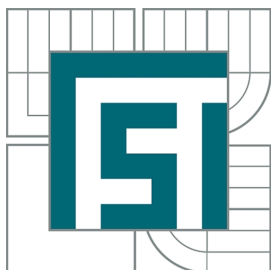


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE ŠABLON PRO VÝROBU NANOVLÁKEN

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF TEMPLATES FOR FABRICATION
OF NANOWIRES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

TOMÁŠ LEDNICKÝ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. DAVID ŠKODA, Ph.D.

BRNO 2012

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřená na výrobu šablon oxidu hliníku anodizací čistého hliníku. Teoretická část pojednává o procesu tvorby porézní aluminy a to v podmínkách anodizace a její závislostech na finálních parametrech. Teoretická část je založena především na literární rešerši. Experimentální část je zaměřená na praktickou výrobu porézní aluminy: návrhu aparatury, přípravu hliníku k anodizaci, samotný proces anodizace, modifikaci připravené membrány k dalšímu použití (depozice nanodrátu) a její charakterizaci.

KLÍČOVÁ SLOVA

PAA, AAO, AAM, hliník, porézní alumina, anodizace

ABSTRACT

The bachelor thesis is focused on fabrication of alumina templates by anodization of pure aluminium. The theoretical part discusses the growing process of anodized oxide layers and its dependency on the crucial parameters (solutions, anodization voltage, time). The theoretical part is particularly based on literature retrieval. The experimental part is aimed to the fabrication of alumina membranes: the apparatus design, aluminium foils preparation, aluminium anodization, membrane modifications for next applications (nanowires deposition) and membrane characterization.

KEYWORDS

PAA, AAO, AAM, aluminium, porous alumina, anodization

LEDNICKÝ, T. Příprava a charakterizace šablon pro výrobu nanovláken. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 44 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. David Škoda, Ph.D.

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval především Ing. Davidu Škodovi, Ph.D. za jeho odborné vedení a vstřícný přístup, Ing. Radimovi Hrdému za podnětné konzultace, celému kolektivu laboratoří LabSensNano za jejich ochotu a pomoc při řešení problémů. Dále Michalovi Staňovi za jeho četné nápady a připomínky a všem kolegům z ÚFI za vytvoření přátelské atmosféry. Poděkování patří i všem mým přátelům.

Najväčšia vďaka však patrí mojim rodičom za ich podporu.

OBSAH

Úvod	7
1 Proces anodizace hliníku	8
1.1 Hliník a oxid hliníku	8
1.2 Anodizace hliníku	8
1.3 Anodizace - tvorba porézní aluminy	10
1.4 Struktura porézní aluminy	11
1.5 Časový vývoj anodizace	17
1.6 Iniciace a růst pórů	17
1.6.1 Mechanismus bez asistence elektrického pole (<i>Non-field assisted mechanism</i>)	18
1.6.2 Mechanismus za asistence elektrického pole (<i>Field-assisted mechanism</i>)	20
2 Výroba porézního oxidu hliníku	23
2.1 Aparatura	25
2.2 Příprava hliníku	27
2.3 Anodizace	32
2.4 Separace a modifikace anodisků	36
Závěr	42
Literatura	43

ÚVOD

Nanotechnologie zaznamenaly v posledních letech prudký rozvoj a průnik do mnoha různých oborů. Hlavní roli hrají specifické vlastnosti a chování materiálů vzhledem k jejich rozměrům, které dosahují jednotek až stovek nanometrů. Z hlediska dimenzí se jedná o 2-D nanostruktury (tenké vrstvy), 1-D nanostruktury (např. nanodráty) a 0-D nanostruktury (např. kvantové tečky). Nemalá pozornost se proto obrací k jejich výrobě, kterou lze podle přístupu rozdělit na dva směry a to „shora-dolů“ (*top-down*) a „zespodu-nahoru“ (*bottom-up*). První přístup se snaží o výrobu malých struktur z větších struktur, zatímco druhý se zabývá cíleným sestavováním malých struktur do větších komplexů.

Tato práce se věnuje výrobě membrán z porézního oxidu hliníku (porézní aluminy), které vznikají anodizací hliníku. Jedná se o metodu *top-down*, při které se vytvářejí porézní alumina s póry o průměru jednotek až stovek nanometrů. Od roku 1995, kdy se podařilo vyrobit homogenní strukturu porézního oxidu hlinítoho se stejnými parametry pórů po celé jejich délce, se staly tyto membrány, v roli šablon, jednou z hlavních součástí výroby nanodrátu nebo kvantových teček [1]. Mezi jejich výhody patří poměrně snadná výroba, vysoká plošná hustota a uspořádanost pórů, homogenita a široké spektrum dosažitelných parametrů (např. velikost a tloušťka membrány, průměr a vzdálenost pórů).

Cílem této práce je studovat závislosti mezi parametry výroby a geometrickými vlastnostmi šablony, sestavení aparatury společně s transportem technologie na Ústav fyzikálního inženýrství FSI VUT a modifikace membrán pro elektrochemickou depozici nanodrátů.

První kapitola pojednává o procesu tvorby oxidu hliníku, jeho struktuře a vlastnostech. Dále se zabývá charakteristikami anodizačního procesu a jeho vlivů na tloušťku membrány, průměr a uspořádanost pórů, možnosti použití různých elektrolytů a popis příslušných chemických dějů. Druhá kapitola se zabývá experimentální částí a to anodizační aparaturou, úpravou hliníku před procesem anodizace, procesem anodizace, separací porézní aluminy a její modifikací. Důležitou částí jsou řešení a návrhy technologie výroby pro konkrétní problémy a požadavky. V neposlední řadě zahrnuje experimentální výsledky a jejich vyhodnocení.

Praktická část práce byla uskutečněna v laboratořích mikrosenzorů a nanotechnologií (LabSensNano), které jsou pod vedením doc. Ing. Jaromíra Hubálka, Ph.D. z Ústavu mikroelektroniky na Fakultě elektrotechniky a komunikačních technologií (UMEL, FEKT). A navazuje na předešlý výzkum doc. Ing. Jaromíra Hubálka, Ph.D. a jeho pracovní skupiny.

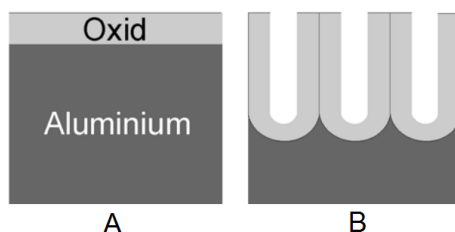
1 PROCES ANODIZACE HLINÍKU

Proces anodizace hliníku se již řadu let používá k zlepšování vlastností samotného hliníku (*Aluminium*). Avšak poslední roky v souvislosti s rozvojem nanotechnologií se velká pozornost obrací k výrobě porézního oxidu hliníku. Schopnost tvořit vysoko uspořádané nanostruktury, závislé na podmínkách anodizace, vedla k studiím, jejichž některé výsledky byly použity jako teoretický základ pro následující kapitolu a experimentální část práce [2, 3].

1.1 Hliník a oxid hliníku

Čistý hliník (Al) je odolný vůči korozi, protože v atmosférických podmínkách oxiduje a vytváří na povrchu velmi tenkou (přibližně 2 nm až 3 nm) kompaktní amorfnní vrstvu oxidu hlinitého (Al_2O_3), která zabraňuje jeho další oxidaci. Cílenou elektrochemickou oxidací (anodizací) se tato vrstva oxidu zvětšuje, a tak zlepšuje odolnost hliníku.

