

文章编号: 0258-7025(2010)Supplement 1-0324-06

制备工艺对多孔氧化铝膜结构的影响

李展望^{1,2} 夏志林^{1,2} 薛亦渝³ 郭培涛³ 赵立新²

¹ 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 陕西 西安 710119
² 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070
³ 武汉理工大学汽车工程学院, 湖北 武汉 430070

摘要 以硫酸、草酸溶液为电解液,采用二次阳极氧化法制备了高度有序的多孔氧化铝膜。采用 X 射线衍射测定了铝箔退火前后的晶体结构,场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和原子力显微镜(AFM)对多孔氧化铝膜形貌进行了表征。成功制备出孔径分布为 20~100 nm,孔间距在 50~150 nm,孔深在 0.2~70 μm,孔密度在 10⁹~10¹²/cm² 范围内可调控的有序多孔氧化铝膜。讨论了多孔氧化铝膜的形成过程及机理,分析了铝箔预处理、氧化电压、电解液种类、浓度对多孔氧化铝膜结构的影响。

关键词 薄膜;多孔氧化铝膜;二次阳极氧化;激光损伤;自组织

中图分类号 TN304.2⁺1; O484.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201037s1.0324

Effects of Fabrication Methods on Structure of Porous Anodic Aluminum Oxide Films

Li Zhanwang^{1,2} Xia Zhilin^{1,2} Xue Yiyu³ Guo Peitao³ Zhao Lixin²

¹ State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, Shaanxi 710119, China

² School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China

³ School of Automobile Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China

Abstract Highly ordered porous anodic alumina (PAA) films are fabricated with the sulfuric and oxalic acid as electrolyte and by the two-step anodization method. The crystal structure of aluminum foil before and after annealing process is examined with X-ray diffraction (XRD). Field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) and atom force microscope (AFM) are used to observe the surface and cross morphology of PAA films. The pore diameters (20~100 nm), pore distances (50~150 nm), depths (0.2~70 μm) and densities 10⁹~10¹²/cm² can be well controlled. The forming process and mechanism of PAA film are discussed. The effects of aluminium pre-treatments, the electrolytes type, anodizing voltages and electrolyte concentrations on PAA film's structures are analyzed.

Key words thin films; porous anodic alumina film; two-step oxidation; laser damage; self-organize

1 引 言

纳米材料的尺度处于原子簇和宏观物体的过渡区域,因而具有表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、介电限域效应和宏观量子隧道效应,并产生奇异的力学、电学、磁学、光学、热学和化学等特性^[1]。

多孔氧化铝(PAA)膜由于其独特的结构特性、结构尺寸可调性和良好的耐腐蚀性、耐高温性、电绝缘性、透明性和化学稳定性,成为制备有序纳米结构材料的首选模板之一^[2,3]。目前,以有序 PAA 为模板,通过各式各样的组装方法,可以在其有序纳米孔

收稿日期: 2010-04-16; 收到修改稿日期: 2010-06-14

基金项目: 国家自然科学基金(10804090;10974150)、中央高校基本科研业务费专项基金(2010-IV-056)和瞬态光学与光子技术国家重点实验室开放基金(SKLST200910)资助课题

作者简介: 李展望(1980—),男,硕士研究生,主要从事光学薄膜及激光损伤方面的研究。E-mail:hardyli4852@sina.com

导师简介: 薛亦渝(1946—),女,教授,主要从事薄膜材料及汽车新材料方面的研究。E-mail:xueyy@whut.edu.cn

道中沉积各种金属、金属氧化物、半导体、有机聚合物、碳等物质^[4~8]，并已在磁记录^[9]、光电子器件^[10,11]、传感器^[12]等方面取得了一定的研究成果。

本文以硫酸、草酸溶液为电解液采用二次阳极氧化法^[13]制备了高度有序的 PAA 膜。讨论了工艺条件改变对 PAA 膜的影响，研究阳极氧化条件对 PAA 膜结构的影响，并通过改变阳极氧化条件达到控制 PAA 膜结构参数的目的。结合实验对多孔氧化铝膜的形成机理进行了分析。由于多孔光学薄膜在抗激光损伤能力上表现优异^[14,15]，为进一步开展通过以 PAA 膜为基片，结合电子束蒸发技术，制备具有高激光损伤阈值的多孔结构光学薄膜提供了一定的指导。

