendamment de la géométrie de construction choisie, le condensateur à film de plastique ou de papier possède des caractéristiques différentes. En choisissant, la configuration plane de la figure 1-2, l'ESR et l'inductance équivalente en série, *equivalent serie inductance* (ESL) en anglais, sont grandement diminuées. En effet, puisque chaque petite électrode est connectée directement au contact électrique, le chemin à parcourir par les électrons est moins long, donc l'ESR diminue. De plus, les électrodes n'étant pas bobinées, l'ESL s'en voit grandement diminuée. Ce type de condensateurs peut être utilisé comme amortisseur électrique (snubber) pour diminuer les surtensions dans des circuits de commutations rapides. Il peut aussi être utilisé pour des applications à haute fréquence.

Dans le cas où on choisit la géométrie cylindrique de la figure 1-4, il est possible d'enrouler de grande surface d'électrode et d'obtenir des capacités relativement élevées, $\sim 100 \mu\text{F}$, pour des tensions de quelques centaines de kilovolts. Ainsi, ce type de condensateur est utilisé pour des applications à haute tension.

1.4 Les supercondensateurs

1.4.1 Principes de base et augmentation de la capacité

Comme le nom l'indique, les supercondensateurs sont des « super » condensateurs par rapport aux autres types de condensateurs sur le plan de la capacité. Les capacités qu'atteignent les supercondensateurs sont incomparables aux autres condensateurs. Si on les compare aux condensateurs électrolytiques, condensateurs possédant les plus grandes capacités après les supercondensateurs, la capacité du supercondensateur est environ 1000 à 10000 fois plus grande pour un même volume. Pour des condensateurs de même volume, par exemple 10 cm^3 , le supercondensateur a une capacité de 82 F pour une tension maximale de 2,7 V et le condensateur électrolytique a une capacité de 0,022 F pour une tension maximale de 6,3 V [10]. Pour cet exemple, le supercondensateur a une capacité 3725 fois plus grande et peut emmagasiner 685 fois plus d'énergie que le condensateur électrolytique. Pour cette raison, on entend souvent que les supercondensateurs pourraient remplacer les batteries. Cependant, si on compare la densité

d'énergie des supercondensateurs, $\sim 8 \text{ Wh/L}$, à la densité d'énergie des batteries au lithium, 400 à 1600 Wh/L [5], on voit que la densité d'énergie est beaucoup plus faible. Voilà pour quelle raison on dit que les supercondensateurs ferment l'écart entre les condensateurs et les batteries sur le plan de la densité d'énergie, comme on le voit à la figure 1-6. Celle-ci présente un diagramme de Ragone et donne la densité de puissance des condensateurs et des batteries en fonction de la densité d'énergie. Ce type de graphique révèle entre autres que plus on tente de tirer de puissance d'un dispositif électrochimique, autant pour les condensateurs que pour les batteries, plus sa densité d'énergie est faible, résultat direct de la résistance interne du dispositif. Toutefois, la densité de puissance des condensateurs est toujours supérieure à celle fournie par une batterie.

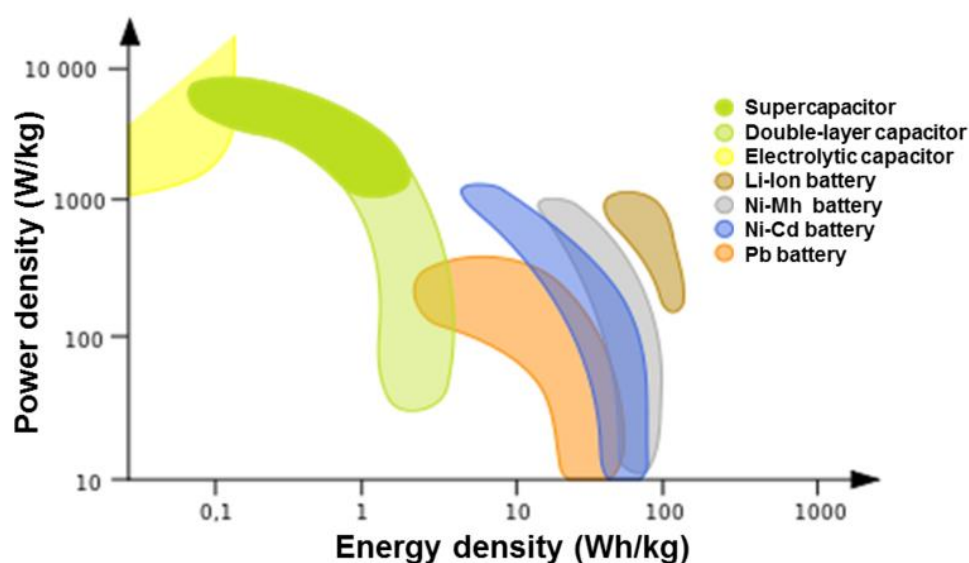


Figure 1-6 : Diagramme de Ragone pour les condensateurs et les batteries

Ce type de graphique donne la densité de puissance en fonction de la densité d'énergie. On voit entre autres que l'utilisation d'un dispositif électrochimique à puissance élevée diminue l'énergie qu'on peut y en extraire. Cela est principalement dû à la résistance interne du dispositif.

Elcap (2012). Comparison of the power density vs. energy density of different capacitor types. Dans types of capacitors. Consultée le 17 avril 2013, tirée de http://en.wikipedia.org/wiki/Types_of_capacitor#Supercapacitors
Image libre de droits.

Le supercondensateur, comme le condensateur électrolytique, utilise un électrolyte. Pour obtenir des capacités aussi élevées, les supercondensateurs optimisent les deux mêmes paramètres que le condensateur électrolytique, soit A et d_p , mais d'une manière différente. Dans un premier temps, la surface des électrodes est fortement augmentée par la fixation d'une couche de carbone poreux conducteur, aussi appelé charbon actif, sur l'électrode conductrice, comme représentée à la figure 1-7 [3]. De ce fait, la couche de carbone poreux est au même potentiel que l'électrode à laquelle elle est fixée. Ainsi, les ions présents dans l'électrolyte sont attirés partout à la surface du carbone poreux, comme au bas de la figure 1-7. En moyenne, le carbone poreux utilisé dans les supercondensateurs a une surface volumique d'environ $1500 \text{ m}^2/\text{mL}$ [11]. Par exemple, si on dépose une couche de $200 \text{ }\mu\text{m}$ à la surface d'une électrode, on augmente la surface de l'électrode de 3 millions de fois. Dans un second temps, la distance, d_p , du condensateur est minimisée par le fait que les ions peuvent s'approcher très près de la surface du carbone poreux. Puisque les ions sont solvatés, c'est-à-dire qu'ils sont entourés d'une monocouche de molécules provenant du solvant, la distance entre les ions est d'une molécule de solvant plus le rayon de l'ion, soit approximativement 1 nm . Nous utilisons cette approximation, mais pour être plus exact, il faudrait considérer une double couche à la surface de l'électrode, tenant compte de la couche interne d'Helmholtz, une couche compacte d'ions à la surface de l'électrode et de la couche externe de diffusion, une couche d'ions diffus par l'agitation thermique de la solution. On peut considérer chacune de ces deux couches comme une capacité et on les place en série. La capacité totale de l'électrode est plus petite que la plus faible capacité entre les deux couches. C'est pourquoi on appelle aussi les supercondensateurs, *electrochemical double layer capacitor* (EDLC).

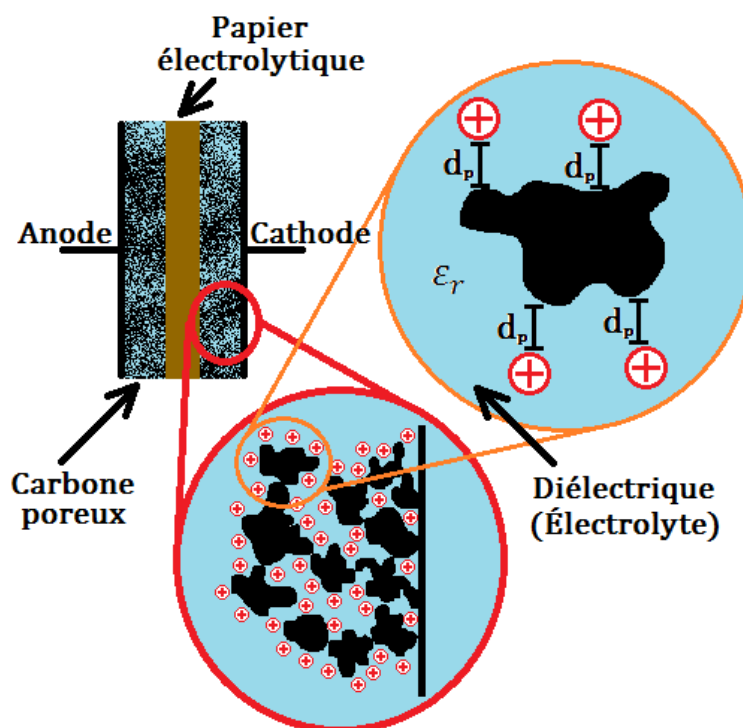


Figure 1-7 : Représentation schématique du fonctionnement d'un supercondensateur

On le nomme « super » condensateur puisque sa capacité est beaucoup plus élevée (plusieurs ordres de grandeur) que celle des autres condensateurs. Cette grande capacité est dû à l'importance surface du carbone poreux, $\sim 1500 \text{ m}^2/\text{ml}$ et à la faible distance entre les ions et la surface des électrodes, $\sim 1 \text{ nm}$.

Enfin, le diélectrique pour les supercondensateurs est la monocouche de solvant présente entre les ions et la surface du carbone. Pour une monocouche d'eau, la permittivité relative vaut environ 10 [3], une valeur bien inférieure à celle d'un volume d'eau qui est de 78. En utilisant l'équation 3 pour une surface d'électrode de 1 cm^2 étant multipliée par 3000000 par le charbon actif et les données suivantes, $A = 3000000 \text{ cm}^2$, $d_p = 1 \text{ nm}$ et $\epsilon_r \cong 10$, on obtient une capacité surfacique de $26,6 \text{ F/cm}^2$. C'est une capacité très impressionnante par rapport à un condensateur électrolytique de 8 V qui possède une capacité surfacique de $250 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$ [12]. Cependant, les supercondensateurs ne peuvent pas supporter des tensions très élevées. En fait, la tension maximale d'un supercondensateur est déterminée par la tension de dissociation du solvant utilisé. Dans le cas de l'eau, cette tension n'est que de 1,23 V. Pour atteindre des tensions plus élevées, on peut utiliser d'autres solvants pour atteindre 3 à 3,5 V [3] ou placer plusieurs supercondensateurs en série.

Dans le cas des supercondensateurs, il est possible d'augmenter la capacité sans augmenter la permittivité, ϵ_r , la surface, A , ou diminuer la distance, d_p . Contrairement aux condensateurs électrolytiques, les supercondensateurs n'ont pas de couche d'oxyde à la surface de leurs électrodes. De ce fait, il est possible qu'il y ait de pseudo-réactions chimiques à la surface des électrodes. Ces pseudo-réactions chimiques se produisent lorsqu'il y a adsorption des ions contenus dans l'électrolyte à la surface des électrodes. Dans ce cas, il y a un transfert partiel de charges contribuant aussi à la capacité simultanément avec la force électrostatique entre les ions et la surface des électrodes. Les supercondensateurs possèdent donc une capacité et une pseudocapacité, faisant en sorte que les supercondensateurs sont réellement le pont entre les condensateurs et les batteries. À la figure 1-8, on montre la décharge d'une batterie et d'un condensateur possédant des caractéristiques semblables, soient la même tension et charge initiale, en fonction de la charge, q , fournie. Pour le condensateur, on sait que la charge est directement proportionnelle avec la tension. Toutefois, on peut voir que ce n'est pas le cas pour une batterie. La capacité dépend donc de la tension de la batterie et on peut la calculer à l'aide de l'équation suivante :

$$C(V) = \frac{dq(V)}{dV}. \quad (6)$$

Ainsi, les avantages de la batterie sont bien sûr sa grande densité d'énergie, mais aussi d'avoir la majeure partie de sa capacité près du maximum de sa tension, ce qui lui permet d'être utilisée à une tension relativement constante, à l'inverse des condensateurs, dont la tension diminue linéairement avec la charge.

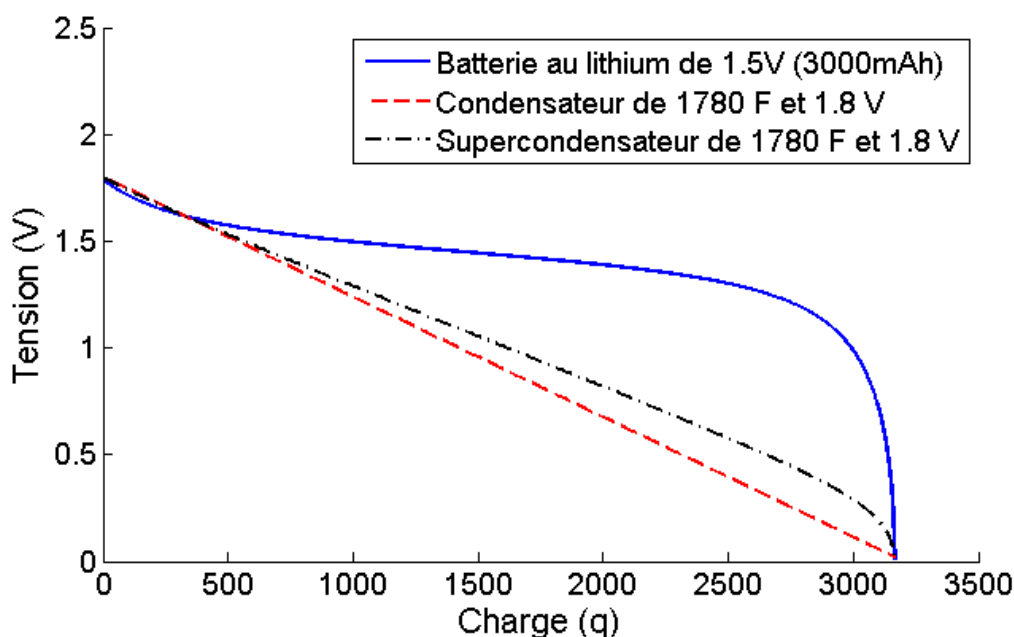


Figure 1-8 : Tension du dispositif durant la décharge (courbe schématique)

La charge accumulée par un condensateur est directement proportionnelle à la tension appliquée. Pour le supercondensateur, des pseudo-réactions chimiques permettent d'adsorber davantage d'ions à certaines tensions. Enfin, pour une batterie, les ions réagissent chimiquement à la surface des électrodes principalement à une tension donnée. C'est pour cette raison que la tension des batteries est environ constante durant son utilisation.

Comme nous l'avons déjà mentionné, les supercondensateurs ont déjà une partie de leur capacité attribuable à la pseudocapacité (~1-5%) [3]. Si on veut augmenter la pseudocapacité d'un supercondensateur, on peut faire un matériel composite de charbon actif et de RuO_2 , IrO_2 , Co_3O_4 [3, 11]. Ce composite de carbone favorise l'adsorption des ions, et peut multiplier la capacité de l'électrode par un facteur de 2 à 4 [11]. Enfin, la courbe de la tension en fonction de la charge contient une partie de la courbe de la batterie et une partie de la courbe du condensateur de la figure 1-8.

1.4.2 Fabrication

Puisque le supercondensateur est lui aussi un condensateur fonctionnant avec un électrolyte, on le fabrique de la même manière qu'un condensateur électrolytique. La différence entre le supercondensateur est au niveau des électrodes. Au lieu de graver chimiquement les électrodes d'aluminium, on fixe une couche de charbon actif extrêmement poreux, ayant une surface de $1500 \text{ m}^2/\text{mL}$, sur les électrodes. Le charbon actif étant conducteur, il agit lui aussi

comme une électrode. Une fois la couche fixée, il ne reste qu'à bobiner le supercondensateur comme à la figure 1-4. Enfin, on encapsule le supercondensateur comme à la figure 1-5.

1.4.3 Caractéristiques et applications

La faible ESR, par rapport aux batteries, et l'énorme capacité des supercondensateurs sont leurs deux caractéristiques les plus importantes. Ces caractéristiques font que les supercondensateurs peuvent être utilisés dans les applications de stockage et de libération rapide d'énergie comme dans l'industrie des transports, la production et la distribution d'énergie ou de l'énergie de réserve (back-up).

1.5 Résumé du chapitre

Dans cette section, nous avons exposé le principe de fonctionnement et les méthodes employées pour augmenter la capacité des quatre principaux types de condensateurs, soit les condensateurs à céramique, électrolytiques, à film de plastique et les supercondensateurs. Pour les condensateurs à céramique et à film de plastique, nous augmentons la capacité en augmentant la permittivité relative, ϵ_r , du diélectrique. Malgré une grande permittivité relative du diélectrique, ces condensateurs possèdent une faible capacité par rapport aux condensateurs à électrolyte, mais peuvent supporter de tensions très élevées allant jusqu'à quelques centaines de kilovolts pour le condensateur à film de plastique.

Pour le condensateur électrolytique, nous le distinguons des deux précédents par l'utilisation d'un électrolyte. Toutefois, la capacité du condensateur électrolytique s'établit aussi autour d'un diélectrique. La barrière d'oxyde présente à la surface de l'anode agit à titre de diélectrique et les ions de l'électrolyte ainsi que les électrons dans l'aluminium établissent la capacité de part et d'autre de la barrière. Sa capacité est élevée due à la minceur de la barrière d'oxyde et peut être augmentée grâce à la gravure électrochimique de l'aluminium. Enfin, les condensateurs électrolytiques peuvent être utilisés jusqu'à des tensions d'environ 700 V.

Le supercondensateur fonctionne aussi avec un électrolyte, mais possède une capacité de loin supérieure à celle d'un condensateur électrolytique. Cette capacité provient de l'utilisation

d'électrodes de carbone extrêmement poreuses et des ions qui peuvent s'approcher à quelques nanomètres des électrodes. Cependant, l'utilisation de ces électrodes contraint les supercondensateurs à une faible tension d'utilisation (< 4 V), au-delà de laquelle il y a électrolyse du solvant.

CHAPITRE 2 LES CONDENSATEURS ÉLECTROLYTIQUES

2.1 Électrochimie de l'aluminium

Avant de commencer à élaborer la théorie des condensateurs électrolytiques, il est nécessaire de procéder à une introduction à différentes techniques de l'électrochimie de l'aluminium. La fabrication des électrodes des condensateurs électrolytiques actuels s'effectue en trois étapes. Dans le cas de notre proposition pour augmenter la capacité des condensateurs électrolytiques, nous effectuons une étape supplémentaire. Ainsi, dans cette section, nous présentons quatre techniques d'électrochimie de l'aluminium, soit l'anodisation de l'aluminium, qui permet d'obtenir une barrière d'oxyde d'aluminium ou des matrices d'alumine, dépendamment de la solution électrolytique et de sa concentration. Nous montrons également qu'il est possible de graver, par gravure électrochimique en C.C. ou en C.A., et d'électropolir l'aluminium.

2.1.1 Barrière d'oxyde d'aluminium

Une barrière d'oxyde d'aluminium peut être formée naturellement ou par électrochimie. En effet, lors de la production industrielle de l'aluminium à partir d'alumine extraite de la bauxite, il y a formation naturelle d'une barrière d'oxyde de 1 à 10 nm [9] lors du refroidissement de l'aluminium. Cette barrière d'oxyde est très utile, car elle prévient l'oxydation de l'aluminium sous la barrière d'oxyde [13]. Dans le cas du fer par exemple, il n'y a pas formation d'une telle barrière d'oxyde. C'est pour cette raison qu'on observe la rouille, étant l'oxyde de fer, dégrader le fer peu à peu. L'épaisseur de la barrière d'oxyde formée naturellement n'est pas toujours suffisante pour protéger l'aluminium. Dans ce cas, il est possible d'avoir recours à l'électrochimie pour augmenter l'épaisseur de la couche d'oxyde par électrochimie.

La formation d'oxyde d'aluminium à la surface de l'aluminium par électrochimie est très simple. Habituellement, on utilise deux électrodes en aluminium plongées dans un électrolyte, où une servira de cathode et l'autre d'anode. Lorsqu'on applique une tension supérieure à 1,23 V, tension de dissociation de l'eau, l'oxygène se dirige vers l'anode et l'hydrogène vers la cathode. Sur la cathode, l'hydrogène forme du dihydrogène et on observe des bulles de dihydrogène et sur

l'anode il n'y a pas formation de bulles d'oxygène, mais plutôt formation d'alumine à la surface de l'aluminium. Il y a donc formation d'une barrière d'oxyde. Toutefois, il faut savoir que l'alumine est ampholyte, ce qui signifie qu'elle se dissout autant dans un acide que dans une base. Ainsi, pour former une barrière d'oxyde, il est nécessaire d'utiliser un électrolyte possédant un pH plutôt neutre pour que le taux de formation de la barrière soit grandement supérieur à la dissolution de la couche d'alumine [13] dans l'électrolyte. On peut utiliser de l'acide borique [14] ou de l'acide citrique très peu concentré [15]. Il existe aussi d'autres électrolytes mentionnés dans la référence [13]. Enfin, l'épaisseur de la barrière d'oxyde est approximativement linéaire avec tension appliquée, soit environ 1-1,4 nm/V [14].

2.1.2 Matrice d'alumine

2.1.2.1 Processus d'anodisation

La formation de matrices d'alumine ressemble beaucoup à la formation des barrières d'oxyde. Toutefois, il y a deux différences entre les processus. La première est que la dissolution de l'alumine joue un rôle important et qu'elle permet la formation de pores dans l'alumine. La deuxième est qu'on impose initialement une différence de potentiel qui demeure constante tout au long de l'anodisation. Pour la formation d'une barrière d'oxyde, on impose d'abord une densité de courant constante, $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$, jusqu'à ce qu'on atteigne la tension désirée. Une fois cette tension atteinte, on impose une tension constante et le courant diminue jusqu'à ce qu'il soit très faible, courant que l'on nomme courant de fuite.

Pour fabriquer des matrices d'alumine, on effectue l'anodisation dans une solution électrolytique comme de l'acide sulfurique, oxalique, phosphorique [16-18], les principaux acides utilisés pour la fabrication de matrice d'alumine. Il existe d'autres acides pour lesquels l'anodisation est possible, comme l'acide citrique concentré, 2-4 %, [19] qui nous intéressera plus particulièrement. Pour la liste des autres acides, il faut consulter la référence [20]. Les solutions présentées ci-dessus possèdent des pH plus faibles (entre 0 et 4), ce qui favorise la dissolution de la barrière d'oxyde.

Dans les premières secondes de l'anodisation, il y a formation rapide d'une barrière d'oxyde, ce qu'on peut observer à la figure 2-1a. Celle-ci atteint rapidement une épaisseur

d'environ 40 nm pour une anodisation à 40 V et agira comme une résistance au courant, c'est pourquoi on observe un minimum de courant après la formation de la barrière d'oxyde. Par la suite, à la figure 2-1b, on remarque qu'à la suite de ce minimum de courant, le courant augmente pour ensuite se stabiliser. On explique cette observation par le fait que la formation de pores débute et qu'une fois la formation des pores terminés, ils croissent à un taux constant, soit à l'équilibre entre la dissolution de l'alumine et l'anodisation de l'aluminium. Finalement, avec la croissance des pores, on observe que le courant diminue linéairement, figure 2-1c. Cette décroissance du courant est probablement due au fait que la concentration d'acide au fond de pores de plus en plus longs diminue, réduisant ainsi le taux de dissolution de l'alumine.

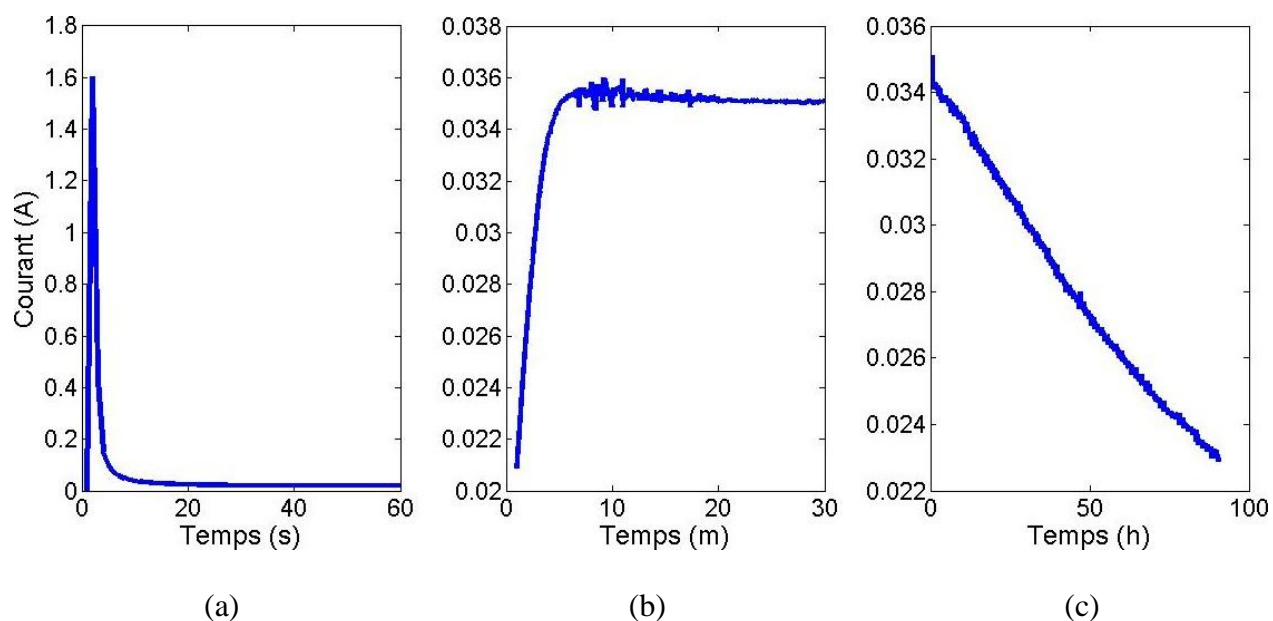


Figure 2-1 : Évolution du courant d'anodisation dans le temps pour une anodisation à tension constante de 40 V dans de l'acide oxalique 0.3 M.

- (a) Premières secondes de l'anodisation où il y a formation de la barrière d'oxyde.
- (b) Augmentation du courant jusqu'à sa stabilisation où le taux de dissolution est en équilibre avec le taux d'anodisation (notez que l'échelle est en minute et le courant est beaucoup plus petit qu'en (a)).
- (c) Diminution linéaire du courant (notez que l'échelle est en heure).

2.1.2.2 Paramètres de la matrice d'alumine

Il est possible de caractériser une matrice d'alumine grâce à trois paramètres, soit l'épaisseur de la matrice d'alumine, $L_{Al_2O_3}$, le diamètre interpores, D , et le diamètre des pores, $d_{Al_2O_3}$. La figure 2-2 expose ces paramètres. Dans cette sous-section, nous voyons qu'il est

possible de contrôler ces trois paramètres. Pour l'épaisseur de la matrice, $L_{Al_2O_3}$, l'intégration du courant d'anodisation dans le temps nous permet de la connaître en temps réel. Pour le diamètre interpores, D , nous verrons qu'elle ne dépend que de la tension d'anodisation et de la solution choisie. Enfin, pour le diamètre des pores, $d_{Al_2O_3}$, le contrôle est simple. Après l'anodisation, le diamètre des pores est minimal et il faut plonger la matrice dans une solution acide gravant l'alumine pour agrandir les pores.

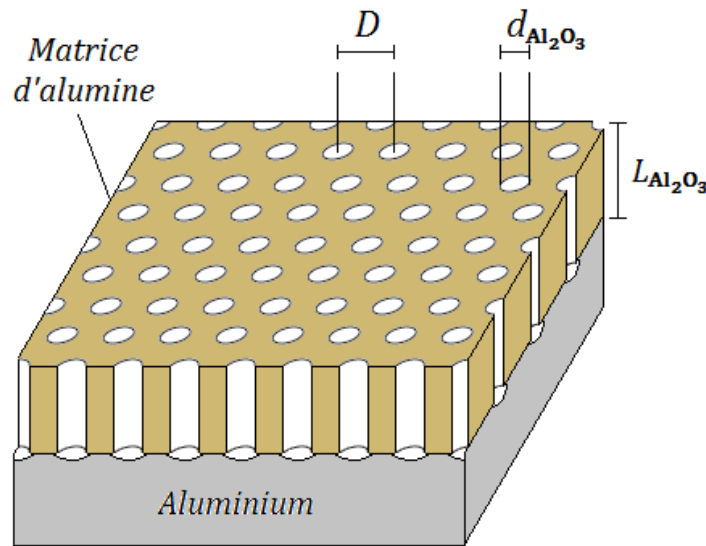


Figure 2-2 : Représentation schématique des paramètres de la matrice d'alumine

D : La distance interpores
 $d_{Al_2O_3}$: Diamètre des pores
 $L_{Al_2O_3}$: Épaisseur de la matrice

Contrôle de l'épaisseur de la matrice d'alumine ($L_{Al_2O_3}$)

Dans ce qui suit, nous exposons un simple calcul théorique qui permet de connaître l'épaisseur de la couche d'alumine nanoporeuse. Commençons par écrire l'épaisseur de la matrice en fonction du nombre de molécules d'alumine. L'épaisseur de la matrice d'alumine, $L_{Al_2O_3}$, peut être exprimée comme le volume de la matrice, $V_{Al_2O_3}$, divisée par sa surface, $A_{Al_2O_3}$, comme à l'équation

$$L_{Al_2O_3} = \frac{V_{Al_2O_3}}{A_{Al_2O_3}} = \frac{m / \rho_{Al_2O_3}}{A_{Al_2O_3}} = \frac{nM_{Al_2O_3}}{\rho_{Al_2O_3} A_{Al_2O_3}} = \frac{NM_{Al_2O_3}}{N_A \rho_{Al_2O_3} A_{Al_2O_3}}. \quad (7)$$

Après, on exprime le volume comme étant la masse, m , divisée par la masse volumique, $\rho_{Al_2O_3}$. Exprimons la masse en fonction du nombre de molécules d'alumine, N , de la matrice. Pour ce faire, nous savons que la masse est égale au nombre de moles, n , multiplié par la masse molaire, $M_{Al_2O_3}$. Pour finir, on sait que le nombre de moles est égal au nombre de molécules d'alumine divisé par le nombre d'Avogadro, N_A .

Maintenant, il ne reste qu'à relier le nombre de molécules d'alumine au courant mesuré en fonction du temps. Tout d'abord, nous savons que la charge totale, Q , qui a circulé pour former la matrice d'alumine, est égale à l'intégrale du courant du temps zéro au temps de l'arrêt du processus d'anodisation, T . De plus, pour former une molécule d'alumine, nous savons qu'il faut faire circuler trois ions d'oxygène de charge totale, $q = -6e$, et deux ions d'aluminium de charge totale, $q = 6e$. Ainsi, chaque molécule correspond à une charge de $q = 6e$. On en déduit que le nombre de molécules d'alumine est égal à :

$$N_{Al_2O_3} = \frac{Q}{q_{Al_2O_3}} = \frac{\int_0^T I(t)dt}{6e} \quad (8)$$

Il faut noter qu'on approxime que chaque charge sert à la formation de molécule d'alumine. Dans le cas contraire, il faut ajouter un coefficient d'efficacité [20]. Sachant que la masse molaire de l'alumine est de $M_{Al_2O_3} = 101,96 \text{ g/mol}$ et que la masse volumique de l'alumine est de $\rho_{Al_2O_3} = 3,97 \text{ g/cm}^3$, il est possible de trouver l'épaisseur de la couche d'alumine grâce à l'équation (9), où $L_{Al_2O_3}$ est μm , A est en cm^2 et I en milliampère. Par exemple, pour une surface de 20 cm^2 et un courant d'anodisation typique dans l'acide oxalique pour cette surface de 30 mA pendant 10 heures, on obtient une matrice d'une épaisseur de $23,98 \mu\text{m}$.

$$L_{Al_2O_3} = \frac{M_{Al_2O_3}}{6e\rho_{Al_2O_3}N_A A_{Al_2O_3}} \int_0^T I(t)dt = \frac{4,44 \times 10^{-4}}{A_{Al_2O_3}} \int_0^T I(t)dt \quad (9)$$

Contrôle du diamètre interpores (D)

Le diamètre interpores est la distance moyenne entre chaque pore de la matrice d'alumine. Ce diamètre interpores est très important, car il détermine la tension maximale d'utilisation du condensateur électrolytique. Pour obtenir le diamètre interpores voulu, il faut premièrement

choisir la solution électrolytique qui nous permet d'obtenir la plage de diamètre interpores désirée, voir tableau 2-1. De plus, par observation empirique, on peut affirmer qu'il y a une relation linéaire reliant le diamètre interpores à la tension d'anodisation [20]. La relation est donnée par l'équation

$$D = kV_{an} (nm), \quad (10)$$

où $k \cong 2,5$. Il faut noter que la constante k , valant approximativement 2,5 nm/V, peut varier légèrement d'une solution à l'autre. Encore une fois, on peut se référer au tableau 2-1 pour obtenir une constante plus juste pour la solution choisie.

Tableau 2-1 : Diamètre interpores obtenus en fonction des solutions acides les plus utilisées et de la tension d'anodisation

Les anodisations dans ces conditions ont été vérifiées dans nos laboratoires et donnent des matrices ordonnées.

Acide	Tension (V)	Concentration (M)	T _{an} (°C)	D (nm)	k (nm/V)
Sulfurique [13, 20]	15-25	0,3	10	~60	~2,4
Oxalique [13, 21]	40-160	0,3	1	~100	~2,5
Phosphorique [20]	160-195	0,1-0,5	0-3	~500	~2,55

Contrôle du diamètre des pores ($d_{Al_2O_3}$)

Le contrôle du diamètre des pores nous permet de maximiser la capacité et la tension d'utilisation du condensateur électrolytique, comme nous le voyons dans la section capacité théorique avec pores ordonnés. Lors de l'anodisation, les pores ont un diamètre qui est aussi déterminé par la tension et l'acide utilisé. Pour trouver le diamètre des pores en fonction de la tension, on peut utiliser le fait que la porosité d'une matrice d'alumine est d'environ $P = 10\%$ peu importe la tension d'anodisation [17]. À partir de cette observation et de l'équation

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{d}{D} \right)^2, \quad (11)$$

on peut calculer que le rapport entre le diamètre interpores, D , et le diamètre des pores, $d_{Al_2O_3}$, est approximativement le même peu importe l'acide et la tension, soit $d/D \sim 33\%$. Cela signifie que les pores ont un diamètre minimal intrinsèque provenant du processus d'anodisation. Toutefois, il est possible d'augmenter le diamètre des pores à l'aide d'une gravure isotrope dans de l'acide s'attaquant à l'alumine. L'important, c'est que la gravure soit assez lente pour que l'on

ait le temps de bien contrôler le diamètre des pores. Pour ce faire, il est possible d'utiliser de l'acide phosphorique 5% wt., acide qui est fréquemment utilisé pour augmenter le diamètre des pores [16, 22, 23].

Une fois l'acide choisi, il faut déterminer le taux de gravure, τ_g , soit l'épaisseur gravée par unité de temps, ce qui nous permet d'obtenir le diamètre voulu sans devoir observer l'échantillon au Microscope Électronique à Balayage, MEB. Nous déterminons le taux de gravure, τ_g , dans la section sur la fabrication du masque de gravure.