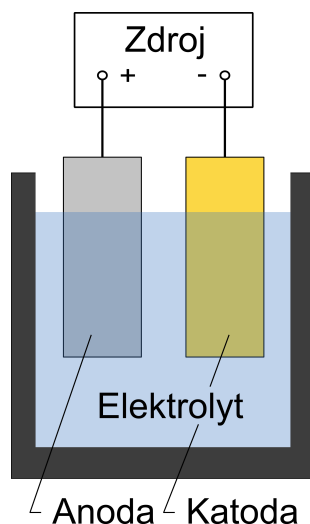
Existují dva typy anodického oxidu hlinitého (AAO - *Anodized Aluminium Oxide*) odvozené od struktury oxidové vrstvy vytvořené anodizací: kompaktní (*barrier-type*) a porézní (*porous-type*) (viz obrázek 1.1). Struktura přirozené oxidové vrstvy vzniklé v atmosférických podmínkách je typu *barrier-type*. Struktury oxidové vrstvy vytvořené anodizací závisí na několika faktorech, přičemž nejdůležitější jsou vlastnosti elektrolytu a anodizační napětí použité k anodizaci. Tyto faktory a princip anodizace bude blíže rozebrán v další sekci [2, 3].



Obrázek 1.1: Schéma (A) kompaktní (*barrier-type*) a (B) porézní (*porous-type*) vrstvy oxidu na hliníku.

1.2 Anodizace hliníku

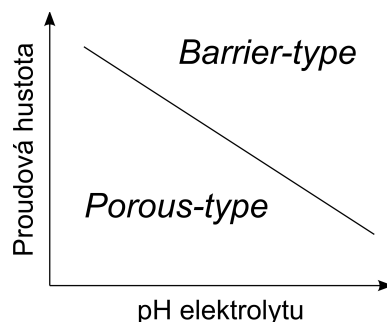
Anodizace nebo-li anodická oxidace je elektrochemický proces používaný ke zvětšení tloušťky přirozené vrstvy oxidu na kovech. Při anodizaci hliníku se hliníkový plech ponoří do elektrolytu a zapojí jako kladná elektroda (anoda) do obvodu se zdrojem stejnosměrného nebo střídavého proudu. K anodizaci se používá jak mód konstantního napětí (potenciostatická anodizace), tak i konstantního proudu (galvanostatická anodizace). Jako katoda se používají ušlechtlejší kovy (např. měď, zlato, platina) nebo lze použít i hliník. Zjednodušené schéma anodizace je na obrázku 1.2.



Obrázek 1.2: Schéma anodizace hliníku.

Elektrolyty, v kterých se vytvářený oxid nerozpouští, produkují kompaktní homogenní vrstvu (*barrier-type*). Elektrolyty, v kterých se daný oxid částečně rozpouští, produkují vrstvu porézní (*porous-type*). Pro elektrolyty produkující *barrier-type* oxid je jejich charakteristická hodnota pH v rozmezí 5 až 7, kdežto u elektrolytů produkujících *porous-type* oxid je důležitá zvýšená kyselost roztoku $\text{pH} < 4$. Příklady elektrolytů produkujících *barrier-type* oxid: neutrální roztok kyseliny borité (H_3BO_3) a boridu amonného (NH_4BO_3), kyselina citronová ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) nebo kyselina jablečná ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$). Příklady elektrolytů produkujících *porous-type* oxid: kyselina sírová (H_2SO_4), kyselina šťavelová ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) nebo kyselina fosforečná (H_3PO_4). Tyto dva typy se liší hlavně strukturou vrstvy, dosažitelnou tloušťkou a způsobem výroby [2].

Proudová hustota nebo anodizační napětí má také vliv na typ AAO. Je však limitováno hodnotou průrazného napětí či případným *break-down* procesem (viz níže). Zjednodušená závislost typu AAO na proudové hustotě a pH elektrolytu je znázorněna na obrázku 1.3.



Obrázek 1.3: Schématický graf znázorňující závislost mezi pH elektrolytu a proudovou hustotou vzniku *barrier-type* a *porous-type* AAO. Proudová hustota je řádově v mA/cm^{-2} , zatímco pH elektrolytu je v rozmezí 0 až 7 [4].

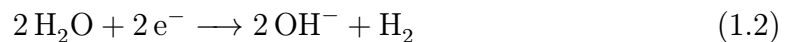
Pro *barrier-type* oxid je dosažitelná tloušťka vrstvy lineárně závislá na použitém napětí a je omezená hodnotou průrazného napětí oxidu (500 V až 700 V), což odpovídá tloušťce 700 nm až 1 μm . Za vhodných podmínek (elektrolyt, anodizační napětí, tloušťka oxidové vrstvy) se z *barrier-type* nebo přirozené povrchové vrstvy oxidu začne tvořit *porous-type*. Čas je klíčovým faktorem při tvorbě a růstu *porous-type* oxidové vrstvy. Vzhledem k lineární závislosti tloušťky oxidové vrstvy na čase žádné napěťové omezení zde není. Během anodizace hliníku nedochází jenom k tvorbě *barrier-type* nebo *porous-type* vrstvy oxidu. Byli také pozorovány morfologie vrstvy oxidu podobné vlákně struktuře a jiné [2, 3].

1.3 Anodizace - tvorba porézní aluminy

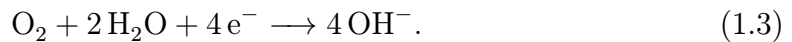
Během anodizace se na katodě vyredukuje vodík ve formě bublinek. Na anodě probíhají složitější procesy oxidace hliníku. Hlavní reakcí na anodě je oxidace hliníku a tvorba jeho kationtu podle rovnice



Tato chemická reakce se také nejvíce podílí na velikosti anodizačního proudu. Dopusud nebylo jasně vědecky prokázáno, který z aniontů O^{2-} nebo OH^{-} reaguje s kationtem hliníku Al^{3+} za vzniku oxidu hlinitého (Al_2O_3) [3]. Na katodě vzniká hydroxidový anion (OH^{-}) podle reakce

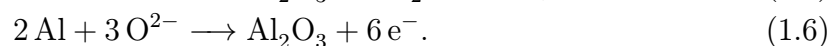
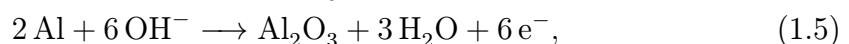
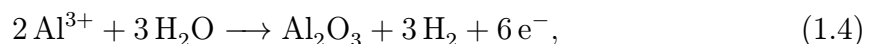


a

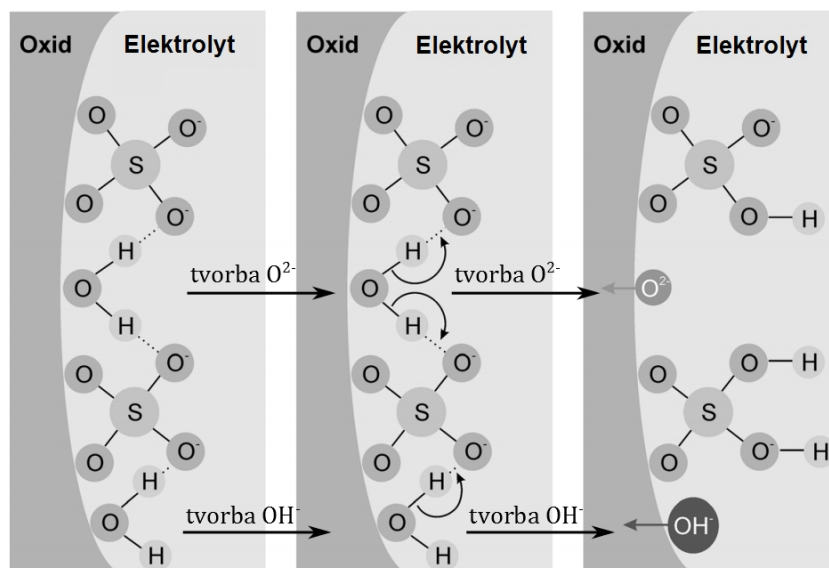


Na rozhraní elektrolytu s oxidem se může tvořit O^{2-} jednoduchým rozpadem molekuly vody nebo její interakcí s absorbovaným aniontem elektrolytu, ale také i hydroxidové ionty (viz obrázek 1.4).