2 多孔氧化铝膜的制备

实验材料选用纯度 99.999%，厚度为 0.3 mm 的铝箔（北京有色金属与稀土应用研究所），剪裁为 55 mm×30 mm 的矩形片。在自制电解槽中加入配置好的草酸或硫酸电解液采用水浴法将电解液温度控制在 10℃ 左右。阳极氧化时，将预处理后的铝箔作为阳极，另一铝箔作为阴极。

1) 铝箔的预处理：包括脱脂、退火、除氧化层和电化学抛光。

(a) 脱脂

将铝箔分别在无水乙醇和丙酮中超声波清洗，以去除加工、运输过程中带上的油渍，保证铝箔的清洁性。

(b) 退火

高温退火的目的是消除铝箔在冷轧加工时产生的内应力，并获得适当大小的再结晶晶粒。退火温度 480℃，保温时间 3 h，随炉冷却。

(c) 去除氧化层

为了清除铝箔表面在空气中形成的氧化层，将铝箔在 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 2 min。

(d) 电化学抛光

铝箔表面在生产过程中存在由于轧制、运输过程产生的微划痕和凹坑，电化学抛光的目的是消除铝箔表面的机械损伤和凹坑，有效提高铝箔表面的平滑度和光泽度。电化学抛光液为高氯酸与无水乙醇体积比 1:4 的混合溶液。抛光电压 30 V，抛光时间为 60 s。由于在电化学抛光过程中会有很强的放热现象，电解液温度会迅速上升，所以电化学抛光过程要严格控温。

2) 一次氧化及溶膜

在自制的电解槽中加入配置好的电解液，加上

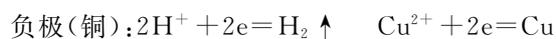
电解电压，通过水浴将电解液温度控制在 10℃，将进行过预处理的纯铝箔一面涂上指甲油^[16]，仅使铝箔另一面进行阳极氧化。由于首次氧化产生的氧化膜存在大量的缺陷，如：孔分布均匀性不高，孔径尺寸一致性差，因此需要将一次氧化生成的氧化膜去除。所用的溶膜液为质量分数 6% 磷酸和质量分数 1.8% 铬酸的混合液，水浴温度 60℃，浸泡 3 h，溶去第一次氧化形成的氧化膜层，用去离子水清洗，以备二次氧化使用。

3) 二次阳极氧化

二次阳极氧化的参数与一次氧化的参数（电解液浓度、电压、温度）相同。二次阳极氧化的时间较一次氧化时间长些，得到有序的 PAA 膜。

4) 去铝基及扩孔

传统工艺采用饱和氯化汞溶液去铝基，由于汞对环境、人体的毒性大，废液不好处理，且去除铝不彻底，成功率低。通过摸索采用 0.3 mol/L 的 CuCl₂ 和质量分数为 10% HCl 混合溶液溶解铝基体，在铝基体和置换出铜所形成的原电池的正、负极反应为



在负极析出的氢气产生气泡使附着在铝表面的铜鼓出并脱离铝基体，用去离子水洗掉反应生成物，铝基体被完全去除后得到由阻挡层和多孔层组成的透明状的多孔氧化铝膜。阻挡层是在有序孔根部与尚未发生阳极反应的 Al 基底之间形成的一层致密的 Al₂O₃ 薄膜。阻挡层可用质量分数为 6% 的磷酸溶液除去，得到表面孔洞大小均匀、分布有序的氧化铝模板。

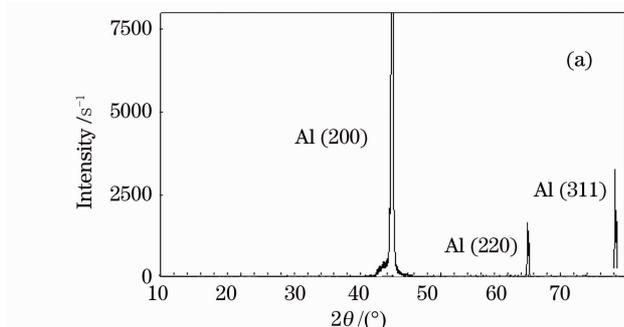
3 实验结果分析与讨论

采用日本电子株式会社(JEOL)生产的 JSM-6700F 型场发射扫描电镜对 PAA 膜进行表征。采用美国维易科精密仪器有限公司生产的 DI Nanoscope IV 扫描探针显微镜(SPM)又称原子力显微镜(AFM)对试样进行微观形貌表征。X 射线衍射(XRD)测试采用日本 RIGAKU 公司产的 D/MAX-III 型 X 射线衍射仪。