2.1.2.3 Fabrication de matrices d'alumine ordonnées

Jusqu'à maintenant, nous avons vu qu'en faisant passer un courant entre deux électrodes d'aluminium dans certains électrolytes, nous pouvions produire des matrices d'alumine. Toutefois, lors de cette anodisation, que l'on nomme première anodisation, l'organisation des pores à la surface n'est pas hexagonale comme représenté à la figure 2-2. Pour ordonner les pores, on commence par effectuer une première anodisation d'une durée minimum de 4 heures. La première anodisation est représentée à la figure 2-3b. Sur cette figure, on peut voir qu'initialement les pores ne sont pas ordonnés. Par contre, après un certain temps, les pores finissent par s'ordonner hexagonalement et c'est cette interface entre la matrice d'alumine et l'aluminium qui nous intéresse. Pour accéder à cette interface, il faut graver la matrice d'alumine obtenue à partir de la première anodisation avec de l'acide phosphochromique (25 mL d'une solution 85% de H_3PO_4 et 45 g de CrO_3 98%, de Anachemia, pour 1 L de solution) [24]. On effectue la gravure en plongeant la matrice d'alumine dans l'acide phosphochromique à une température de 75 °C durant une heure et demie. Cela nous laisse une surface d'aluminium avec une structure hexagonale comme à la figure 2-3. Enfin, il ne reste qu'à effectuer une seconde anodisation. Les pores de la deuxième anodisation sont ordonnés, car la structure hexagonale présente à la surface de l'aluminium favorise l'initiation des pores au bon endroit pour obtenir un arrangement hexagonal.

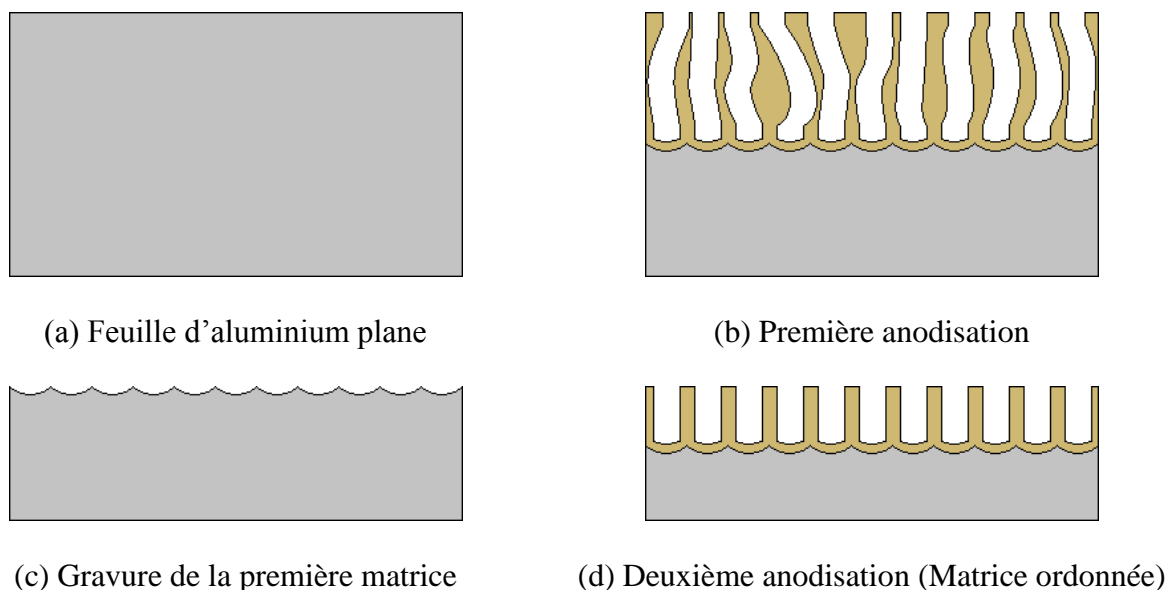


Figure 2-3 : Les trois étapes de fabrication de matrices ordonnées

On effectue une première anodisation jusqu'à ce que les pores s'ordonnent, on grave la matrice d'alumine de première anodisation laissant l'empreinte du fond des pores à la surface de l'aluminium et on anodise une seconde fois. La matrice est ordonnée, car les pores suivent l'empreinte laissée à la surface de l'aluminium.

2.1.3 Gravure électrochimique de l'aluminium

Pour les condensateurs électrolytiques, la capacité s'établit autour des barrières d'oxyde à la surface de chacune des électrodes. Par exemple, en utilisant des électrodes planes, on calculerait la capacité du condensateur électrolytique avec l'équation (3). Prenons un condensateur électrolytique de 200 V avec une surface $A = 1 \text{ cm}^2$, $\epsilon_r = 10$. À 200 V, la barrière d'oxyde sur l'anode est d'environ 280 nm, trouvée avec l'équation (4), ce qui donnerait une capacité surfacique de $31,6 \text{ nF/cm}^2$. Toutefois, certaines compagnies, fabriquant des électrodes pour condensateurs électrolytiques, sont capables de produire des électrodes avec une capacité de $\sim 2600 \text{ nF/cm}^2$ par gravure électrochimique pour une tension d'utilisation de 200 V [1, 25]. C'est une capacité 80 fois plus grande qu'attendu. On nomme cette augmentation de capacité, le gain en capacité, défini comme le rapport de la capacité d'une électrode gravée et d'une électrode non gravée. Celui-ci varie en fonction de la tension d'utilisation et allant d'un fort gain (~ 200 fois) pour les condensateurs à 3 V à un gain moyen (~ 30 fois) pour les condensateurs à 660 V. En général, le gain diminue avec la tension d'utilisation. Cela vient du fait que la barrière d'oxyde augmente avec la tension, mais aussi que l'on doit utiliser différentes techniques de gravure pour

les condensateurs à faible tension (<200 V) et les condensateurs à haute tension (>200 V à 700 V).

Pour augmenter la surface des électrodes d'aluminium et ainsi augmenter la capacité des condensateurs électrolytiques, il existe effectivement deux techniques. Pour les condensateurs à basse tension, on effectue une gravure électrochimique à courant alternatif (C.A.) et pour les condensateurs à haute tension, on effectue une gravure électrochimique à courant continu (C.C.). Dans ce qui suit, nous voyons les deux techniques et quel type de gravure elles produisent à la surface de l'aluminium.

2.1.3.1 Gravure électrochimique C.A. de l'aluminium (Electrograining)

La gravure électrochimique C.A. de l'aluminium permet d'augmenter la surface de contact en rendant la surface de l'aluminium poreuse. Par exemple, si on prend une feuille d'aluminium avec une surface plane et qu'on effectue une gravure électrochimique C.A., on peut augmenter la surface d'un facteur 200 [26]. La figure 2-4a montre la vue de côté d'une feuille d'aluminium gravée électrochimiquement en C.A. Pour mieux comprendre, on peut se référer à la figure 2-4b qui montre schématiquement ce que représente la figure 2-4a. À la fin de la gravure, la feuille d'aluminium possède deux surfaces poreuses d'une dizaine de micromètres et de l'aluminium plein au centre conférant une bonne rigidité à la feuille.

Pour effectuer cette gravure, les électrolytes utilisés sont généralement de l'acide hydrochlorique (HCl) ou de l'acide nitrique (HNO_3). Nous voyons plus tard qu'on utilise aussi le HCl pour la gravure électrochimique C.C. de l'aluminium. Pour obtenir de l'aluminium poreux avec le plus de surface possible, les fréquences utilisées se situent autour de 50 Hz et 60 Hz [26]. Sans entrer dans le détail des réactions chimiques se produisant à la surface de la feuille d'aluminium, on peut simplement dire que la surface poreuse provient d'étapes successives de passivation et d'attaque de l'aluminium produit par le courant alternatif. Durant la demi-période anodique, lorsque la feuille d'aluminium est positive, il y a dissolution de l'aluminium créant des microtrous cubiques à la surface de l'aluminium. Durant la demi-période cathodique, lorsque la feuille d'aluminium est négative, il y a formation d'une couche d'hydroxyde d'aluminium agissant comme une couche de passivation. De retour à la demi-période anodique, il y a aura augmentation de la tension autour de la couche de passivation. Lorsque la tension devient assez

élevée, la couche de passivation est détruite et il y a de nouveau de la gravure de l'aluminium. Cette méthode produit une gravure très uniforme de l'aluminium [26].

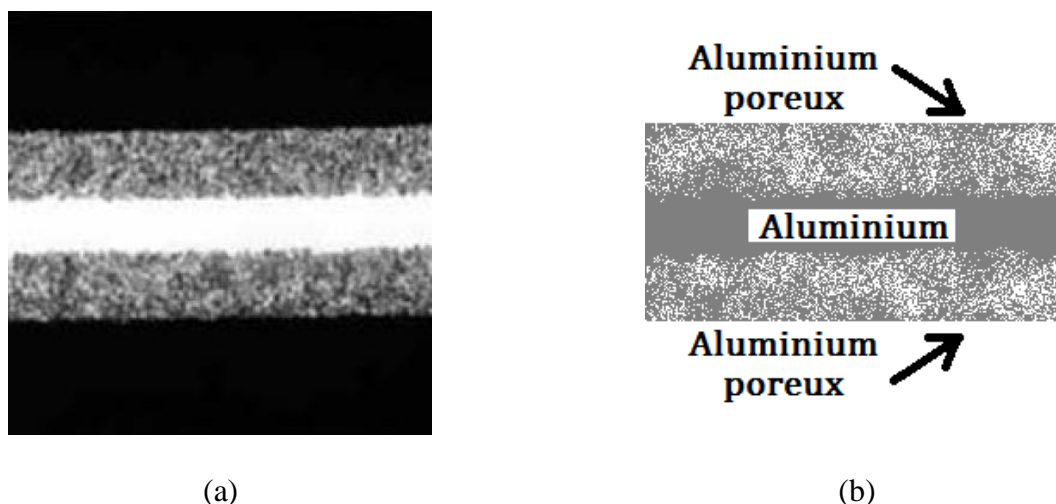


Figure 2-4 : Gravure électrochimique C.A. de l'aluminium

(a) Images MEB de l'aluminium gravé en C.A.

(b) Représentation schématique de l'image (a) où l'on voit l'aluminium poreux sur les deux surfaces de la feuille d'aluminium et l'aluminium plein au milieu de la feuille d'aluminium.

Nichicon (2013). General Description of Aluminium Electrolytic Capacitors. Dans Products. Consultée le 1er mai 2013, Tirée de <http://www.nichicon.co.jp/english/products/pdf/aluminum.pdf> Image libre de droits.

Comme mentionnées plus tôt, les électrodes gravées électrochimiquement en C.A. sont utilisées dans les condensateurs électrolytiques à basse tension. La raison principale de leur utilisation limitée aux condensateurs électrolytiques à basse tension provient de la structure poreuse que l'on crée à la surface de la feuille d'aluminium. L'aluminium étant poreux, il y a une épaisseur moyenne d'aluminium entre les pores déterminés par la méthode de gravure, mais dans le meilleur des cas d'environ 400 nm. Si on suppose que la constante d'oxydation de l'aluminium est $\sim 1,4 \text{ nm/V}$, cela signifie qu'on peut oxyder l'anode à une tension maximale de 150 V, après quoi l'aluminium entre les pores est oxydé et il n'y a plus de conducteurs pour établir la capacité. Généralement, on utilise aussi les électrodes gravées électrochimiquement en C.A. comme cathode, car leur surface est très importante et que la barrière d'oxyde sur la cathode est très mince et ne risque donc pas d'oxyder complètement la surface. La minceur de la barrière d'oxyde fait qu'à l'équation (5), nous avons considéré que la capacité de la cathode était très grande par rapport à la capacité de l'anode. Cependant, dans le cas où le condensateur fonctionne à très

basse tension (<25 V), cette hypothèse ne tient plus et il faut considérer la capacité de la cathode dans nos calculs.

2.1.3.2 Gravure électrochimique C.C. de l'aluminium (Gravure fortement anisotrope)

Pour la fabrication des condensateurs électrolytiques à haute tension (>200 V à 700 V), il faut faire appel à une autre technique, la gravure électrochimique C.C. Cette technique de gravure produit aussi une surface d'aluminium poreuse, mais cette fois les pores formés sont de longs trous verticaux ayant environ un micromètre de diamètre pour 30-40 micromètres de long. Pour observer la surface poreuse produite, on peut utiliser une réplique d'oxyde, par exemple avec du TiO_2 [27-29]. Cette technique consiste à couler l'oxyde de titane dans les pores de la feuille d'aluminium, de le solidifier en le chauffant et de finalement dissoudre l'aluminium. Cela nous permet de voir les pores comme sur la figure 2-5a. En résumé, l'espace vide représente la feuille d'aluminium, tel que représenté à la figure 2-5b.

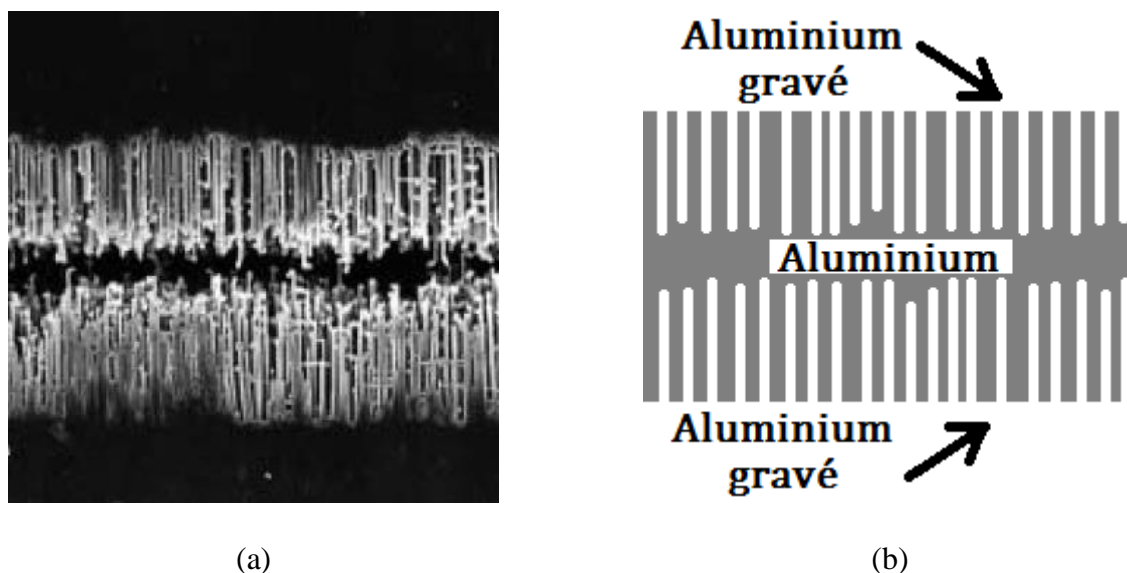


Figure 2-5 : Gravure électrochimique C.C. de l'aluminium

(a) Images MEB d'une réplique en oxyde de pores dans l'aluminium gravé en C.A.

(b) Représentation schématique de l'image (a) où l'on voit les pores verticaux dans l'aluminium à la surface de la feuille d'aluminium et l'aluminium plein au milieu de la feuille d'aluminium.

Nichicon (2013). General Description of Aluminium Electrolytic Capacitors. Dans Products. Consultée le 1er mai 2013, Tirée de <http://www.nichicon.co.jp/english/products/pdf/aluminum.pdf> Image libre de droits.

Pour effectuer ce type de gravure, les électrolytes utilisés sont généralement à base de chlore, comme le HCl et le NaCl. Bien entendu, comme il est mentionné dans le nom de la technique, on utilise un courant continu où la feuille d'aluminium qu'on désire graver sera l'anode. Toutefois, dans le cas de la gravure C.C., la surface de la feuille d'aluminium utilisée doit avoir une orientation particulière de sa structure cristalline. En fait, les plans {100} doivent être parallèles à la surface de la feuille. Lorsque cette condition est respectée pour environ 90 % de la surface, on dit de la feuille d'aluminium qu'elle est de haute cubicité. Enfin, la pureté de l'aluminium utilisé doit être de 99.99% ou plus. Voyons maintenant plus en détail la formation des pores verticaux dans l'aluminium.

La formation de tunnels ou pores dans l'aluminium sous l'application de courant continu dans une solution contenant du chlore est très bien documentée. Il faut simplement appliquer une densité de courant d'environ 100 à 200 mA/cm² et que la feuille d'aluminium soit l'anode [27, 30, 31]. Cependant, dans la littérature, on trouve différentes explications pour la formation de ces tunnels. De ce qui suit, nous nous contentons d'exposer les principes généraux de ce phénomène ressortant dans la plupart des articles sur le sujet [28, 30, 31]. La figure 2-6a expose les étapes de formation de tunnels dans l'aluminium. Dans la majorité des articles, on associe le début de la formation des tunnels à une dissolution spontanée à un endroit aléatoire à la surface de l'aluminium (pitting), image 1 figure 2-6a. À la suite de cette dissolution spontanée, il y a passivation de la surface du pore comme à l'image 2 de la figure 2-6a. Une fois la passivation terminée, il y aura encore dissolution de l'aluminium, suivie d'une étape de passivation et ainsi de suite. Ces étapes successives de dissolution et de passivation produisent ce qu'on appelle des encavures, que l'on nomme aussi « ripples », sur les côtés des tunnels. Lorsqu'on effectue la gravure électrochimique de l'aluminium, on peut clairement observer ces « ripples » comme à la figure 2-6b. Cette figure montre aussi que la dissolution de l'aluminium se fait dans la direction des plans {100} produisant des tunnels de forme carrée au lieu de tunnels de forme circulaire.

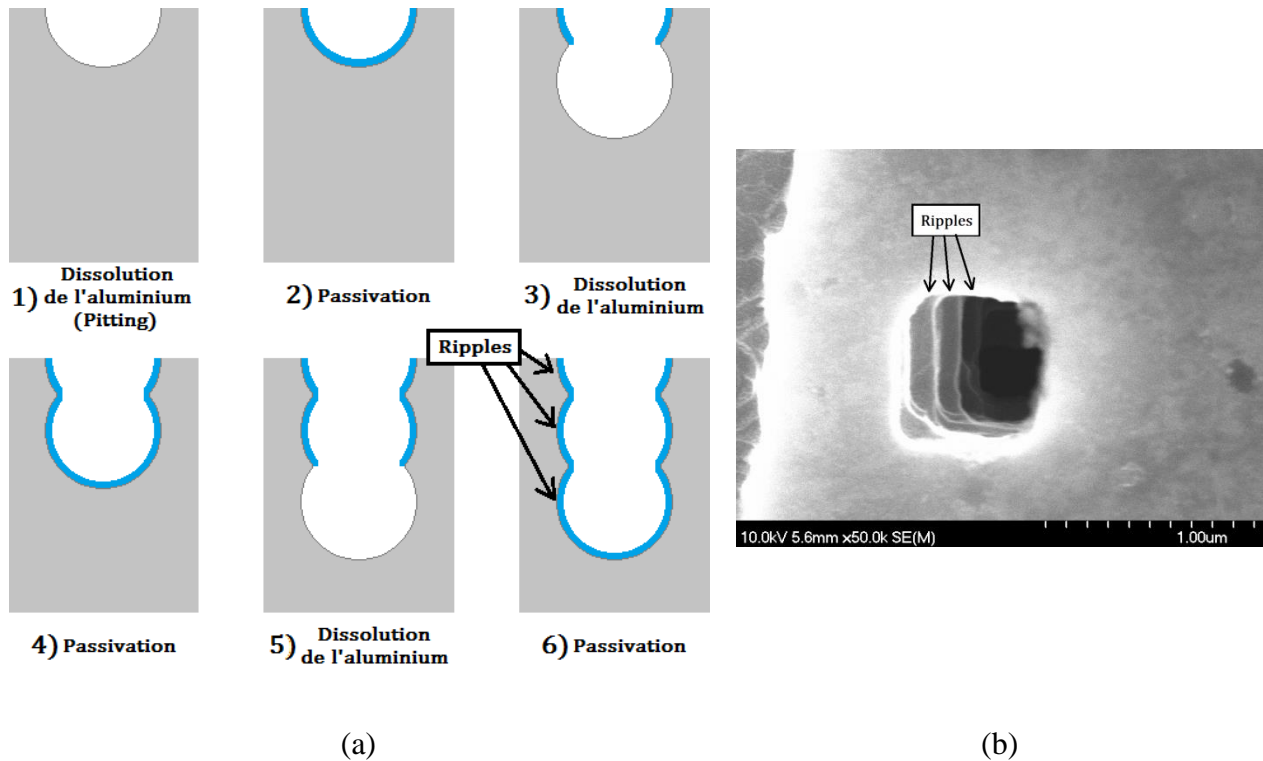


Figure 2-6 : Formation des tunnels dans l'aluminium durant une gravure électrochimique C.C.

- (a) Étapes successives de dissolution et de passivation de l'aluminium créant de longs tunnels verticaux.
 (b) Image de microscope électronique à balayage montrant un tunnel de dessus où on peut observer les encavures (ripples)

Cette technique de gravure est utilisée pour produire les anodes de condensateurs électrolytiques à haute tension (>200 V à 700 V). La raison pour laquelle ces électrodes sont utilisées à haute tension est que la distance moyenne entre les pores est plus élevée que la distance moyenne entre les pores pour la gravure électrochimique à C.A. On peut estimer la distance moyenne entre les pores de la manière suivante. La densité surfacique de pores produite par la gravure électrochimique C.C. est approximativement $\rho = 3,1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Cela signifie qu'un pore occupe en moyenne $3,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$. En supposant que la surface occupée par le pore est carrée et que le pore fait $1 \mu\text{m}$ de côté, on peut estimer la distance moyenne entre chaque pore à $1,5 \mu\text{m}$. À haute tension, la constante d'oxydation vaut environ $1,25 \text{ nm/V}$ [14] et considérant que l'oxyde se forme à partir de chacun des pores, on trouve une tension d'utilisation de $1500\text{nm}/2,5 \text{ nm/V} \approx 600 \text{ V}$ avant que l'oxyde d'aluminium formé à partir de chaque pore ne soit en contact. Voilà pourquoi on utilise cette technique pour les condensateurs électrolytiques à haute tension. Plus loin dans le texte, nous effectuons les calculs théoriques afin de trouver les densités et diamètres de pores optimaux pour différentes tensions d'utilisation.

Nous voyons aussi que les densités et diamètres que l'on peut obtenir grâce à la gravure électrochimique C.C. donnent effectivement des capacités optimales pour des tensions d'utilisation autour de 600 V.

2.1.4 Électropolissage

Jusqu'à maintenant nous avons vu que nous pouvions faire croître de l'alumine à la surface de l'aluminium par anodisation. Cette alumine peut être compacte dans le cas d'une barrière d'oxyde et poreuse dans le cas d'une matrice d'alumine. Ces deux techniques utilisent des solutions acides peu concentrées, de très faibles courants et vont jusqu'à des tensions de 700 V. Nous avons aussi vu qu'avec une solution concentrée contenant du chlore et de fortes densités de courant, on peut attaquer certains plans cristallins plus propices à la dissolution et créer des pores à la surface de l'aluminium comme dans la gravure électrochimique de l'aluminium. Dans le cas où on augmente encore la concentration de la solution avec des acides forts ne contenant pas de chlore et qu'on utilise de fortes densités de courant, il devient possible d'électropolir l'aluminium. Pour l'électropolissage de l'aluminium, la feuille d'aluminium est l'anode et une tige en acier est la cathode. Durant l'électropolissage, la surface de l'aluminium est gravée en totalité. De plus, si la surface n'est pas plane localement, par exemple s'il y a présence de pointes ou de pics d'aluminium, ceux-ci sont gravés préférentiellement dû à la présence d'un fort champ électrique. Différentes solutions et densités de courant peuvent être utilisées pour effectuer de l'électropolissage. Par exemple, on peut utiliser une solution contenant 75:25 d'éthanol (C_2H_6O) et de l'acide perchlorique ($HClO_4$) avec une densité de courant de 100 mA/cm^2 [16, 22]. Il est aussi possible d'utiliser une solution contenant 70 % d'acide phosphorique (H_3PO_4), 25 % d'acide sulfurique (H_2SO_4) et 5 % d'acide nitrique (HNO_3) [18], où on ne précise pas la densité de courant, qui doit être $\sim 100\text{-}200 \text{ mA/cm}^2$. Dans une thèse de doctorat [24], on électropolit l'aluminium à l'aide d'une solution 40 :40 :20 d'acide sulfurique (H_2SO_4), d'acide phosphorique (H_3PO_4) et d'eau (H_2O) avec une densité de courant de 100 mA/cm^2 .

2.2 Capacité théorique et expérimentale avec pores aléatoirement distribués

2.2.1 Capacité théorique avec pores aléatoirement distribués

La théorie sur les condensateurs à pores aléatoires est connue et développée dans l'article « Modelling the capacitance of d.c. etched aluminium electrolytic capacitor foil » de D. Goad [2]. Dans cette section, nous expliquons la théorie pour calculer la capacité des condensateurs électrolytiques à pores aléatoirement distribués que l'on retrouve sur le marché et nous bonifions l'explication par des simulations aidant à mieux visualiser le chevauchement entre les pores. Comme nous venons de le voir précédemment, les électrodes sont gravées avec des méthodes chimiques pour augmenter leur surface de contact avec l'électrolyte. Pour construire le modèle théorique, nous formulons les hypothèses suivantes :

1. Les pores sont distribués aléatoirement sur la surface de l'électrode.
2. La densité surfacique de pores est constante et vaut ρ .
3. Les pores sont cylindriques de longueur, L , ils possèdent une portion creuse à l'intérieur, de diamètre d , et ils possèdent un diamètre extérieur, D_e .

À partir de ces hypothèses, nous pouvons définir la capacité pour un pore, C_p , qui est simplement la capacité d'un condensateur cylindrique, présenté à l'équation suivante :

$$C_p = \frac{2\pi\epsilon L}{\ln(D_e / d)} . \quad (12)$$

La figure 2-7a représente un pore comme un condensateur cylindrique. On peut voir qu'il y a attraction électrostatique entre les charges à l'intérieur du pore, soit les ions de l'électrolyte, et les charges de l'aluminium à l'extérieur du pore.

Connaissant la capacité pour un pore, nous pourrions simplement multiplier la capacité d'un pore par la densité surfacique de pores pour obtenir la capacité surfacique du condensateur. Toutefois, cela ne s'avère pas le cas. Si cela l'était, nous aurions une capacité surfacique infinie, $C_s \rightarrow \infty$, pour une densité de pores infinie, $\rho \rightarrow \infty$. En fait, il faut considérer que les pores ont une dimension finie et qu'ils ne sont pas ponctuels. Ainsi, certains pores se chevauchent, comme

à la figure 2-7b, et il n'y a qu'une partie de la surface externe des pores qui est accessible aux charges circulant dans l'aluminium.

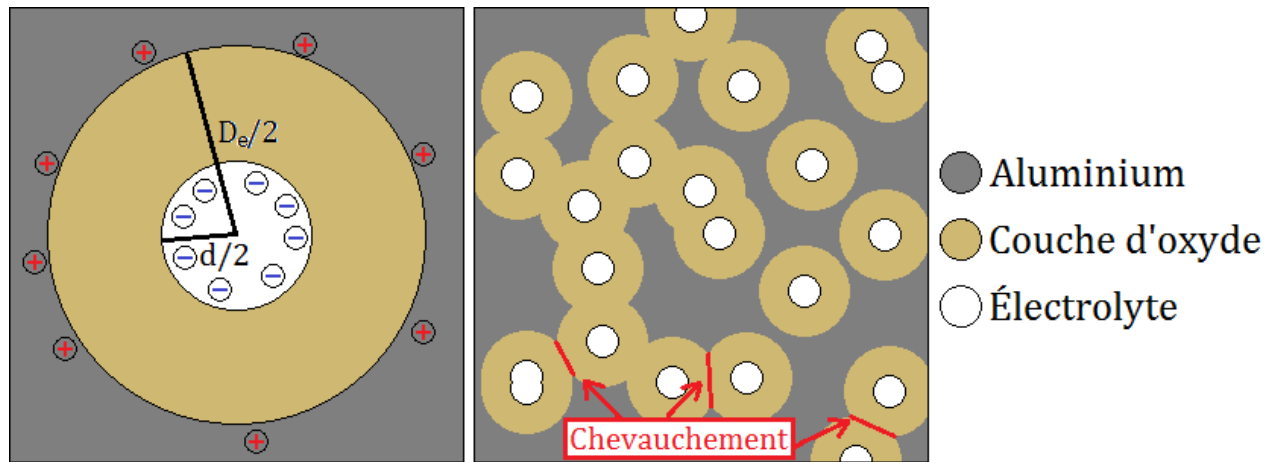


Figure 2-7 : Représentation de pores gravés dans l'aluminium après oxydation

(a) Représentation d'un pore de longueur, L , de diamètre interne, d , et de diamètre externe, D_e , agissant comme un condensateur cylindrique

(b) Distribution aléatoire de pores où certains pores se chevauchent

Ainsi, il faut ajouter une fonction pour considérer la réduction de surface due au chevauchement des pores et obtenir la valeur réelle de la capacité surfacique du condensateur électrolytique. Appelons cette fonction $f(\rho)$, la fraction accessible d'un pore pour les charges circulant dans l'aluminium. On peut écrire la capacité surfacique, C_s , comme à l'équation suivante :

$$C_s = C_p \times \rho \times f(\rho) = \frac{2\pi\epsilon L}{\ln(D_e/d)} \rho f(\rho). \quad (13)$$

Maintenant, il faut que nous trouvions explicitement la fonction $f(\rho)$. Pour ce faire, considérons un pore et considérons sa circonférence extérieure comme une infinité de points. Ensuite, prenons simplement un de ses points et calculons la probabilité qu'il ne soit pas recouvert par un pore de surface $a = \pi D_e^2/4$, si on place ce pore sur une surface A contenant notre point. Cette probabilité s'écrit simplement $1 - a/A$. Si nous plaçons N pores de manière aléatoire sur une surface A , la probabilité que notre point ne soit recouvert par aucun des N pores s'écrit donc $(1 - a/A)^N$. Nous pouvons écrire la surface A en fonction de ρ , soit $A = N/\rho$. Cela

nous permet de réécrire la probabilité que notre point ne soit pas recouvert comme à l'équation suivante :

$$f(\rho) = \left(1 - \frac{a}{A}\right)^N = \left(1 + \frac{-\rho a}{N}\right)^N \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{-\rho a}{N}\right)^N = e^{-\rho a} = e^{-\frac{\rho \pi D_e^2}{4}}. \quad (14)$$

Enfin, nous savons que notre nombre de pores est très grand ($\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$). En prenant la limite où le nombre de pores tend vers l'infini, cette expression devient une exponentielle qui dépend de la densité de pores et du diamètre externe des pores. On peut ajouter que la probabilité qu'un point de la circonférence extérieure d'un pore ne soit pas recouvert est équivalente à tous les autres points. Donc, on peut affirmer que la fraction de surface des pores accessible aux charges circulant dans l'aluminium s'écrit comme celle trouvée pour notre point, soit l'expression de l'équation (14). Cela nous permet de réécrire l'équation (13) comme suit :

$$C_{sA}(\rho, D_e) = \frac{2\pi \varepsilon L}{\ln(D_e / d)} \rho e^{-\frac{\rho \pi D_e^2}{4}} \quad (15)$$

Il serait intéressant de pouvoir relier l'expression de la capacité du condensateur à sa tension d'utilisation. Pour y parvenir, nous n'avons qu'à exprimer le diamètre extérieur, D_e , en fonction de la tension d'utilisation, ΔV . En se référant à la figure 2-7a, on voit que le diamètre extérieur est égal au diamètre intérieur plus 2 fois l'épaisseur de la barrière d'oxyde. Il se trouve que l'épaisseur de cette barrière d'oxyde dépend de la tension d'utilisation du condensateur. Cette relation est approximativement linéaire, donc on peut écrire l'équation suivante :

$$D_e = d + 2K_0 \Delta V, \quad (16)$$

où K_0 est la constante d'oxydation. Pour confirmer l'exactitude de l'équation (15), nous avons effectué une simulation numérique, avec le programme Matlab, de pores aléatoirement distribués. Voici comment nous avons procédé pour effectuer la simulation. Pour une densité de pores ρ , nous choisissons un nombre de pores fini, N , par exemple, $N = 1000$. Cela nous permet de distribuer aléatoirement les N pores sur une surface $A = N/\rho$. Par la suite, on choisit une tension d'utilisation, ΔV , et un diamètre interne de pores, d , ce qui nous permet de définir le diamètre externe, D_e , avec l'équation (16). Enfin, les pores ont une longueur, L .

Une fois les paramètres connus, il faut déterminer la fraction accessible aux charges circulant dans l'aluminium. Pour ce faire, nous discrétisons la circonférence extérieure des pores en k points. Pour déterminer si un point de circonférence est accessible aux charges, il suffit de vérifier si ce point ne se trouve pas à l'intérieur d'un autre pore. Ainsi, on définit la fraction accessible aux charges par le rapport entre les points de circonférence accessibles sur le nombre total de points de circonférence.

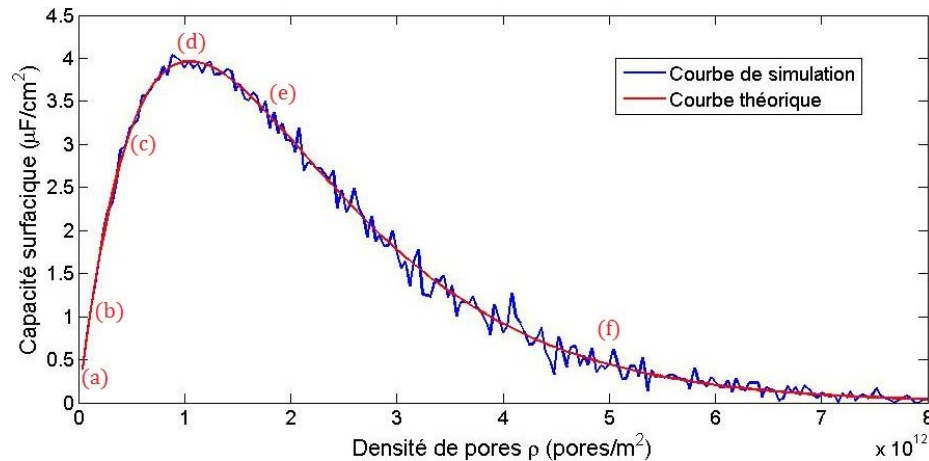


Figure 2-8 : Capacité surfacique théorique et de simulation en fonction de la densité de pores. Cette courbe montre qu'initialement la capacité surfacique augmente linéairement avec la densité de pores (a,b). Par la suite, le chevauchement entre les pores devient important, il y a passage par un maximum (c, d, e) et enfin une décroissance exponentielle (f). Voir figure 2-9.

Paramètres : $d = 0,5 \mu\text{m}$, $L = 110 \mu\text{m}$, $D_e = 1,1 \mu\text{m}$ ($K_0 = 1,5 \text{ nm/V}$ et $\Delta V = 200 \text{ V}$)
(Le code de simulation fait en Matlab est disponible à l'annexe 5)

Cette simulation nous permet d'obtenir la capacité surfacique en fonction de la densité de pores. La figure 2-8 montre la courbe obtenue par simulation, en bleu, et la courbe obtenue théoriquement, en rouge. On voit que la simulation est bien en accord avec la théorie. Cela nous permet de confirmer que le modèle théorique proposé est valide. Il ne reste seulement qu'à voir s'il représente bien la capacité des condensateurs sur le marché.

Avant de comparer la capacité théorique et la capacité expérimentale, regardons l'effet de la densité surfacique de pores sur la capacité d'un condensateur ayant une tension d'utilisation de 200 V. La figure 2-9 montre la distribution aléatoire de pores pour une surface $A = 5 \times 10^{-11} \text{ m}^2$, pour 6 densités surfaciques différentes de pores. Sur les figures, les parties de circonférences de pores en rouge représentent la circonférence accessible aux charges dans l'aluminium, et les parties en bleu, la circonférence inaccessible. Les figures a et b de la figure

2-9 montrent la distribution aléatoire de pores pour une faible densité surfacique. Ces deux figures se trouvent dans la région où la capacité surfacique augmente linéairement avec la densité tel que représenté sur la figure 2-8. Les figures c, d et e sont à une densité surfacique où il y a transition entre la région linéaire et exponentielle décroissante de la capacité surfacique. C'est à ces densités que la capacité surfacique est maximale, car il y a un bon compromis entre la densité surfacique et la fraction accessible des pores. Enfin, la figure 2-9f montre que pour une densité trop élevée, la capacité est petite due aux multiples chevauchements.