Anodizace hliníku v kyselém elektrolytu podle schématu na obrázku 1.2, vede k tvorbě převážně amorfni vrstvy oxidu podle následujících rovnic:



Poslední dvě rovnice (1.5) a (1.6) lze vysvětlit pomocí modelu migrace iontů. Tvorba oxidu se může odehrávat na dvou rozhráních: kov-oxid a oxid-elektrolyt. Pro elektrolyty: kyselina sírová (H_2SO_4), kyselina šťavelová ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) se tvoří převážně na rozhraní kov-oxid. Tvorba porézní aluminy (PAA - *Porous Anodic Alumina*) je dána migrací iontů obsahujících kyslík (O^{2-} , OH^{-}) z elektrolytu dovnitř přes bariéru (vrstvu vzniklého oxidu) a zároveň proudění iontů Al^{3+} ven do elektrolytu skrz bariéru. Za touto migrací je zejména elektrostatičká interakce. Bylo zjištěno, že ne všechny z těchto hliníkových kationtů se podílí na tvorbě oxidu na rozhraní



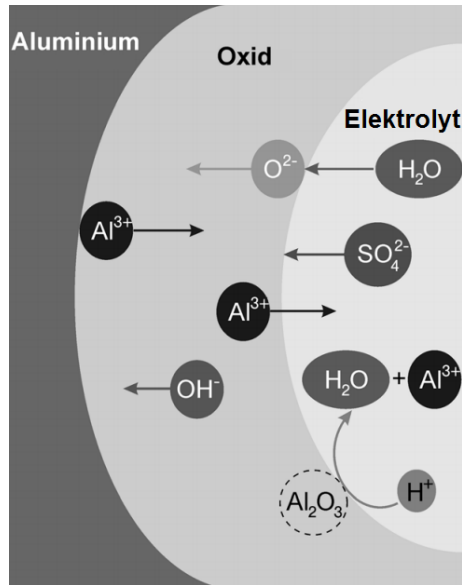
Obrázek 1.4: Schématické zobrazení vzniku iontů O^{2-} a OH^- na rozhraní elektrolytu s oxidem, za interakce molekuly vody (H_2O) s absorbovaným anionem SO_4^{2-} .

kov-oxid nebo oxid-elektrolyt. Zbylá část je volně extrahována do elektrolytu nebo vyredukována na katodě [3].

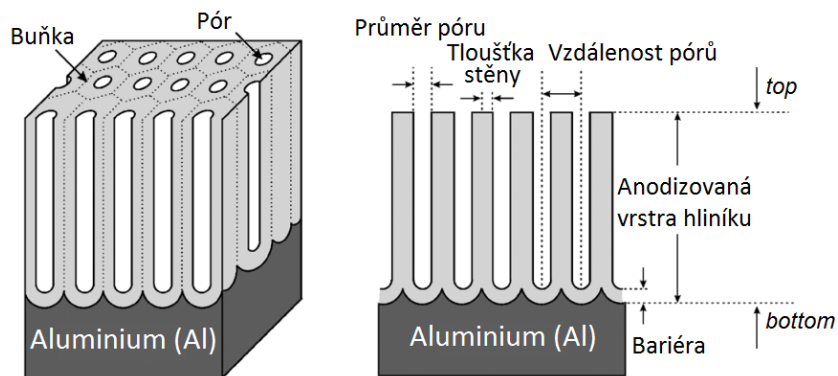
V závislosti na anodizačních podmínkách, především na proudové účinnosti (poměr proudu samotné reakce k celkovému proudu) při růstu oxidu, může tvorba probíhat nejenom na rozhraní kov-oxid ale i na rozhraní oxid-elektrolyt. Pro proudovou účinnost blízkou 100 % a pro fosfátové (např. H_3PO_4) a chromanové (např. H_2CrO_4) elektrolyty se většina iontů Al^{3+} , dosahující rozhraní oxid-elektrolyt, podílí na tvorbě oxidu právě na tomto rozhraní. Na druhé straně anodizace v šfavelových elektrolytech (např. $C_2H_2O_4$) a při nízké proudové účinnosti, žádné stopy po tvorbě oxidu na rozhraní oxid-elektrolyt nevykazuje, spíše nastává přímé vypuzení iontů Al^{3+} do elektrolytu. Schématický popis elementárních procesů zapojených do tvorby PAA je na obrázku 1.5 [3].

1.4 Struktura porézní aluminy

Samospořádaná porézní vrstva aluminy vytvořená anodizací hliníku může být schématicky popsána jako pole natěsno uspořádaných hexagonálních buněk, které obsahují v každém středu buňky jeden pór (viz obrázek 1.6). Tyto vysoce uspořádané útvary jsou často charakterizované parametry jako průměr pórů, tloušťka stěn, tloušťka bariérové vrstvy a vzdálenosti mezi póry (průměr buňky). Jednotný průměr póru, který se dá kontrolovat pomocí anodizačního napětí, může dosahovat hodnot od jednotek až po stovky nanometrů. Tloušťka vrstvy anodizované aluminy, tedy i délka rovnoběžných kanálů pórů, může dosahovat až stovky mikrometrů. Porézní alumina, jak je na obrázku 1.6 znázorněna, se tvoří shora dolů, proto se často zavádí pojem vrchní (*top*) a spodní (*bottom*) strana. Přičemž spodní strana je charakteristická tloušťkou vrstvy bariéry [2, 3].



Obrázek 1.5: Schématická ilustrace pohybu iontů a rozpouštění oxidu hliníku v elektrolytu kyseliny sírové (H_2SO_4).

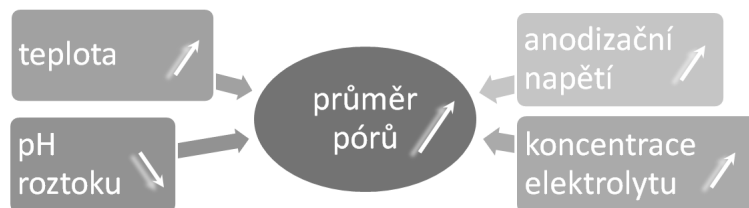


Obrázek 1.6: Idealizovaná struktura porézní aluminu (AAO).

Průměr pórů D_p (nm) je obecně lineárně závislý na anodizačním napětí U (V):

$$D_p = \lambda_p \cdot U, \quad (1.7)$$

kde λ_p je konstanta úměrnosti rovná přibližně $1,29 \text{ nmV}^{-1}$. Je třeba podotknout, že zvýšené rozpouštění oxidu vedoucí k rozšiřování průměru pórů, se může objevit při vyšší teplotě nebo koncentraci elektrolytu. Průměr pórů se s délkou anodizace v hlubších vrstvách oxidu významně nemění. Větší rozdíly se objevují v blízkosti povrchu zapříčiněné hlavně nepravidelným počátečním růstem během ranných fází formování pórů a jejich následným přeuspořádáním do šestiúhelníkové struktury. Schématická závislost změny parametrů anodizace na průměru pórů je znázorněna na obrázku 1.7 [3].

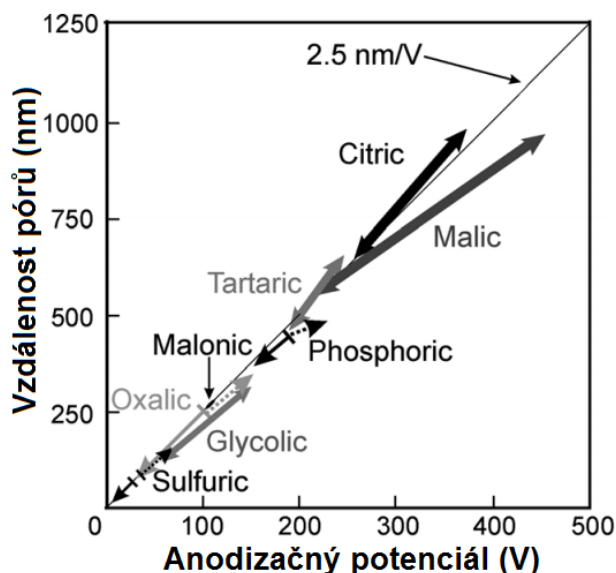


Obrázek 1.7: Diagram závislosti průměru pórů na parametrech anodizace.