3.1 铝箔预处理的影响

铝箔在进行阳极氧化之前，一般要经过高温退火处理。高温退火的目的是消除铝箔在冷轧加工时产生的内应力，使得结晶性能得到改善，减少晶界等微观缺陷。它被认为是形成高度有序的多孔结构的前提条件。高温退火温度为 480℃，处理 3 h，随炉冷却。

由图 1(a)可见未经高温退火的铝箔的 X 射线衍射谱中出现了 3 个衍射峰,分别代表 (200), (220)和(311)晶面。说明退火前铝箔内部晶粒排列



复杂,为多晶结构。图 1(b)显示经高温退火铝箔的 X 射线衍射谱中只有(200)一个衍射峰,说明在退火过程中铝晶粒发生了择优取向。

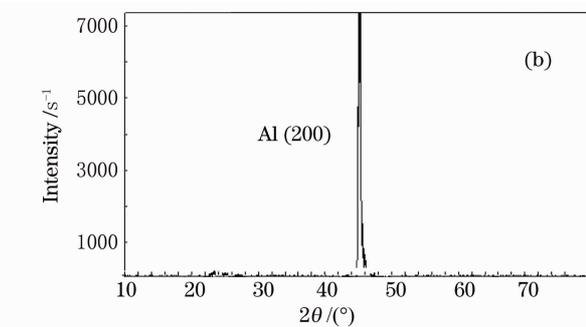


图 1 铝箔的 XRD 谱(a)退火前(b)退火后

Fig. 1 XRD image of foil. (a) before being annealed, (b) after being annealed

3.2 氧化电压对多孔氧化铝膜结构的影响

在 0.5 mol/L 草酸溶液中选择不同的氧化电压制得的 PAA 膜,通过场发射扫描电子显微镜观察的样品表面如图 2 所示。

如图 2(a), (b)所示,当草酸浓度为 0.5 mol/L 时,氧化电压分别为 30 V, 40 V 制得样品的孔径分

别为 53 nm, 58 nm, 样品的孔间距分别为 80 nm, 100 nm。图 2 (c) 给出了在 10℃, 0.3 mol/L, 0.4 mol/L 草酸电解液中在 30~50 V 电压范围内, 阳极氧化电压与孔径的关系。随着阳极氧化电压升高 PAA 膜的孔径增大。

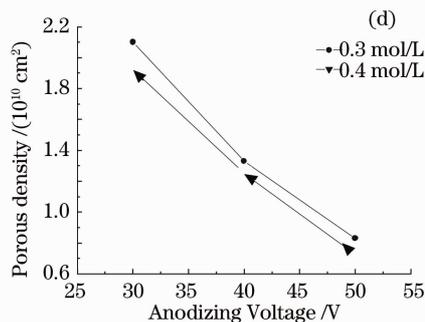
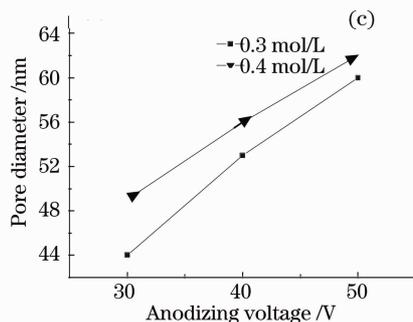
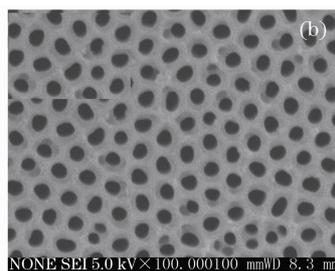
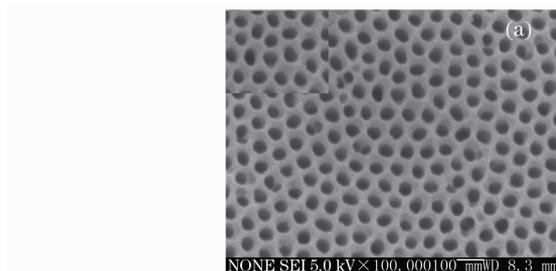


图 2 0.5 mol/L 草酸溶液制备的 PAA 膜在(a)30 V, (b)40 V 的表面 FE-SEM 形貌, (c)孔径与氧化电压的关系, (d)孔密度与阳极电压的关系

