

SELFORDERED HEXAGONAL PORE STRUCTURE OF ANODIZED ALUMINA DEPOSITED ON SI SUBSTRATE

Radim HRDÝ, Master Degree Programme (5)
Dept. of Microelectronics, FEEC, BUT
E-mail: hrdyr@email.cz

Supervised by: Ing. Jaromír Hubálek

ABSTRACT

The main idea of this work is to prepare self ordered hexagonal pore structure anodization of aluminum layer. Anodized alumina is used as a mask for deposition of ordered nanowires or nanotubes. Diameters of pores are 20-80 nm depending on used electrolyte. The interpore distances are between 20-120 nm. Fabrication of anodized alumina is not simple process. Many factors affect successful preparation of ordered structure like the temperature, crystal structure of aluminum film and the concentration of used solution.

1 ÚVOD

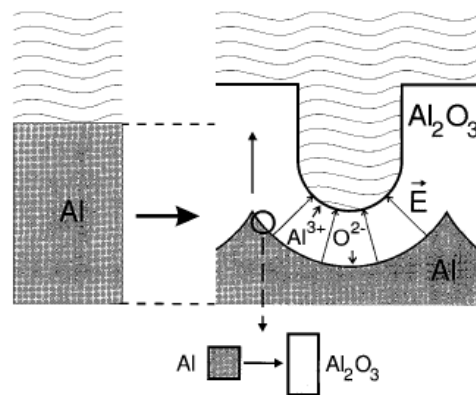
Pro výrobu nanostruktur existuje mnoho postupů. Litografie je metoda, která nabízí nejlepší možnosti kontroly nad formací, uspořádáním a velikostí jednotlivých elementů struktury. Tato metoda je velmi drahá. Proto byla snaha o vyvinutí metody, která by byla použitelná pro průmysl jako nízkonákladová technologie.[1] Jednou z těchto metod je využití samouspořádacích vlastností hliníku. Hliník má schopnost za určitých specifických podmínek vytvářet pravidelnou hexagonální strukturu oxidu hlinitého. Tato jeho vlastnost je už dlouho v zájmu mnoha vědeckých týmů. Porézní keramika si již našla uplatnění v průmyslovém využití a je o její výrobu stále větší zájem.

2 ROZBOR

Pro přípravu porézní keramiky jako masky se používá tenká hliníková fólie cca 250 μ m, která je po anodizaci přiložena na křemíkový substrát, nebo tenká vrstva Al 1-2 μ m deponovaná přímo na substrát. V obou případech je nutné použití vysoce čistého materiálu 99.999%.[1] Problém nanášených tenkých vrstev Al bývá ve vytváření krystalů, především u magnetronově napařovaných vrstev, které zabraňují úspěšnému vytvoření uspořádaných pórů.[4] To lze řešit vakuovým žháním při 500-650°C nebo použitím jiné metody např. vakuovým napařováním. Nevýhodou fólie bývá její drsnost až stovky nanometrů. Proto se musí dodatečně leštit.

Samotná výroba porézní keramiky probíhá při anodické oxidaci hliníku, jenž tvoří

anodu. Katodou je ušlechtilý kov lze použít i uhlík. Řídícím dějem při anodizaci je difúze iontů kovu nebo kyslíku přes rostoucí vrstvu oxidu vlivem elektrického pole. Rychlost růstu vrstvy Al_2O_3 závisí exponenciálně na intenzitě elektrického pole.[2] Al^{3+} ionty drifují současně skrz bariéru do roztoku a způsobují růst oxidu.



Obr. 1: Schéma růstu oxidové vrstvy v jednotlivém póru [1]

Jako elektrolyty pro anodickou oxidaci hliníku jsou používány základní tři $(COOH)_2$, H_3PO_4 a H_2SO_4 popř. kombinace posledních dvou.[3] Na obr.2 je vidět proces vytváření nanoporézní struktury vhodné pro elektrodepozici. Vytvořenou keramiku je nutné pro další použití upravit. Jednou z dokončovacích operací je odstranění zbytku nespotřebovaného Al v saturovaném $HgCl_2$. Následně otevření a rozšíření pórů v roztoku 5% H_3PO_4 při 25-30°C.