Vzdálenost pórů D_c (nm) podobně jako průměr pórů je lineárně závislá na anodizačním napětí U (V):

$$D_c = \lambda_c \cdot U, \quad (1.8)$$

kde λ_c je konstanta úměrnosti rovná přibližně $2,5 \text{ nmV}^{-1}$ (diagonální přímka v obrázku 1.8). Závislost experimentálních hodnot vzdálenosti pórů v závislosti na anodizačním napětí a elektrolytu je znázorněna na obrázku 1.8.



Obrázek 1.8: Vliv anodizačního napětí na vzdálenost pórů pro anodizaci v kyselině: sírové (*Sulfuric*), šťavelové (*Oxalic*), glykolové (*Glycolic*), fosforečné (*Phosporic*), vinné (*Tartaric*), jablečné (*Malic*), citrónové (*Citric*)[3].

Tloušťka stěn W (nm) se dá vyjádřit použitím předchozích charakteristik a to průměru (D_p) a vzdálenosti (D_c) pórů:

$$W = \frac{D_c - D_p}{2}. \quad (1.9)$$

Dále se zavádí závislost tloušťky stěny na tloušťce bariéry B (nm):

$$W = \lambda_W \cdot B, \quad (1.10)$$

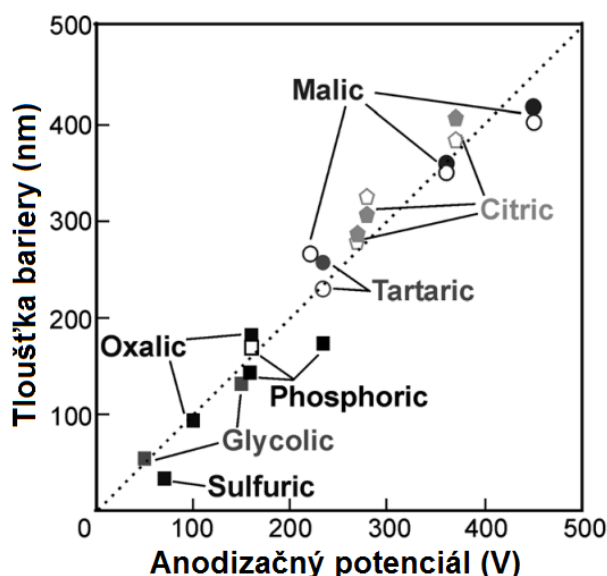
kde λ_W představuje konstantu úměrnosti. Bylo zjištěno, že tato konstanta se mění v závislosti na anodizačním napětí. Experimentálně byla stanovena hodnota od

$\lambda_W = 0,66$ pro anodizační napětí od 5 do 20V do $\lambda_W = 0,89$ pro vyšší napětí [3].

Tloušťka bariéry B (nm) je hlavní charakteristika bariérové vrstvy (*barrier layer*), která vzniká během anodizace hliníku v základně póru. Formuje se jako velmi tenká, hustá a kompaktní dielektrická vrstva. Tato bariéra má podobné vlastnosti jako přirozená vrstva oxidu, která vzniká oxidací hliníku na vzduchu. Vzhledem k jejím dielektrickým vlastnostem má její tloušťka podstatný vliv na určení dalšího využití dané porézní aluminu. Tloušťka bariéry je přímo závislá na anodizačním napětí

$$B = \lambda_B \cdot U, \quad (1.11)$$

s konstantou úměrnosti λ_B rovnou přibližně $1,3$ až $1,4 \text{ nmV}^{-1}$ pro *barrier-type* vrstvu a $1,15 \text{ nmV}^{-1}$ pro *porous-type* vrstvu. Účinek anodizačního potenciálu na tloušťku bariéry porézní aluminu vytvořené v různých elektrolytech je zobrazen na obrázku 1.9.



Obrázek 1.9: Vliv anodizačního napětí na tloušťku bariéry pro porézní aluminu anodizovanou v kyselině: sírové (*Sulfuric*), šťavelové (*Oxalic*), glykolové (*Glycolic*), fosforečné (*Phosphoric*), vinné (*Tartaric*), jablečné (*Malic*), citrónové (*Citric*). (Plný symbol: naměřené hodnoty; prázdný symbol: vypočtené hodnoty jako polovina tloušťky stěny) [3].

Anodizační poměr tloušťky bariéry na napětí pro různé elektrolyty je obecně velmi blízký 1 nmV^{-1} (diagonální, tečkovaná přímka v obrázku 1.9) pro široké rozmezí anodizačních potenciálů [3].

Pórovitost α (bezrozměrná veličina) je definovaná jako poměr obsahu povrchu $S_{\text{pórů}}$ (nm^2), který obsazují póry k celkovému obsahu povrchu S (nm^2). Pro jeden šestistran s jedním pórem uvnitř, lze pórovitost formulovat jako:

$$\alpha = \frac{S_{\text{pórů}}}{S} = \frac{S_p}{S_h}, \quad (1.12)$$

kde S_p (nm^2) je obsah póru a S_h (nm^2) obsah šestistranu. Za předpokladu, že každý pór má perfektní kruhový tvar, lze rovnici (1.12) přepsat do tvaru

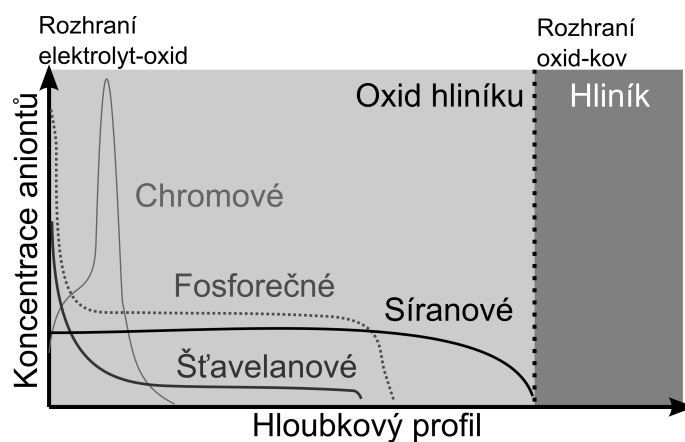
$$\alpha = 0,907 \cdot \left(\frac{D_p}{D_c}\right)^2 = 10^{-14} \cdot n \cdot \pi \cdot \left(\frac{D_p}{2}\right)^2, \quad (1.13)$$

kde n je hustota pórů (cm^{-2}) představující počet pórů na centimetr čtvereční.

Bylo pozorováno, že pro dokonalé hexagonální uspořádání nanopórů je poměr mezi průměrem póru a vzdáleností pórů přibližně konstantní a odpovídá hodnotě 0,33 až 0,34. V důsledku toho by optimální porovitost by měla být 10 % [3].

Krystalová struktura oxidu hlinitého vytvořená anodizací, je tvořená amorfním oxidem hliníku. Pozorování struktury AAO, vzniklého při širokém spektru anodizačních podmínek, nepotvrzují žádnou přítomnost krystalické formy. Krystalické formy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nebo $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$ se mohou vytvořit ohříváním nebo ozařováním (např. elektronovým mikroskopem - SEM) amorfni vrstvy oxidu hlinitého.

Struktura buněčných stěn značně ovlivňuje vlastnosti porézní aluminy. Souvisí to nejčastěji s ionty nebo i molekulami elektrolytu, které se dostali do buněčných stěn. Příčinou výskytu iontů v oxidu je jejich migrace během anodizace. Schématický náčrt profilu koncentrace jednotlivých iontů ve vrstvě *barrier-type* oxidu je na obrázku 1.10.