Fig. 2 PAA film prepared FE-SEM images of the surface section in 0.5 mol/L oxalic acid under anodization voltage of (a) 30 V, (b) 40 V, (c) relationship between pore diameter and anodic voltage, (d) relationship of pore density with anodic voltage

PAA 膜的孔密度与电压的关系满足

$$\rho_{\text{pore}} = \frac{\alpha}{(R_D + \beta\mu)^2}, \quad (1)$$

式中 ρ_{pore} 为单位面积孔个数, α 为常数(约为 1.15), R_D 为 PAA 膜孔直径, β 为与介质和温度相关常数,

μ 是电极电压。由(1)式可知, PAA 膜的孔密度 ρ_{pore} 随电压 μ 升高而降低, 与图 2(d) 的实验结果一致。

综上所述, 在草酸电解液体系中, 在一定范围内, 阳极氧化电压提高所得 PAA 膜的孔径增大, 孔密度减小; 反之, 阳极氧化电压减小, 孔径减小, 孔密度增大。

3.3 电解液浓度对多孔氧化铝膜结构的影响

如图3所示,在40 V阳极氧化电压条件下,草酸浓度由0.3 mol/L增加到0.5 mol/L时,制得的PAA膜孔径由53 nm增加到58 nm,PAA膜孔径呈线性增大。在30 V阳极氧化电压条件下,草酸浓度由0.3 mol/L增加到0.5 mol/L时,制得的PAA膜孔径由44 nm增

加到53 nm,孔间距保持在80 nm。在40 V阳极氧化电压条件下,草酸浓度由0.3 mol/L增加到0.5 mol/L时,孔间距保持在100 nm。随着草酸浓度增加,对PAA膜孔壁的溶解能力增强,形成的孔径增大。在其他氧化条件一定时,随着草酸电解液浓度增大,孔间距基本保持不变,孔壁变薄。

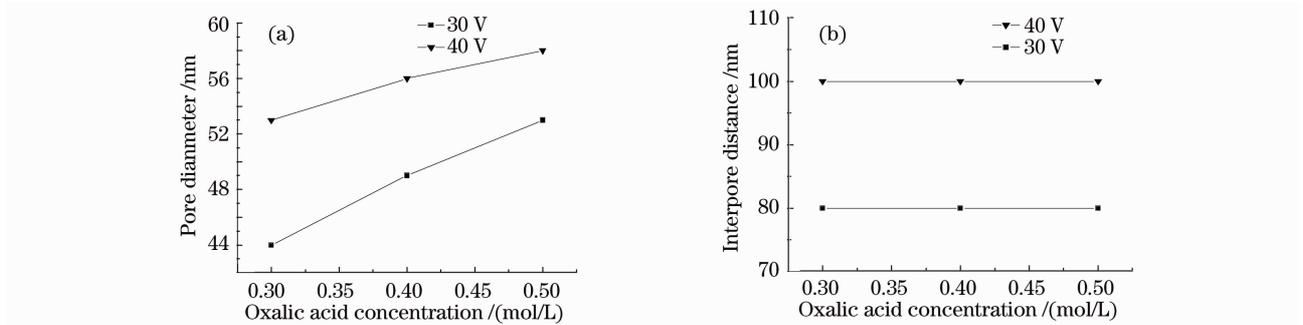


图3 阳极氧化电压分别为30 V和40 V时,PAA膜的孔径(a)和孔间距(b)随草酸浓度的变化关系
Fig. 3 Dependences of pore diameter (a) and interpore distance (b) on concentration of oxalic acid at anodization voltage of 30 V and 40 V, respectively.

3.4 多孔氧化铝膜结构分析

图4(a),(b)是分别在硫酸和草酸电解液中制备的PAA膜表面FE-SEM图像。从FE-SEM图中可以看出制备的PAA膜是由规则六角形单元组成,结构单元间彼此呈六角密排分布,有序孔占据结构单元的中间位置,孔径呈柱状结构,垂直于铝基体,且相互平行,PAA膜是由六角密排高度有序的孔阵列构成。

图4(a)所示的样品孔径约为40 nm,孔间距约为65 nm。(b)所示的样品孔径约53 nm,孔间距约100nm。(c),(d)所示的是样品截面图像,从图中可以看出PAA膜中纳米孔相互平行,无交叉现象,纳米孔纵向生长的过程,经历了一个从无序到有序的自组织过程^[17]。从图4(d)可以看出纳米孔道在垂直于铝基体的方向生长,PAA膜厚度*d*约为14.5 μm。