Maintenant, nous connaissons la capacité surfacique théorique d'un condensateur électrolytique à pores distribués aléatoirement. Il serait intéressant de connaître la densité surfacique, ρ_m , et le diamètre extérieur des pores, D_m , maximisant cette capacité surfacique. Les équations

$$\rho_m = \frac{4}{\pi D_m^2} \quad (17)$$

$$\frac{C_0 \Delta V}{(D_m - 2C_0 \Delta V) \ln(D_m / (D_m - 2C_0 \Delta V))} = \rho_m \frac{\pi D_m^2}{4} \quad (18)$$

représentent le système de deux équations que nous devons résoudre pour trouver ρ_m et D_m . Notons que nous avons remplacé le diamètre interne, d , par $d = D_e - 2C_0 \Delta V$.

Nous pouvons directement substituer l'équation (17) dans l'équation (18), et en posant le changement de variable $\gamma = D_m / C_0 \Delta V$, on obtient l'équation ci-dessous

$$(\gamma - 2) \ln \left(\frac{\gamma}{\gamma - 2} \right) = 1. \quad (19)$$

Cette équation peut être résolue numériquement et on trouve que $\gamma = 2.795905$. Ainsi le diamètre externe des pores maximisant la capacité est donné à l'équation (20). Pour trouver la densité de pores maximisant la capacité, il suffit de substituer l'équation

$$D_m = \gamma C_0 \Delta V \quad (20)$$

dans l'équation (17) et on obtient :

$$\rho_m = \frac{4}{\pi \gamma^2 C_0^2 \Delta V^2}. \quad (21)$$

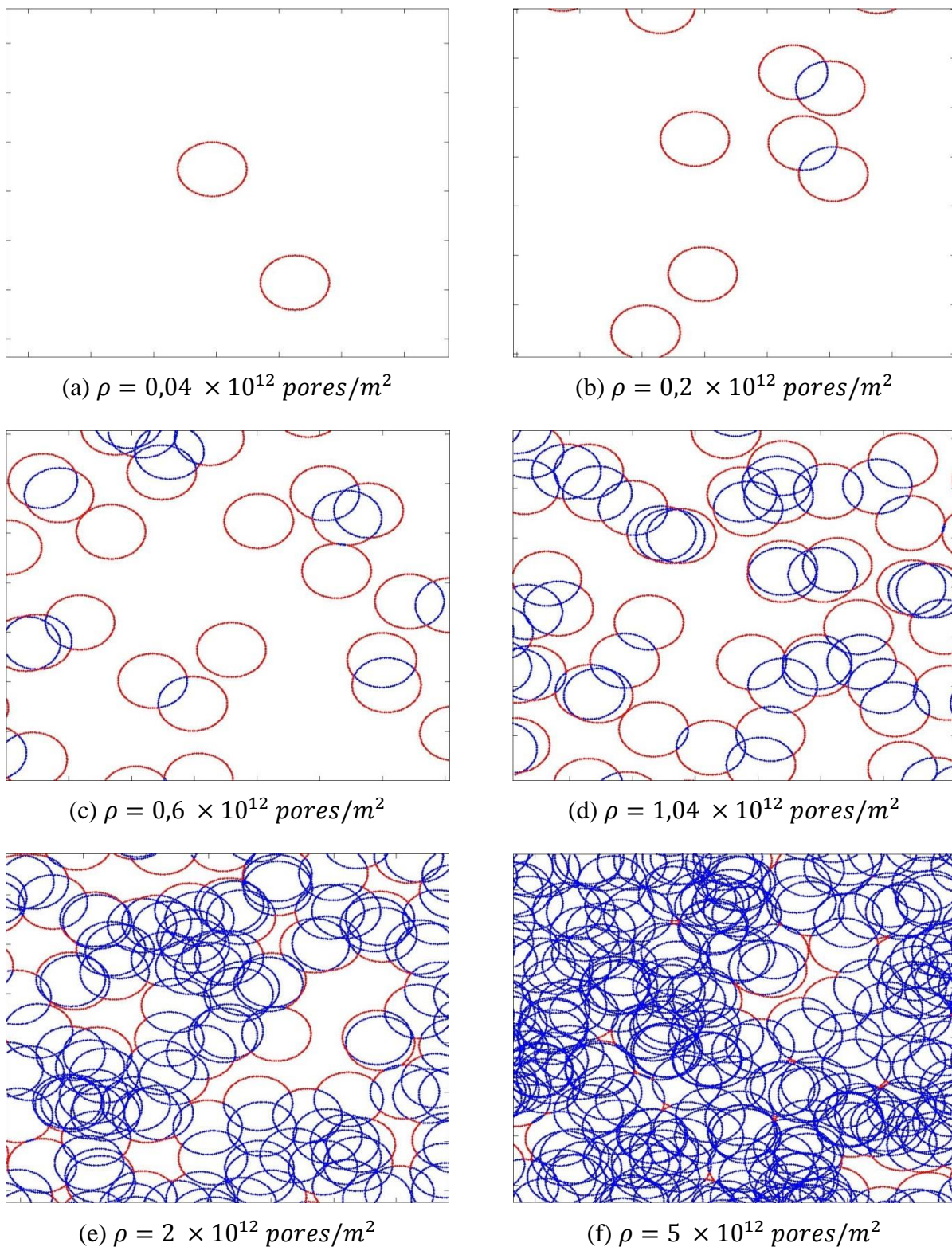


Figure 2-9 : Chevauchement entre les pores pour différentes densités de pores
En rouge, surface accessible aux charges circulant dans l'aluminium. **En bleu**, surface inaccessible découlant du chevauchement. Chaque graphique possède la même surface ($A = 5 \times 10^{-11} \text{ m}^2$).
 Paramètres : $d = 0,5 \mu\text{m}$, $D_e = 1,1 \mu\text{m}$ ($C_0 = 1,5 \text{ nm/V}$ et $\Delta V = 200 \text{ V}$)

Grâce aux équations (17) et (20), nous pouvons écrire la capacité surfacique maximale pour un condensateur électrolytique avec pores aléatoirement distribués, C_{sA}^m . L'équation

$$C_{sA}^m = \left(\frac{8\varepsilon L}{e\gamma^2 C_0^2 \ln(\gamma / (\gamma - 2))} \right) \frac{1}{\Delta V^2} \quad (22)$$

montre que cette capacité est inversement proportionnelle à la tension d'utilisation au carré. Goad, D. obtient le même résultat à la référence [2]. Ainsi, selon [2], l'énergie surfacique maximale pouvant être emmagasinée, peu importe la tension d'utilisation, est constante et est donnée par l'équation

$$E_{sA}^m = \frac{4\varepsilon L}{e\gamma^2 C_0^2 \ln(\gamma / (\gamma - 2))}. \quad (23)$$

Typiquement, l'épaisseur des électrodes en aluminium dans les condensateurs électrolytiques est de 110 μm . En entrant cette épaisseur dans l'équation (23) et en supposant que $\varepsilon_r = 11$ et que $C_0 = 1,1 \text{ nm/V}$, on trouve que l'énergie surfacique maximale pour une électrode gravée avec des pores aléatoirement distribués est de 132,6 mJ/cm^2 .

2.2.2 Réduction du diamètre des pores durant l'oxydation

Pour comparer la capacité surfacique théorique à la capacité surfacique expérimentale, il faut aussi prendre en compte que le diamètre initial des pores diminue lors de l'oxydation [2]. Initialement, les pores sont gravés à la surface de feuilles d'aluminium. Par la suite, ces feuilles sont oxydées dans le but de les utiliser dans les condensateurs électrolytiques. Puisque l'alumine possède un plus grand volume que l'aluminium non oxydé, l'alumine remplit l'espace vide initial du pore, de diamètre d_i , comme on peut le voir à la figure 2-10. Notons que $d < d_i$. Dans ce qui suit nous développons une expression simple nous permettant d'écrire le diamètre final du pore, d , en fonction du diamètre initial du pore, d_i .

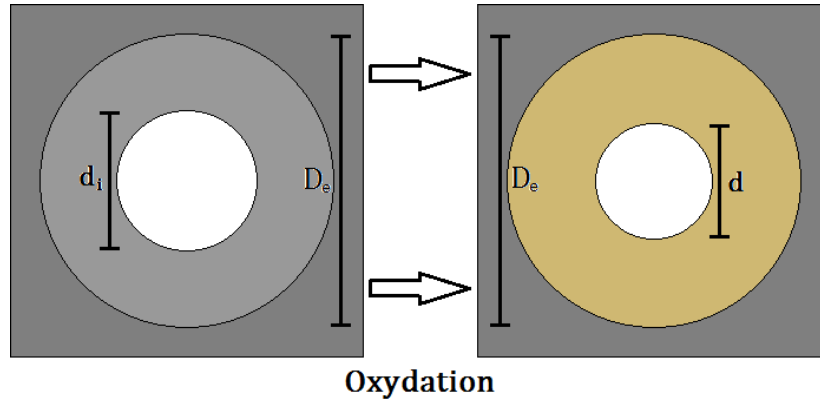


Figure 2-10 : Représentation schématique d'un pore avant et après son oxydation
La zone en gris pâle représente l'aluminium qui sera oxydé et la zone en beige représente l'aluminium oxydé. D_e est le diamètre externe d'un pore oxydé, d_i est le diamètre d'un pore gravé dans l'aluminium et d est le diamètre interne d'un pore oxydé.

Partons du principe de conservation de la masse d'aluminium durant l'oxydation, donné par l'équation

$$m_{Al} = m_{Al} . \quad (24)$$

Il est possible de réécrire cette masse en fonction du volume d'aluminium qui sera oxydé, V_{Al} , et du volume d'aluminium oxydé, $V_{Al_2O_3}$, comme par l'équation

$$\rho_{Al} V_{Al} = \frac{2M_{Al}}{M_{Al_2O_3}} m_{Al_2O_3} = \frac{2M_{Al}}{M_{Al_2O_3}} \rho_{Al_2O_3} V_{Al_2O_3} . \quad (25)$$

Par la suite, on peut placer les constantes d'un côté de l'équation et, appeler cette constante K et écrire les volumes en fonction des dimensions indiquées à la figure 2-10. On obtient l'équation

$$K = \frac{\rho_{Al} M_{Al_2O_3}}{2\rho_{Al_2O_3} M_{Al}} = \frac{V_{Al_2O_3}}{V_{Al}} = \frac{\pi(D_e^2 - d^2)L}{\pi(D_e^2 - d_i^2)L} = \frac{(D_e^2 - d^2)}{(D_e^2 - d_i^2)} . \quad (26)$$

Enfin, il est possible d'exprimer le diamètre extérieur des pores à l'aide de l'équation (16), ce que nous permet d'obtenir une relation entre d et d_i en fonction de la tension d'anodisation,

$$((d + 2C_0\Delta V)^2 - d^2) = K((d + 2C_0\Delta V)^2 - d_i^2) . \quad (27)$$

Notons ici que l'on suppose que la totalité de l'aluminium est convertie en alumine.

2.2.3 Capacité expérimentale avec pores aléatoirement distribués

Pour comparer la capacité théorique maximale trouvée à l'équation (22), nous utilisons les meilleures capacités surfaciques en fonction de la tension d'utilisation obtenue par deux compagnies distinctes. Les capacités surfaciques disponibles sur les sites web des compagnies A et B sont tracées à la figure 2-11. Pour la courbe de capacité théorique, nous avons utilisé les valeurs suivantes dans l'équation (22) : $\varepsilon = 9,74 \times 10^{-11} \text{ s}^4 \text{ A}^2 / \text{m}^3 \text{ kg}$, $L = 55 \mu\text{m}$ et $C_0 = 1,2 \text{ nm/V}$. Cela signifie que la permittivité relative choisie est de 11, soit une valeur moyenne, car cette valeur varie de ~9,8-12 dépendamment de la densité de l'alumine. Le choix de la longueur, L , repose sur l'épaisseur des électrodes d'aluminium utilisées en industrie qui est de $110 \mu\text{m}$. On choisit $L = 55 \mu\text{m}$, car on grave des pores de $55 \mu\text{m}$ sur chaque côté de l'électrode. La constante d'oxydation est une valeur moyenne, car elle varie de $1,4 \text{ nm/V}$ à basse tension à 1 nm/V à haute tension. Enfin, on multiplie la capacité de l'équation (22) par deux, car l'électrode possède deux côtés et on obtient la capacité surfacique théorique maximale pour des pores distribués aléatoirement, figure 2-11.

Sur cette figure, on peut aussi observer la capacité surfacique pour un condensateur ayant des électrodes sans pore, soit avec une surface plane. Puisque cette capacité surfacique est très faible, un graphique supplémentaire à droite permet de mieux voir l'ordre de grandeur de cette capacité. La capacité surfacique de ces électrodes planes est donnée par l'équation

$$C_{sp} = \frac{\varepsilon}{C_0 \Delta V} \quad (28)$$

et on doit encore multiplier par deux, car l'électrode possède deux côtés.

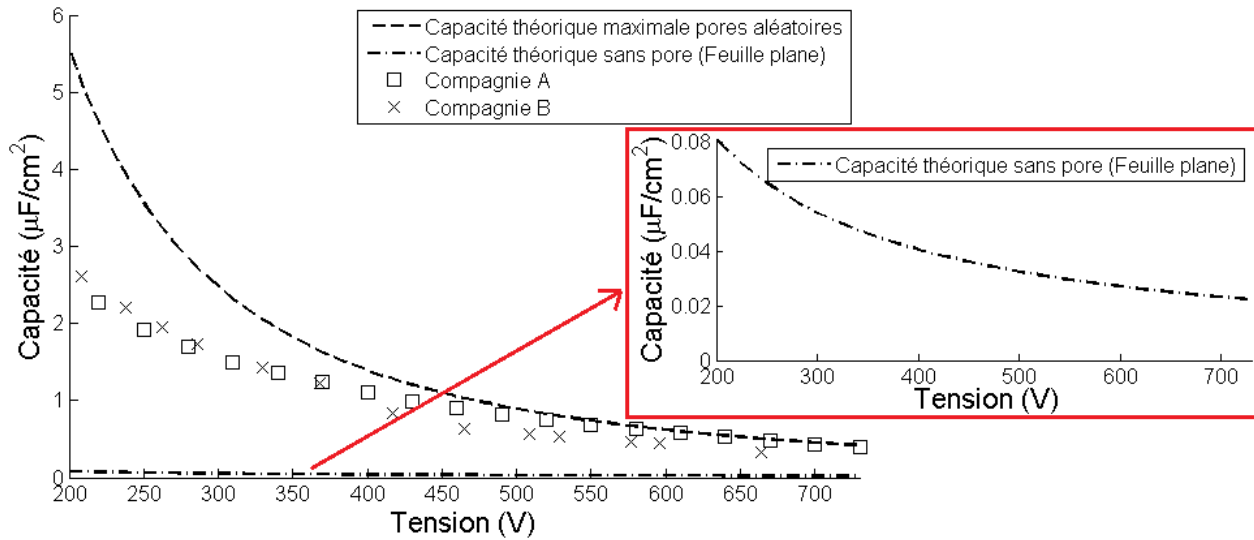


Figure 2-11 : Capacité surfacique de deux compagnies comparée à la capacité théorique maximale pour des pores distribués aléatoirement et à la capacité d'une feuille plane
On constate que la gravure des électrodes augmente beaucoup la capacité d'une électrode initialement plane. On constate aussi que la théorie sur la capacité surfacique des pores représente bien les capacités obtenues par les compagnies A et B.

Sur la figure 2-11, on constate que la capacité théorique maximale pour des pores aléatoirement distribués décrits très bien la capacité des électrodes ayant des tensions d'utilisation autour de 600 V. Cela signifie que le diamètre initial des pores et la densité de pores obtenue par la gravure chimique de l'aluminium sont optimaux pour ces tensions d'utilisation. Avec une constante d'oxydation de $C_0 = 1,2 \text{ nm/V}$ et une tension d'utilisation de 600 V, on a les paramètres suivants : $d_i^{600V} = 1,07 \text{ } \mu\text{m}$ et $\rho^{600V} = 3,14 \times 10^{11} \text{ pores/m}^2$, soit le diamètre initial de pores et la densité de pores probablement obtenus par gravure chimique de l'aluminium. Dans les articles traitant du sujet, on indique que le diamètre initial des pores est d'environ $1 \text{ } \mu\text{m}$ avec des densités de pores de l'ordre de $10^{11} \text{ pores/m}^2$ [31, 32]. Un autre article indique des diamètres plus petits, $\sim 750 \text{ nm}$, et des densités de $\sim 3,6 \times 10^{11} \text{ pores/m}^2$ [27], mais les pores n'atteignent que des longueurs de $35 \text{ } \mu\text{m}$. Selon ces données, il y a de bonnes raisons de croire que, pour obtenir des pores de longueur maximale, les compagnies gravent l'aluminium et obtiennent des pores de $\sim 1 \text{ } \mu\text{m}$, des densités de $\sim 3 \times 10^{11} \text{ pores/m}^2$ et des longueurs $L \cong 55 \text{ } \mu\text{m}$.

Supposons qu'on ne puisse pas modifier de beaucoup les paramètres obtenus par la gravure de l'aluminium et que ces paramètres ne changent pas en fonction de la tension d'utilisation, contrairement à la capacité maximale théorique avec pores aléatoirement distribués.

Utilisons les paramètres suivants : $d_i^{600V} = 1,07 \mu\text{m}$, $\rho^{600V} = 3,14 \times 10^{11} \text{ pores/m}^2$ et $L \cong 55 \mu\text{m}$. Pour calculer les nouvelles capacités, on utilise l'équation (15), où le diamètre interne des pores, d , est calculé avec l'équation (27), le diamètre externe des pores, D_e , est calculé avec l'équation (16), et on considère la densité de pores constante. Cela nous permet d'obtenir la courbe théorique corrigée présentée à la figure 2-12. On voit que cette courbe représente très bien les capacités surfaciques obtenues en industrie. L'écart restant entre 200V et 500 V peut s'expliquer par le fait que la constante d'oxydation est plus élevée et que la permittivité relative est plus petite dû à la plus faible densité de l'alumine à basse tension.

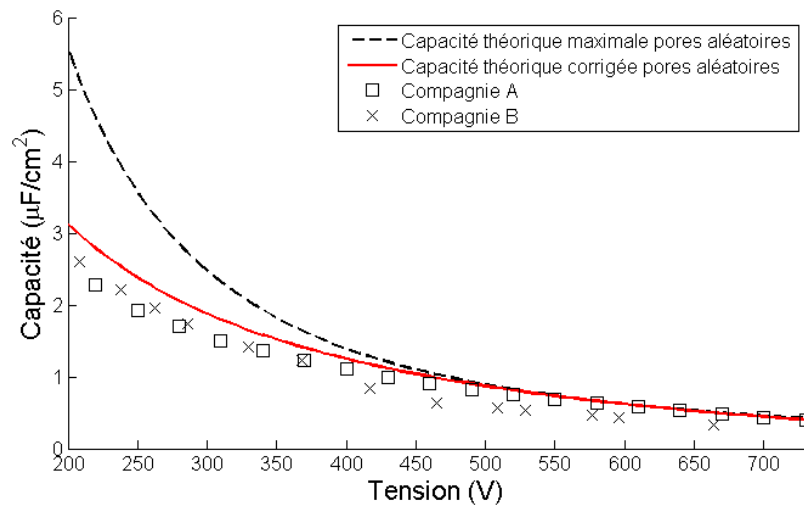


Figure 2-12 : Capacité théorique corrigée tenant compte des paramètres physiques accessibles
La capacité surfacique théorique corrigée représente très bien la capacité surfacique obtenue par les compagnies A et B.

2.2.4 Capacité théorique avec pores ordonnés

Dans la section précédente, nous avons montré les capacités atteignables à l'aide de la gravure chimique de l'aluminium pour les condensateurs électrolytiques. La figure 2-11 nous montre l'énorme gain en capacité obtenue par gravure de l'aluminium par rapport à une feuille d'aluminium plane. C'est une augmentation de capacité très importante, mais il est possible d'obtenir une capacité encore plus grande en éliminant le chevauchement. L'effet du chevauchement se reflète par l'exponentielle décroissante à l'équation (15). Supposons qu'il soit possible d'ordonner les pores de manière à éliminer tout chevauchement entre les pores, tel que représenté à la figure 2-13.

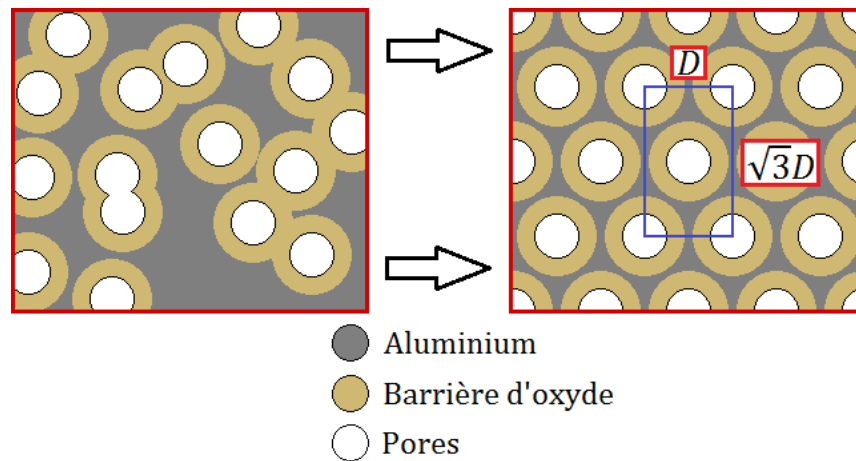


Figure 2-13 : Passage d'une structure de pores aléatoires vers une structure de pores ordonnés
 Pour la figure de droite, la capacité est maximale juste avant qu'il y ait contact entre les oxydes de chaque pore.

En choisissant cette géométrie, nous allons voir que la capacité de notre condensateur électrolytique est augmentée. Nous allons montrer que la capacité surfacique maximale pour une tension d'utilisation donnée est inversement proportionnelle au carré de cette tension d'utilisation comme pour une distribution aléatoire de pores. Ainsi, l'énergie surfacique est aussi constante.

D'abord, nous devons déterminer la capacité surfacique, C_{so} , pour le type de condensateur proposé. Pour ce faire, nous supposons encore que la capacité pour un pore, C_p , est la capacité d'un condensateur cylindrique. Nous utilisons les mêmes paramètres que pour les condensateurs à pores distribués aléatoirement, soit, L , pour la longueur des pores, D_e , pour le diamètre externe des pores et, d , pour le diamètre interne des pores. Il faut noter que le diamètre externe des pores doit être égal au diamètre interpores, D , de la matrice d'alumine pour obtenir la capacité surfacique maximale pour une tension donnée. Ainsi, on obtient la capacité surfacique pour un pore comme à l'équation (12) où, dans ce cas, $D_e = D$.

Pour la densité surfacique de pores, ρ , la relation est assez simple à calculer. Sur la figure 2-13, on peut voir qu'il y a 2 pores pour une surface de $\sqrt{3}D^2$. Ainsi, la densité surfacique de pores est donnée par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{2}{\sqrt{3}D^2}. \quad (29)$$

Enfin, on obtient la capacité surfacique par la multiplication de la capacité pour un pore et la densité surfacique. Cette fois, il n'y a pas de fonction pour tenir compte du chevauchement des pores, car avec la géométrie choisie, il n'y a aucun chevauchement entre les pores. Cela reste vrai tant qu'on est à la bonne tension d'utilisation. L'équation

$$C_{so} = \frac{4\pi\epsilon L}{\sqrt{3}D^2 \ln(D/d)} \quad (30)$$

donne la capacité surfacique.

Maintenant, nous optimisons la capacité pour une tension d'utilisation donnée. Nous savons que pour une certaine tension d'utilisation, le diamètre externe est donné par l'équation (16). Donc, nous pouvons exprimer le diamètre des pores en fonction du diamètre interpores, identique au diamètre externe, et de la tension d'utilisation. Cela nous permet de réécrire la capacité surfacique comme à l'équation suivante :

$$C_{so} = \frac{4\pi\epsilon L}{\sqrt{3}D^2 \ln(D/(D-2C_0\Delta V))}. \quad (31)$$

Pour obtenir la capacité maximale, il ne reste qu'à maximiser C_{so} en fonction de D . L'équation

$$\frac{dC_{so}}{dD} = \frac{-8\pi\epsilon L}{\sqrt{3}D^3 \ln(D/(D-2C_0\Delta V))} \left(1 - \frac{C_0\Delta V}{(D-2C_0\Delta V) \ln(D/(D-2C_0\Delta V))} \right) \quad (32)$$

montre la dérivée de C_{so} par rapport à D .

Pour obtenir le maximum, cette dérivée doit être égale à 0. Donc, on peut voir que la parenthèse doit être égale à 0. En réarrangeant les termes, on trouve que le diamètre interpores maximisant la capacité, D_m , est donné par l'équation

$$\frac{C_0\Delta V}{(D_m - 2C_0\Delta V) \ln(D_m/(D_m - 2C_0\Delta V))} = 1. \quad (33)$$

Cette équation est exactement la même que l'équation (18), celle obtenue pour les condensateurs à pores distribués aléatoirement. Cela signifie que nous avons exactement la même relation qu'à l'équation (20), entre le diamètre externe de pores maximisant la capacité surfacique et la tension d'utilisation.

Enfin, il ne reste qu'à utiliser l'équation (20) pour trouver la valeur de la capacité surfacique maximale à pores ordonnés, C_{sO}^m , pour une tension d'utilisation donnée. Le résultat est présenté par l'équation ci-dessous

$$C_{sO}^m = \left(\frac{4\pi\epsilon L}{\sqrt{3}\gamma^2 C_0^2 \ln(\gamma / (\gamma - 2))} \right) \frac{1}{\Delta V^2}. \quad (34)$$

On voit que ce résultat est aussi inversement proportionnel au carré de la tension d'utilisation, comme à l'équation (22). L'énergie surfacique maximale est aussi une constante, comme à l'équation (23), et est donnée par l'équation

$$E_{sO}^m = \frac{2\pi\epsilon L}{\sqrt{3}\gamma^2 C_0^2 \ln(\gamma / (\gamma - 2))}. \quad (35)$$

Nous connaissons maintenant la capacité surfacique maximale pour les deux types de condensateurs électrolytiques, soit avec pores aléatoirement distribués, soit avec pores ordonnés. Si on fait le rapport de C_{sO}^m et C_{sA}^m , comme dans cette équation

$$G = \frac{C_{sO}^m}{C_{sA}^m} = \frac{E_{sO}^m}{E_{sA}^m} = \frac{\pi e}{2\sqrt{3}} \simeq 2,47, \quad (36)$$

nous pouvons remarquer que le fait d'ordonner les pores pourrait théoriquement augmenter la capacité des condensateurs électrolytiques de 150%, soit 2,5 fois la capacité maximale des condensateurs électrolytiques à pores aléatoirement distribués.

Enfin, si on reprend les figures vues plus tôt, soient la figure 2-11 et la figure 2-12 et qu'on y ajoute la courbe de capacité théorique maximale pour des pores ordonnés, on peut facilement voir l'impact d'ordonner les pores. Certes, la capacité théorique maximale des condensateurs électrolytiques à pores ordonnés pourrait elle aussi être corrigée à la baisse. Une meilleure connaissance des capacités expérimentales pour ces condensateurs nous permettrait de le faire.

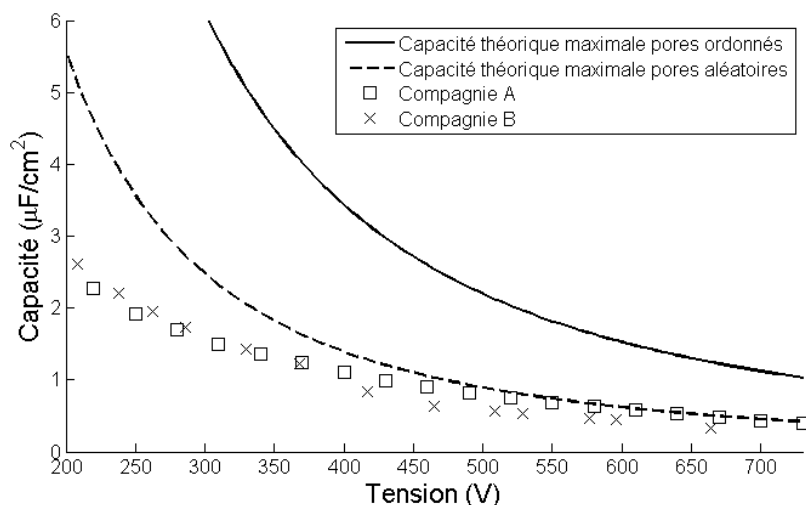


Figure 2-14 : Capacité théorique maximale avec pores ordonnés

Les courbes de capacité théorique maximale pour des pores distribués aléatoirement et les courbes de capacité des compagnies A et B sont représentées à titre de comparaison

2.3 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons vu les techniques d'électrochimie de l'aluminium utilisées dans la fabrication des condensateurs électrolytiques. Pour commencer, nous avons parlé d'anodisation de l'aluminium permettant la formation de barrières d'oxyde pour de faibles concentrations d'électrolyte et la formation de matrices d'alumine pour de fortes concentrations d'électrolyte. Les matrices d'alumine peuvent être décrites par trois paramètres, l'épaisseur, $L_{Al_2O_3}$, le diamètre interpores, D , et le diamètre des pores, $d_{Al_2O_3}$. Il est possible de contrôler chacun de ces paramètres. Dans le cas de l'épaisseur, nous pouvons la connaître en temps réel, grâce à la mesure du courant dans le temps nous donnant la charge totale d'anodisation. Pour le diamètre interpores, il est proportionnel à la tension d'anodisation ($\sim 2,5$ nm/V) et le diamètre des pores peut être contrôlé par gravure isotrope dans l'acide phosphorique 5 %. Nous avons aussi exposé qu'il était possible de graver électrochimiquement l'aluminium dans une solution de HCl. En appliquant un courant alternatif C.A., on produit une surface très poreuse largement utilisée dans les condensateurs électrolytiques à basse tension (< 200 V) et aussi comme cathode. Avec un courant continu C.C., on produit des pores verticaux de ~ 1 μ m de diamètre et jusqu'à 50 μ m de long. On utilise plutôt ces électrodes à pores verticaux pour les condensateurs électrolytiques à haute tension (> 200 V). Enfin, nous avons vu qu'à très fort courant, il était possible d'électropolir l'aluminium.

Dans la seconde partie du chapitre, nous avons calculé la capacité surfacique théorique pour des condensateurs électrolytiques à pores aléatoires et à pores ordonnés. Pour une distribution aléatoire de pores, nous avons trouvé que la capacité surfacique était proportionnelle à la capacité pour un pore et la densité surfacique de pores. Toutefois, en considérant le chevauchement entre les pores, nous avons montré qu'il faut moduler cette capacité par une exponentielle décroissante ayant comme argument la densité surfacique de pores multipliée par le diamètre interpores au carré. En maximisant l'équation (15), on trouve que la capacité surfacique maximale aléatoire est inversement proportionnelle au carré de la tension d'utilisation, donnant ainsi une énergie surfacique maximale constante ($\sim 130 \text{ mJ/cm}^2$).

Une structure ordonnée de pores nous permet d'éliminer le chevauchement qu'on retrouve pour une distribution de pores aléatoires. Les limites sont plutôt fixées par la distance interpores, qui détermine la densité surfacique de pores et la tension maximale d'utilisation du condensateur. La capacité surfacique maximale ordonnée est aussi inversement proportionnelle au carré de la tension d'utilisation donnant ainsi une énergie surfacique constante. Le rapport des capacités et énergies surfaciques maximales ordonnées sur aléatoires donne une valeur de 2,47. Cela signifie qu'il serait théoriquement possible d'augmenter la capacité et l'énergie surfacique d'un facteur 2,47.

CHAPITRE 3 FABRICATION DES ÉLECTRODES

3.1 Utilisation d'un masque pour la gravure de l'aluminium

3.1.1 Littérature sur le sujet

L'utilisation d'un masque en vue d'ordonner les pores gravés chimiquement dans l'aluminium n'est pas nouvelle. Le masque n'autorise la gravure de l'aluminium qu'aux endroits qu'il ne couvre pas. Dans un premier cas, J.-H. Jang et al. ont déjà essayé d'ordonner les pores à l'aide d'un masque de résines SU-8 reproduisant une structure de pores ordonnés, mais selon une géométrie carrée simple comme à la figure 3-1. Dans l'article, on indique les données suivantes : $D = 6 \mu\text{m}$, $\Delta V = 550 \text{ V}$, $d = 3,5 \mu\text{m}$ et $L = 20 \mu\text{m}$. Pour calculer la capacité théorique de leur condensateur, nous utilisons l'équation (30), où D dans le logarithme naturel est calculé avec l'équation (16), car il ne coïncide pas avec la distance interpores dans ce cas. Avec une permittivité relative de $\varepsilon_r = 11$, on obtient une valeur théorique de 58 nF/cm^2 . Même si la géométrie n'est pas exactement la même, la valeur obtenue est une très bonne approximation, car dans l'article, on rapporte une valeur de 45 nF/cm^2 [33]. La différence entre les deux provient bien sûr de la différence de géométrie, mais aussi de la densité de pores qui est inférieure, car il n'y a pas formation de pores à chaque ouverture du masque. Finalement, si on compare cette valeur à celle d'un condensateur plan non gravé, étant de 12 nF/cm^2 , on constate une augmentation significative d'un facteur 4. Toutefois, la technique de gravure électrochimique traditionnelle nous permet d'obtenir des capacités de l'ordre de $C_s = 346 \text{ nF/cm}^2$ pour une augmentation d'un facteur 30 [1]. Cette différence s'explique par le fait que la tension d'utilisation du condensateur de l'article devrait être d'environ 1000 V pour être à son plein potentiel et que la longueur des pores n'est que de $20 \mu\text{m}$. Fukushima et al. [34] obtiennent des résultats de gravure semblables avec un masque de pores ordonnés hexagonalement, mais ne transmettent aucune donnée de capacité.

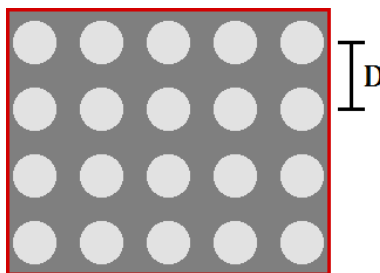


Figure 3-1 : Géométrie carrée simple comme structure ordonnée de pores
D est la distance entre les plus proches voisins d'un pore.

Dans un autre article, Fukushima et al. [35] ont utilisé une imprimante à polymère ultra précise déposant un point de polymère où il y aura un futur pore dans l'aluminium. Par la suite, ils ont formé une barrière d'oxyde et dissout les points de polymères laissant ainsi un masque d'oxyde carré simple comme à la figure 3-1. Enfin, ils ont gravé l'aluminium dans une solution de HCl. Cependant, aucune mesure de capacité n'est donnée dans l'article.

H. Asot et al. ont essayé de couvrir la surface de l'aluminium avec des sphères de polystyrène colloïdales [36]. À l'aide de ce masque, ils ont démontré que les pores ne s'initiaient qu'aux endroits non couverts par les sphères de polystyrène. Malgré le fait que cette technique empêche la formation de pores sous les sphères diminuant ainsi de beaucoup la surface gravée, cette technique permet un certain contrôle de la densité de pores et de leur localisation dépendamment du diamètre des sphères.

3.1.2 Étapes de fabrication de l'anode

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté différentes techniques d'électrochimie de l'aluminium, pour l'oxyder, le graver et le polir. Nous avons vu que ces techniques d'électrochimie permettent de fabriquer les électrodes des condensateurs électrolytiques. Par exemple, on commence par électropolir les électrodes, on les grave électrochimiquement, en C.A. pour la cathode et en C.A. ou C.C. pour l'anode, dépendamment de la tension d'utilisation. Enfin, on oxyde l'anode pour obtenir les condensateurs fabriqués sur le marché. Dans ce qui suit, nous ajoutons une technique d'électrochimie de l'aluminium dans la fabrication de l'anode du condensateur électrolytique, soit l'anodisation de l'aluminium en matrice d'alumine. La matrice d'alumine est utilisée comme masque dans le but d'ordonner les pores qui seront gravés dans

l'aluminium et d'augmenter la capacité de l'anode d'un facteur pouvant aller jusqu'à 2,5 si on considère les capacités théoriques maximales aléatoires et ordonnées.