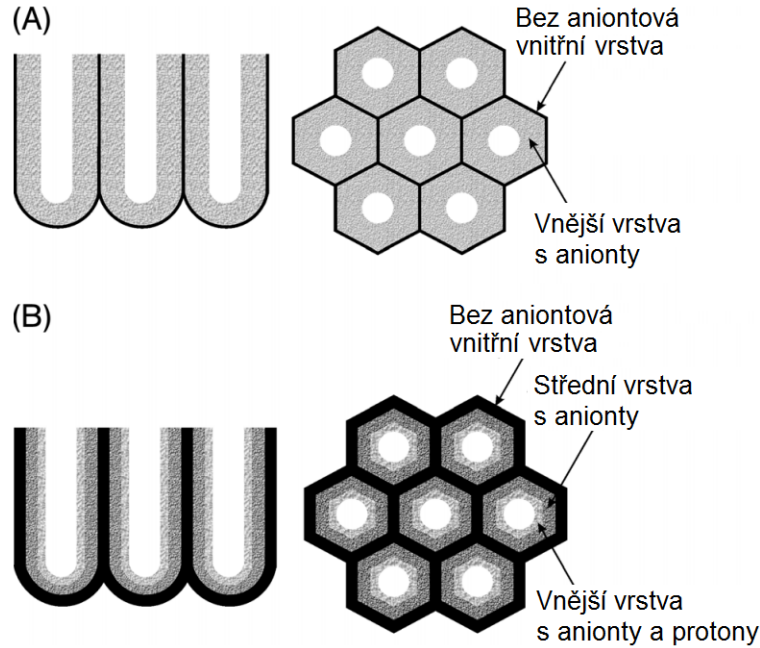
Obrázek 1.10: Typický hloubkový profil koncentrace aniontů v *barrier-type* oxidu vytvořeného anodizací hliníku [3].

Tyto příměsi značně ovlivňují výsledné mechanické vlastnosti porézní aluminy: pružnost, tvrdost, odolnost proti otěru nebo rozložení náboje mezi porézní částí oxidu a vrstvou bariéry. Obsah a rozložení těchto iontů závisí na podmínkách anodizace: teplotě, anodizačním potenciálu nebo proudové hustotě. Proto lze očekávat různé struktury stěn pro rozdílné anodizační parametry. Nejznámější je duplexová struktura (obrázek 1.11A) tvořená vnitřní vrstvou obsahující převážně čistou aluminu a vnější vrstvou aluminy obsahující i ionty elektrolytu. Bylo zjištěno, že tloušťka vnitřní vrstvy B_{in} (nm) tedy čisté aluminy, roste v závislosti na použitém

elektrolytu v následujícím pořadí:

$$B_{in}(H_2SO_4) < B_{in}(C_2H_2O_4) < B_{in}(H_3PO_4) < B_{in}(H_2CrO_4). \quad (1.14)$$

Taktéž byla pozorována triplexová struktura buněčných stěn (obrázek 1.11B) při anodizaci v kyselině fosforečné. Přičemž její vnější vrstva je bohatá na anionty elektrolytu i kationty H^+ , střední vrstva obsahuje hlavně anionty elektrolytu a vnitřní vrstva je tvořena čistou aluminou [3].



Obrázek 1.11: Schématický náčrtek průřezu a půdorysu (A) duplexové a (B) triplexové struktury buněčných stěn vytvořených (A) v kyselině sírové (H_2SO_4) a (B) kyselině fosforečné (H_3PO_4) [3].

Objemová expanze *PBR* (Pillingův-Bedworthův poměr - *Pilling-Bedworth Ratio*, bezrozměrná veličina) porézni aluminu je jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňující jak praktický průběh anodizace, tak i uspořádanost pórů ve hlubších vrstvách oxidu. Je definována jako poměr objemu oxidu vzniklého anodizací $V_{Al_2O_3}$ (m^3) k objemu spotřebovanému hliníku V_{Al} (m^3) :

$$PBR = \frac{V_{Al_2O_3}}{V_{Al}}. \quad (1.15)$$

Teoretická hodnota *PBR* pro porézni aluminu vzniklou při 100% proudové účinnosti je 1,6, a proto anodizovaný vzorek významně zvětší svůj objem.

Experimentální hodnoty *PBR*, vzhledem k nižší proudové účinnosti, se liší od teoretických hodnot. Obvykle se pohybují v rozmezí 0,9 až 1,6 v závislosti na podmínkách anodizace. Hodnota 0,9 není blíže komentovaná [3], je možné se domnívat, že tuto hodnotu lze získat při enormní extrakci kationtů Al^{3+} do roztoku. V tabulce 1.1

jsou uvedeny experimentální hodnoty PBR jako funkce anodizačního napětí (U) pro kyselinu šťavelovou ($C_2H_2O_4$) a kyselinu sírovou (H_2SO_4).

Elektrolyt	Anodizační potenciál (V)	$PBR = f(U)$
0,45 M $H_2C_2O_4$	$22 < U < 45$	$1,092 + 0,0070 \cdot U$
	$U \leq 55$	$1,144 + 0,0057 \cdot U$
	$U > 55$	$1,308 + 0,0030 \cdot U$
1,1 M H_2SO_4	$13 < U < 24$	$1,1 + 0,0217 \cdot U$

Tabulka 1.1: Vliv anodizačního napětí na PBR při anodizaci za konstantního napětí (U) a teploty 20°C [3].

Bylo zjištěno, že PBR lineárně roste se zvyšujícím se anodizačním napětím. Důležitým poznatkem je, že při konkrétní hodnotě PBR dochází k samospořádanosti pórů. Tento jev je důležitou součástí růstu vysoce uspořádané porézní aluminy [3].

1.5 Časový vývoj anodizace

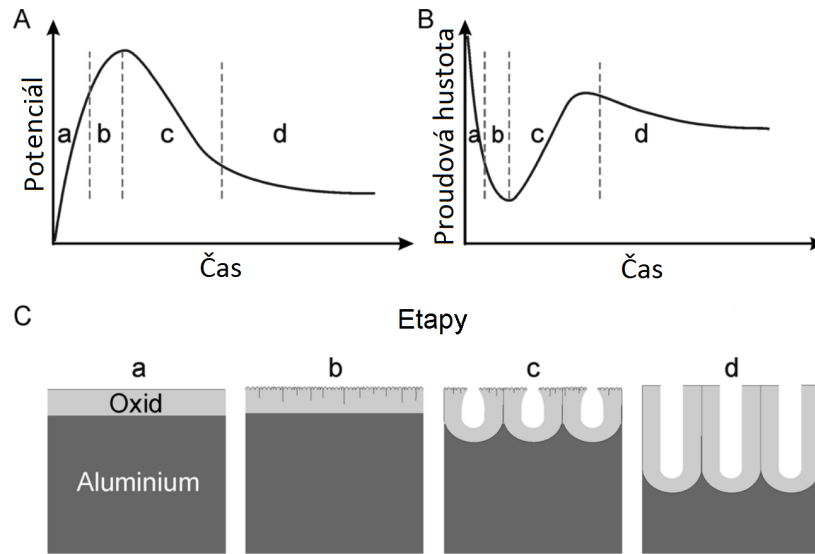
Porézní alumina vzniká anodizací hliníku při konstantním napětí (potenciostatická anodizace), nebo konstantním proudem (galvanostatická anodizace). Typický vývoj těchto dvou veličin s časem je na obrázku 1.12. Během počáteční fáze anodizace s konstantní proudovou hustotou (proudem) roste napětí lineárně (obrázek 1.12C etapa a). Tento růst napětí je spojen s lineárním nárůstem vrstvy oxidu (*barrier-type*) na hliníku, která se vyznačuje vysokým proudovým odporem. V další fázi (obrázek 1.12C etapa b) se začínají tvořit jednotlivé kanálky (prekurzory) pronikající skrze bariérovou vrstvu. V potenciálovém maximu (obrázek 1.12C etapa c) se poruší kompaktnost bariéry a začíná se tvořit porézní struktura. V poslední fázi (obrázek 1.12C etapa d) se ustálí růst pórů, přičemž napětí se příliš nemění. Průběh anodizace hliníku, vzhledem k platnosti Ohmova zákona ($U = R \cdot I$), je v případě galvanostatické i potenciostatické metody stejný.