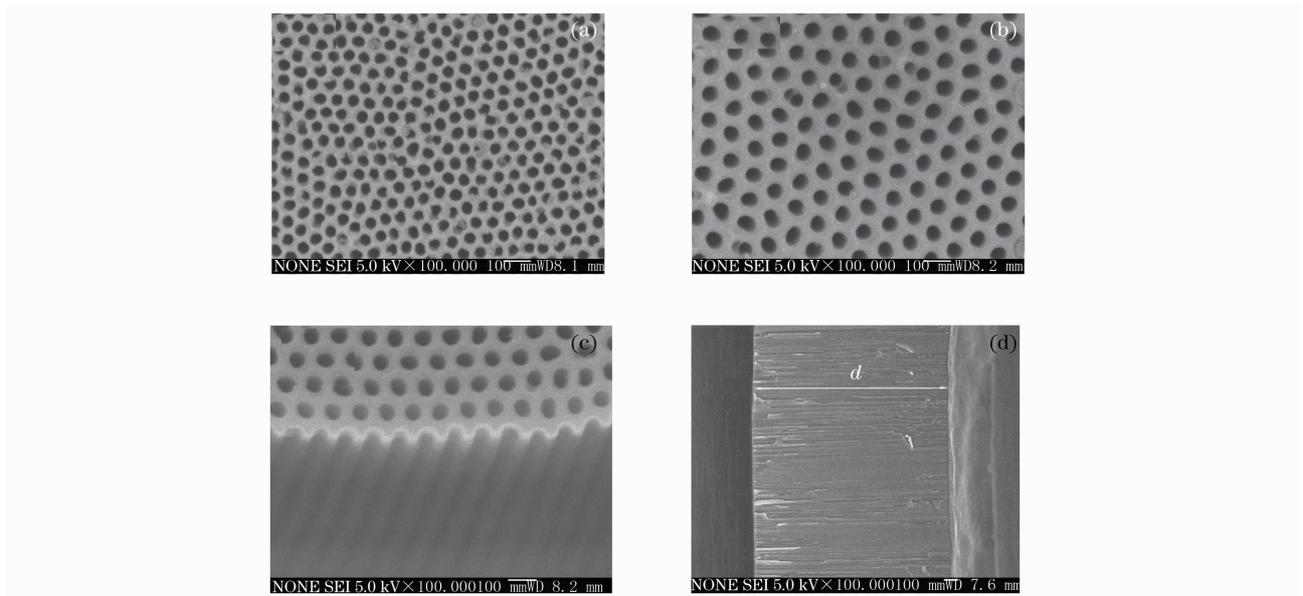


图4 不同电解制备的PAA膜表面FE-SEM形貌。(a)表面图(硫酸0.5 mol/L,25 V,10°C),
(b)表面图(草酸0.3 mol/L,40 V,10°C),(c)截面图(草酸0.3 mol/L,40 V,10°C),(d)截面图(草酸0.5 mol/L,40 V,10°C)
Fig. 4 FE-SEM image of the surface section of PAA film prepared in (a) 0.5 mol/L sulfuric acid, 25 V, 10°C,
(b) 0.3 mol/L oxalic acid, 40 V, 10°C, FE-SEM image of the cross section of PAA films prepared in
(c) 0.3 mol/L oxalic acid, 40 V, 10°C, (d) 0.5 mol/L oxalic acid, 40 V, 10°C

以草酸为电解液制备的 PAA 膜呈浅黄色,半透明,脆性较大,弯曲时很容易裂开。以硫酸为电解液制备的 PAA 膜则为无色、透明,比较柔软,韧性较好。草酸制备出的 PAA 膜的孔径范围比硫酸制备的 PAA 膜孔径范围大,且工艺成熟、重复性较好。

制备高度有序 PAA 模板要注意以下问题:

1) 对铝箔进行必要的预处理,预处理对制备高度有序 PAA 模板起到重要的辅助作用。

2) 一、二次阳极氧化过程中严格控温。

3) 适当增加二次阳极氧化时间,有利于自组织过程充分进行。

4 多孔氧化铝膜形成机理分析

对于 PAA 膜的形成机理有多种模型,如体膨胀模型、临界电流密度模型、电场支持下的溶解模型^[18~21]等。去除一次氧化膜后的铝基片上留有高度有序的六角形阵列如图 5(a)所示,这为生成高度有序 PAA 膜创造了前提条件。一次氧化溶膜后的