La fabrication améliorée de l'anode comporte 4 étapes distinctes utilisant 3 techniques d'électrochimie vue au chapitre 2. Les 4 étapes sont présentées à la figure 3-2. En parallèle, nous avons placé la maîtrise de la gravure chimique de l'aluminium, l'autre technique d'électrochimie vue au chapitre 2. La première étape consiste à la fabrication de matrice d'alumine à grands pores. L'étape 2 consiste en la gravure de la barrière d'oxyde dans la matrice d'alumine. L'étape 3, l'étape cruciale dans la fabrication de l'anode, consiste en la gravure de l'aluminium assistée d'un masque d'alumine. L'étape 4 consiste à graver le masque d'alumine et à oxyder l'anode en vue de l'utiliser comme électrode. L'oxydation de l'anode sera vue au chapitre 4.

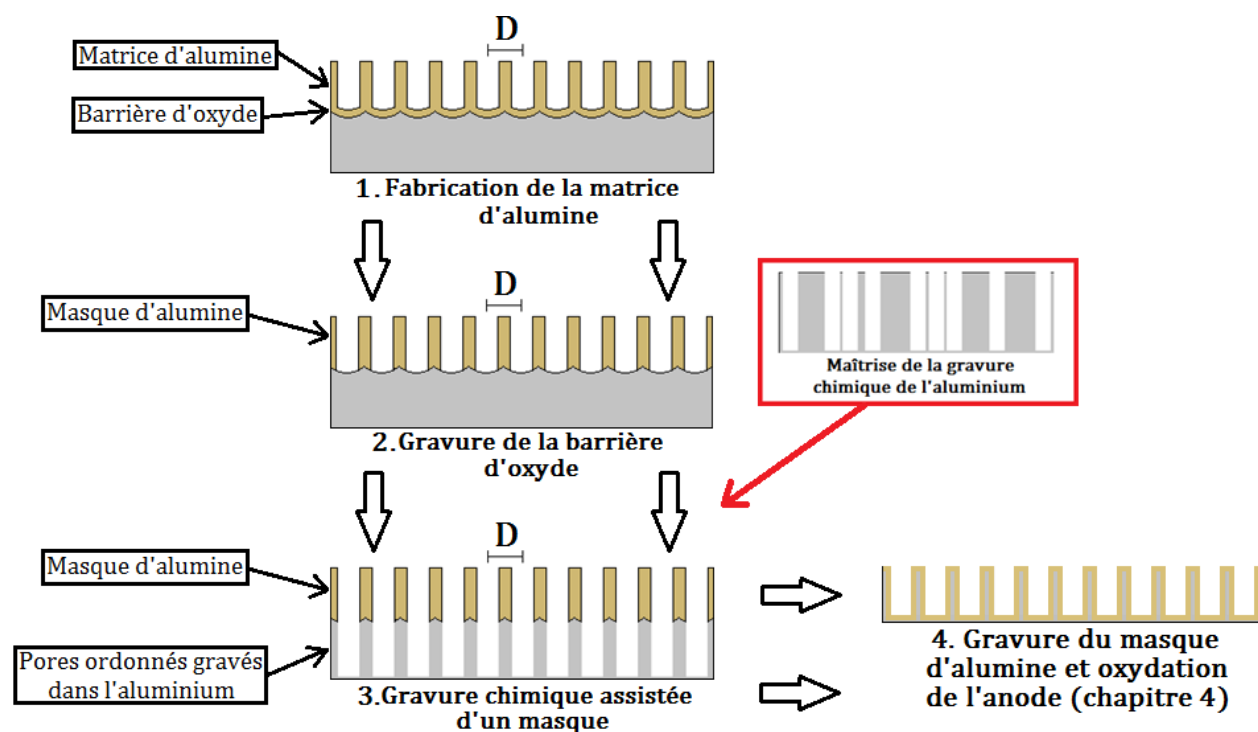


Figure 3-2 : Étapes de fabrication des électrodes à pores ordonnés

En résumé, nous fabriquons une matrice d'alumine à grands pores et gravons sa barrière d'oxyde, cela forme le masque d'alumine. Par la suite, nous utilisons ce masque pour graver des pores ordonnés dans l'aluminium. Enfin, au chapitre 4, nous oxydons cette anode en vue de l'utiliser dans un condensateur électrolytique.

L'étape 1 consiste à la fabrication de matrices d'alumine possédant des distances interpores de plus de $D = 1 \mu m$, car les pores gravés dans l'aluminium ont en moyenne $1 \mu m$. Dans nos laboratoires, la fabrication des matrices d'alumine ayant des distances interpores de

100 nm est déjà bien maîtrisée. La fabrication de matrices ayant des distances interpores de 40 nm et 500 nm est aussi bien connue dans la littérature. Toutefois, seulement quelques articles indiquent la fabrication de matrices ayant des distances interpores de 1000 nm et plus. Nous nous basons sur ces articles pour la fabrication de matrices à grandes distances interpores.

L'étape 2 n'est pas directement décrite dans la littérature. Cependant, plusieurs articles décrivent des méthodes pour graver chimiquement la barrière d'oxyde de la matrice d'alumine préférentiellement aux parois des pores. Han et al. [37] décrivent une méthode de gravure purement chimique pour une matrice formée dans de l'acide oxalique. On mentionne dans l'article que le taux de gravure de la barrière d'oxyde est plus grand que celui des parois, permettant ainsi de graver préférentiellement la barrière d'oxyde. Zhao et al. [38] proposent d'inverser la tension, c'est-à-dire que la matrice d'alumine agit comme une cathode et cela dans une solution de KCl. De cette manière, les ions OH^- gravent préférentiellement la barrière d'oxyde, étant attirée au fond des pores. Enfin, Neilsch et al. [39] proposent de diminuer la tension pour augmenter la densité de pores dans la barrière d'oxyde. De cette manière, la distance entre les pores de la barrière d'oxyde est plus faible que la distance entre les pores de la matrice accélérant la gravure de la barrière d'oxyde lors d'une gravure chimique isotrope. Pour la gravure de nos barrières, nous privilégions cette méthode.

La maîtrise de la gravure chimique de l'aluminium est très bien décrite dans la littérature. Cette étape vise seulement à développer une méthode de gravure chimique en vue de réaliser l'étape 3. Pour réaliser cette étape, il faut se procurer de l'aluminium de haute cubicité, relativement difficile à trouver en petite quantité sur le marché américain. On grave ensuite l'aluminium dans une solution contenant du chlore. Enfin, toutes ces étapes nous permettent d'essayer l'étape 3 afin d'obtenir la structure de pores ordonnés recherchée.

3.2 Fabrication du masque de gravure

3.2.1 Paramètres désirés pour le masque de gravure

Dans la section sur les matrices d'alumine, nous avons vu qu'il était possible de contrôler les trois paramètres importants d'une matrice d'alumine, soit la distance interpores, D , l'épaisseur de la matrice d'alumine, L , et le diamètre des pores, d . Ici, nous présentons les valeurs numériques des paramètres que nous désirons obtenir pour la matrice d'alumine.

Pour la distance interpores, D , nous devons tenir compte du fait que la gravure de pores dans l'aluminium donne des pores ayant des diamètres minimums compris entre 0,4 et 1 μm [27, 28, 31]. Notons qu'il est possible d'obtenir des pores avec de plus grands diamètres. Cela signifie que si on veut utiliser la matrice d'alumine comme masque, il faudra que la distance interpores, fixant le diamètre maximal des pores dans la matrice d'alumine, soit d'au moins 1 μm . Ainsi, on doit respecter la condition $D \geq 1 \mu\text{m}$.

L'épaisseur de la matrice d'alumine, L , nous intéresse seulement dans le cas où nous effectuons la gravure de l'aluminium par plasma de chlore. En effet, lors d'une gravure plasma, il est important de tenir compte de l'épaisseur du masque, dans notre cas la matrice d'alumine, car le masque aussi est gravé. Ainsi, il faudra produire plusieurs échantillons d'épaisseurs différentes pour déterminer l'épaisseur optimale du masque. Par exemple, dans le cas où le masque est trop mince, il sera complètement gravé et l'aluminium est exposé. Dans le cas où le masque est trop épais, l'aluminium est bien protégé par le masque, mais la profondeur des pores dans l'aluminium est plus faible. Enfin, lors de la gravure chimique de l'aluminium, nous supposons que l'épaisseur de la matrice n'a aucun effet sur la gravure, car la profondeur des pores ne dépend pas de l'épaisseur du masque.

Pour ce qui est du diamètre des pores, d , nous avons vu à la section sur les condensateurs électrolytiques à pores ordonnés, équation (20), que nous pouvions le calculer simplement en fonction de la tension d'utilisation du condensateur. Une fois le diamètre des pores calculé, il faut simplement graver les pores de la matrice d'alumine dans de l'acide phosphorique pour obtenir le diamètre désiré. Pour connaître le temps de gravure, il faut déterminer le taux de gravure, τ_g , pour une concentration donnée d'acide phosphorique. Par exemple, pour une solution de 0.8 M chauffée à 50°C, on obtient un taux de gravure de $\tau_g = 4,1 \pm 0,9 \text{ nm/min}$. Pour calculer ce taux

de gravure, nous avons mesuré la dimension des pores moyenne avant et après la gravure, tel que représenté à la figure 3-3. La différence entre les deux moyennes divisée par deux, puisqu'on mesure le diamètre, et par le temps de gravure nous donne le taux de gravure.

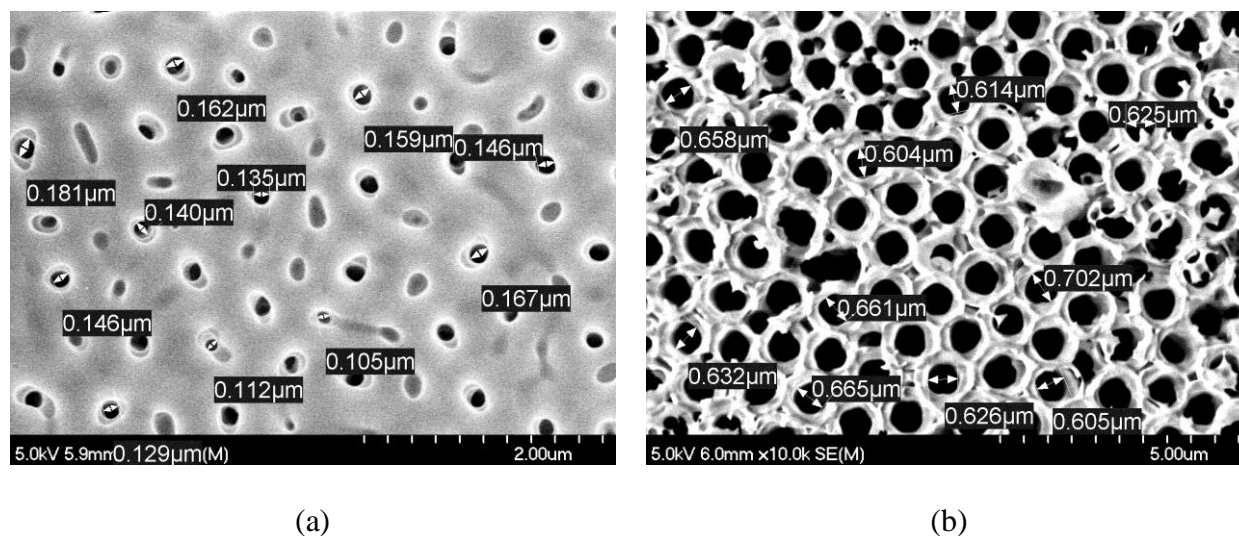


Figure 3-3 : Gravure chimique d'une matrice d'alumine dans de l'acide phosphorique
 La matrice est anodisée à 370 V dans de l'acide citrique 2 % et gravée pendant 60 minutes dans de l'acide phosphorique 0.8 M chauffé à 50°C. Toutes les images à l'échelle microscopique sont prises à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) S-4700 de la compagnie Hitachi
 (a) Diamètre des pores avant la gravure
 (b) Diamètre des pores après 60 minutes de gravure

3.2.2 Source de tension

Comme mentionné plus tôt dans la section sur les matrices d'alumine, la distance entre les pores, soit la distance interpores, D , est directement proportionnelle à la tension appliquée sur les électrodes durant l'anodisation. Puisque nous désirons produire des matrices d'alumine à grande distance interpores, plus de 1000 nm, il faut une source de tension pouvant produire des tensions de l'ordre de 400 V. La source doit aussi pouvoir fournir un courant de quelques ampères (~5 A), car il est nécessaire d'avoir un fort courant initialement pour atteindre le plus rapidement possible la tension d'anodisation. Dans le cas contraire, les pores sont désordonnés. Puisque ce type de source de tension est très coûteux, nous avons décidé de la concevoir. Dans ce qui suit, nous détaillons le design de la source de tension et le circuit permettant de faire l'acquisition de la tension et du courant de la source.

3.2.2.1 Design de la source de tension

Si on veut concevoir une source de tension pouvant fournir un courant d'environ 5 A à 400 V, cela signifie qu'il nous faut prise électrique pouvant fournir une puissance d'environ 2 kW. Ainsi, il est possible d'utiliser une prise électrique ordinaire de 120 V et 15 A pour notre source, car sa puissance est de 1,8 kW. Le courant à 400 V produit est légèrement plus faible, ~4,5 A, mais cela ne pose pas vraiment de problème. La figure 3-4 montre la source de tension. On peut voir la prise électrique de 120 V et 15 A complètement à gauche. Ensuite, nous ajoutons un autotransformateur nous permettant d'obtenir une fraction de la tension de la prise électrique. Cela nous permet de déterminer la tension à la sortie de la source.

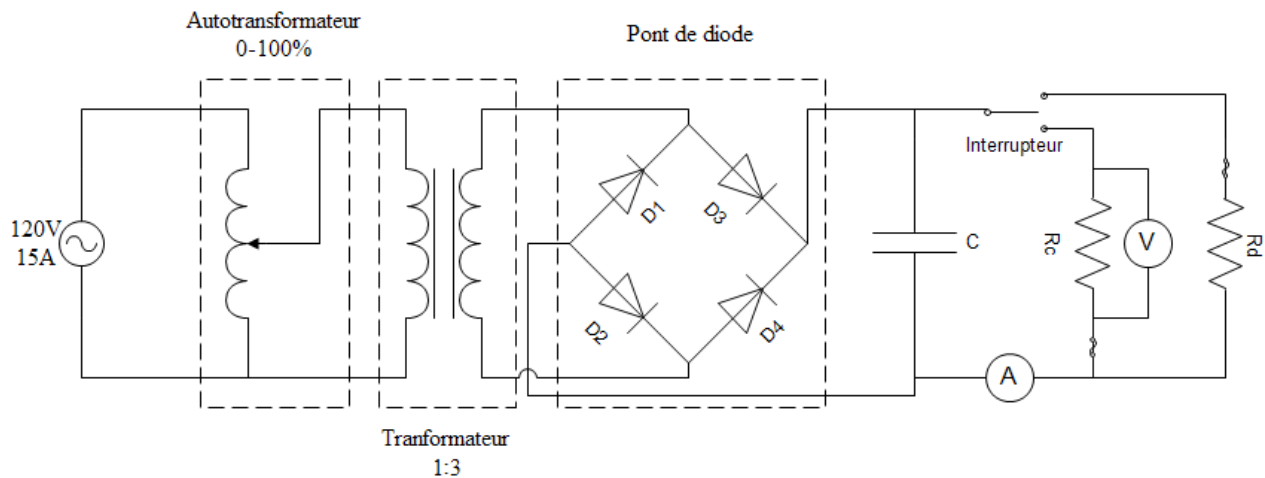


Figure 3-4 : Représentation schématique de la source de tension

La source de tension est branchée à une alimentation de 120 V et 15 A. L'autotransformateur nous permet de moduler la tension de 0 à 120 V. Le transformateur multiplie la tension par 3. Le pont de diode redresse la tension et le condensateur aplani la tension. La résistance, R_d , nous permet de décharger le condensateur à la fermeture de l'interrupteur.

Après la modulation de tension, nous permettant de varier la tension de 0 à 120 V, il faut ajouter un transformateur qui nous sert premièrement à tripler la tension qu'il reçoit en entrée. Deuxièmement, il nous permet d'isoler complètement la portion de droite du circuit de la masse. Après le transformateur, on ajoute un pont de diodes ou redresseur qui convertit les tensions négatives en tension positive, comme si on faisait la valeur absolue de la tension d'entrée. La tension résultante étant encore alternative, on place un banc de condensateurs qui filtre le signal et à ce moment, la tension aux bornes des condensateurs est continue avec un faible « ripple » dû à leur grande capacité. À la sortie des condensateurs, on branche un interrupteur qui relie la

résistance R_c ou la résistance R_d au circuit d'alimentation. La résistance R_d sert à décharger le banc de condensateurs lorsque la source est hors tension et la résistance R_c est la charge, dans notre cas, la cellule d'anodisation. On note que chacune des résistances est protégée par un fusible. Une photo du montage est disponible à l'annexe 4. Enfin, on conçoit un circuit pour l'acquisition de la tension et du courant branchés tel qu'indiqué à la figure 3-4.

3.2.2.2 Acquisition de tension et de courant

L'acquisition du courant et de la tension est cruciale pour trouver les bons paramètres d'anodisation dans un nouvel acide à une nouvelle tension. Pour cette raison, nous avons conçu un circuit enregistrant la tension et le courant dans un fichier texte. L'acquisition du signal produit par les circuits est faite avec une carte d'acquisition NI-6009.

Acquisition de la tension

Pour effectuer l'acquisition de la tension grâce à la carte d'acquisition, il n'est pas possible de brancher directement le potentiel aux bornes de la charge directement sur la carte d'acquisition, car celle-ci n'accepte pas les tensions plus élevées que 10 V. Nous diminuons la tension d'entrée avec un diviseur de tension. La figure 3-5 montre le circuit d'acquisition de la tension avec le diviseur de tension en haut de la figure. La tension mesurée autour d'une résistance du diviseur de tension est donnée par l'équation suivante :

$$V_s = \frac{R_1}{R_1 + R_2} V_e = K V_e, \quad (37)$$

où R_1 est la résistance où l'on mesure la tension V_s , R_2 , est la seconde résistance et, V_e , la tension d'entrée.

Ainsi, si la tension de la source est à 400 V et si les résistances sont celles de la figure 3-5, on mesure 7,85 V, ce qui est plus faible que la tension maximale d'entrée de la carte. Dans notre cas, nous ne connaissons qu'approximativement les valeurs des résistances. Nous déterminons donc la constante K , équation (37), notre système d'acquisition de la tension avec le multimètre 72-7730 de Tenma. À l'aide de la calibration, nous trouvons une constante $K = 1,9 \%$, donnant

une tension de sortie 7,6 V pour une tension d'entrée de 400 V. D'autre part, on ne peut pas directement brancher les entrées de la carte à la résistance de 200 k Ω , car celle-ci constitue une impédance de sortie trop élevée. Pour corriger le problème, on ajoute un circuit suiveur qui diminue l'impédance vue par la carte. Enfin, en comparant avec la valeur obtenue avec la carte et la valeur obtenue avec le multimètre, l'erreur absolue de notre mesure est de $\pm 0,1$ V.

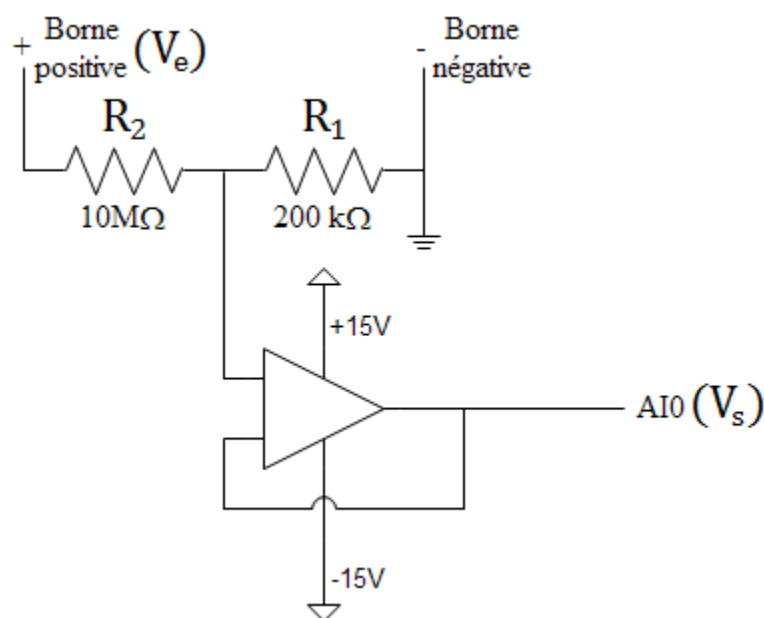


Figure 3-5 : Représentation schématique du circuit d'acquisition de la tension
Les résistances en série sont utilisées comme diviseur de tension. L'ampli-op est utilisé en configuration suiveur et a pour but de diminuer l'impédance d'entrée dans la carte d'acquisition.

Acquisition du courant

Pour l'acquisition du courant, nous désirons d'utiliser des sondes de courant à effet Hall mesurant le champ magnétique produit par le courant qui circule dans un fil ne nécessitant donc aucun contact électrique. Cette isolation est très utile dans le cas où il y aurait un court-circuit au début de l'anodisation, c'est-à-dire quand le courant est élevé. En effet, la grande variation du courant lors de l'anodisation fait que nous ne pouvons pas directement mesurer le courant via la tension qui se développe aux bornes d'une simple résistance. Le circuit d'acquisition du courant est représenté à la figure 3-6. Pour mesurer le courant, on le fait directement passer dans deux sondes à effet Hall, une pour les grands courants (0-5 A) et une pour les petits courants (0-200 mA). Pour protéger la sonde à effet Hall pour les petits courants, on ajoute un relais au circuit qui vient la court-circuiter lorsque le courant mesuré dans la sonde à grands courants est plus élevé

que 200 mA. La carte d'acquisition reçoit les tensions mesurées par les sondes et envoie le signal qui contrôle le relais. Encore une fois, nous calibrons les sondes avec le multimètre 72-7730 de Tenma. La précision pour la sonde 0-5 A est de 25 mA et 1 mA pour la sonde 0-200 mA.

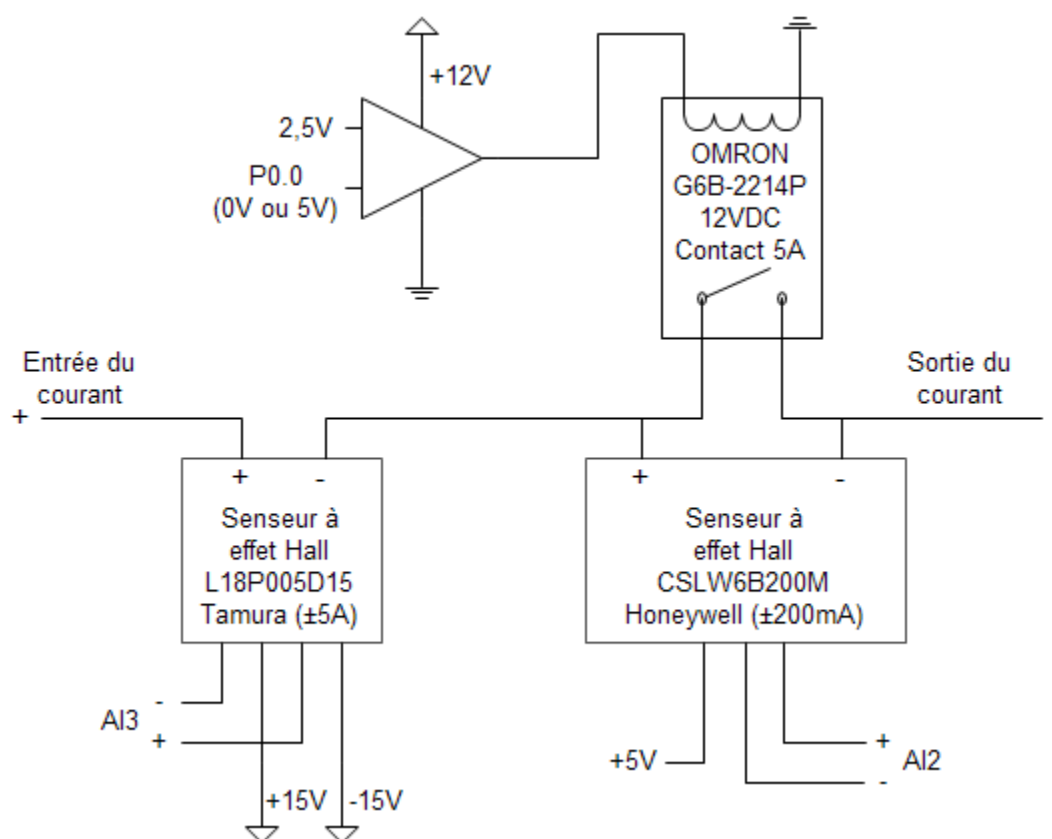


Figure 3-6 : Représentation schématique du circuit d'acquisition du courant
Les deux senseurs à effet Hall sont placés en série et mesurent les courants faibles et élevés. L'ampli-op active et désactive le relais servant à protéger le senseur à faible courant.

3.2.3 Étapes de fabrication des matrices d'alumine

Plus tôt, nous avons mentionné que nous désirons obtenir des matrices d'alumine ayant des distances interpores de $D \geq 1 \mu\text{m}$. Pour ce faire, on ne peut pas se servir des solutions traditionnellement utilisées, soit l'acide sulfurique, oxalique et phosphorique, pour effectuer l'anodisation, car les tensions maximales de 40 V [13], 150 V [21], 195 V [20], respectives à chaque solution, nous permettent seulement d'atteindre des diamètres interpores de 100, 300 et 500 nm. Au-delà de ces tensions, on observe la brûlure de l'aluminium, un phénomène sur lequel nous revenons plus loin dans ce chapitre.

En 2006, Chu et Al. [19] ont démontré qu'il était possible de fabriquer des matrices d'alumine avec des distances interpores proches de 1 μm . Pour ce faire, ils ont utilisé des solutions d'acide citrique et d'acide malique. Par exemple, avec une solution d'acide citrique 4 % et une tension d'anodisation de 270 V, ils ont obtenu une matrice d'alumine ayant une distance interpores de 650 nm. En diminuant la concentration de la solution à 2 % et en augmentant la tension d'anodisation à 370 V, ils ont obtenu une matrice d'alumine ayant une distance interpores de 980 nm. Cela nous ouvre la porte pour la fabrication de matrice d'alumine avec des distances interpores plus grandes que 1 μm . Ainsi, l'acide citrique nous permet d'obtenir des distances interpores de l'ordre du micromètre et il semble que la diminution de la concentration de l'acide citrique nous permette d'anodiser à des tensions plus élevées. Avec ces informations, nous tentons d'anodiser l'aluminium à des tensions de 300 V, 370 V, 425 V et de 540 V dans les solutions d'acide citrique de 4 %, 2 %, 0,5 et 0,05 %. Pour ce faire, nous commençons par polir l'aluminium ce qui comprend les étapes de sablage, de gravure chimique au NaOH et d'électropolissage. Par la suite, nous exposons les distances interpores obtenues et ajustons un modèle linéaire reliant la distance interpores à la tension d'anodisation. Nous exposons aussi le phénomène de brûlure de l'aluminium et la comparaison entre le calcul et la mesure de l'épaisseur d'une matrice d'alumine. Enfin, nous gravons la barrière d'oxyde de la matrice d'alumine.

3.2.3.1 Étapes de polissage de l'aluminium

Pour effectuer l'anodisation de l'aluminium, il faut d'abord choisir le type d'aluminium que nous anodiserons. Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser de l'aluminium pur à 99,99% de la compagnie Hitachi AIC Inc. Haga Works. Spécifiquement, l'aluminium utilisé est : *Aluminum foil, 120 μm thick, 99,99% 500x500 mm*. Une fois l'aluminium choisi, nous découpons des échantillons, de 2 cm par 10 cm, qui nous servent d'anodes et de cathodes. Les échantillons qui servent d'anodes sont polis et ensuite anodisés. Pour ce qui est des cathodes, elles sont laissées ainsi, c'est-à-dire qu'elles servent uniquement de contre-électrodes. Pour le polissage des anodes, il y a trois étapes, le sablage, la gravure chimique dans le NaOH et l'électropolissage.

Le sablage s'effectue manuellement à l'aide de trois papiers sablés de taille de grains différents, soit du 800 grit, 1500 grit et 2000 grit, où un nombre élevé signifie un grain plus fin.

Nous débutons par le papier sablé 800 grit, suivi par le 1500 grit et nous terminons par le 2000 grit. Le sablage avec le papier sablé 800 grit prend le plus de temps, environ 1 à 2 minutes, car c'est avec ce premier sablage qu'on enlève la plus grande partie de la couche d'oxyde à la surface de l'aluminium. Nous passons au grain plus fin pour réduire la rugosité de surface de la feuille d'aluminium. Les feuilles sont rincées à l'eau déionisée, puis séchées à l'air comprimé.

L'étape de gravure chimique dans le NaOH sert à nettoyer la surface et à retirer les impuretés ayant pu s'incruster à la surface de l'aluminium à l'étape du sablage. La solution est préparée comme suit : on incorpore 40 g de NaOH en pastille dans un litre d'eau pour obtenir une solution de NaOH 4%. Il ne reste qu'à plonger la feuille d'aluminium dans la solution pour environ 3 minutes. Si la couche d'oxyde à l'étape de sablage a bien été enlevée, l'aluminium est chimiquement gravé, de manière isotrope, dans la solution. On observe la formation de bulle à la surface de l'aluminium. Pour terminer, on rince l'aluminium à l'eau déionisée et on sèche à l'air comprimé.

Enfin, nous effectuons un électropolissage pour nous assurer que la surface de la feuille d'aluminium est la plus plane possible. L'électropolissage requiert l'utilisation d'une solution composée d'acide sulfurique à 40%, d'acide phosphorique à 40% et d'eau déionisée à 20%. L'électropolissage est une étape très dangereuse et doit donc être effectuée avec beaucoup de précautions. Il est recommandé d'utiliser au moins 500 ml de solution pour bien dissiper la chaleur et d'électropolir seulement deux feuilles d'aluminium à la fois, car la chaleur de l'électropolissage est dissipée beaucoup plus facilement. La figure 3-7 représente schématiquement le montage d'électropolissage. Une photo du montage est aussi disponible à l'annexe 1. Notons que ce montage peut être utilisé pour soutenir les feuilles lors de la gravure chimique dans le NaOH et dans l'acide phosphochromique, si on veut effectuer une seconde anodisation. Tout d'abord, il faut insérer et attacher à l'aide de trombones la tige d'acier et les feuilles d'aluminium sur le support en téflon représenté à la figure 3-7b. Ensuite, on branche la tige et les feuilles selon la polarité indiquée à la figure 3-7a. Enfin, on insère les éléments dans la solution chauffée à 110°C et on met en marche la source de courant immédiatement. S'il y a formation de mousse à la surface de la solution, il faut arrêter immédiatement l'électropolissage et préparer une nouvelle solution. La densité de courant doit être de 0,2 A/cm². On effectue l'électropolissage durant environ 15 secondes. Il est possible d'ajouter du temps si l'aluminium ne semble pas assez poli. Par la suite, on éteint la source de courant et on retire le plus tôt

possible la tige et les feuilles de la solution. À la suite de l'électropolissage, la surface de l'aluminium devrait être beaucoup plus réfléchissante qu'après l'étape de sablage. Finalement, on rince à l'eau déionisée et on sèche à l'air comprimé.

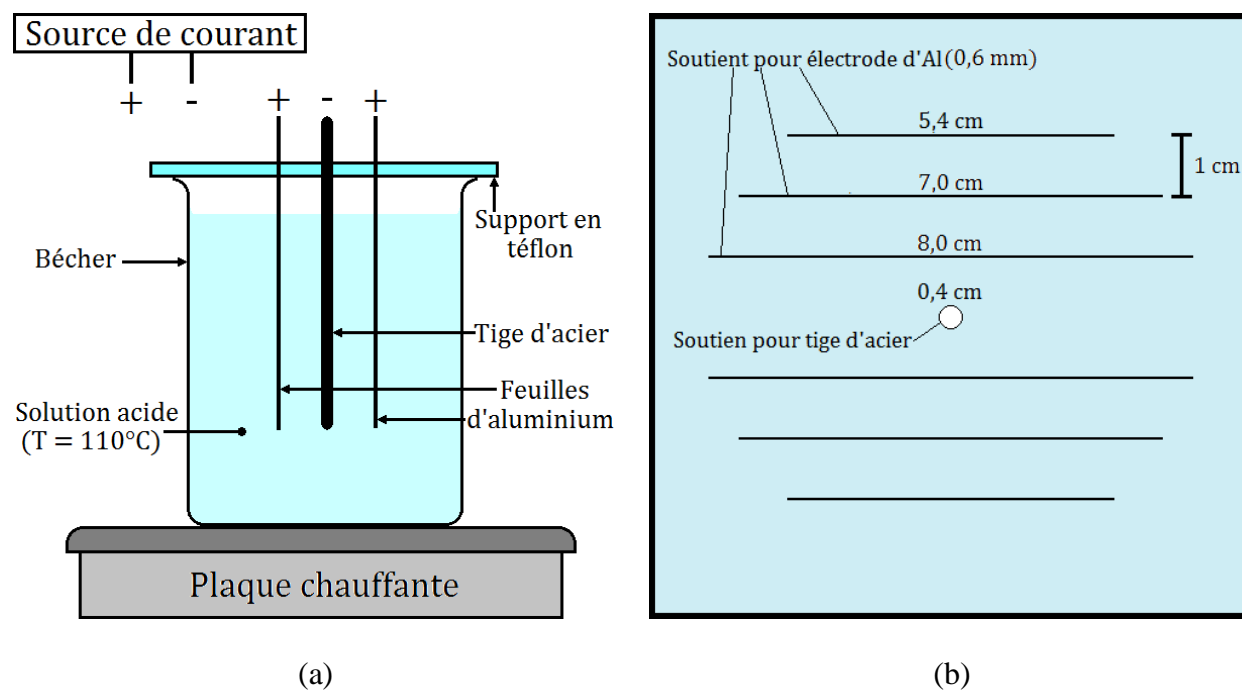


Figure 3-7 : Représentation schématique du montage d'électropolissage de l'aluminium
 (a) Représentation complète du montage. La plaque chauffante maintient la solution à 110°C. Le support en téflon soutient la tige d'acier, électrode négative, et les feuilles d'aluminium, électrodes positives. Lorsqu'un fort courant, $\sim 0,2 \text{ A/cm}^2$, passe dans le circuit, les feuilles d'aluminium sont électropolies.
 (b) Représentation du support d'électrodes en téflon. Notons que la longueur des fentes est adaptée à la forme d'un bécher de 600mL.

3.2.3.2 Anodisation de l'aluminium

Une fois l'électropolissage terminé, l'aluminium est prêt pour l'anodisation. Dans un premier temps, il faut effectuer ce qu'on appelle la première anodisation, qui sert à créer une structure hexagonale à la surface de l'aluminium comme nous l'avons déjà vu. Pour faire cette première anodisation, nous utilisons le montage représenté à la figure 3-8. Une photo du montage est également disponible à l'annexe 2. La figure 3-8a représente le bécher contenant l'électrolyte, qui est plongé dans un bain isothermique maintenant la température constante. Il y a aussi un agitateur pour assurer l'homogénéité de la solution. À la figure 3-8b, on peut voir le support en téflon qui nous permet de soutenir les feuilles d'aluminium dans l'électrolyte durant

l'anodisation. Le support a été conçu pour effectuer l'anodisation de 4 feuilles simultanément. Nous anodisons une feuille d'aluminium à la fois, car à une tension de 400V et avec un courant de 2-3 A initial par feuille d'aluminium, la puissance de notre source ne serait pas suffisante pour 2 feuilles ou plus. Ainsi, nous plaçons une cathode dans les fentes 1 et 7 et nous plaçons l'anode dans la fente 4. Il ne reste qu'à brancher la source et notre circuit d'acquisition aux feuilles d'aluminium.