Pro výrobu vysoce uspořádaných membrán z porézní aluminy s požadovaným průměrem pórů, se začal používat režim konstantního napětí, namísto konstantní proudové hustoty. Hlavní příčinou je přesněji definovaná závislost průměru pórů na napětí a neustálý přepočtení proudu na proudovou hustotu, která se často mění v důsledku nekonstantní velikosti anodizační plochy.

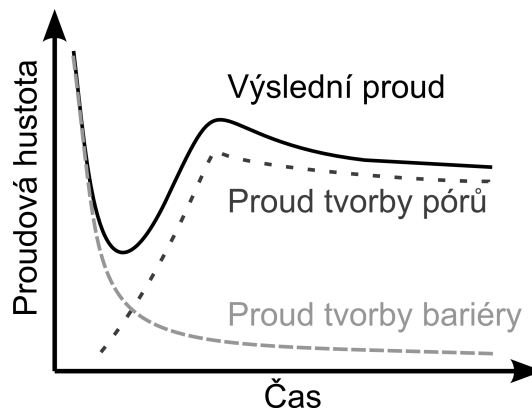
Výsledná proudová hustota při oxidaci hliníku za konstantního napětí je daná součtem dvou překrývajících se procesů (viz obrázek 1.13). První exponenciální pokles je spojen s tvorbou vrstvy oxidové bariéry a druhý je spojen s procesy tvorby pórů [2, 3, 5].

1.6 Iniclace a růst pórů

Fenomén vzniku porézní aluminy byl studován desetiletí, za které vzniklo několik teorií popisujících vznik pórů a jejich samospořádaný růst. Bylo všeobecně přijato,



Obrázek 1.12: Schématická ilustrace kinetiky růstu PAA při konstantní proudové hustotě (A) a při konstantním napětí (B), společně s vývojovými etapami tvorby oxidu (C) pro anodizaci v 20% kyselině sírové při teplotě 1 °C [3].



Obrázek 1.13: Schématický diagram překrývajících se procesů tvorby porézní aluminu při konstantním napětí.

že porézní struktura se tvoří z *barrier-type* vrstvy oxidu na hliníku. Avšak doposud nebyl zcela objasněn, jaký fyzikální jev je zodpovědný za uspořádanost pórů, především vliv vlastností povrchu hliníku. V následujících odstavcích budou popsány některé teorie, jejichž principy jsou nejvíce přijímány [3].

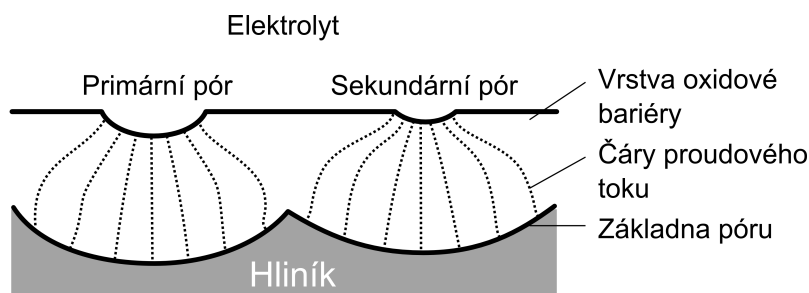
1.6.1 Mechanismus bez asistence elektrického pole (*Non-field assisted mechanism*)

Během ranných fází anodizace hliníku při tvorbě *barrier-type* vrstvy vzrůstá s narůstající tloušťkou i elektrický odpor vrstvy. Dochází k poklesu proudové hustoty a napětí na rozhraní oxid-elektrolyt. Proto by iniciaci pórů, podle této teorie, neměla záviset na elektrickém poli. Spouštěcím mechanismem je teplotní migrace aniontů

O^{2-} z oxidu do elektrolytu nebo kationtů H^+ z elektrolytu do oxidu. Oba procesy jsou výrazně podporované kyselým prostředím elektrolytu (ve srovnání s neutrálním, kde k iniciaci pórů nedochází tak lehko). Jako více pravděpodobný se z experimentálního hlediska jeví přechod protonu z elektrolytu do vrstvy oxidu [5].

Jestliže proton vnikne do přívětivé pozice ve vrstvě bariéry buď náhodně, nebo přímo do přívětivé pozice jako je například hranice zrn, může dojít k iniciaci pórů. Je známo, že hydráty oxidů hliníku mají menší elektrický odpor jako anhydridy. Proto je velice pravděpodobné, že i s velmi malým nasycením povrchu protony nastává lokální nárůst proudové hustoty. Lokální vznik Jouleova tepla napomáhá k dalšímu obohacení protony nebo rozpouštění iontů Al^{3+} do roztoku. Takto se začínají formovat póry, jejich růst do hloubky a radiální rozšiřování. Pokud by zahřívání bylo jediným důsledkem protonace, póry by se radiálně rozšiřovaly, dokud by nenastalo rozpuštění celé vrstvy oxidu (*break-down*). *Break-down* nastává například při anodizaci v 15% kyselině sírové při vyšším napětí jak 25 V.

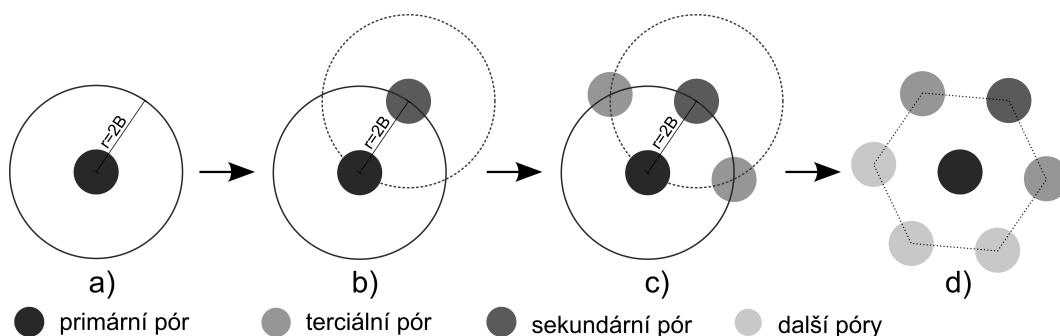
Pravděpodobnost iniciace dalšího póru je největší v okolí již vytvořeného póru, kde je ohřev největší. K vysvětlení, proč se za určitých podmínek první inicializovaný pór rozšíří jen do několika nanometrů a proč iniciace sekundárních pórů vzniká na okraji prvního, je zapotřebí vzít do úvahy migraci iontů. Eventuálními nosiči náboje jsou ionty Al^{3+} , O^{2-} , OH^- a H^+ . Je velmi nepravděpodobné, že by mobilita všech iontů byla stejná. Jestliže je mobilita kationtu Al^{3+} vyšší než mobilita O^{2-} a OH^- (do úvahy lze započítat hmotnost a náboj iontů), bude se v ustáleném stavu v okolí zárodka primárního póru tvořit kladný náboj iontů (Al^{3+}). Kladné rozložení náboje bude vést k potlačení protonace v okolí primárního póru. V důsledku toho bude pravděpodobnost iniciace sekundárního póru vzrůstat se vzdáleností od primárního póru. Vlivem rozložení elektrického proudu ve vrstvě bariéry v okolí primárního zárodka (obrázek 1.14) bude vzdálenost iniciace sekundárního póru rovna dvojnásobku tloušťky bariéry (viz $r = 2B$ na obrázku 1.15) [5].



Obrázek 1.14: Schématický nákres rozšiřování zárodka póru na povrchu vrstvy bariéry [5].