铝表面有序凹坑阵列导致电流分布不均匀,在凹坑处电流增强。此外,由于氧化铝与铝基体晶格的不匹配,在铝基体凹坑阵列处生成的氧化铝阻挡层对周围产生了拉应力作用,使阻挡层开始产生微裂纹以降低应力,微裂纹的出现使得在凹坑阵列的电场进一步集中加速了该处阻挡层的溶解。同时,电流增大导致局部过热,也加速溶解过程,在凹坑阵列处优先形成微孔。

微孔的形成导致电场的进一步集中,在电场作用下 Al^{3+} 向电解液中迁移, O^{2-} , OH^{-} 向氧化铝膜迁移,阻挡层/铝基体界面处又不断形成新的阻挡层。氧化铝的溶解和生成动态进行,反应沿着纳米孔不断地向铝基体推进。当阻挡层的溶解和生成达到动态平衡时进入多孔层的稳定生长阶段。在稳态氧化过程中,孔向表面能最小的圆形孔过渡。伴随着纳米孔的不断生长,孔自组织按照六角密排方式排列使体系能量最低,结构最稳定。从图 5(b)可以看出未经磷酸扩孔处理的 PAA 膜为六角密排阵列,孔洞的形貌保留有向圆孔过渡的印迹。

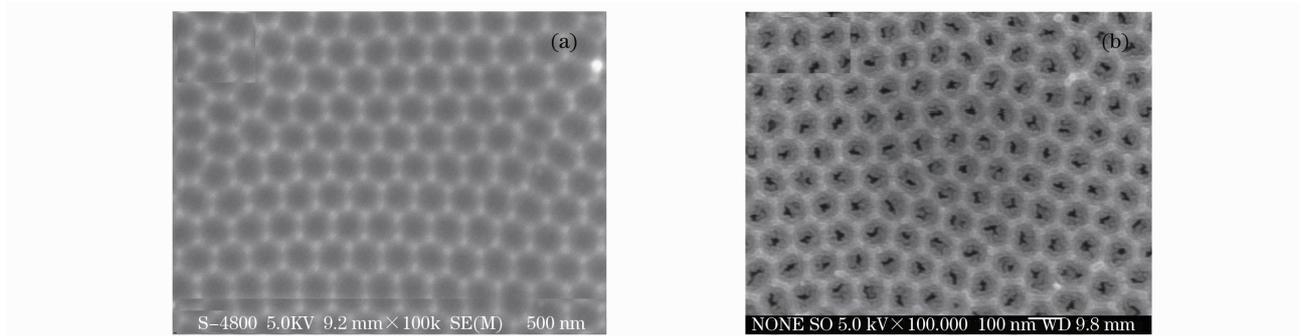


图 5 (a)去除一次氧化膜后的铝基表面(草酸 0.5 mol/L,40 V,10℃,4 h)

(b)未经磷酸扩孔的原始 PAA 膜 FE-SEM 表面形貌(草酸 0.5 mol/L,40 V,10℃)

Fig. 5 (a) FE-SEM image of the aluminum base with the film made by one-step anodization removed.

The duration of one-step anodization is 4 h,

(b) FE-SEM images of the surface section of PAA film before the process of phosphoric acid.

Both are prepared in 0.5 mol/L oxalic acid, anodic potential of 40 V, temperature of 10℃

5 结 论

以硫酸、草酸溶液为电解液,采用二次阳极氧化法制备了高度有序的 PAA 膜。分别讨论了铝箔预处理、氧化电压、电解液种类、浓度对制备 PAA 膜结构的影响;对 PAA 膜形成机理进行了分析。为进一步开展通过 PAA 膜结构结合电子束蒸发技术,制备具有高激光损伤阈值的多孔结构光学薄膜提供了一定的指导。

参 考 文 献

- 1 Zhang Lide, Mu Jimei. Nano-material and nano-structure[M]. Beijing: Science and Technology Press. 2002. 51~67
张立德, 牟季美, 纳米材料和纳米结构[M], 北京: 科学技术出版社, 2002. 51~67
- 2 A. Jagminas, R. Juskenas, I. Gailiute *et al.*. Electrochemical synthesis and optical characterization of copper selenide nanowire arrays within the alumina pore[J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, **294**: 343~348
- 3 T. Yanagishita, K. Nishio, H. Masuda. Fabrication of metal nanohole arrays with high aspect ratios using two-step replication of anodic porous alumina[J]. *Adv. Mater.*, 2005, **17**: 2241~2243