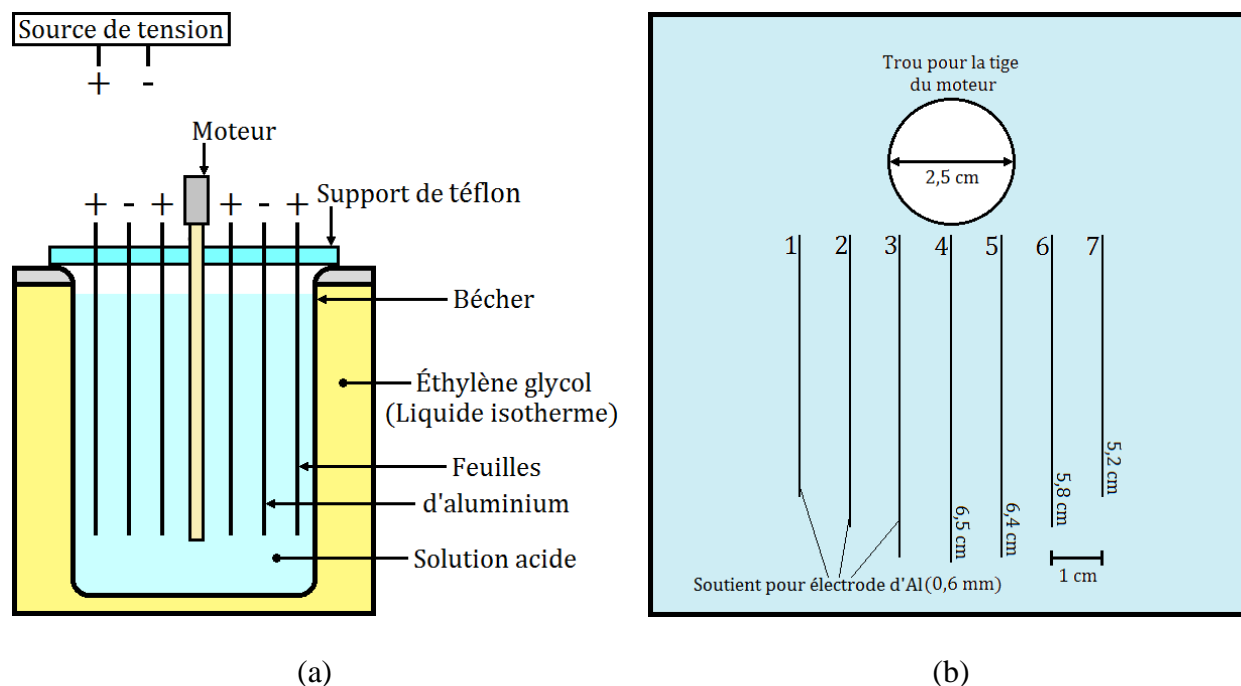


Figure 3-8 : Représentation schématique du montage d'anodisation de l'aluminium

- (a) Représentation complète du montage. Le bain isothermique maintient la solution acide à température constante. Le moteur fait tourner une tige agitant la solution pour en assurer son homogénéité. Le support en téflon soutient les feuilles d'aluminium, les feuilles positives, soit les anodes, sont anodisées.
- (b) Représentation du support de téflon. Notons que la longueur des fentes est adaptée à la forme d'un bécher de 1L.

Conditions et résultats de première anodisation

Les conditions d'anodisation que nous présentons ici sont basées sur la littérature et plusieurs essais visant à déterminer les bonnes conditions d'anodisation. Par exemple, pour une concentration donnée d'un électrolyte d'acide citrique, si la tension est trop faible, le courant est trop faible et l'anodisation n'a pas lieu. On parle plutôt d'une barrière d'oxyde. Si la tension est trop élevée, il y a brûlure de l'aluminium, c'est-à-dire que le courant trouve un passage pour

oxyder localement et rapidement l'aluminium. Avec la bonne tension, il y a formation d'une matrice d'alumine. Ces conditions sont données au tableau 3-1.

Tableau 3-1 : Conditions d'anodisation à haute tension dans l'acide citrique

Les tensions de 300 et 370 V proviennent de l'article de 2006 de Chu et Al. [19]. Les tensions de 425 et 540 V ont été déterminées dans nos laboratoires.

Tension	300 V [19]	370 V [19]	425 V	540 V
Électrolyte	Acide citrique	Acide citrique	Acide citrique	Acide citrique
Concentration	4 %	2 %	0,5 %	0,05 %
Température	20°C	20°C	20°C	20°C
Agitation (Qualitatif)	Vigoureuse	Vigoureuse	Vigoureuse	Vigoureuse

Il est intéressant de remarquer que pour l'anodisation à haute tension dans l'acide citrique, la courbe de courant en fonction du temps est différente que celle qu'on observe à basse tension à la figure 2-1. En se référant à la figure 3-9a, on voit qu'il y a d'abord formation d'une barrière d'oxyde comme c'est normalement le cas. Cependant, on n'observe aucune remontée du courant pour la formation des pores. Cela signifie que la formation des pores doit s'effectuer en même temps que la formation de la barrière d'oxyde. Enfin, la figure 3-9b montre que le courant d'anodisation est assez constant jusqu'à la fin de l'anodisation.

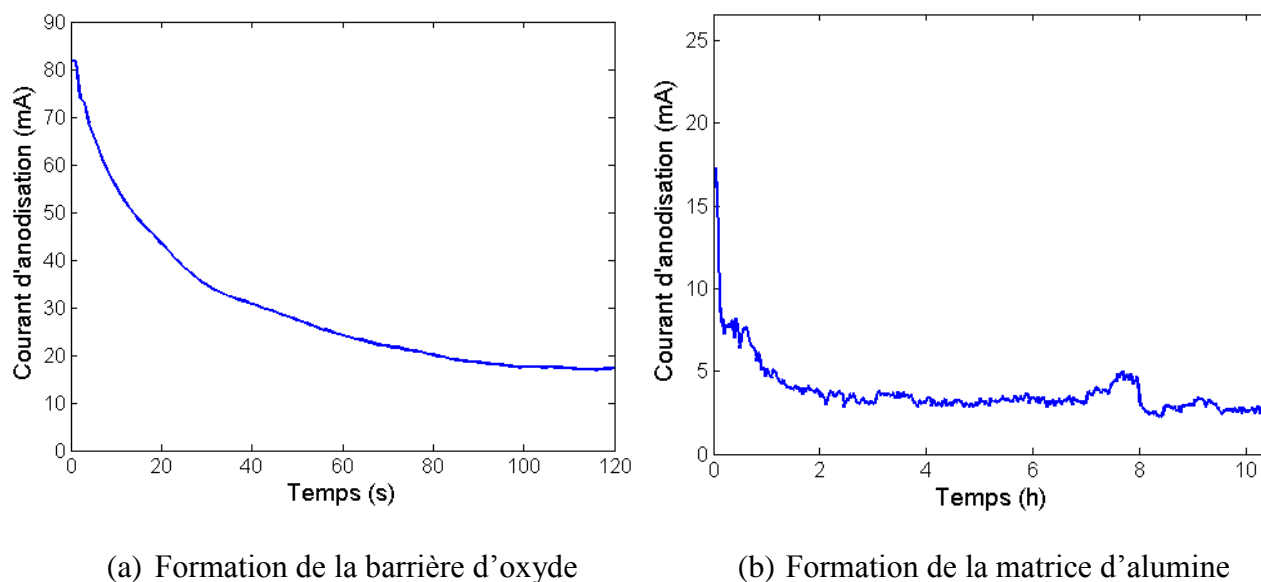


Figure 3-9 : Courant mesuré lors d'une anodisation dans l'acide citrique

La tension d'anodisation est de 425 V dans de l'acide citrique 0,5%.

Pour caractériser les membranes d'alumine, nous les désancrons d'abord de la surface de l'aluminium. Pour ce faire, nous utilisons une solution d'acide perchlorique 70 % ACS reagent de Sigma-Aldrich. Encore une fois, la feuille d'aluminium supportant la matrice d'alumine est l'anode et la cathode est une feuille d'aluminium non électropolie. Pour désancrer la membrane d'alumine, nous appliquons brièvement une tension légèrement supérieure à la tension d'anodisation de la membrane. Notons que le courant est élevé, il faut donc utiliser une source fournissant un courant de l'ordre de l'ampère. Après quelques secondes, nous voyons la matrice se détacher.

Pour observer les membranes, nous utilisons le microscope électronique à balayage (MEB) S-4700 de la compagnie Hitachi. Nous pouvons observer directement le dessous de la matrice. Cependant, pour voir l'intérieur des pores, nous brisons la matrice en deux parties et observons une des deux parties à l'endroit de la fissure.

Les caractéristiques de courant d'anodisation sont très semblables pour les anodisations à 300 V, 370 V, 425 V et 540 V, à la différence que le courant est plus élevé pour 300 V, 370 V et 425 V et moins élevé à 540 V. Il semble que le courant élevé, obtenu à 300 V, 370 V et 425 V, favorise la structure hexagonale et les pores verticaux, même sans le recours à une seconde anodisation. On peut constater la verticalité des pores à la figure 3-10. De plus, il semble qu'il soit possible de faire des matrices d'une épaisseur plus grande que 10 μm aux tensions de 300 V et 370 V. Il est possible que la concentration utilisée à 540 V ne soit pas optimale et qu'avec la bonne concentration le courant d'anodisation soit aussi élevé qu'à 370 V et 425 V. Il est à noter que les conditions expérimentales à 370 V sont tirées de [19] et que nous avons réussi à reproduire les résultats énoncés dans cet article. Toutefois, l'article ne mentionne aucun problème de brûlure de l'aluminium (*Burning*) que l'on peut observer si on dépasse la tension d'anodisation pour une certaine solution.

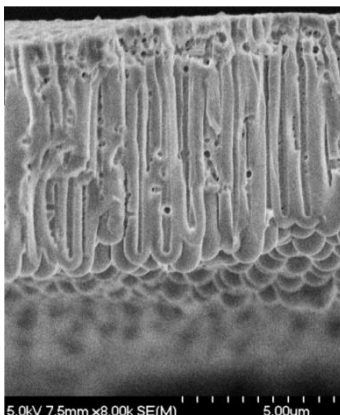


Figure 3-10 : Vue transverse prise au MEB des pores d'une matrice d'alumine formée à 370 V
On note entre autres la verticalité des pores.

En effet, nous avons observé le phénomène de *Burning* par intermittence avec la même configuration d'anodisation, soit une tension de 370 V et une solution d'acide citrique 2%. Nous n'avons pas trouvé d'explications à ce problème. Les images de la figure 3-11a exposent bien le phénomène de brûlure. À la figure 3-11b, nous avons retiré les brûlures, oxydation rapide de tout l'aluminium environnant, par simple pression du doigt.



(a)

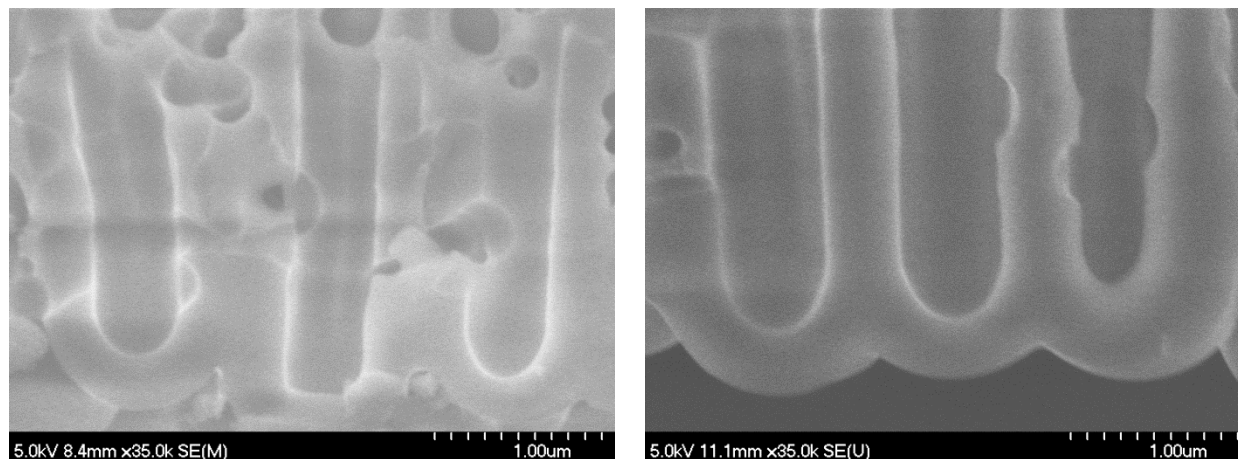


(b)

Figure 3-11 : Brûlure de l'aluminium lors de l'anodisation à 370 V à une concentration de 2,5 %
(a) Évolution de la brûlure de l'aluminium où la feuille de droite est anodisée plus longtemps que celle de gauche
(b) Feuille où on a retiré les brûlures (oxydation rapide de l'aluminium) par simple pression du doigt

Conditions et résultats de deuxième anodisation

Lors de la deuxième anodisation, on utilise les mêmes conditions que pour la première anodisation, soient les conditions données au tableau 3-1. On rappelle qu'on effectue une deuxième anodisation pour ordonner les pores de manière hexagonale comme nous l'avons vu au chapitre 2 dans la section sur les matrices d'alumine. De plus, après une deuxième anodisation, les pores sont beaucoup plus verticaux. La figure 3-12 montre bien que les pores sont verticaux.



(a) Anodisée à 425 V et $C = 0,5 \%$

(b) Anodisée à 540 V et $C = 0,05 \%$

Figure 3-12 : Images au MEB montrant la verticalité des pores après une seconde anodisation

Avec une tension d'anodisation de 425 V, nous devrions obtenir un diamètre interpores d'environ $1,06 \mu\text{m}$, selon l'équation (10). Pour obtenir une valeur exacte, nous utilisons les mesures obtenues à partir d'images d'un microscope électronique à balayage, figure 3-13. Notons qu'ici on regarde le dessous de la matrice d'alumine, où il est plus facile de distinguer la position des centres de pores. Pour déterminer la distance interpores pour chacune des tensions d'anodisation, nous prenons la moyenne de la distance entre 20 paires de pores différents. Pour l'erreur sur la distance interpores, nous prenons 2 fois la valeur de l'écart-type. Pour les différentes tensions d'anodisation de 300, 370, 425 et 540 V, nous trouvons des distances interpores de $970 \pm 190 \text{ nm}$, $1070 \pm 190 \text{ nm}$, $1260 \pm 140 \text{ nm}$ et $1420 \pm 140 \text{ nm}$ respectivement.

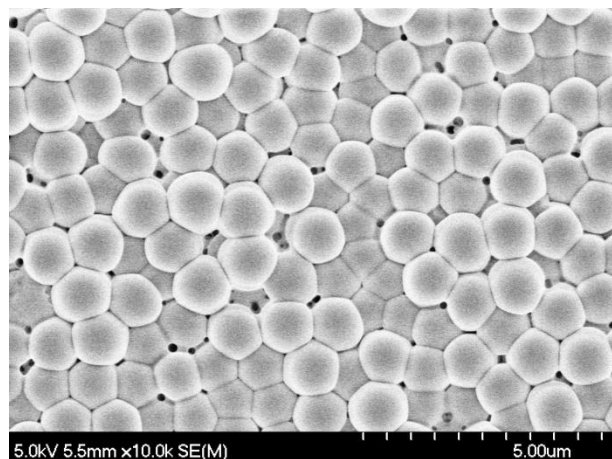
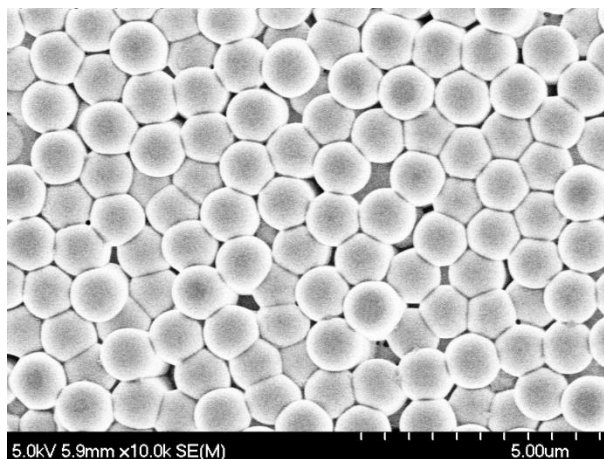
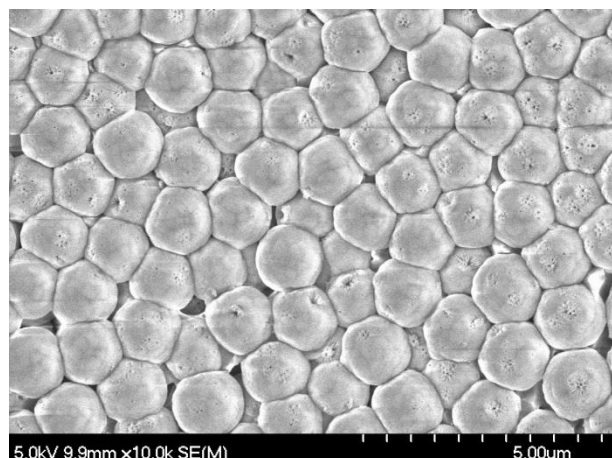
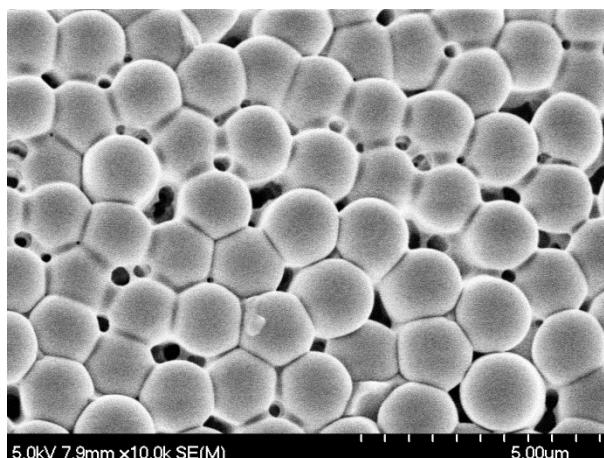
(a) Anodisée à 300 V et $C = 4 \%$ (b) Anodisée à 370 V et $C = 2 \%$ (c) Anodisée à 425 V et $C = 0,5 \%$ (d) Anodisée à 540 V et $C = 0,05 \%$

Figure 3-13 : Images prises au MEB du dessous de matrices d'alumine anodisées à 300 V, 370 V, 425 V et 540 V.

On peut noter l'augmentation de la taille des pores avec la tension d'anodisation.

En plaçant ces distances interpores dans un graphique en fonction de la tension d'anodisation, il est possible de tracer une régression linéaire pour trouver une relation entre ceux-ci. En faisant cela, nous trouvons que la pente de la régression linéaire est de 1,94 nm/V et une valeur initiale de 385 nm, comme on peut le voir à la figure 3-14. Cette valeur est beaucoup plus faible que la valeur qu'on indique dans la littérature de 3,3 nm/V, calculée à partir de distances interpores de 650 nm et 980 nm pour des tensions d'anodisation de 270 et 370 V respectivement [19, 20]. Cette différence entre les deux valeurs provient peut-être de la manière de déterminer la distance interpores. Dans notre cas, nous avons déterminé la distance interpores

en mesurant la distance entre 20 paires de pores par observation du dessous de la matrice. Dans la référence [19, 20], on ne précise pas la méthode de mesure.

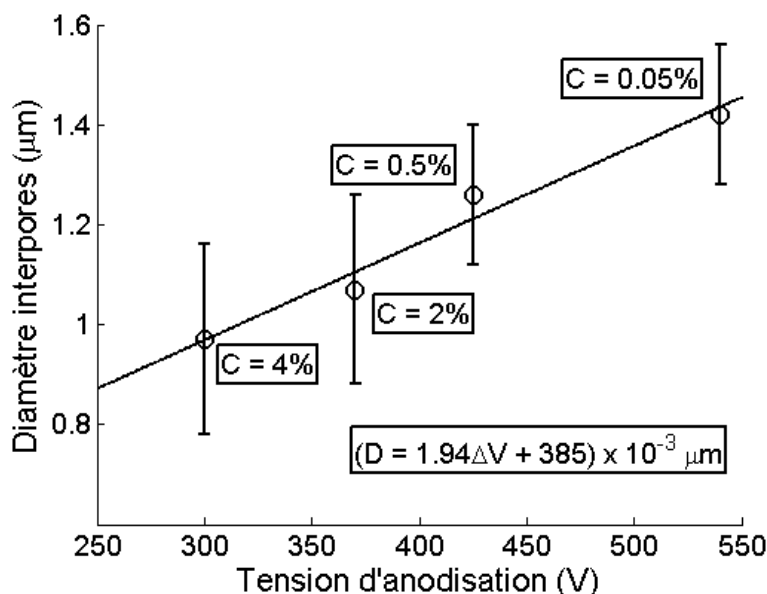
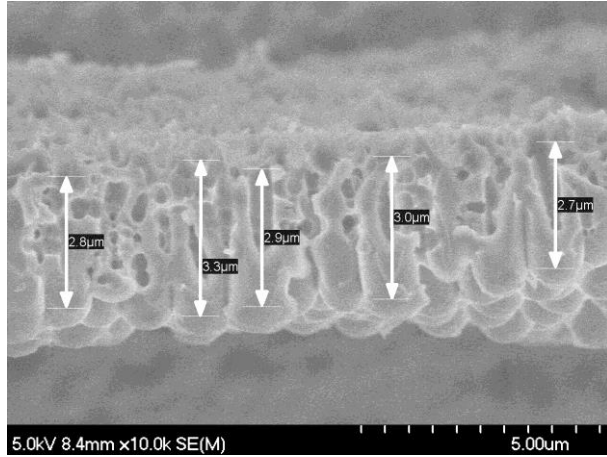


Figure 3-14 : Graphique de la distance interpores en fonction de la tension d'anodisation. On constate qu'il faut diminuer la concentration de la solution, de 4 % à 0,05 %, au fur et à mesure qu'on augmente la tension d'anodisation. La régression linéaire donne une pente de 1,94 V/nm et une valeur initiale de 385 nm.

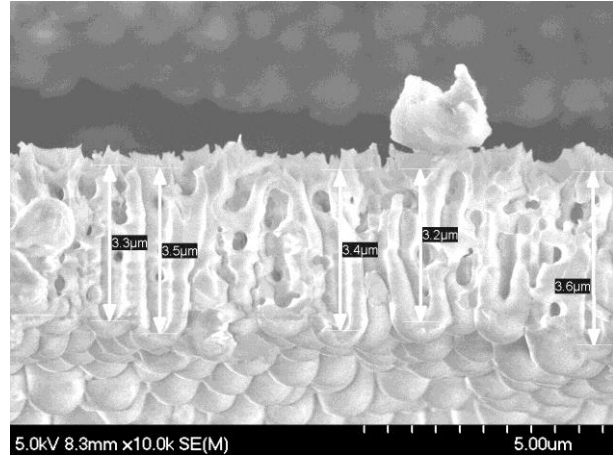
Nous sommes aussi intéressés à connaître l'épaisseur de notre matrice pour un certain temps d'anodisation. Il est possible de calculer l'épaisseur de la matrice d'alumine dans le temps grâce à l'équation (9). Connaissant l'intégrale du courant d'anodisation dans le temps ($Q = 208 \text{ C}$) et l'aire de l'échantillon ($A = 18,8 \text{ cm}^2$) de la figure 3-15, nous pouvons utiliser l'équation (9) et on obtient une valeur de $L \cong 6 \text{ μm}$. Notons que pour la seconde anodisation, le courant est très semblable à celui de la figure 3-9. En mesurant l'épaisseur de la matrice d'alumine, on trouve une valeur de $L \cong 3,2 \pm 0,6 \text{ μm}$. Cela signifie que l'efficacité d'anodisation n'est pas de 100 %, mais plutôt de 53 % dans notre cas. L'efficacité peut diminuer dû aux pertes ohmiques dans l'électrolyte, dépendamment de sa concentration et sa température, de l'agitation de l'électrolyte, de la densité de courant et de l'électrolyte lui-même. Ainsi, pour obtenir l'épaisseur de notre matrice d'alumine, nous multiplions l'épaisseur calculée par un coefficient d'efficacité $\eta = 53 \%$. On réécrit l'équation (9) en ajoutant le coefficient d'efficacité, η , et on obtient l'équation

$$L = \frac{M}{6e\rho N_A A} \eta \int_0^T I(t) dt = \frac{2,35 \times 10^{-4}}{A} \int_0^T I(t) dt, \quad (38)$$

où $L_{Al_2O_3}$ est μm , A est en cm^2 et I en milliampère.



(a) Anodisation à 425 V (Image 1)



(a) Anodisation à 425 V (Image 2)

Figure 3-15 : Épaisseur d'une matrice d'alumine prise au MEB

La matrice d'alumine a préalablement été retirée de la surface de la feuille d'aluminium par anodisation dans une solution d'acide perchlorique 70 %.

3.2.4 Gravure de la barrière d'oxyde

Pour compléter la fabrication du masque de gravure, il faut graver la barrière d'oxyde, qui nous permet d'accéder directement à l'aluminium sous le masque. Dans le cas contraire, la barrière d'oxyde empêche la gravure de l'aluminium. Pour ce faire, nous gravons chimiquement la barrière d'oxyde à l'aide d'acide phosphorique, exactement comme lorsqu'on désire augmenter le diamètre des pores. Cependant, il faut créer un réseau de pores dans la barrière d'oxyde, sinon les pores de la matrice d'alumine sont gravés au même taux que la barrière d'oxyde et la matrice d'alumine est totalement gravée. La méthode de gravure est représentée schématiquement à la figure 3-16. Cette méthode est une adaptation des méthodes utilisées dans [38, 39] pour la gravure de la barrière d'oxyde de matrices d'alumine formées dans de l'acide oxalique à 40 V. Dans notre cas, pour une matrice d'alumine anodisée à 370 V dans l'acide citrique 2 %, la barrière d'oxyde est très épaisse, ~ 400 nm, c'est pourquoi il faut adapter la méthode de gravure.

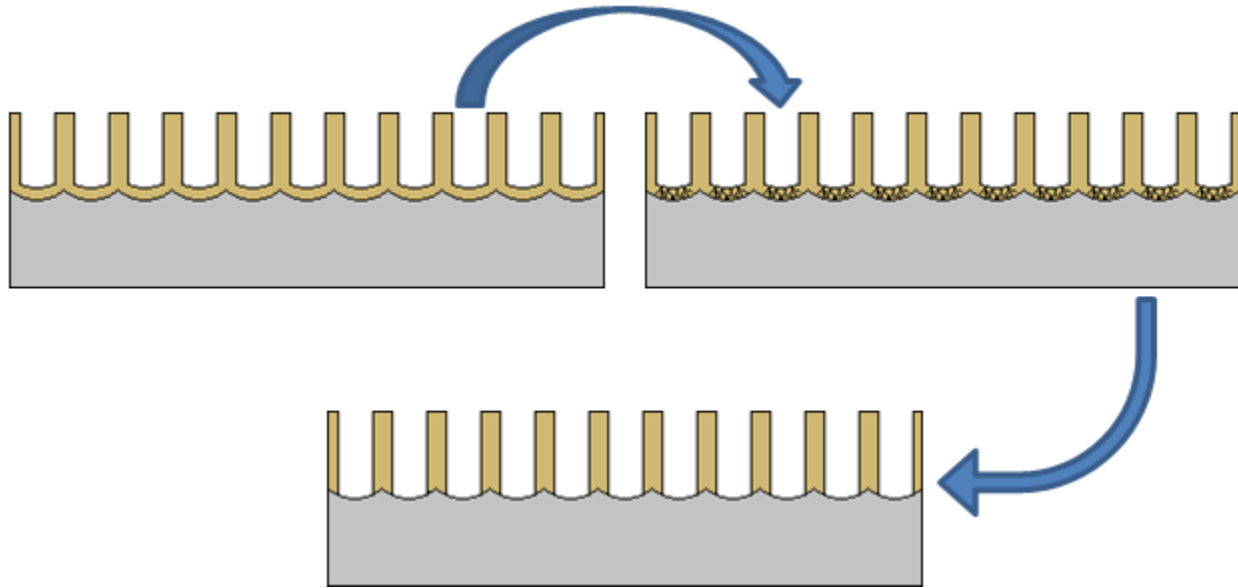


Figure 3-16 : Méthode de gravure de la barrière d'oxyde d'une matrice d'alumine
La gravure de la barrière se fait en deux étapes. La première étape consiste à former un réseau de petits pores dans la barrière d'oxyde en diminuant graduellement la tension. Par la suite, on grave la matrice dans une solution d'acide phosphorique où le réseau de petits pores produit une gravure préférentielle de la barrière d'oxyde.

3.2.4.1 Méthode de gravure de la barrière d'oxyde

Pour graver la barrière d'oxyde, il faut d'abord y créer un réseau de petits pores. Pour ce faire, nous diminuons la tension par saut de 15 V, de 370 V à 110 V. Avec cette diminution de tension, le diamètre interpores est 4 fois plus petit, de ~1100 à ~300 nm, et la densité de pores 16 fois plus grande, équation (29).

Lors de la gravure de la barrière d'oxyde, nous ne voulons pas anodiser davantage d'aluminium et former une nouvelle matrice d'alumine sous la première matrice d'alumine. Afin d'éviter cela, nous laissons seulement passer la charge nécessaire pour anodiser une barrière d'oxyde de 15 V. On peut écrire l'épaisseur de la barrière d'oxyde, h , en fonction de la tension comme à l'équation

$$h = k_0 \Delta V, \quad (39)$$

où $k_0 = 1,1 \text{ nm/V}$ [20]. Il est aussi possible d'écrire cette épaisseur en fonction de la charge totale, Q . On réécrit l'équation (9) en plaçant toutes les constantes dans la constante, $k_1 = 44,4 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{C}$, et où l'intégrale du courant est la charge totale Q . Cela nous donne l'équation

$$h = \frac{k_1}{A} Q. \quad (40)$$

Grâce à ces deux équations, on obtient l'équation

$$Q = \frac{k_0 A}{k_1} \Delta V, \quad (41)$$

qui nous donne une charge d'environ 1,3 C pour une surface de 18 cm². Donc, chaque fois qu'il y a une charge de 1,3 C qui traverse le circuit, on diminue la tension de 15V.

À ce moment, le réseau de petits pores est créé et il ne reste plus qu'à graver chimiquement la barrière d'oxyde. Pour la gravure, nous utilisons de l'acide phosphorique 0.8 M chauffé à une température de 50°C. Pour déterminer le temps de gravure, on doit calculer l'épaisseur maximale à graver. On sait que la distance interpores est de 300 nm, à 110 V, et que l'épaisseur résiduelle de la barrière d'oxyde, e_{br} , est de 120 nm. Pour graver complètement un réseau de pores hexagonal, il faut graver jusqu'à l'oxyde au point le plus distant des pores, soit le centre d'un triangle équilatéral, comme représenté à la figure 3-17.

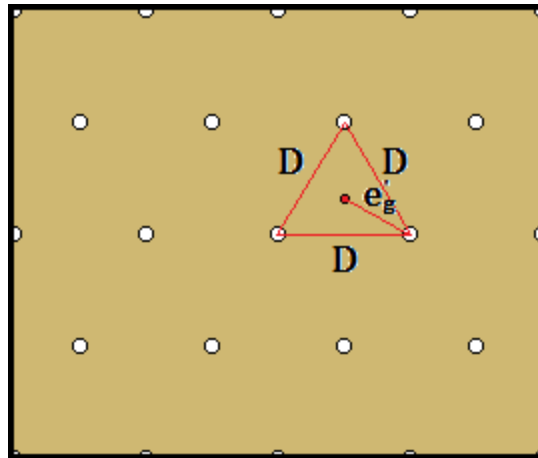


Figure 3-17 : Représentation du réseau de petits pores dans la barrière d'oxyde
 D est la distance interpores pour le réseau de petits pores. e_g' est le point d'oxyde le plus distant des pores.

Par la suite, il faut considérer ce point à une profondeur de 120 nm, soit l'épaisseur résiduelle de la barrière d'oxyde. On peut donc simplement calculer l'épaisseur à graver, e_g , grâce à l'équation

$$e_g = \sqrt{e_g'^2 + e_{br}^2} = \sqrt{\left(\frac{D}{2\cos(30)}\right)^2 + e_{br}^2}. \quad (42)$$

Avec nos données, on trouve $e_g = 211 \text{ nm}$. Pour s'assurer de graver complètement la barrière, nous choisissons une épaisseur à graver de 215 nm. Avec le taux de gravure de notre solution d'acide phosphorique, $\tau_g = 4,1 \text{ nm/min}$, on trouve qu'il faut graver 53 minutes pour évincer la barrière d'oxyde.

3.2.4.2 Résultats de la gravure de la barrière

En appliquant cette méthode, on devrait pouvoir graver complètement la barrière d'oxyde. Pour observer le résultat, on effectue premièrement les manipulations de la section précédente. Par la suite, on retire la matrice d'alumine de la surface de l'aluminium avec de l'acide perchlorique 70 % wt. à une tension supérieure à la tension finale d'anodisation, par exemple 150 V. Grâce au MEB, nous observons le dessous et le côté des matrices d'alumine. Les images obtenues sont montrées à la figure 3-18.

Sur la figure 3-18a, nous voyons que la barrière d'oxyde a été complètement gravée comparativement à la figure 3-18b. La figure 3-18b présente le résultat d'une tentative de gravure de la barrière d'oxyde. On constate l'augmentation de la densité de pores dans la barrière d'oxyde car nous observons des pores ayant la forme de choux-fleurs ou de brocolis. Ces pores non gravés nous permettent d'observer la différence entre le taux de gravure du fond des pores et des murs le long des pores à la figure 3-18d. Nous constatons effectivement que le taux de gravure est supérieur au fond des pores. Nous observons aussi la formation d'une multitude de pores au fond du pore principal résultant du décrétement de la tension. À la figure 3-18c, nous pouvons voir que pour certains pores de la barrière d'oxyde ne sont que partiellement gravée, car nous observons des dômes troués au-dessus des pores. Cela confirme aussi que nous observons bien le dessous de la matrice et non le haut de la matrice où les pores sont toujours ouverts. Enfin, ces images confirment que la gravure de la barrière d'oxyde a bien été réussie.