Proces iniciace pórů na povrchu hliníku a jeho fáze jsou schématicky znázorněny na obrázku 1.15. Prvním krokem je již zmíněna tvorba primárního póru (obrázek 1.15a), následuje tvorba sekundárního póru ve vzdálenosti o poloměru dvojnásobku tloušťky bariéry (obrázek 1.15b). Terciální póry se s největší pravděpodobností budou inicializovat na průniku obou kružnic od primárního a sekundárního pórů (obrázek 1.15c). Završením tohoto procesu je uspořádaná hexagonální struktura pórů (obrázek 1.15d). Dá se předpokládat, že z relativně malého množství primárních

zárodků a za velice krátkou dobu se tento proces rozšíří po celém povrchu. V důsledku toho naroste proudová hustota na charakteristickou hodnotu tvorby porézní aluminy (viz obrázek 1.12 etapa c).

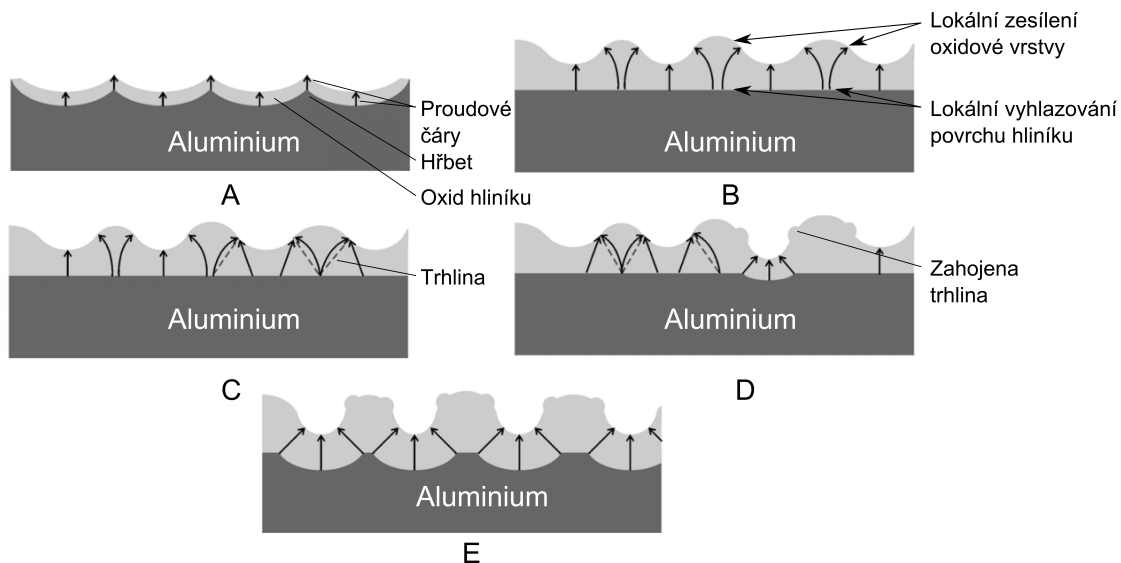


Obrázek 1.15: Geometrická ilustrace iniciace pórů a vznik charakteristického hexagonálního uspořádání pórů na povrchu porézní aluminy.

1.6.2 Mechanismus za asistence elektrického pole (*Field-assisted mechanism*)

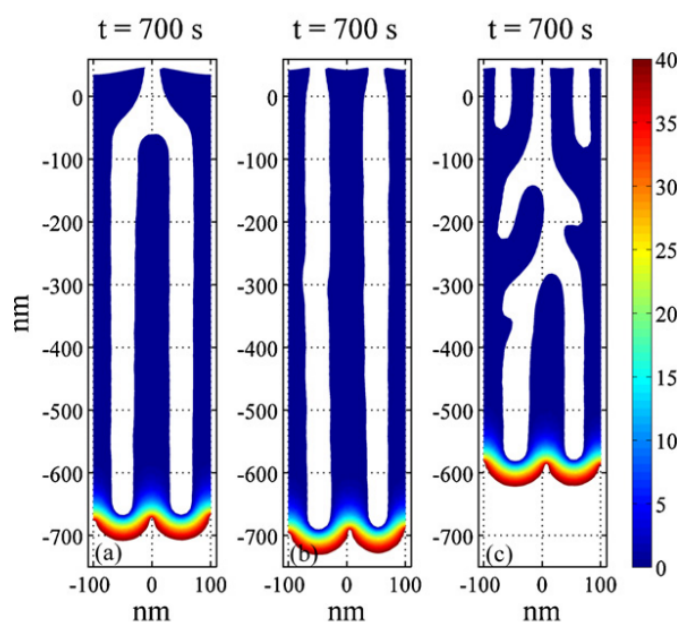
Připojením hliníku podle schématu anodizace (obrázek 1.1) vznikne v blízkosti jeho povrchu téměř homogenní elektrické pole. Toto rozložení elektrického pole vede k rovnoměrnému rozložení proudu, a tím k tvorbě homogenní stejnoměrné vrstvy oxidu na povrchu hliníku (obrázku 1.16A). Stejnomořný růst oxidu vyhladí počáteční nerovnosti na povrchu hliníku.

Nicméně se nejedná o dokonale rovný a homogenní povrch. V důsledku toho se v blízkosti povrchu objeví lokální nehomogenity rozložení elektrického pole způsobené například: defekty, nečistotami, nerovnoměrnou tloušťkou přirozené vrstvy oxidu, hranicemi zrn nebo dalšími povrchovými vadami vzniklými zpracováním povrchu hliníku. Tyto nehomogenity vedou k zvýšenému „polem asistovanému“ rozpouštění oxidu a lokálnímu zesilňování vrstvy (obrázek 1.16B). Vlivem vyšší proudové hustoty na hřbetech nebo jiných nehomogenitách, doprovázené Jouleovým ohřevem, vzniká lokálně hrubší vrstva oxidu. Spolu se současně probíhající lokálním rozpouštěním oxidu vedou tyto procesy k vyhlazování rozhraní oxid-hliník. Zvýšení lokální růst oxidové vrstvy nad hřbety kovu (nebo místy s defekty, atd.) je doprovázen vznikem mechanického napětí, a v důsledku toho postupně vznikají trhliny, které jsou následně zahojeny díky vysoké lokální proudové hustotě (obrázek 1.16C a 1.16D). Přednostní růst oxidu nad porušenými místy a ztlušťování bariéry probíhá nepřetržitě, pokud proud není koncentrován jen v oblasti tenké vrstvy oxidu na dnu budoucího póru (obrázek 1.16E). Tyhle fáze odpovídají kinetice růstu PAA za konstantního napětí (obrázek 1.12B, obrázek 1.13). Lineární pokles proudové hustoty odpovídá růstu *barrier-type* vrstvy oxidu. Následný nárůst proudové hustoty odpovídá vzniku trhlin a jejich hojení a konstantní průběh proudové hustoty odpovídá ustálenému růstu pórů (obrázek 1.14E) [3].



Obrázek 1.16: Schématický náčrt znázorňující rozložení proudu během iniciace a růstu pórů. (A) zvětšování přirozené vrstvy oxidu na hliníku, (B) lokální nárůst oxidové vrstvy, (C) vznik trhlin, (D) hojení trhlin a (E) poslední fáze iniciace pórů vedoucí k ustálenému růstu pórů.

Je nutno podotknout, že jev samouspořádanosti pórů v hlubších vrstvách porézní aluminu není zcela závislý na uspořádanosti iniciace zárodků pórů. V důsledku objemové expanze a rozložení elektrického pole se při vhodných podmínkách póry samy v objemu uspořádají. Ve srovnání s procesem iniciace na povrchu je tento proces méně citlivý na materiálové defekty (hranice zrn, nečistoty atd.). Na obrázku 1.17 jsou znázorněny modely růstu pórů z předem definované struktury inicializovaných pórů při stejných parametrech anodizace. Je zřejmé, že nezávisle na počtu inicializovaných pórů na povrchu zůstává jejich počet a vzdálenost v hlubších vrstvách stejná [6].