- 4 Chi Guangjun, Yao Suwei, Fan Jun, *et al.*. Anodic aluminum oxides template-assembled copper nanowires and its TEM characterization[J]. *Materials Science Technology*, 2003, **11**(3): 233~239
迟广俊, 姚素薇, 范君等. 铝阳极氧化模板组装铜纳米线及其TEM表征[J]. *材料科学与工艺*, 2003, **11**(3): 233~239
- 5 Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang *et al.*. Electrochemically induced sol-gel preparation of single-crystalline TiO₂ nanowires [J]. *Nano Lett.*, 2002, **2**(7): 717~720
- 6 G. Shi, C M. Mo, W L Cai *et al.*. Photoluminescence of ZnO nanoparticles in alumina membrane with ordered pore arrays [J]. *Solid State Commun.*, 2000, **115**: 253~256
- 7 J. X. Ding, J. A. Zapien, W. W. Chen *et al.*, Lasing in ZnS nanowires grown on anodic aluminum oxide templates[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(12): 2361~2363
- 8 Y. C. B. Z. Cui, R. Guardian *et al.*. Growth of carbon nanotubes and nanofibres in porous anodic alumina film [J]. *Carbon*, 2002, **40**(7): 1011~1016
- 9 H. Pan, H. Sun, C. Poh *et al.*. Single-crystal growth of metallic nanowires with preferred orientation [J]. *Nanotechnology*, 2005, **16**: 1559~1564
- 10 H. Masuda, M. Ohya, H. Asoh *et al.*. Photonic crystal using anodic porous alumina [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(12): L1403~L1405
- 11 Wang Gang, Yan Kangping, Zhou Yong *et al.*. Anodized aluminum oxide template for processing nanomaterials [J]. *Electronic Components & Materials*, 2002, **21**(5): 27~30
王刚, 阎康平, 周用等. 阳极氧化铝模板法制备纳米电子材料[J]. *电子元件与材料*, 2002, **21**(5): 27~30
- 12 S. Basu, S. Chatterjee, M. Saha *et al.*. Study of electrical characteristics of porous alumina sensors for detection of low moisture in gases[J]. *Sens. Actuators, B*, 2001, **79**: 182~186
- 13 H. Masuda, K. Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structure of anodic alumina [J]. *Science*, 1995, **268**: 1466~1468
- 14 Xia Zhilin, Xue Yiyu, Guo Peitao *et al.*. Investigation on the atomizing process of plasma droplets in laser induced materials damage[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(6): 1647~1653
夏志林, 薛亦渝, 郭培涛等. 材料激光损伤中的等离子体微滴雾化过程[J]. *中国激光*, 2010, **37**(6): 1647~1653
- 15 Xia Zhilin, Zhao Yuan'an, Huang Caihua *et al.*. Selecting energy density for laser preconditioning optical films [J], *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(2): 560~565
夏志林, 赵元安, 黄才华等. 光学薄膜激光预处理能量密度选取[J]. *光学学报*, 2009, **29**(2): 560~565
- 16 Y. Du, W. L. Cai, C. Mo *et al.*. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays with ordered pore arrays[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(20): 2951~2953
- 17 Gong Yunlan, Wang Wei, Wang Hui *et al.*. The analysis of self-organizing process of anodic alumina films with nano-pore array structure[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2004, **20**(2): 199~201
巩运兰, 王为, 王惠等. 铝阳极氧化膜纳米孔阵列结构的自组织过程分析[J]. *物理化学学报*, 2004, **20**(2): 199~201
- 18 O. Jessensky, F. Muller, U. Gosele. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(10): 1173~1175
- 19 Y. XU, G. E. Thompson, G. C. Wood *et al.*. Anion incorporation and migration during barrier film formation on aluminum [J]. *Corrosion Science*, 1987, **27**: 83~93
- 20 J. P. O'Sullivan, G. C. Wood. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminum [J]. *Proc. Royal. Soc. London.*, 1970, **317**(1531): 511~543
- 21 Hideki Masuda, Haruki Yamada, Masahiro Satoh *et al.*. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(19): 2770~2772