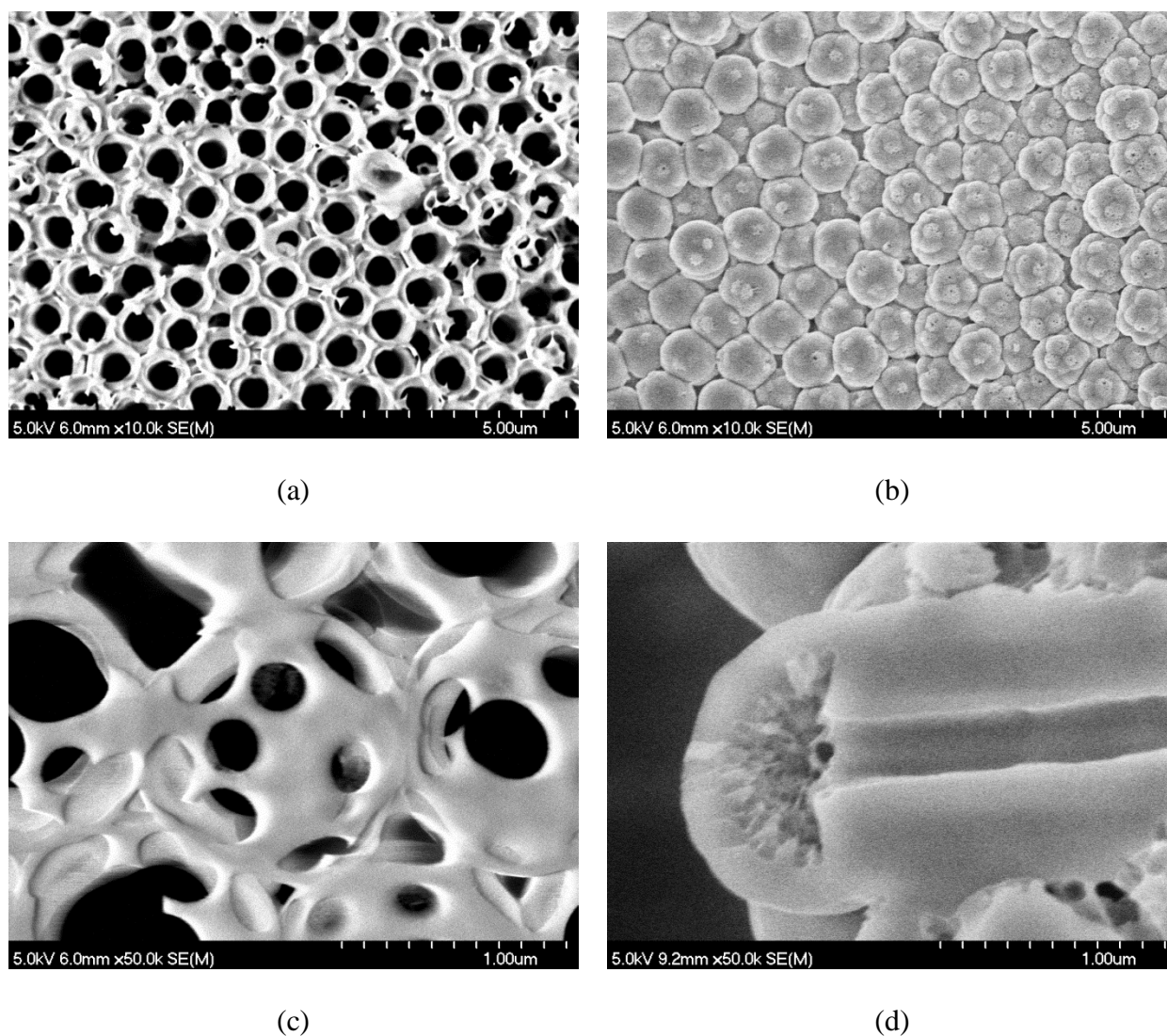


Figure 3-18 : Images prises au MEB de la gravure de la barrière d'oxyde d'une matrice d'alumine formée à 370 V

- (a) Matrice anodisée à 370 V avec barrière d'oxyde gravée
- (b) Matrice anodisée à 370 V avec barrière d'oxyde non gravée
- (c) Matrice anodisée à 370 V où on voit la barrière d'oxyde qui n'est pas complètement gravée
- (d) Matrice anodisée à 425 V vue de côté. On voit entre autres la forte densité de pores créée au fond du pore principal et la gravure préférentielle du fond du pore par rapport aux murs d'oxyde formant le pore.

3.3 Gravure chimique de l'aluminium

Cette section étudie les diamètres de pores qu'on peut obtenir par la technique de gravure de l'aluminium C.C. décrite dans plusieurs articles de la littérature. Pour ce faire, nous utilisons

la solution de base pour la gravure de l'aluminium C.C., c'est-à-dire la solution que l'on retrouve le plus souvent dans la littérature, soit une solution de HCL 1M chauffée à une température avoisinant 75°C [28, 32, 40, 41]. À partir de cette solution, nous étudions :

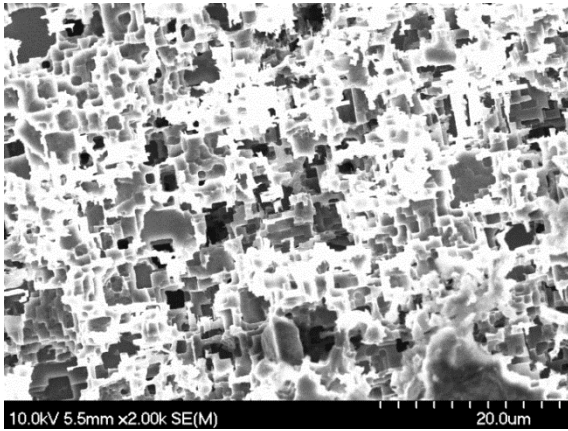
1. L'effet de la densité de courant.
2. L'effet de la concentration de la solution de HCL.
3. L'effet de la charge totale de gravure.

Cela nous permet de choisir la solution donnant les pores de plus petits diamètres et endommageant le moins possible la surface, des conditions nécessaires à la réussite de la gravure avec un masque.

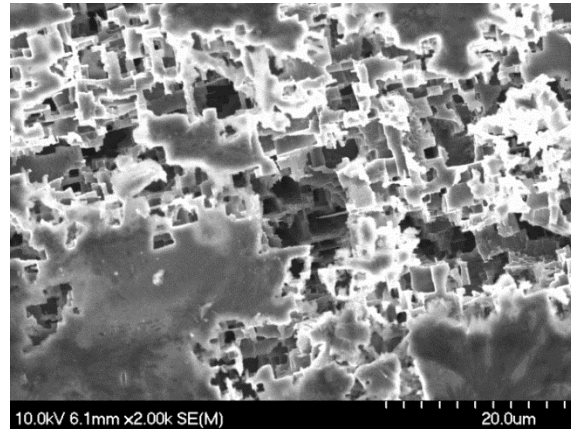
3.3.1 Effet de la densité de courant sur la gravure de l'aluminium

Pour effectuer une gravure de l'aluminium efficace, il est important de passer par quelques étapes préliminaires. Pour qu'il y ait gravure de tunnels verticaux à la surface de l'aluminium, il faut utiliser de l'aluminium de haute cubicité. Dans notre cas, nous utilisons l'aluminium de haute cubicité de la compagnie Hitachi AIC Inc. Haga Works, pur à 99.99% et d'une épaisseur de 120 μm . Pour être gravé, l'aluminium doit être électropoli pour aplanir et retirer toute couche d'oxyde présente à la surface. Pour ce faire, on électropolit avec la même méthode que nous avons employée dans la fabrication des matrices d'alumine. Par la suite, on soude un fil d'aluminium à la feuille d'aluminium qu'on désire graver. Ce fil nous permet de soutenir la feuille d'aluminium trempée dans la solution et de faire passer le courant par la feuille. Pour le contact entre le fil et la feuille, il doit être pressé fortement. La presse utilisée provient de la compagnie Harrington : Tool & Die Ltd. Cette presse est normalement utilisée pour compresser des poudres dans des moules cylindriques creux à une pression entre 0 et 10 tonnes. Dans notre cas, on presse le contact en appliquant une pression de 5 tonnes. Cela assure la qualité du contact. Dans la littérature, la densité de courant utilisée pour la gravure aléatoire est $J = 100 - 200 \text{ mA/cm}^2$. Pour mettre en évidence l'effet de la densité de courant, nous préparons 4 feuilles selon ce que nous venons de mentionner pour les graver avec des densités de courant de $J_1 = 50 \text{ mA/cm}^2$, $J_2 = 100 \text{ mA/cm}^2$, $J_3 = 200 \text{ mA/cm}^2$ et $J_4 = 400 \text{ mA/cm}^2$. La surface de chacun des échantillons est de 4 cm^2 et la charge totale de gravure est de 24 C/cm^2 . La solution

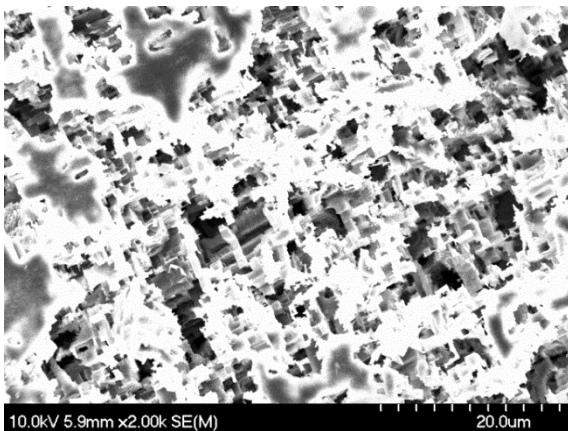
utilisée pour la gravure est une solution de HCl 1M chauffée à une température de 75°C. La figure 3-19 montre les différentes gravures obtenues pour les différentes densités de courant utilisées. Dans chacun des cas, on observe la gravure de l'aluminium, mais le cas qui nous intéresse particulièrement est celui où la densité de courant est de 400 mA/cm². Sur la figure 3-19d, on peut clairement observer une forte densité de pores à certains endroits sur la feuille d'aluminium. De plus, ces pores ont des diamètres inférieurs à 1 µm ce qui est idéal pour la gravure de l'aluminium avec un masque. En effet, il est difficile de fabriquer des matrices d'aluminium avec des distances interpores, D , plus grandes que 1 µm. Ainsi, nous sélectionnons cette densité de courant, $J = 400 \text{ mA/cm}^2$, pour les expériences futures.



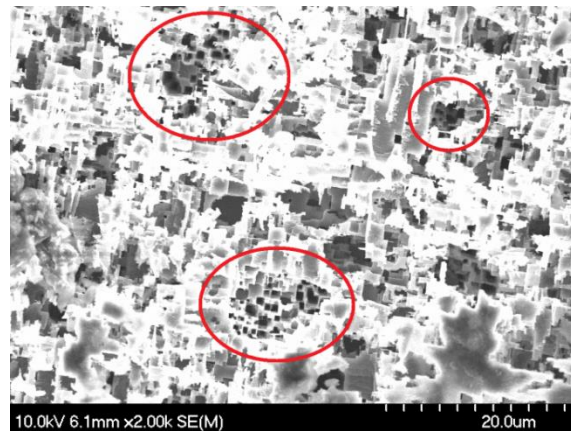
(a) $J_1 = 50 \text{ mA/cm}^2$



(a) $J_2 = 100 \text{ mA/cm}^2$



(c) $J_3 = 200 \text{ mA/cm}^2$



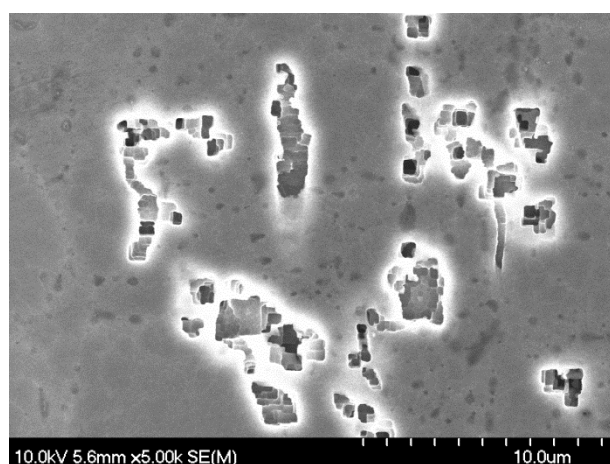
(d) $J_4 = 400 \text{ mA/cm}^2$

Figure 3-19 : Images prises au MEB montrant la gravure de l'aluminium avec différentes densités de courant

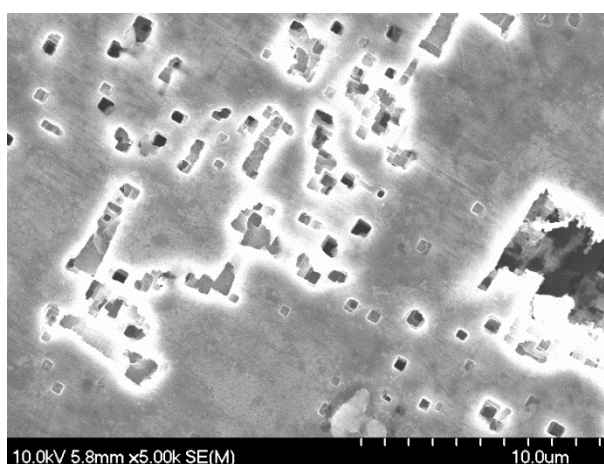
La charge d'anodisation est constante à 24 C/cm^2 dans une solution de HCl 1M chauffée à 75°C.

3.3.2 Effet de la concentration de HCl sur la gravure de l'aluminium

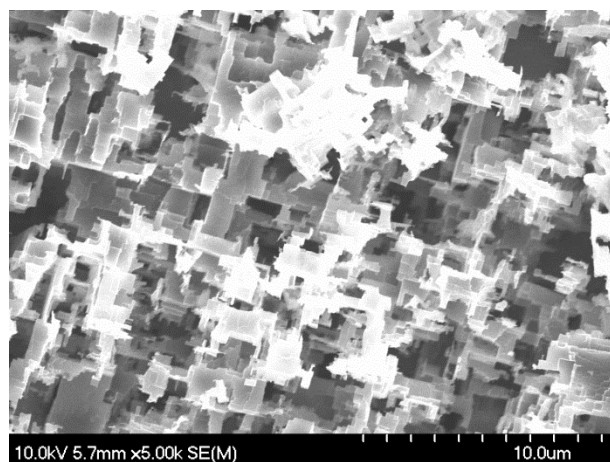
Pour vérifier l'effet de la concentration de HCl sur la gravure de l'aluminium, nous procédons de la même manière qu'à la section précédente. Nous utilisons de l'aluminium de haute cubicité et nous électropolissons les feuilles. En tout, nous préparons 4 feuilles de 4 cm^2 qui sont gravées avec une densité de courant de $J = 400 \text{ mA/cm}^2$ pour une charge totale de 24 C/cm^2 . Chacune des 4 feuilles est gravée dans une solution de concentration différente, soit $C_1 = 0.1 \text{ M}$, $C_2 = 0.25 \text{ M}$, $C_3 = 0.5 \text{ M}$ et $C_4 = 2 \text{ M}$, chauffée à une température de 75°C . Les résultats sont présentés à la figure 3-20.



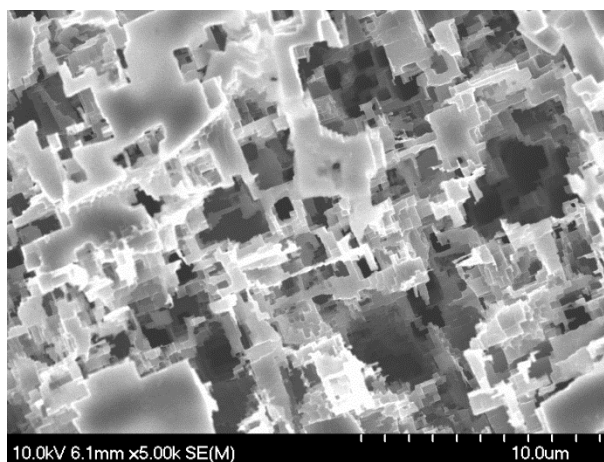
(a) $C_1 = 0.1 \text{ M}$



(b) $C_2 = 0.25 \text{ M}$



(c) $C_3 = 0.5 \text{ M}$



(d) $C_4 = 2 \text{ M}$

Figure 3-20 : Images prises au MEB montrant le résultat de la gravure de l'aluminium avec différentes concentrations de solutions de HCl chauffée à 75°C

La charge d'anodisation est constante à 24 C/cm^2 et la densité de courant est de $J = 400 \text{ mA/cm}^2$.

Ces résultats montrent bien que la concentration a un effet sur l'attaque de la surface de la feuille d'aluminium. Pour des concentrations faibles, soit 0,1 et 0,25 M, on voit que la surface reste presque intacte et on peut facilement observer les pores formés dans l'aluminium. Dans le cas où la concentration est plus grande ou égale à 0,5 M, la surface est attaquée. Dans notre cas, la surface de l'aluminium représente l'interface entre la matrice d'alumine, notre masque, et l'aluminium. Puisque nous désirons préserver cette surface, nous utilisons une solution de 0,25 M chauffée à 75 °C et une densité de courant de 400 mA/cm², pour la gravure de l'aluminium avec un masque.

3.3.3 Effet de la charge totale de gravure

Dans les deux sections précédentes, nous avons utilisé une charge totale de gravure de 24 C/cm² pour nos gravures en fonction de la densité de courant et de la concentration de la solution de HCl. Toutefois, on pourrait se demander ce qui arrive lorsqu'on augmente la charge totale de gravure. Pour vérifier l'effet de la charge totale de gravure, nous gravons les feuilles avec 12 C/cm² et 24 C/cm² avec une densité de courant de 400 mA/cm² et une solution de HCl de 1 M. Cela signifie que les temps de gravure sont 30 et 60 secondes. Nous gravons aussi des feuilles avec 24 C/cm², 48 C/cm² et 72 C/cm² avec une densité de courant de 400 mA/cm² et une solution de HCl de 0,25 M. Cela signifie que les temps de gravure sont de 1, 2 et 3 minutes.

À la suite de la gravure, nous mesurons la capacité de chacune des électrodes pour vérifier quelle est l'augmentation de la capacité en fonction de la charge totale de gravure. Les détails de la mesure de la capacité sont exposés au chapitre 4. Le tableau 3-2 montre les données recueillies. Dans un premier temps, on voit que la capacité surfacique augmente en fonction de la charge totale de gravure, mais la relation n'est pas linéaire. En fait, il semble que la capacité surfacique de l'électrode augmente rapidement en deçà d'une minute de gravure après quoi, la capacité n'augmente que très peu. Cette gravure prolongée a aussi un effet sur l'électrode elle-même. Plus le temps de gravure est grand, plus les côtés de l'électrode, n'ayant qu'une épaisseur de 110 µm, sont grugés et la surface totale de l'électrode diminue. Ainsi, on a une augmentation de la

capacité surfacique, mais une diminution de la capacité totale de l'électrode. La figure 3-21 montre bien la perte de surface de l'électrode en fonction de la charge de totale de gravure.

Tableau 3-2 : Capacité surfacique en fonction de la charge totale de gravure pour des solutions de HCl 0,25 M et 1 M

Pour mesurer la capacité surfacique des électrodes, on oxyde l'anode à 40 V.

Solution	Temps de gravure (s)	Charge totale (C/cm^2)	Capacité surfacique ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
HCl 1 M	30	12	2,40
	60	24	3,96
HCl 0,25 M	60	24	4,39
	120	48	4,71
	180	72	5,05

Il est aussi intéressant de constater que la capacité surfacique ne dépend que très peu de la concentration de la solution de HCl. En effet, pour une charge totale de $24 \text{ C}/\text{cm}^2$, les capacités surfaciques sont relativement proches pour les deux solutions.

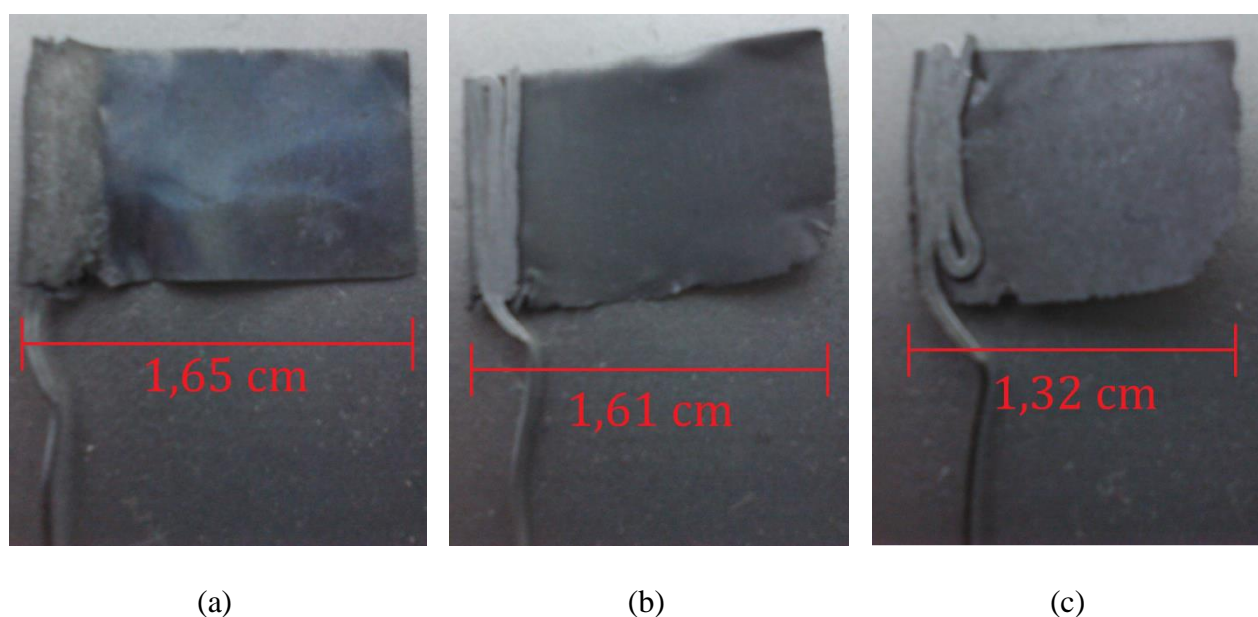


Figure 3-21 : Évolution de la surface de l'électrode en fonction de la charge de gravure pour une solution de HCl 0,25 M chauffée à 75°C

- (a) Charge totale de gravure : $24 \text{ C}/\text{cm}^2$, temps de gravure : 1 minute
- (b) Charge totale de gravure : $48 \text{ C}/\text{cm}^2$, temps de gravure : 2 minutes
- (c) Charge totale de gravure : $72 \text{ C}/\text{cm}^2$, temps de gravure : 3 minutes

3.4 Gravure de l'aluminium avec un masque d'alumine

La fabrication de matrices d'alumine à grands pores et la gravure de sa barrière ainsi que de la maîtrise de la gravure de l'aluminium nous permet maintenant de tenter la gravure de l'aluminium à l'aide d'un masque constitué d'une matrice d'alumine hexagonalement ordonnée. Dans cette section, nous montrons différentes tentatives de gravure de l'aluminium avec un masque. Dans un premier temps, nous exposons les résultats obtenus par la méthode décrite à la section sur l'utilisation d'un masque pour la gravure de l'aluminium. Par la suite, nous tentons d'améliorer la méthode en aplanissant le fond des pores ce qui devrait favoriser la gravure des pores. Enfin, nous essayons de graver l'aluminium par plasma de chlore/argon toujours avec l'utilisation d'un masque d'alumine.

3.4.1 Gravure par électrochimie

Dans la première partie de cette section sur la gravure de l'aluminium avec un masque d'alumine, nous essayons directement de graver l'aluminium avec les étapes présentées à la figure 3-2. Pour la première étape, nous formons une matrice à une tension d'anodisation de 420 V. Par la suite, nous gravons la barrière d'oxyde de la manière suivante. Nous diminuons la tension de 420 V à 150 V par décrétement 15 V et nous gravons 4 échantillons dans l'acide phosphorique 0,8 M chauffée à 50°C pour des temps différents de 20, 30, 40 50 minutes. En ne gravant pas complètement la barrière d'oxyde, on permet à la matrice d'alumine de rester bien fixée à la surface d'aluminium. Nous pouvons donc vérifier la différence de gravure entre une barrière n'étant pas complètement gravée pour 20, 30 et 40 minutes et pour une barrière presque complètement gravée pour 50 minutes. Enfin, nous gravons l'aluminium dans une solution de HCl 0,25 M chauffée à 75°C avec une densité de courant de 400 mA/cm² pour un temps de 1 minute pour chacun des 4 échantillons.

Pour observer les résultats de la gravure de l'aluminium avec un masque, nous avons dissout le masque d'alumine dans de l'acide phosphochromique exactement comme pour une seconde anodisation. La figure 3-22 expose les images les plus représentatives des surfaces obtenues par gravure de l'aluminium assistée par un masque d'alumine. L'observation la plus étonnante est que l'empreinte laissée par le fond des pores du masque d'alumine à la surface de

l'aluminium, une empreinte hémisphérique, semble défavorable à la formation de pores dans l'aluminium. Pour qu'il y ait gravure de l'aluminium, il y a premièrement destruction complète de la surface imprégnée de pores et ensuite gravure de l'aluminium. Initialement, nous pensions qu'une cavité hémisphérique, semblable à une initiation de pores dans l'aluminium serait favorable. Manifestement, il semble qu'une surface plane soit plus favorable à la formation de pores par gravure de l'aluminium. Cette observation n'est pas directement mentionnée dans la littérature. Cependant, dans la majorité des articles sur la gravure électrochimique de l'aluminium, on effectue préalablement de l'électropolissage dans le but d'aplanir la surface. Cela nous fait comprendre, à la lumière de nos résultats, que cette étape est essentielle à la réussite de la gravure de l'aluminium. Bien qu'on observe quelques fois la gravure de l'aluminium au fond d'un pore du masque d'alumine, comme à la figure 3-22b, l'aspérité formée est peu profonde, loin des tunnels obtenus par gravure chimique de l'aluminium. On peut conclure que nous sommes encore loin d'obtenir une structure hexagonale ordonnée.

Puisque la forme hémisphérique laissée par le fond des pores de la matrice d'alumine ne semble pas favorable à la gravure, à la prochaine section, nous aplanissons le fond des pores de la matrice d'alumine. Nous pensons que si le fond des pores est plus plat, la gravure de l'aluminium au fond des pores devrait être favorisée. Enfin, au chapitre 4, nous mesurons la capacité des électrodes gravées avec un masque et comparons leur capacité à des électrodes gravées sans masque.

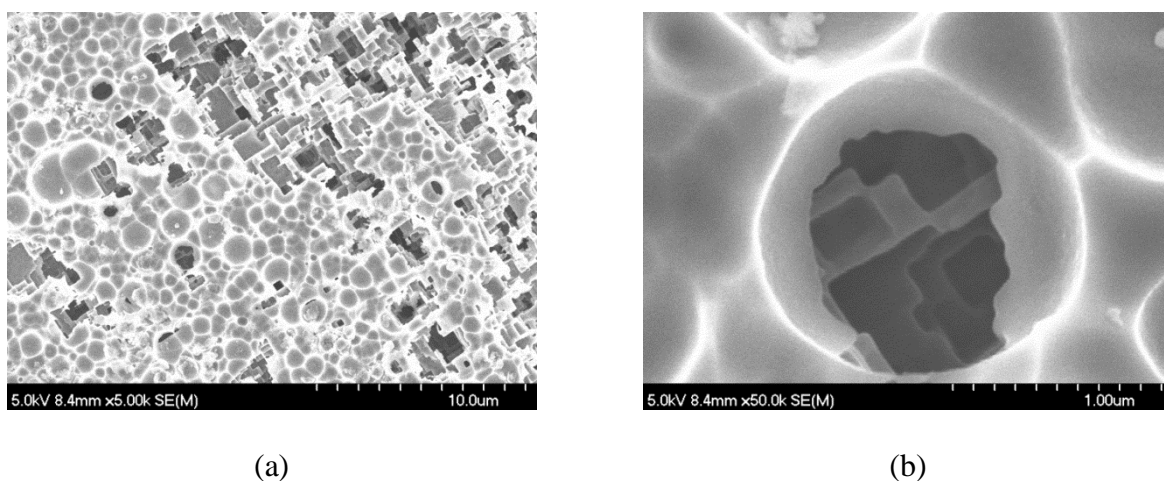


Figure 3-22 : Résultats de gravure de l'aluminium assistée par un masque d'alumine
 (a) Surface de l'aluminium après gravure de l'aluminium assistée par un masque d'alumine gravé 30 minutes
 (b) Gravure de l'aluminium au fond d'un pore de la matrice d'alumine.

3.4.2 Gravure par électrochimie avec aplanissement des pores

Les résultats obtenus à la section précédente montrent que la gravure électrochimique de l'aluminium avec un masque est possible. Cependant, il semble difficile de graver l'aluminium lorsque sa surface n'est pas plane. Lors de l'anodisation, le fond des pores de la matrice d'alumine laisse comme trace une cavité hémisphérique à la surface de l'aluminium. Pour tenter de pallier au problème, nous essayons ici d'aplanir le fond des pores en espérant qu'un fond plat soit plus favorable à l'initiation de la gravure électrochimique de l'aluminium et ainsi à la formation de pores.

Pour aplanir le fond des pores, nous procédons de la manière suivante. Nous passons par les mêmes étapes que pour la gravure électrochimique avec un masque, soit la fabrication de la matrice d'alumine, la gravure de la barrière d'oxyde et la gravure de l'aluminium avec un masque, mais nous modifions légèrement l'étape de la gravure de la barrière d'oxyde. Cette fois, au lieu de diminuer la tension jusqu'à 150 V, nous la diminuons jusqu'à 210 V, soit la moitié de la tension initiale. À chaque 15 V, nous laissons passer une charge de 1,5 C, car la surface de notre échantillon est de 21 cm². Une fois à 210 V, on laisse passer une charge d'anodisation de 15 C de manière à faire croître un début de matrice ayant une densité de pores 4 fois plus grande, car la tension d'anodisation est 2 fois plus petite. Nous appelons la matrice formée à 420 V, la matrice primaire et la matrice formée à 210 V, la matrice secondaire. En faisant cela, nous faisons croître 4 pores sur chaque grand pore de la matrice primaire. Sur la figure 3-23, on voit un pore non aplani à gauche et un pore aplani à droite. On constate que les 4 pores de la matrice secondaire rendent le fond du pore relativement plus plat.



Figure 3-23 : Comparaison d'un pore à fond aplani à droite versus un pore à fond non aplani à gauche

On suppose que la formation de pores secondaires produit un fond plat qui favorisera la gravure électrochimique au fond d'un pore de la matrice d'alumine.

Avant de graver l'aluminium, observons le résultat de la formation d'une matrice secondaire sur le masque de gravure. La figure 3-24a montre la structure idéale désirée et la figure 3-24b montre la structure réelle obtenue, après avoir effectué les manipulations mentionnées plus haut. La figure 3-24b nous permet de constater qu'il n'y a pas toujours formation de 4 pores par pore de matrice primaire. En fait, on peut voir que dans certains cas, il n'y a formation que de 2 pores secondaires, encerclés en bleu, 3 pores secondaires, encerclés en jaunes, 4 pores secondaires, encerclés en vert ou 5 pores secondaires, encerclés en rouges. Cela dit, le fait d'avoir 2, 3 ou 5 pores devrait aussi aplanir le fond des pores.

Nous pouvons maintenant passer à la gravure de l'aluminium avec un masque. Pour effectuer la gravure, nous préparons quatre masques différents, soit des masques qui ont été gravés 20 minutes, 30 minutes, 40 minutes et 50 minutes dans l'acide phosphorique, exactement comme à la section précédente, sauf que cette fois, nous avons aplanir les pores.

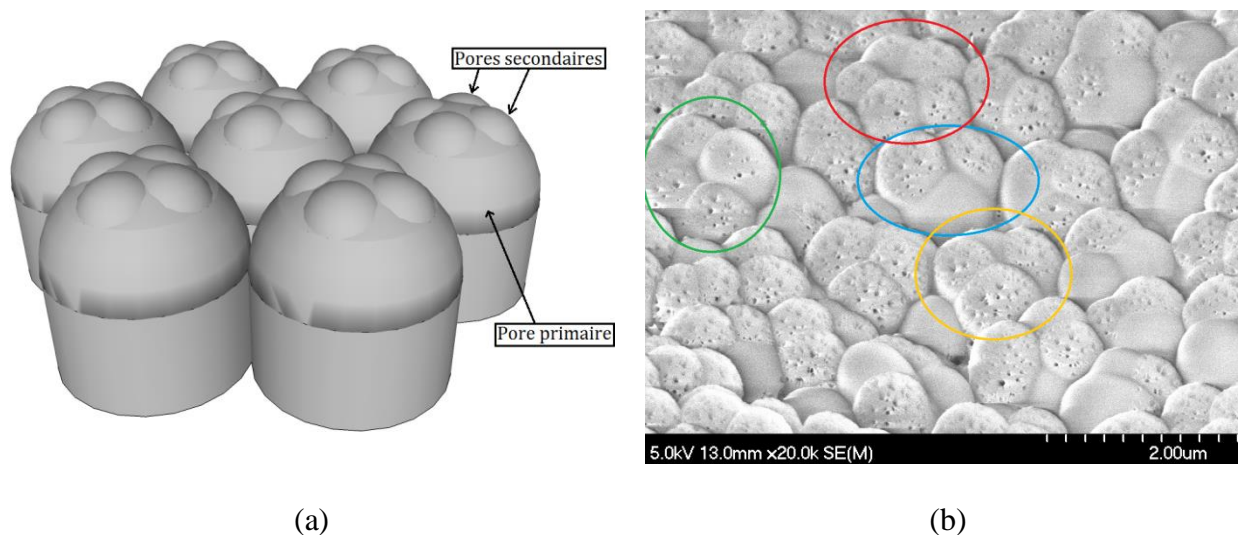


Figure 3-24 : Formation de pores secondaires à la suite de pores primaires pour aplanir les pores
 (a) Structure idéale voulue, soit 4 pores secondaires pour un pore primaire.
 (b) Structure réelle obtenue, soit 2 pores, en bleu, 3 pores, en jaunes, 4 pores, en vert, et 5 pores, en rouge, pour un pore primaire.

Après avoir effectué les gravures dans une solution de HCl 0,25 M chauffée à 75°C avec une densité de courant de 400 mA/cm² durant 1 minute, il s'avère que les résultats les plus intéressants sont les masques gravés durant 20 et 30 minutes dans l'acide phosphorique. À la figure 3-25a, nous voyons l'initiation d'une structure ordonnée de pores grâce à la gravure

assistée par un masque gravé 20 minutes. Pour un masque gravé 30 minutes, on peut clairement observer la formation d'un pore dans l'aluminium au fond d'un pore appartenant au masque gravé durant 30 minutes. Enfin, il semble que le masque d'alumine protège la surface de l'aluminium durant la gravure tout en permettant la formation de pores dans l'aluminium. Ainsi, il serait possible de graver l'aluminium pendant plus d'une minute, nous permettant ainsi d'augmenter la capacité de l'électrode. Au chapitre 4, nous mesurons la capacité de ces électrodes.

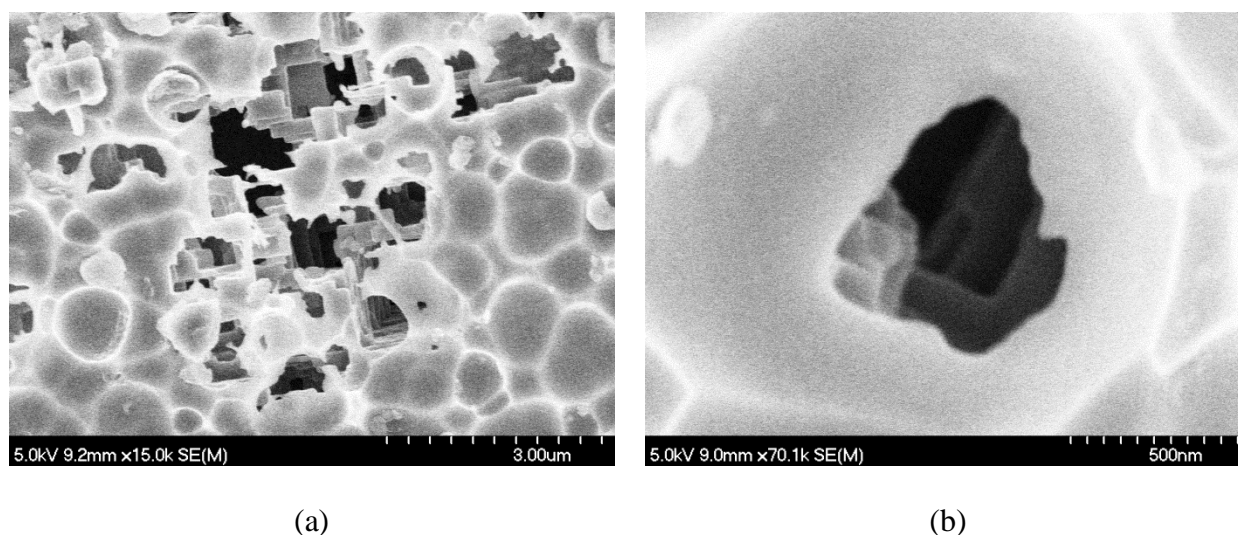


Figure 3-25 : Résultats de gravure de l'aluminium avec un masque à pores aplanis

(a) Début de structure ordonnée de pores dans l'aluminium avec un masque gravée 20 minutes

(b) Initiation d'un pore dans l'aluminium au fond d'un pore du masque gravé 30 minutes

3.4.3 Gravure par plasma de chlore/argon

Les résultats de nos deux tentatives de gravure chimique de l'aluminium assistée par un masque sont intéressants, car nous avons montré qu'on pouvait effectuer ce type de gravure. Cependant, nous sommes encore loin d'obtenir la structure hexagonale recherchée. Pour ce faire, nous tentons de graver l'aluminium avec un masque, mais cette fois, avec un plasma de chlore/argon et non avec une gravure chimique.