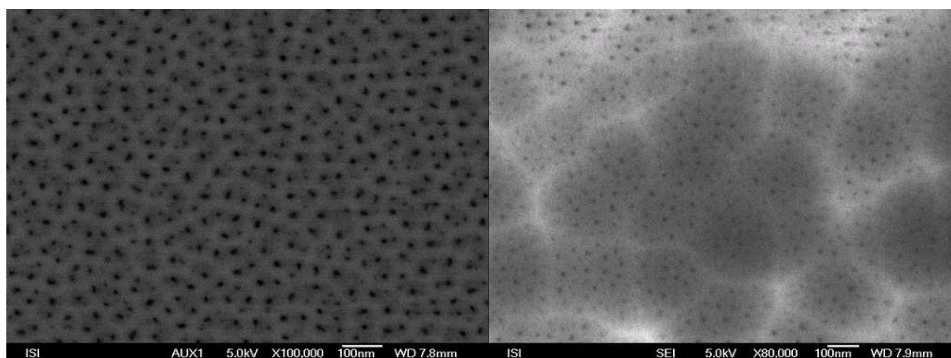
Obr. 2: Schéma vytváření porézní masky pro elektrodepozici.[5]

3 EXPERIMENT

Hliníková fólie 250 μm silná byla odmaštěna v acetonu. Dále byla elektrochemicky leštěna 5 min v roztoku $HClO_4 + C_2H_5OH$ v poměrech 1 : 3. Pro leštění byla stanovena proudová hustota 100 mA/cm^2 . [1] Následně byla jako anoda vložena do 0,3 M roztoku $(COOH)_2$. Anodizace probíhala v galvanostatickém režimu při 20 mA za teploty 5°C. V průběhu procesu byl roztok silně míchán pro zlepšení uspořádanosti pórů keramiky. Výsledný průměr pórů byl 15-20 nm a vzdálenosti jednotlivých buněk 30-50 nm viz obr. 3a.

Tenká hliníková vrstva 2 μm napařená na křemíkový substrát byla odmaštěna v acetonu. Pro svou tloušťku a nízkou povrchovou drsnost se tyto vrstvy neleští. Si destička byla vložena do roztoku 10% H_2SO_4 . Anodizace probíhala v potenciostatickém režimu při napětí 25 V a teplotě 0°C. Výsledné průměry pórů byly 10-15 nm a vzdálenosti jednotlivých

buněk 30-50 nm. Obr.3b Výsledné struktury byly podrobeny SEM analýze (JEOL JSM 6300F)



Obr. 3: a) vlevo anodizovaná hliníková folie b) vpravo anodizovaná 2 μm tenká hliníková vrstva nanesená na křemíkovém substrátu

4 ZÁVĚR

Byly popsány jednotlivé postupy pro výrobu porézní keramiky a ukázány faktory, které ovlivňují její vznik a parametry. Byly popsány 2 hlavní typy elektrolytů, jež jsou používány pro výrobu porézní keramiky anodizací hliníku. Všechny tyto postupy lze aplikovat při výrobě součástek, převážně senzorů, kde je potřeba vytvořit složitou strukturu na malé ploše. Jak je patrné z obr.4, díky krystalické struktuře nejsou póry na tenké vrstvě tak pravidelně uspořádané jako na fólii. Vytvoření homogenní tenké vrstvy na křemíku a kvalitativní zlepšení pravidelnosti uspořádání je předmětem dalšího intenzivního výzkumu.

5 PODĚKOVÁNÍ

Tento projekt je podporován Grantovou agenturou České Republiky v rámci projektu GACR 102/04/P162 Micro- and nanomachining structures fabricated by microelectronic technologies a Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci výzkumného projektu MSM 262200022 MIKROSYT Mikroelektronické systémy a technologie.

6 LITERATURA

- [1] Jessensky, O., Müller, F., Gösele, U.: Self-organized Formation of Hexagonal Pore Structure in Anodic Alumina. J. Electrochem. Soc. Vol. 145, No.11 (1998) 3735-3740.
- [2] Kanamori, Y., Hane, K., Sai, H., Yugami, H.: 100nm period silicon antireflection structures fabricated using a porous alumina membrane mask. vol. 78, No. 2, 2001
- [3] Govyadinov, A.N., Zakhvitceвич, S.A.: Field Emitter Arrays Based on Natural Selforganized Porous Anodic Alumina, IVMC'97, Kyongju, Korea, 1997, pp.735-738.
- [4] Hrdý, R., Hubálek, J.: Selfordered pore structure of anodized alumina thin film on Si substrate, Technical digest of EDS 05, Brno, Czech Rep. 2005 ISBN 80-214-2990-9
- [5] Myung, N.V., Jim, J., Fleurial, J.P., Yun, M. West, W., Choi, D.: Alumina nanotemplate fabrication on silicon substrate, Inst. of Physics Publ., Nanotechnology 15, 2004, 833-839