Pour y arriver, nous fabriquons d'abord une matrice d'alumine à 420 V et nous gravons la barrière d'oxyde de la même manière qu'à la section sur la fabrication du masque. Puisque le plasma de chlore/argon grave très peu l'alumine, nous gravons le masque 70 minutes dans l'acide

phosphorique pour être certains que la surface d'aluminium soit à découvert pour l'attaque chimique par le chlore. On ajoute le gaz d'argon pour graver une éventuelle mince couche d'alumine à la surface de l'aluminium. Les conditions utilisées pour la gravure au plasma sont : Puissance RIE : 200 W, Cl_2 : 20 sccm et Ar : 5 sccm, Pression 9 mTorr pour 60 secondes.

Nous avons gravé l'aluminium durant 1, 2 et 3 minutes et le temps de gravure pour lequel nous avons obtenu le meilleur résultat est pour 2 minutes. Le résultat de gravure est présenté à la figure 3-26. Sur cette figure, la structure hexagonale de la matrice d'alumine a été reproduite avec succès à la surface de l'aluminium. Toutefois, la profondeur des pores est négligeable par rapport à la profondeur produite par la gravure chimique comme on peut le voir à la figure 3-26b. Cette faible profondeur de gravure devrait se refléter sur la capacité mesurée au chapitre 4.

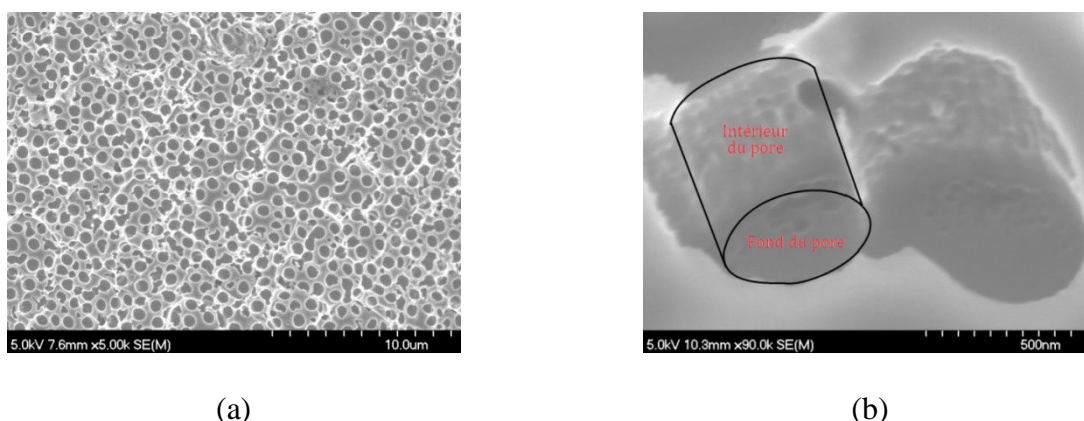


Figure 3-26 : Surface de l'aluminium gravée par plasma avec masque d'alumine
 (a) Structure de pores de la matrice d'alumine reproduite à la surface de l'aluminium
 (b) Vue à 45° de la surface de l'aluminium montrant la profondeur des pores

3.5 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, nous voulions fabriquer des électrodes à pores ordonnés. Pour ce faire, nous avons défini 3 trois étapes principales, soit la fabrication de matrices d'alumine à grands pores, la gravure de la barrière d'oxyde des matrices d'alumine et la gravure chimique assistée par un masque. En parallèle, nous avons développé la maîtrise de la gravure chimique de l'aluminium, une technique d'électrochimie déjà bien connue.

La raison pour laquelle nous voulons fabriquer des matrices d'alumine à grands pores ($> 1 \mu\text{m}$) est que des pores que l'on grave dans l'aluminium qui ont un diamètre de $\sim 1 \mu\text{m}$. Pour

obtenir des matrices à grands pores, nous avons anodisé à des tensions de 300, 370, 425 et 540 V dans des solutions d'acide citrique 4 %, 2 %, 0,5 % et 0,05 % respectivement. Pour ces tensions, nous avons obtenu des distances interpores de 970, 1070, 1260 et 1420 nm respectivement. On constate qu'en augmentant la tension, on augmente le diamètre interpores. On doit aussi diminuer la concentration d'acide citrique pour augmenter la tension d'anodisation. En ajustant un modèle linéaire dans un graphique de la distance interpores en fonction de la tension, on trouve une pente de 1,94 nm/V, plus faible qu'énoncée dans la littérature, soit 3,3 nm/V.

Par la suite, nous avons développé une méthode de gravure de la barrière d'oxyde des matrices d'alumine. La méthode consiste en une diminution par saut de 15 V de la tension jusqu'au quart de la tension initiale. Cela produit une densité de pores 16 fois plus élevée dans la barrière d'oxyde, favorisant la gravure de celle-ci par rapport aux murs de la matrice d'alumine. En gravant la matrice d'alumine dans de l'acide phosphorique 0,8 M chauffée à 50°C, nous avons calculé qu'après 55 minutes, la barrière serait complètement gravée, laissant du fait même un accès direct à l'aluminium pour l'électrolyte lors de la gravure électrochimique de l'aluminium.

Parallèlement aux étapes précédentes, nous avons effectué différentes gravures de l'aluminium dans le but de déterminer l'effet de la densité de courant, de la concentration de la solution de HCl et de la charge totale de gravure sur le diamètre des pores gravés dans l'aluminium et sur la densité surfacique de pores. Nous avons trouvé des conditions de gravure de $J = 400 \text{ mA/cm}^2$, $C = 0,25 \text{ M}$ et $Q = 24 \text{ C/cm}^2$, donnant un temps de gravure de 1 minute.

Finalement, nous avons effectué la gravure de l'aluminium assistée par un masque de gravure. Dans un premier essai, nous avons gravé l'aluminium directement avec un masque d'alumine dont la barrière d'oxyde a été gravée au préalable. Les résultats ne se sont pas avérés concluants notamment parce qu'il semble plus difficile de graver l'empreinte hémisphérique laissée par les pores de la matrice d'alumine que graver une surface plane. Dans un second essai, nous avons tenté d'aplanir le fond des pores en supposant qu'un fond plat favoriserait la gravure au fond des pores. Nous avons noté une légère amélioration par l'observation de quelques structures de pores rapprochées, suggérant un certain arrangement des pores. Pour terminer, nous avons gravé les électrodes avec un plasma chlore/argon, toujours assisté par un masque dont la barrière d'oxyde a été gravée au préalable. Dans ce cas, nous avons obtenu une structure de pores hexagonale, mais avec des pores peu profonds, ce qui limite le gain en capacité.

CHAPITRE 4 MESURE DES CAPACITÉS SURFACIQUES DES DIFFÉRENTES ÉLECTRODES EN FONCTION DE LA TENSION

Dans le dernier chapitre, nous avons fabriqué différentes électrodes par gravure chimique avec et sans masque et par plasma de chlore/argon avec masque. Dans ce chapitre, nous définissons tout d'abord une procédure expérimentale pour mesurer la capacité de ces différentes électrodes. Pour ce faire, nous effectuons la mesure de la capacité d'une électrode d'aluminium plane et vérifions si la capacité surfacique de l'électrode plane est bien inversement proportionnelle à la tension. Cela nous permet de confirmer que notre méthode de mesure est valide. Dans un second temps, nous mesurons la capacité surfacique d'électrodes gravées chimiquement pour mettre en évidence le gain en capacité par rapport à une électrode plane. Par la suite, nous comparons ce gain, au gain des électrodes gravées chimiquement avec un masque. Enfin, nous mesurons la capacité surfacique de l'électrode gravée par plasma.

4.1 Méthode expérimentale de mesure de capacité

Pour mesurer la capacité en fonction de la tension, nous alternons entre deux étapes répétitives, soit l'oxydation de l'anode et la mesure de la capacité. Pour ce faire nous utilisons le montage exposé à l'annexe 3. La première étape, étape 4 de la figure 3-2, l'oxydation de l'anode, nous permet de former la couche d'oxyde servant de diélectrique dans notre condensateur électrolytique. Lors de cette étape, nous avons besoin d'un électrolyte permettant la formation d'une barrière d'oxyde. Nous utilisons une solution de 0,100 g d'acide citrique dans 400 ml d'eau. Les électrodes utilisées sont : comme anode, l'électrode plane d'aluminium, et comme cathode, une électrode de platine. Pour tremper l'électrode plane dans la solution, il nous faut souder un fil d'aluminium sur l'électrode. Puisque la soudure de l'aluminium n'est pas chose simple, nous pressons le fil d'aluminium contre l'électrode plane avec une pression de 5 tonnes. On peut observer le résultat du contact à la figure 3-21. Si la pression n'est pas assez élevée, le fil faisant le contact risque de s'oxyder complètement et de rompre le contact. Pour l'oxydation de l'anode, on place les deux électrodes dans l'électrolyte, on fait passer un courant constant de quelques milliampères par centimètre carré jusqu'à ce qu'on atteigne la tension voulue et on maintient cette tension jusqu'à ce que le courant de fuite soit faible ($< 50 \mu A/cm^2$).

Pour la mesure de la capacité, on utilise un électrolyte plus concentré pour s'assurer qu'il y ait assez d'ions pour charger les électrodes. La concentration est 0,500 g d'acide citrique pour 400 ml d'eau. Pour les électrodes, l'anode est toujours l'électrode plane. Pour la cathode, nous utilisons une cathode de 3 cm x 4 cm récupérée d'un condensateur électrolytique de 200 V. Les cathodes des condensateurs électrolytiques sur le marché possèdent beaucoup de surface, car elles sont préparées par gravure électrochimique C.A. Cela nous assure que la capacité, que nous mesurons, est la capacité de l'anode selon à l'équation (5). Enfin, la mesure est effectuée avec l'analyseur d'impédance 4192A de HP fonctionnant à des fréquences entre 5 Hz et 13 MHz. On choisit la fréquence de 5 Hz, car la distance séparant nos électrodes est de 2 cm. Pour que les ions puissent diffuser sur cette distance et charger les électrodes, la fréquence doit être basse. Dans le cas contraire, nous mesurerions une capacité plus faible que la réalité.

Dans le but de valider notre méthode expérimentale, nous commençons par mesurer la capacité surfacique d'une électrode plane en fonction de la tension d'oxydation. D'abord, on compare les données au modèle de capacité surfacique pour un condensateur plan. Comme on peut voir à la figure 4-1, les données suivent bien le modèle simple du condensateur électrolytique plan. Cela nous donne la valeur expérimentale de la constante $2\varepsilon/C_0$ qui vaut $17,4 \pm 0,2 \mu\text{FV}/\text{cm}^2$. Il faut noter que le facteur 2 dans l'équation provient du fait qu'on considère la capacité des deux surfaces de l'électrode. En supposant une permittivité relative de 11, on trouve que la constante d'oxydation $K_0 = 1,1 \pm 0,1 \text{ nm}/\text{V}$. Nous pouvons maintenant passer à la mesure des capacités des différentes électrodes gravées au chapitre précédent.

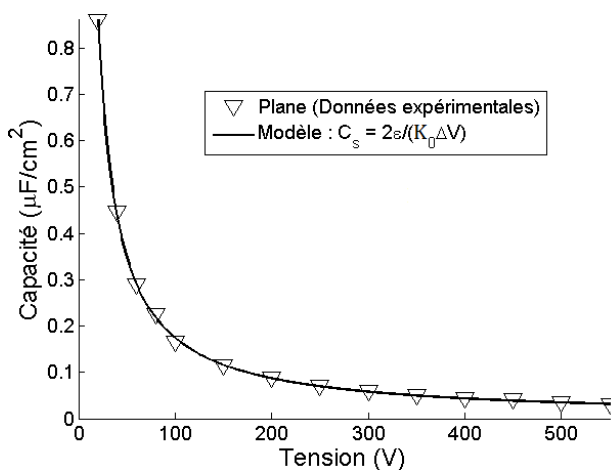


Figure 4-1 : Mesure de la capacité surfacique d'une électrode plane et comparaison au modèle
La constante $2\varepsilon/K_0$ du modèle vaut $17,4 \pm 0,2 \mu\text{FV}/\text{cm}^2$.

4.2 Gain en capacité pour la gravure chimique sans masque

Afin d'évaluer l'efficacité de la gravure de l'aluminium, nous mesurons la capacité surfacique d'électrodes préalablement gravées dans deux différentes conditions en fonction de la tension d'oxydation et nous comparons ces données avec les valeurs obtenues par deux différentes compagnies qu'on nomme compagnie A et compagnie B.

À la figure 4-2a, on expose la capacité surfacique d'une électrode plane, d'électrodes gravées chimiquement et d'électrodes deux compagnies. La figure 4-2b montre le gain pour chacune des électrodes. Il faut noter que nous calculons le gain en faisant le rapport de la capacité surfacique mesurée par rapport à la capacité surfacique de l'électrode plane mesurée à la section précédente. On remarque que le gain de l'électrode plane est unitaire.

Pour les électrodes gravées chimiquement dans nos laboratoires, on constate, à la figure 4-2b, que le gain pour des tensions inférieures à 150 V est environ deux fois plus élevé que le gain à des tensions supérieures ou égales à 150 V. Bien que le gain doive être plus grand en deçà de 150 V, il ne devrait pas être aussi important. Cette grande différence de gain s'explique par le nombre relativement important d'aspérités formées par la gravure électrochimique C.C. qu'on peut observer sur les figures de la figure 3-19. Même s'il ne s'agit pas de gravure électrochimique C.A., le phénomène d'*electrograining*, vu au chapitre 2, est tout de même présent pour la gravure électrochimique C.C. Toutefois, cet important gain initial n'est pas utile pour les condensateurs électrolytiques à haute tension (> 200 V), car il disparaît entre 100 et 150 V. De plus, il ne serait pas avantageux d'utiliser ces électrodes pour des condensateurs à faible tension (< 200 V), car on peut obtenir un gain allant jusqu'à 200 avec une gravure électrochimique C.A, donc bien supérieur à un gain de 10.

Si on observe la portion au-dessus de 200 V de la figure 4-2b, la partie d'intérêt pour les condensateurs à haute tension, on remarque de prime abord que le gain obtenu par gravure électrochimique C.C. dans nos laboratoires est de 3 à 6 fois plus faible que le gain offert par les compagnies. À titre de précision, la figure 4-2a présente des électrodes à bas gain et à haut gain, puisque la compagnie A offre des électrodes de différentes performances. La différence de gain entre nos électrodes et les électrodes commerciales peut être expliquée par plusieurs facteurs. En fait, il y a un gros travail empirique à effectuer pour trouver les paramètres optimaux de gravure. Les compagnies A et B connaissent ces recettes optimales qui pourraient sans doute nous aider à

obtenir une meilleure gravure. Parmi les paramètres empiriques à déterminer, il y a le choix de l'aluminium pour la gravure, puisqu'il y a différents types d'aluminium sur le marché, ou le choix de la solution de gravure, par exemple ajouter de l'acide sulfurique ou autres composés chimiques dans la solution de HCl. On peut aussi penser au choix de la densité de courant, de la température et même de la contre-électrode, qui pourrait être en carbone au lieu d'être en platine. L'optimisation de ces paramètres nous permettrait sans doute d'obtenir un meilleur gain pour les électrodes gravées chimiquement sans masque.

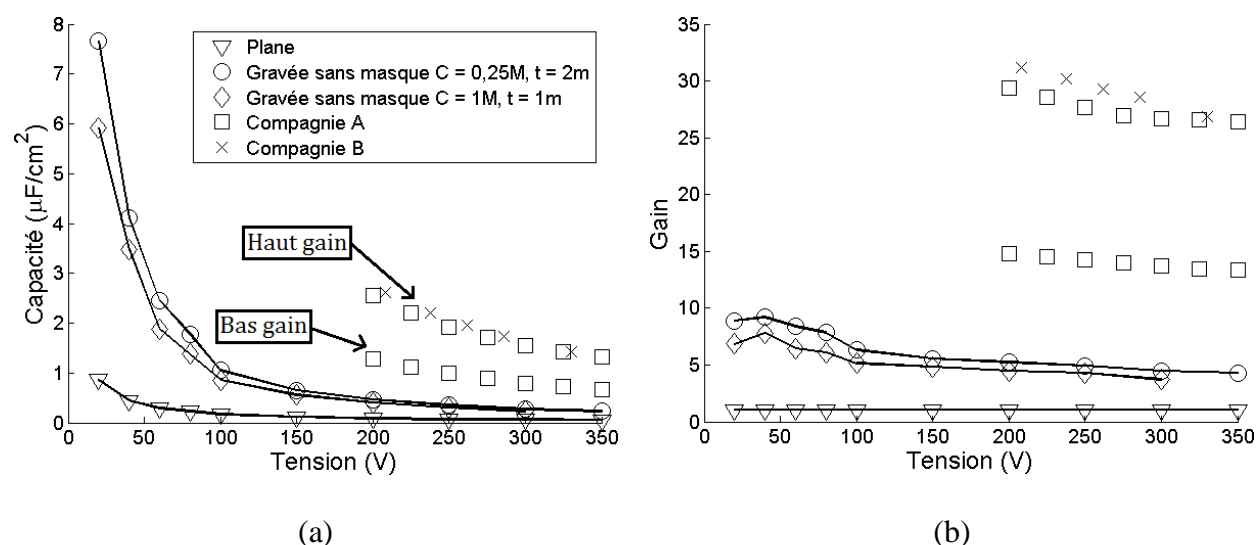


Figure 4-2 : Comparaison de condensateurs à électrodes planes, gravées chimiquement dans une solution de HCl de la compagnie A et B.

Les concentrations des solutions de HCl sont de 0.25 M et 1 M où $T = 75^\circ\text{C}$, $J = 400 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Notons que les courbes passant par les points mesurés ne sont pas des modèles. Ils n'indiquent que la tendance de la capacité surfacique et du gain en fonction de la tension d'oxydation

(a) Capacité surfacique en fonction de la tension

(b) Gain en capacité en fonction de la tension

Si on utilise les paramètres donnés au tableau 4-1, avec $\varepsilon_r = 11$ et $C_0 = 1,1 \text{ nm}$, dans l'équation (15), les courbes des capacités surfaciques en fonction de la tension, pour les électrodes gravées chimiquement dans nos laboratoires avec des concentrations de 0,25 M, 2 minutes et 1 M, 1 minute, sont bien représentées. Cela signifie que notre gravure produit une densité de pores trop faible et des pores trop courts comme on peut le voir au tableau 4-1. À titre de comparaison, les compagnies atteignent des valeurs de $\rho = 3,1 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$ et $L = 55 \mu\text{m}$. Pour augmenter ces valeurs, nous pourrions essayer d'ajouter de l'acide sulfurique et optimiser sa

concentration comme on le fait dans différents articles et nous procurer dans la mesure du possible les aluminiums plus performants pour la gravure.

Tableau 4-1 : Paramètres de gravure obtenus pour deux différentes gravures
On constate que la densité de pores est faible et que les pores sont courts par rapport aux valeurs obtenues par les compagnies A et B étant de $\rho = 3,1 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$ et de $50 \text{ }\mu\text{m}$.

Paramètres	<i>C</i> = 0,25 M et 2 minutes	<i>C</i> = 1 M et 1 minutes
Densité de pores (ρ)	$8 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$	$8 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$
Longueur de pores (<i>L</i>)	20 μm	20 μm
Diamètres des pores (<i>d</i>)	1,2 μm	1 μm

4.3 Gain en capacité pour la gravure chimique avec masque

Jusqu'à maintenant, nous avons mesuré la capacité surfacique d'une électrode plane et nous avons montré que cette capacité était bien inversement proportionnelle à la tension d'utilisation. De plus, nous avons mis en évidence le gain en capacité pour une électrode gravée chimiquement. Dans cette section, nous mesurons la capacité surfacique des électrodes ayant été gravées chimiquement avec un masque où les pores sont aplanis ou non. Avec ces mesures, nous espérons observer une augmentation de la capacité et constater une certaine organisation des pores dans l'aluminium jusqu'à une certaine tension déterminée par la distance interpores du masque. Rappelons que le masque utilisé pour la gravure au chapitre 3 a été préparé à 420 V pour une distance interpores de 1200 nm.

Dans un premier temps, nous mesurons la capacité surfacique des électrodes gravée avec un masque et comparons ces valeurs à la capacité surfacique d'une électrode gravée sans masque et à la capacité surfacique d'une électrode plane. La figure 4-3a présente les capacités surfaciques d'électrodes gravées avec un masque à pores non aplanis tandis que la figure 4-3b présente les capacités surfaciques d'électrodes gravées avec un masque à pores aplanis. Ici, la conclusion est assez directe. L'augmentation de capacité surfacique attendue pour la gravure avec un masque ne se manifeste pas par rapport à la capacité surfacique sans masque. Par contre, le fait qu'on ne voit pas l'augmentation de la capacité surfacique, par rapport à la gravure sans masque, à la figure 4-3, ne signifie pas qu'il n'y a pas une certaine organisation des pores sur nos électrodes. Il est possible que le taux d'organisation des pores ne soit pas élevé et que l'augmentation soit faible

dû à la faible densité de pores. Voyons voir si nous pouvons observer cette organisation des pores sur les graphiques du gain en capacité.

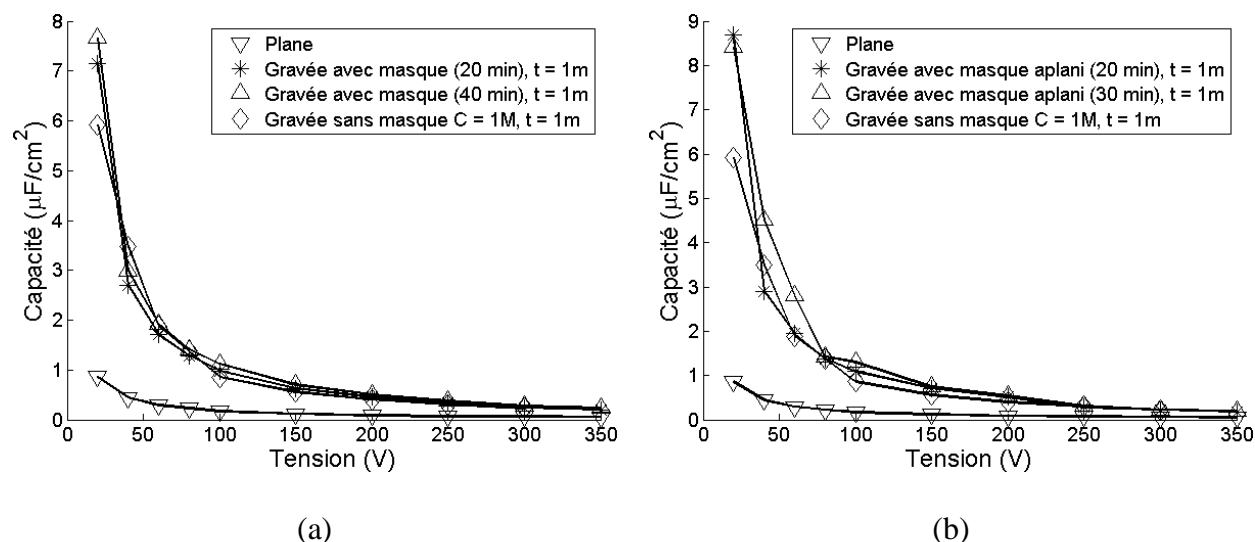


Figure 4-3 : Comparaison de condensateurs à électrodes gravées chimiquement avec masque et masque à pores aplanis

La concentration des solutions sont de HCl 0.25 M où $T = 75^\circ\text{C}$, $J = 400 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Notons que les courbes passant par les points mesurés ne sont pas des modèles. Ils n'indiquent que la tendance de la capacité surfacique en fonction de la tension d'oxydation

- (a) Capacité surfacique avec un masque gravé à l'acide phosphorique 20 et 40 minutes comparée à la capacité surfacique d'une gravure sans masque
- (b) Capacité surfacique avec un masque à pores aplanis gravé à l'acide phosphorique 20 et 30 minutes comparée à la capacité surfacique d'une gravure sans masque

La figure 4-4 montre le gain en capacité pour nos électrodes gravées avec un masque. Pour un masque de distance interpores de 1200 nm et des pores estimés à 800 nm de diamètre dans l'aluminium, l'épaisseur moyenne d'aluminium restante entre les pores est de 400 nm. Avec ces données, l'aluminium entre les pores devrait s'oxyder complètement pour une tension d'environ 200 V avec une constante d'oxydation de $C_0 = 1,1 \text{ nm}/\text{V}$. Cela signifie que le gain en capacité devrait chuter significativement et de façon abrupte aux environs de 200 V. À la figure 4-4a, on observe toutefois une diminution constante du gain ce qui est attendu pour une distribution de pores aléatoires. En effet, pour une distribution aléatoire de pores et une augmentation de la tension d'utilisation, l'exponentielle décroissante et le logarithme au dénominateur de l'équation (15) diminuent graduellement le gain. On ne peut donc pas mettre en évidence l'organisation d'une partie des pores pour la gravure chimique avec un masque à pores non aplanis. Toutefois, la figure 4-4b, présentant le gain pour une gravure chimique avec un

masque à pores aplanis, met en évidence une certaine organisation des pores. Il nous est possible d'affirmer cela, car, pour chacune des deux électrodes, le gain en capacité diminue d'environ 30 % entre 200 et 250 V. Cela signifie que la capacité produite par les pores organisés disparaît entre ces tensions et que par la suite, il ne reste que la capacité des pores distribués aléatoirement.

Comme mentionnée à la section précédente, sur la gravure chimique sans masque, la densité de pores produite par notre gravure de l'aluminium est faible par rapport à ce qui se fait en industrie, soit $8 \times 10^{10} m^{-2}$ par rapport à $3,1 \times 10^{11} m^{-2}$. Advenant le cas où nous possédions les techniques de gravure industrielles, il se pourrait qu'on observe une augmentation de la capacité et une forte organisation des pores à la surface de l'aluminium. À la section suivante, nous présentons les capacités surfaciques obtenues pour une électrode gravée au plasma chlore/argon avec un masque et pour une électrode où la surface est l'interface aluminium-matrice.

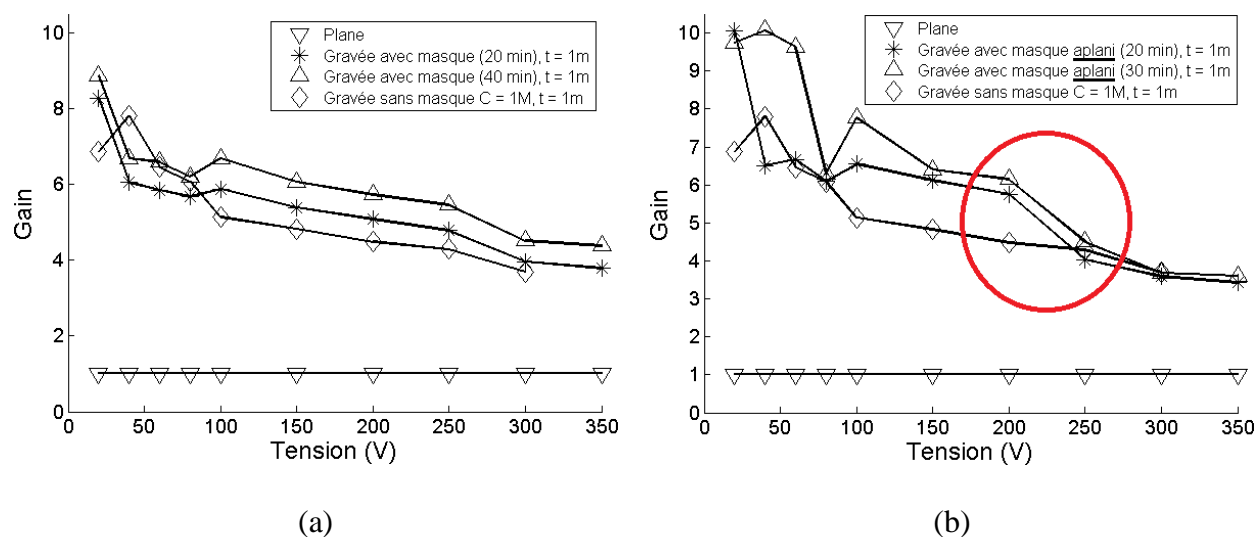


Figure 4-4 : Comparaison du gain pour les électrodes de la figure 4-3

Notons que les courbes passant par les points mesurés ne sont pas des modèles. Ils n'indiquent que la tendance du gain en fonction de la tension d'oxydation

- (a) Gain avec un masque gravé à l'acide phosphorique 20 et 40 minutes comparé à une gravure sans masque
 (b) Gain avec un masque à pores **aplanis** gravé à l'acide phosphorique 20 et 30 minutes comparé à une gravure sans masque

4.4 Gain en capacité pour la gravure au plasma chlore/argon

Dans cette section, nous mesurons la capacité et le gain en capacité de l'électrode obtenue par la gravure au plasma chlore/argon assistée par un masque d'alumine en fonction de la tension d'anodisation. Nous avons aussi mesuré la capacité et le gain en capacité d'une électrode où nous avons d'abord fait croître une matrice d'alumine et par la suite gravée cette matrice, laissant des pores hémisphériques. Cette dernière vise à confirmer ou infirmer si le gain en capacité de l'électrode gravée au plasma provient de l'interface produite par la matrice d'alumine à la surface de l'aluminium. Notons que l'électrode plane est toujours l'électrode de comparaison. Nous exposons et interprétons les résultats dans ce qui suit.

La figure 4-5a montre la mesure de la capacité surfacique en fonction de la tension d'anodisation qu'on nomme aussi tension d'utilisation. Nous pouvons constater que la capacité surfacique, tant pour l'électrode gravée au plasma que l'interface aluminium-matrice, n'est pas significativement plus élevée que pour un condensateur à surface plane. Dans le cas de l'électrode gravée par plasma, cela s'explique par la faible profondeur des pores produits par gravure. Si on pouvait graver plus profondément par plasma, la capacité surfacique augmenterait du rapport des profondeurs de gravure. À cause de leur faible profondeur, on approxime les pores cylindriques par des pores hémisphériques.

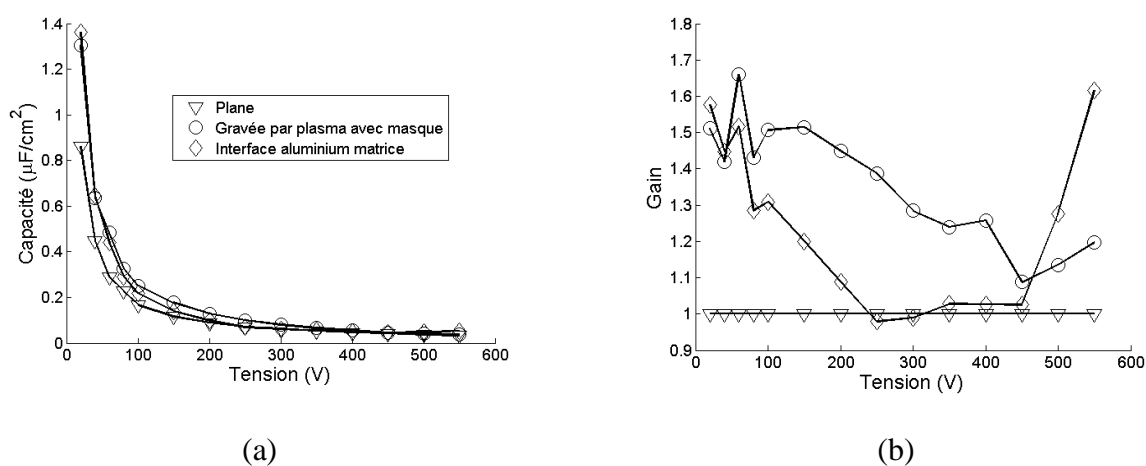


Figure 4-5 : Comparaison de la capacité d'une électrode plane, gravé par plasma avec masque et à motif d'interface aluminium-matrice d'alumine en fonction de la tension d'anodisation

Notons que les courbes passant par les points mesurés ne sont pas des modèles. Ils n'indiquent que la tendance de la capacité surfacique et du gain en fonction de la tension d'oxydation

(a) Capacité surfacique en fonction de la tension

(b) Gain en capacité en fonction de la tension

Maintenant, regardons le gain en capacité pour chacune des électrodes à la figure 4-5b. Premièrement, pour l'électrode gravée par plasma, on note qu'en dessous d'une tension d'anodisation de 200 V, le gain est relativement stable et vaut environ 1,5. Cela s'explique par le fait que la quasi-totalité de la surface contribue à la capacité de l'électrode comme à la figure 4-6a(1). Jusqu'à une tension de 200 V, il n'y a chevauchement qu'entre l'oxyde formé sur les surfaces planes et l'oxyde formé autour des pores hémisphériques, indiqué par la flèche à la figure 4-6a(2). Toutefois, entre 200 et 250 V, l'épaisseur de l'oxyde atteint environ 250 nm. Cela signifie que les oxydes se formant à partir de chacun des pores peuvent se chevaucher, figure 4-6a(3), car l'épaisseur d'aluminium entre les pores est de 500 nm. Le chevauchement entre les oxydes hémisphériques débute et le gain en capacité commence à chuter entre 200 et 250 V pour s'approcher du gain unitaire à 450 V, figure 4-5b.

Pour l'électrode formée par l'interface aluminium-matrice, le gain initial est assez semblable à l'électrode gravée par plasma, ce qui pourrait nous laisser croire que le gain en capacité est dû à l'interface aluminium-matrice pour cette électrode aussi. Toutefois, on observe une chute dans le gain en capacité dès le début de l'oxydation de l'électrode. En fait, l'oxyde se formant autour des pores hémisphériques se chevauche initialement, indiqué par la flèche figure 4-6b(2), car les pores sont collés les uns sur les autres. On peut donc confirmer que le gain en capacité pour l'électrode gravé par plasma ne provient pas de l'interface aluminium-matrice. Pour une tension de 250 V, on voit que le gain est unitaire ce qui signifie que la surface est à peu près plane. À la figure 4-6b(3), on voit que les aspérités ont été lissées par la formation de l'alumine. Cela explique pourquoi, la surface est approximativement plane. Enfin, pour des tensions plus grandes que 450 V, nous remarquons qu'étrangement le gain en capacité commence à augmenter. Pour expliquer cette observation, on doit se rappeler que nous avons formé des masques d'alumine sur ces électrodes dans le but de les graver. Ainsi, à haute tension, nous assistons à la seconde anodisation, formation d'un autre masque d'alumine. De ce fait, il y a formation de pores ce qui augmente la capacité de l'électrode. Nous observons aussi cette augmentation du gain en capacité pour l'électrode gravée au plasma.

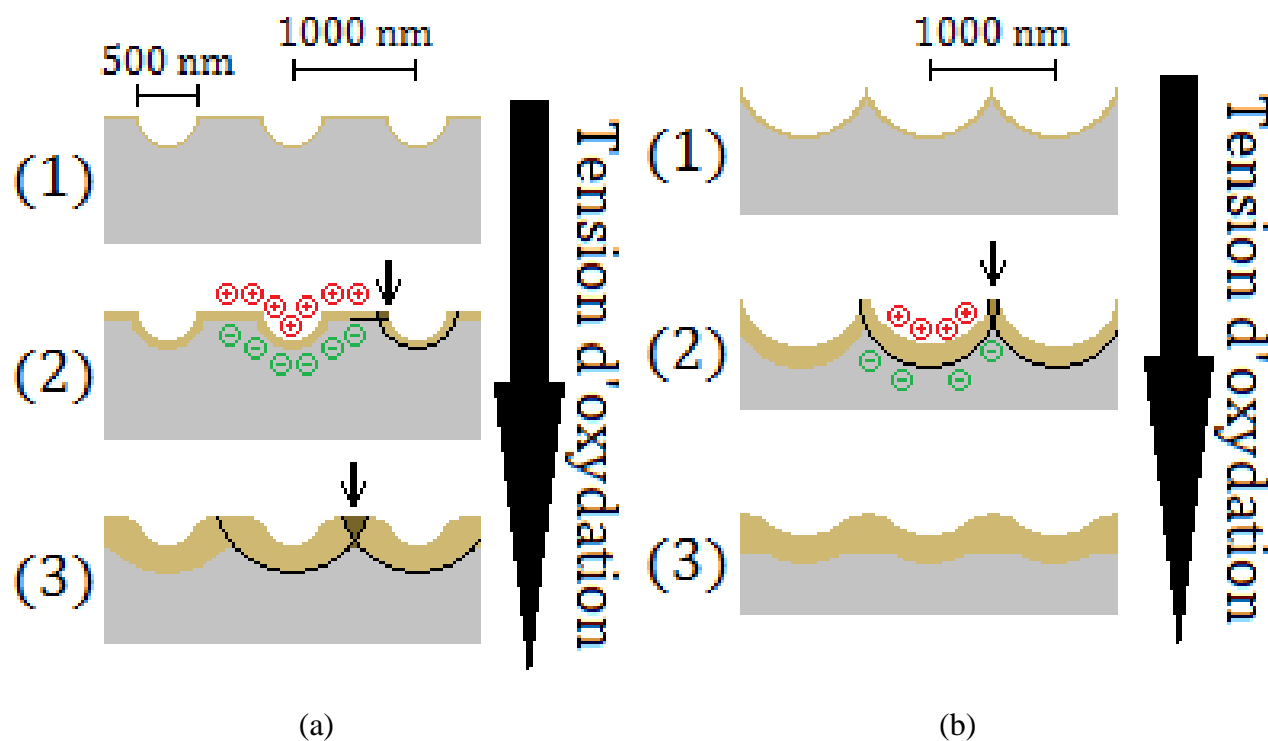


Figure 4-6 : Représentation schématique de la couche d'oxyde en fonction de la tension d'anodisation

- (a) Oxydation de la surface d'aluminium gravée par plasma de chlore/argon
 (b) Oxydation pour la surface d'aluminium complémentaire à la matrice d'alumine

4.5 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons mesuré la capacité surfacique des différentes électrodes produites aux chapitres 3. Dans un premier temps, nous avons validé notre méthode de mesure de la capacité surfacique en fonction de la tension d'anodisation avec une électrode plane. Grâce à cette mesure, nous avons déterminé que la capacité surfacique d'une électrode plane était inversement proportionnelle à tension et que la constante d'oxydation, C_0 , valait $1,1 \pm 0,1$ nm pour une permittivité relative de 11.

Nous avons aussi mesuré le gain en capacité de nos électrodes gravées sans masque et nous avons trouvé un gain de 5 pour des tensions supérieures à 200 V. C'est un gain significatif, mais beaucoup plus petit que le gain allant de 15 à 30 obtenu par différentes compagnies.

Par la suite, nous avons mesuré le gain en capacité de nos électrodes gravées avec masque et avec masque à pores aplanis et nous avons trouvé un gain similaire à celui des électrodes gravées sans masque. Nous avons expliqué ce gain similaire par la densité de pores trop faible

produite par notre gravure de l'aluminium, soit $\rho = 8 \times 10^{10} m^{-2}$, comparativement au $\rho = 3,1 \times 10^{11} m^{-2}$ obtenu par les compagnies. Toutefois, pour le masque à pores aplanis, une forte diminution du gain entre 200 et 250 V suggère un certain arrangement des pores. En effet, si une partie des pores est rapprochée, il y a oxydation de l'aluminium entre les pores et diminution abrupte de la capacité lorsque l'oxyde des pores se rejoint.

Pour terminer, nous avons gravé l'aluminium à l'aide d'un plasma de chlore/argon assisté par un masque de gravure. Grâce à cette méthode de gravure, nous avons bien reproduit la structure hexagonale de la matrice d'alumine, mais la profondeur des pores gravés dans l'aluminium n'atteint que 0,5 μm . Cela résulte en un gain en capacité très faible de 1,5. Cependant, nous observons encore une forte diminution du gain à partir de 200 V, validant partiellement le modèle présenté au chapitre 2, car le chevauchement des oxydes des pores produit une diminution de la capacité.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES DE RECHERCHE

Synthèse et contributions

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons d'abord exploré différents types de condensateurs et montré de quelle manière il était possible d'augmenter leur capacité. Parmi ces possibilités, nous avons choisi une variante d'une technique bien connue, la gravure électrochimique de l'aluminium, pour l'augmentation de la capacité des condensateurs électrolytiques. Nous avons proposé que l'organisation des pores selon une structure hexagonale puisse augmenter la capacité des condensateurs électrolytiques. Cela nous a permis de définir l'objectif principal de ce travail, *mettre en évidence la possibilité d'ordonner les pores gravés dans les électrodes des condensateurs électrolytiques pour en augmenter leur capacité.*

Pour atteindre cet objectif, nous avons commencé par élaborer une théorie sur la capacité surfacique des électrodes gravées avec une structure de pores aléatoirement distribués. Nous avons fait de même pour des électrodes gravées avec une structure de pores hexagonalement ordonnés. Cela nous a permis d'établir qu'une électrode à pores ordonnés pourrait posséder une capacité jusqu'à 2,5 fois plus élevée par comparaison des valeurs maximales des deux types d'électrodes. Bien que la théorie sur la capacité surfacique maximale des électrodes à pores aléatoires soit déjà connue, la mise en évidence d'une autre opportunité pour augmenter de nouveau la capacité des condensateurs électrolytiques est une contribution importante de cet ouvrage.

Dans la première moitié du chapitre 3, nous avons mis en place les éléments nécessaires à la gravure électrochimique de l'aluminium avec un masque. Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur la fabrication de matrices d'alumine à grands pores. La possibilité de fabriquer des matrices ayant des distances interpores de 1 μm avait déjà été démontrée en anodisant à 370 V dans une solution d'acide citrique 2% [19]. Pour notre part, nous avons réussi à reproduire ce résultat, mais nous avons aussi montré qu'il est possible d'anodiser à 425 V et 540 V dans des solutions de 0,5 % et 0,05 % pour obtenir des distances interpores de 1200 nm et 1450 nm respectivement. Ces distances interpores, étant plus grandes que le diamètre des pores formés par gravure électrochimique de l'aluminium, ~ 1000 nm, ouvrent la possibilité d'utiliser ces matrices comme masque de gravure. Par la suite, nous avons travaillé sur la gravure de la barrière d'oxyde. Celle-ci était déjà bien connue dans la littérature, mais pour des matrices

d'alumine anodisées à faible tension, autour de 40 V donnant une barrière d'oxyde d'environ 40 nm. Dans notre cas, les barrières d'oxyde ont plutôt une épaisseur de 400 à 500 nm, rendant la gravure plus ardue. Toutefois, nous avons réussi à développer une technique, basée sur des critères quantitatifs, nous permettant de graver la barrière d'oxyde et d'ouvrir le fond des pores. C'est ce que nous avons fait pour une matrice d'alumine anodisée à 425 V pour révéler une structure très hexagonale au bas de la matrice.

Dans le second tiers du chapitre 3, nous avons effectué plusieurs manipulations dans le but de déterminer les paramètres nous permettant d'obtenir la meilleure gravure électrochimique de l'aluminium. Notre choix s'est arrêté sur une solution de HCl 0,25 M chauffée à 75°C et l'utilisation d'une densité de courant de 400 mA/cm² durant 1 minute.

À la fin du chapitre 3, nous avons tenté la gravure électrochimique de l'aluminium assistée par un masque d'alumine. En observant le résultat au microscope électronique, nous avons constaté qu'il est difficile de graver la surface de l'aluminium lorsqu'elle n'était pas plane. C'est pourquoi nous avons tenté d'aplanir le fond de pores de la matrice formant le masque de gravure. Cet aplanissement nous a permis d'améliorer la gravure en constatant la formation de pores au bas d'un pore de la matrice d'alumine et une certaine structure hexagonale par endroits à la surface de l'aluminium. Cependant, ces images ne nous permettent pas de conclure sur l'arrangement hexagonal des pores. Pour ce faire, nous avons mesuré la capacité surfacique en fonction de la tension au chapitre 4.

Dans le chapitre 4, nous avons mesuré la capacité surfacique de plusieurs électrodes. Dans un premier temps, nous avons montré que la capacité surfacique d'une électrode plane était bien inversement proportionnelle à la tension d'anodisation, confirmant que nos mesures sont bien justes. Ensuite, nous avons mis en évidence le gain créé par la gravure électrochimique de l'aluminium. Cela nous a permis d'établir une base de comparaison pour nos résultats de gravure électrochimique de l'aluminium assistée par un masque d'alumine. Malheureusement, nous n'avons pas constaté d'augmentation significative de capacité par rapport à une gravure sans masque. Nous expliquons ce résultat par la faible densité de pores créée par notre technique de gravure de l'aluminium ou par la faible profondeur des pores obtenue par gravure chlore/argon avec masque. Toutefois, l'analyse du gain en capacité, relatif à la capacité surfacique d'une électrode plane, nous a permis de constater un fait intéressant. Pour l'électrode gravée avec un

masque à pores aplanis, on observe une importante chute du gain entre 200 V et 250 V exactement comme on devrait s'attendre pour une électrode à pores ordonnés. Cela nous laisse entendre qu'une partie des pores de l'électrode est bien ordonnée.

Perspectives de recherche

Lors de l'élaboration de ce manuscrit, nous avons travaillé sur différents sujets dans le but de développer des électrodes à pores ordonnés possédant une capacité supérieure à la capacité des électrodes à pores aléatoirement distribués. Pour y arriver, nous avons fabriqué des matrices d'alumine à grands pores et gravé leur barrière d'oxyde. Nous avons aussi développé une procédure de gravure électrochimique de l'aluminium, tout cela pour graver l'aluminium avec un masque d'alumine.

La fabrication de matrice d'alumine à grands pores est une des réussites importantes de ce travail. Celle-ci pourrait permettre la conception de filtres d'alumine déjà connus et commercialisés par la compagnie *Whatman*. Ces filtres permettent de filtrer des particules possédant des diamètres de quelques dizaines de nanomètres. De plus, la gravure de la barrière d'oxyde ouvrant le bas des pores de la matrice pourrait ouvrir la porte à l'étude d'une nouvelle gamme de matrices de nanofils magnétiques. Ces structures peuvent être intéressantes pour des dispositifs microondes. Dans nos laboratoires, l'étude de matrices de nanofils magnétiques de 20, 40 nm et 170 nm a déjà été faite [24]. Cependant, il serait intéressant de vérifier s'il n'y aurait pas d'autres opportunités avec des nanofils de l'ordre du micromètre. De surcroît, il demeure que notre fabrication des matrices à grands pores n'est pas parfaite. Il serait possible de mieux optimiser la concentration et la température pour les différentes tensions dans le but d'obtenir des matrices encore plus ordonnées. Il serait aussi possible d'accélérer le procédé de gravure de la barrière d'oxyde, qui prend environ 3 à 4 heures. Pour ce faire, il faudrait peut-être augmenter la concentration de la solution, la température ou diminuer la valeur de nos sauts de tension.

Une autre importante amélioration qui pourrait être apportée à cet ouvrage est l'optimisation de la gravure de l'aluminium. Sur le marché, il existe une multitude de types de feuilles d'aluminium pour la gravure. Selon de type d'aluminium, la gravure peut être plus ou moins efficace. Dans notre cas, nous n'avons qu'un type d'aluminium en notre possession. Toutefois, cela ne signifie pas que les conditions de gravures que nous avons trouvées sont

optimales. Le gain en capacité obtenu par notre technique de gravure est tout de même 3 fois plus petit que le plus faible gain sur le marché. Ainsi, il reste du travail à accomplir sur la gravure de l'aluminium. Enfin, une fois les trois étapes menant à la gravure électrochimique de l'aluminium optimisées, il serait peut-être possible d'obtenir une structure de pores ordonnés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SATMA, "High Voltage Formed Foils Technicals Specifications," pp., 2013. Disponible: <http://www.satmappc.com/pdf/SatmaPPC%202012%20-%20High%20voltage%20formed%20foil%20-%20High%20gain%20.pdf>. [Consulté le 14-05-2013].

- [2] D. G. W. Goad et H. Uchi, "Modelling the capacitance of d.c. etched aluminium electrolytic capacitor foil," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 30, no. 3, pp. 285-291, 2000.

- [3] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, New York: Plenum Publishers, 1999.

- [4] EESstor_Inc., "EESstor, Inc. shows preliminary results from Paraelectric Dielectric path," pp., 2013. Disponible: <http://www.prnewswire.com/news-releases/eestor-inc-shows-preliminary-results-from-paraelectric-dielectric-path-188728591.html>. [Consulté le 18-08-2012].

- [5] Lithium_battery, "Dans Wikipedia." Disponible: http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_battery. [Consulté le 18-04-2013].

- [6] EEstor, "Dans Wikipedia," pp., 2013. Disponible: <http://en.wikipedia.org/wiki/EEStor>. [Consulté le 16-05-2013].

- [7] Johanson_Dielectrics, "Basics of Ceramics Chip Capacitor," pp., 2012. Disponible: <http://www.johansondielectrics.com/technical-notes/product-training/basics-of-ceramic-chip-capacitors.html>. [Consulté le 23-04-2013].

- [8] Nichicon_Corporation, "General description of aluminum electrolytic capacitors," 2013.

- [9] G. E. Thompson, "Surface characteristics of aluminium and aluminium alloys," *European Aluminium Association*, pp. 13, 1994.

- [10] Nichicon, "2013 Electronic Components," pp., 2013. Disponible: <http://www.nichicon-us.com/english/index.html>. [Consulté le 17-04-2013].

- [11] L. L. Zhang et X. S. Zhao, "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 9, pp. 2520-2531, 2009.
- [12] KDK, "Aluminum foil for electrolytic capacitor," pp., 2013. Disponible: <http://www.kdk.com/e/productinfo/specifications/index.html>. [Consulté le 18-04-2013].
- [13] G. E. J. Poinern, N. Ali, et D. Fawcett, "Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development," *Materials*, vol. 4, no. 3, pp. 487-526, 2011.
- [14] C.-l. Ban, Y.-d. He, et X. Shao, "Effect of citric acid on microstructure and electrochemical characteristics of high voltage anodized alumina film formed on etched Al Foils," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 21, no. 1, pp. 133-138, 2011.
- [15] Y. Li, H. Shimada, M. Sakairi, K. Shigyo, H. Takahashi, et M. Seo, "Formation and breakdown of anodic oxide films on aluminum in boric acid/borate solutions," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, no. 3, pp. 866-876, 1997.
- [16] A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, et U. Gosele, "Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 11, pp. 6023-6026, 1998.
- [17] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, et U. Gösele, "Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 % porosity rule," *Nano Letters*, vol. 2, no. 7, pp. 677-680, 2002.
- [18] S. Ono, M. Saito, et H. Asoh, "Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 5, pp. 827-833, 2005.
- [19] S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, Y. Katsuta, et A. Yasumori, "Large-scale fabrication of ordered nanoporous alumina films with arbitrary pore intervals by critical-potential anodization," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 9, pp. B384-B391, 2006.
- [20] G. D. Sulka, "Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing," in *Nanostructured Materials in Electrochemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 1-116. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527621507.ch1>. [Consulté le 17-07-2013].

- [21] W. Lee, R. Ji, U. Gosele, et K. Nielsch, "Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization," *Nat Mater*, vol. 5, no. 9, pp. 741-747, 2006.
- [22] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, et H. Masuda, "Conditions for fabrication of ideally ordered anodic porous alumina using pretextured Al," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, no. 4, pp. B152-B156, 2001.
- [23] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, et T. Tamamura, "Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina," *Applied Physics Letters*, vol. 71, no. 19, pp. 2770-2772, 1997.
- [24] L.-P. Carignan, "Modélisation, développement et caractérisation de matériaux magnétiques à base de nanofils ferromagnétiques pour les technologies hyperfréquences," Ph. D., École Polytechnique de Montréal, Montréal, 2012.
- [25] KDK, "Specifications for formed foil for anode, middle to high voltage," pp., 2013. Disponible: <http://www.kdk.com/e/productinfo/specifications/c-03-02-05-e.pdf>. [Consulté le 15-05-2013].
- [26] I. D. G. M. Tzedaki, B. Kernig, J. Hasenclever, H. Terryn, "Importance of etch film formation during AC controlled pitting of aluminium," *Pitting Corrosion*, 2012.
- [27] R. Xiao et K. Yan, "Tunnel morphology of aluminum foil etched by a two-step DC etching method," *Corrosion Science*, vol. 50, no. 11, pp. 3256-3260, 2008.
- [28] R.-g. Xiao, K.-p. Yan, J.-x. Yan, et J.-z. Wang, "Electrochemical etching model in aluminum foil for capacitor," *Corrosion Science*, vol. 50, no. 6, pp. 1576-1583, 2008.
- [29] D. Goad, "Tunnel morphology in anodic etching of aluminum," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, no. 6, pp. 1965-1971, 1997.
- [30] T. Makino, R. S. Alwitt, et S. Ono, "Growth of etch tunnels in aluminum at temperatures of 28 – 60 ° C," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, no. 2, pp. C132-C137, 2007.

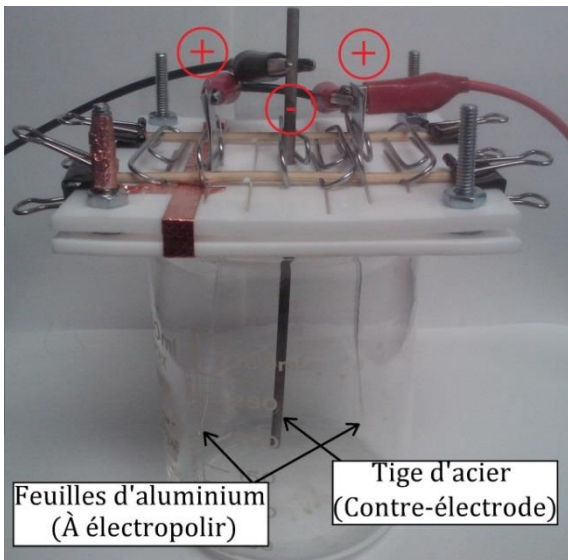
- [31] S. Ono, T. Makino, et R. S. Alwitt, "Crystallographic pit growth on aluminum (100)," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 2, pp. B39-B44, 2005.
- [32] J. Kang, Y. Shin, et Y. Tak, "Growth of etch pits formed during sonoelectrochemical etching of aluminum," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 5, pp. 1012-1016, 2005.
- [33] J.-H. Jang, W.-S. Choi, N.-J. Kim, C.-H. Lee, T.-Y. Kim, C. Park, et S.-J. Suh, "Formation of aluminum tunnel pits arrayed using SU-8 masks with UV-assisted thermal imprint lithography," *Microelectronic Engineering*, vol. 87, no. 12, pp. 2610-2613, 2010.
- [34] T. Fukushima, K. Nishio, et H. Masuda, "Optimization of etching conditions for site-controlled tunnel pits with high aspect ratios in Al foil," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, no. 4, pp. C137-C139, 2010.
- [35] T. Fukushima, K. Nishio, et H. Masuda, "Inkjet printing for site-controlled tunnel pitting with high aspect ratio in Al," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 13, no. 4, pp. C9-C11, 2010.
- [36] H. Asoh, K. Nakamura, et S. Ono, "Control of pit initiation sites on aluminum foil using colloidal crystals as mask," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 1, pp. 83-86, 2007.
- [37] C. Y. Han, G. A. Willing, Z. Xiao, et H. H. Wang, "Control of the anodic aluminum oxide barrier layer opening process by wet chemical etching," *Langmuir*, vol. 23, no. 3, pp. 1564-1568, 2006.
- [38] X. Zhao, S.-K. Seo, U.-J. Lee, et K.-H. Lee, "Controlled electrochemical dissolution of anodic aluminum oxide for preparation of open-through pore structures," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, no. 10, pp. C553-C557, 2007.
- [39] K. Nielsch, F. Müller, A. P. Li, et U. Gösele, "Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition," *Advanced Materials*, vol. 12, no. 8, pp. 582-586, 2000.
- [40] H. C. Chen et B. L. Ou, "Effects of trace lead on the etching of aluminum foils for high voltage electrolytic capacitors," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 15, no. 12, pp. 819-823, 2004.

- [41] C.-l. Ban et Y.-d. He, "Controlling limiting length of tunnels on Al foil electroetched in HCl-H₂SO₄ solution," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 19, no. 3, pp. 601-605, 2009.

ANNEXE

ANNEXE 1) MONTAGE D'ÉLECTROPOLISSAGE

La figure 4-7 expose le montage d'électropolissage utilisé pour électropolir les feuilles d'aluminium servant à l'anodisation et à la gravure de l'aluminium. À la figure 4-7a, on peut voir la tige d'acier, agissant comme contre-électrode ou cathode, et les feuilles d'aluminium à électropolir. Nous électropolissons seulement deux feuilles d'aluminium à la fois, car il faut beaucoup de courant ($0,2 \text{ A/cm}^2$) pour effectuer l'électropolissage. À la figure 4-7b, on montre le support de téflon pour l'électropolissage soutenant les électrodes d'aluminium représenté schématiquement à la figure 3-7. Les fentes du montage ont une largeur de 0,5 mm. Elles peuvent soutenir des feuilles d'une épaisseur de 0,5 mm ou moins. Lorsque les feuilles sont moins épaisses ($<0,1 \text{ mm}$), elles sont moins rigides et le trombone risque de les froisser. Il est donc nécessaire d'utiliser un petit bout d'aluminium plus épais pour faire passer la feuille mince dans la fente et le trombone.



(a)



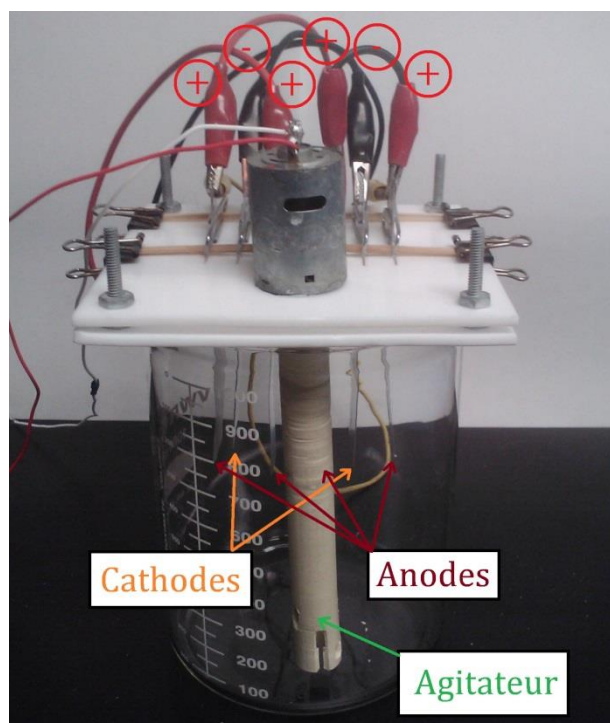
(b)

Figure 4-7 : Photos du montage d'électropolissage

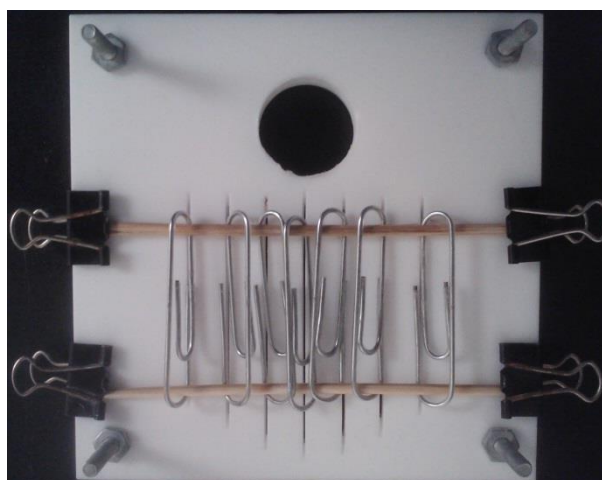
- (a) Montage montrant les feuilles d'aluminium à électropolir et la tige d'acier utilisée comme contre-électrode
 (b) Support en téflon

ANNEXE 2) MONTAGE D'ANODISATION

Le montage d'anodisation nous permet d'anodiser quatre feuilles d'aluminium à la fois. À la figure 4-8a, nous indiquons les 4 anodes et les 2 cathodes ainsi que l'agitateur qui peut être réglé à différentes vitesses. Notons qu'il est possible d'ajouter une cathode dans la fente du milieu et d'ajouter des pales à notre agitateur pour une agitation plus vigoureuse. La figure 4-8b est une photo du montage réel d'anodisation représenté schématiquement à la figure 3-8. Encore une fois, les fentes du montage sont faites pour des feuilles d'aluminium d'une épaisseur de 0,5 mm ou moins. Pour utiliser des feuilles minces, il faut utiliser un bout de feuille plus rigide au niveau de la fente et du trombone.



(a)



(b)

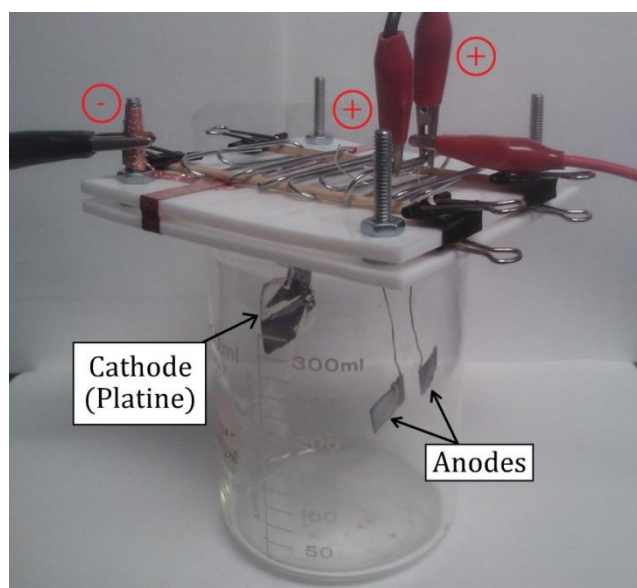
Figure 4-8 : Photo du montage d'anodisation

(a) Emplacement des anodes et cathodes ainsi que de l'agitateur

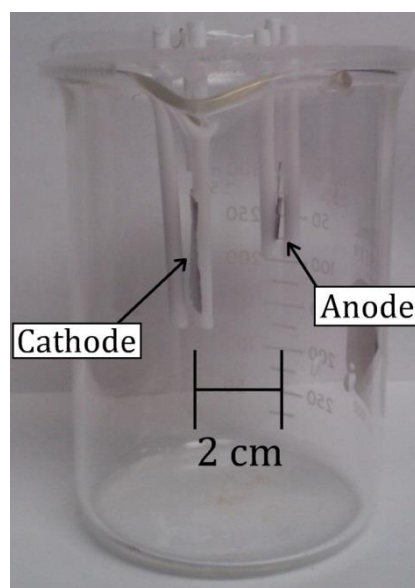
(b) Support en téflon

ANNEXE 3) MONTAGE DE MESURE DE LA CAPACITÉ

Le montage de mesure de la capacité comprend en fait deux montages. Le montage de la figure 4-9a, servant à oxyder les anodes, réutilise le montage d'électropolissage où on relie la cathode en platine à l'aide d'un ruban de cuivre facilitant la connexion. L'anode ou les anodes sont reliées directement à la source de tension. Une fois que les anodes sont oxydées, c'est-à-dire lorsque le courant de fuite est très faible, ($< 50 \mu A/cm^2$), nous pouvons passer à la mesure de la capacité pour cette tension d'anodisation à l'aide du montage exposé à la figure 4-9b. Dans ce montage, nous cherchons à mesurer la capacité de l'anode. Pour ce faire, nous utilisons une cathode d'un condensateur électrolytique disponible sur le marché, car celles-ci possèdent une très grande capacité. Puisque la capacité de la cathode et de l'anode sont en série, on ne mesure ainsi que la capacité de l'anode. Enfin, nous mesurons la capacité en branchant la cathode et l'anode dans un analyseur d'impédance en utilisant une faible fréquence (5 Hz) pour que les ions aient le temps de charger les électrodes du condensateur séparées par une distance de 2 cm.



(a)



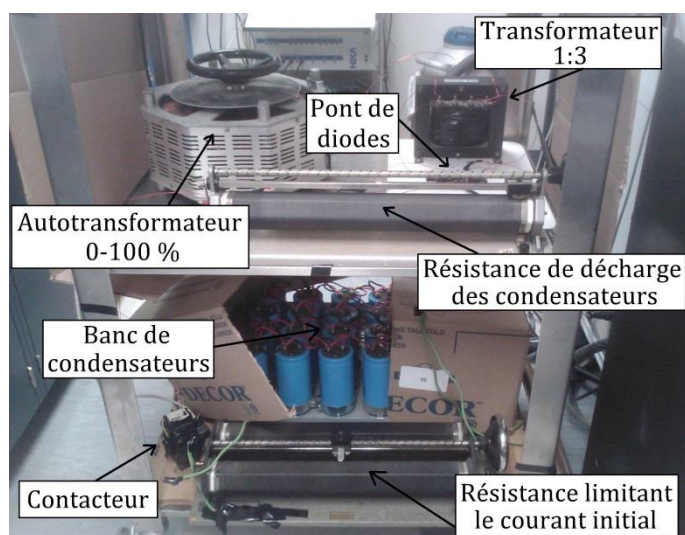
(b)

Figure 4-9 : Photo du montage de mesure de la capacité comprenant les anodes dont on veut mesurer la capacité et la cathode en platine

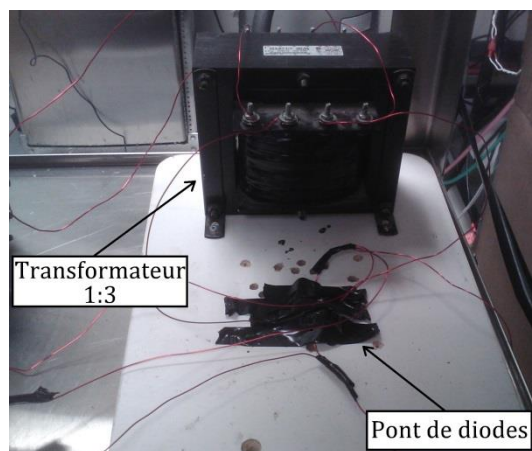
- (a) Montage d'oxydation des anodes
- (b) Montage de mesure de la capacité

ANNEXE 4) SOURCE DE HAUTE TENSION POUR L'ANODISATION

La figure 4-10a expose la source de haute tension construite pour l'anodisation de matrices d'alumine à grands pores. Cette annexe n'a été ajoutée que pour donner une idée du montage de la source de haute tension, élaboré à partir du plan de la figure 3-4. Les connexions positives et négatives sont situées après le contacteur. La figure 4-10b présente un agrandissement du pont de diodes.



(a)



(b)

Figure 4-10 : Photos de la source de haute tension pour l'anodisation

(a) Identification de tous les composants de la source

(b) Agrandissement sur le pont de diodes

ANNEXE 5) CODE MATLAB DE SIMULATION DE CAPACITÉS SURFACIQUES AVEC PORES ALÉATOIRES

Programme principal calculant la capacité surfacique maximale pour différentes tensions

```
%% Initialisation
clear all
close all
clc

%% Évaluation de la capacité pour différentes tensions d'utilisation
% Constantes
d = 0.5*10^-6; % Diamètres des pores

% Variables
dV = 200; % Tension d'utilisation
l_dV = length(dV);
p = (400:400:80000)*10^8; % Densité surfacique de pores
l_p = length(p);

% Boucle d'évaluation de la capacité
C = zeros(l_dV,l_p);
C1 = zeros(l_dV,l_p);
Cm = zeros(1,l_dV);
po = zeros(1,l_dV);
for i = 1:l_dV
    dVf = dV(i);
    for j = 1:l_p
        pf = p(j);
        [C(i,j),C1(i,j)] = Capacite_aleatoire(d,dVf,pf); % Évaluation de la
                                                         capacité
        display([num2str(j), '/', num2str(l_p)])
    end
    [Cm(i),po(i)] = curve_fitting_exp(p,C(i,:));
end
```

Fonction calculant la capacité surfacique pour une densité de pores et une tension donnée

```
function [Ct,Ct1] = Capacite_aleatoire(d,dV,p)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
% Cette fonction permet de calculer la capacité surfacique d'une feuille
% d'aluminium gravée de pores aléatoirement distribués sur la surface en
% fonction de la densité de pores, de la tension d'utilisation et du
% diamètre des pores.
%
% Paramètres d'entrée :      - Densité de pores (p)
%                              - Tension d'utilisation (dV)
%                              - Diamètre des pores (d)
%
% Paramètres de sortie :     - Capacité du condensateur (Ct)
```

[illegible]

```

P = sum(sum(points_valides == 1))/(N*K); % Pourcentage de
                                         points valides

% Pour éviter les erreurs de calculs aux frontières, on ne prendra que les
% points situés entre  $x > 0.1 \cdot L_c$ ,  $x < 0.9 \cdot L_c$  et  $y > 0.1 \cdot L_c$ ,  $y < 0.9 \cdot L_c$ 
Cond = Visualisation_x > 0.1*Lc & Visualisation_x < 0.9*Lc & ...
      Visualisation_y > 0.1*Lc & Visualisation_y < 0.9*Lc; % Condition pour
                                                         que le point soit
                                                         dans la zone
                                                         choisie

Visualisation_x1 = Visualisation_x.*Cond; % Coordonnées en x
                                         des points dans la zone
Visualisation_y1 = Visualisation_y.*Cond; % Coordonnées en y
                                         des points dans la zone
Visualisation_x1_ext = Visualisation_x_ext.*Cond; % Coordonnées en x
                                                  des points valides dans
                                                  la zone
Visualisation_y1_ext = Visualisation_y_ext.*Cond; % Coordonnées en y
                                                  des points valides dans
                                                  la zone

P1 = sum(sum(points_valides(Cond) == 1))/(N*K)/0.64; % Pourcentage de
                                                       points valides dans la
                                                       zone

% Calcul de la capacité
Ct1 = 2*pi*e*L*p*(P)/log(D/d)*100; % Capacité du condensateur
                                   (uF/cm^2)
Ct = 2*pi*e*L*p*(P1)/log(D/d)*100; % Capacité du condensateur
                                   (uF/cm^2)

%% Graphiques
% Représentation totale de la zone
Visualisation_x_ext(Visualisation_x_ext == 0) = NaN; % Pour ne pas
                                                       afficher les zéros
Visualisation_y_ext(Visualisation_y_ext == 0) = NaN; % Pour ne pas
                                                       afficher les zéros
Visualisation_x1_ext(Visualisation_x_ext == 0) = NaN; % Pour ne pas
                                                       afficher les zéros
Visualisation_y1_ext(Visualisation_y_ext == 0) = NaN; % Pour ne pas
                                                       afficher les zéros

if p == 4*10^10 || p == 2*10^11 || p == 6*10^11 || p == 1.04*10^12 || ...
    p == 2*10^12 || p == 5*10^12
    Lc1 = sqrt(1000/(5*10^12));
    h = figure();
    plot(Visualisation_x,Visualisation_y,'.b',Visualisation_x_ext,...
         Visualisation_y_ext,'.r')
    axis([-D/2 Lc+D/2 -D/2 Lc+D/2])
    txt = num2str(p);
    saveas(h,['distribution_ext_',txt,'.jpg'])

% Représentation de la zone réduite
h2 = figure();
plot(Visualisation_x1,Visualisation_y1,'.b',Visualisation_x1_ext,...
     Visualisation_y1_ext,'.r')

```

```
% axis([0.1*Lc1 0.9*Lc1 0.1*Lc1 0.9*Lc1])           % N constant
axis([(Lc/2 - 0.1*Lc1) (Lc/2 + 0.4*Lc1) (Lc/2 - 0.1*Lc1) (Lc/2 + 0.4*Lc1)])
% A constant
saveas(h2,['distribution_',txt,'.jpg'])
end
```