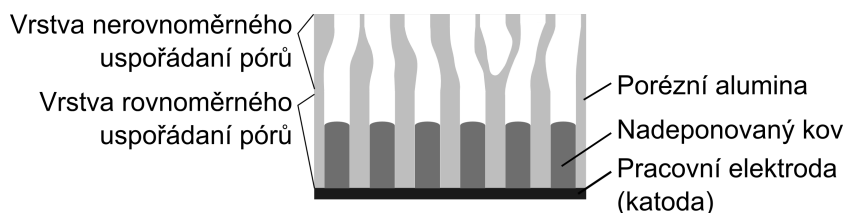
Obrázek 1.17: Vymodelovaná porézní struktura po 700 s anodizace. Před-textura obsahující (a) jeden počáteční pór, (b) dva počáteční póry, (c) tři počáteční póry při anodizačním napětí 40 V [6].

2 VÝROBA PORÉZNÍHO OXIDU HLINÍKU

Tato kapitola bude podrobněji projednáváno o praktické výrobě anodisků (membrán definovaných tvarů) z porézní aluminy. Experimentální část byla směřovaná k optimalizaci výroby anodisků. Výrobu lze rozdělit na: přípravu hliníku, samotnou anodizaci hliníku, separaci a úpravu vyrobené porézní aluminy (PAA). Protože byli známé ideální parametry jednotlivých kroků: koncentrace roztoků, potřebný čas, teplota, napětí, byla hlavní pozornost věnována technologickým postupům výroby.

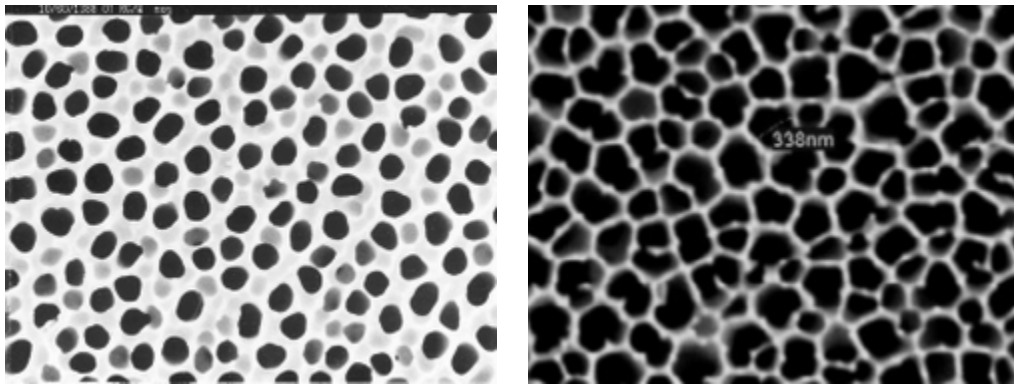
Cílem byla výroba anodisků pro elektrodepozici nanodrátu, s podobnými makroskopickými parametry (průměrem a tloušťkou anodisků) a lepšími mikroskopickými vlastnostmi (homogenitou, průměrem a uspořádanosti pórů) ve srovnání s komerčně dostupnými anodiskami od firmy Whatman Ltd [7].

Elektrodepozice je zjednodušeně elektrochemický proces, při kterém se kationty kovu z elektrolytu redukují na katodě v podobě kovového povlaku. Tohoto principu se využívá i při elektrodepozici nanodrátů. Zde se používá porézní alumina jako šablona pro definovaný geometrický růst nanodrátů. Schématická ilustrace je na obrázku 2.1. Pro použití porézní aluminy jako šablony je vhodné odstranit vrstvu bariéry, která není průchozí ani elektricky vodivá. Protože póry nejsou na vrchní (*top*) straně dobře uspořádané, využívá se spodní (*bottom*) strana na kterou se nanese vodivá elektroda (naprašováním nebo papařováním). Předpokládá se, že neuspořádanost vrchních vrstev porézní aluminy nemá na tvar nanodrátů významný vliv, hlavně proto, že tloušťka uspořádané vrstvy přesahuje délku nanodrátů. Proto se hlavní pozornost v této práci věnuje právě vlastnostem spodní strany. Homogenita pórů v celé tloušťce vrstvy aluminy se dá dosáhnout metodou dvou-krokové anodizace, která bude dále podrobněji rozebrána.



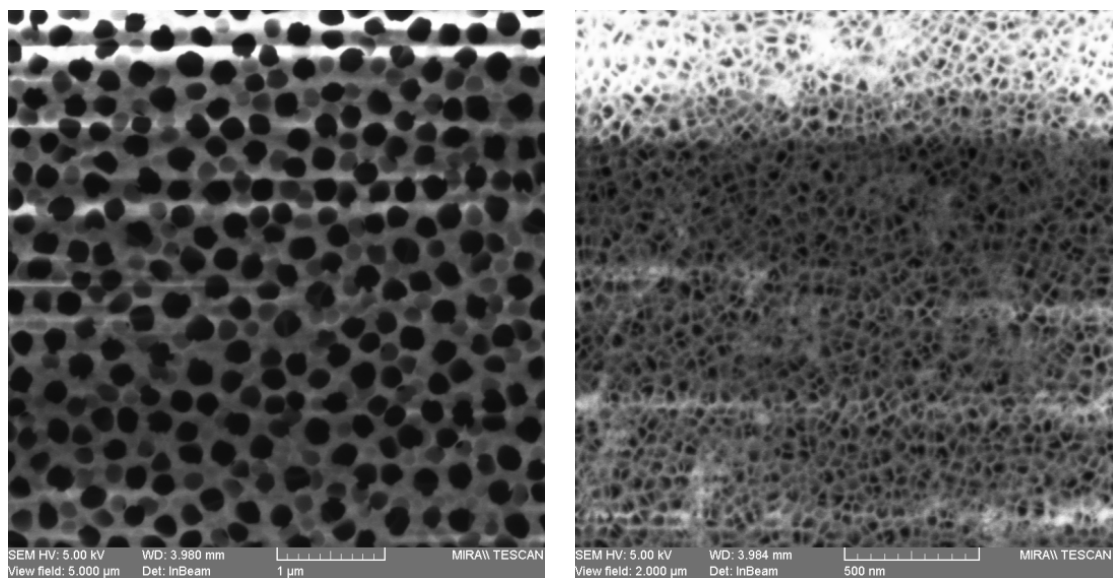
Obrázek 2.1: Schématický náčrt depozice nanodrátu do šablony z porézní aluminy (PAA).

Anodisky od firmy Whatman Ltd jsou určeny především jako filtrační médium, proto jejich struktura zcela neodpovídá požadavkům pro depozici nanodrátů (ukázka struktury na obrázcích 2.2 a 2.3). Komerčně dostupné jsou anodisky s nominální hodnotou průměru pórů: 0,02 μm , 0,1 μm , 0,2 μm a třemi průměry anodisků: 13 mm, 25 mm a 47 mm. Uváděná průměrná tloušťka membrán je 60 μm pro všechny typy. Z praktických důvodů jsou anodisky na podpůrném o-kroužku z polypropylenu (PP).



(a) Struktura Whatmanovho anodisku [7]. (b) Struktura Whatmanovho anodisku [8].

Obrázek 2.2: Struktura Whatmanova anodisku (a) obrázek převzat z internetové stránky výrobce [7]. Jedná se pravděpodobně o snímek anodisku s deklarovaným průměrem pórů 20 nm naměřen na rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM - *Scanning Electron Microscope*). Zatímco (b) je snímek (SEM) struktury Whatmanovho anodisku s deklarovaným průměrem pórů 200 nm naměřen doc. Ing. Jaromírem Hubálkem, Ph.D. [8].



(a) *Top*.

(b) *Bottom*.

Obrázek 2.3: Struktura Whatmanových anodisků s deklarovaným průměrem pórů 20 nm naměřena rastrovacím elektronovým mikroskopu (SEM - *Scanning Electron Microscope*). (a) vrchní a (b) spodní strana anodisku.

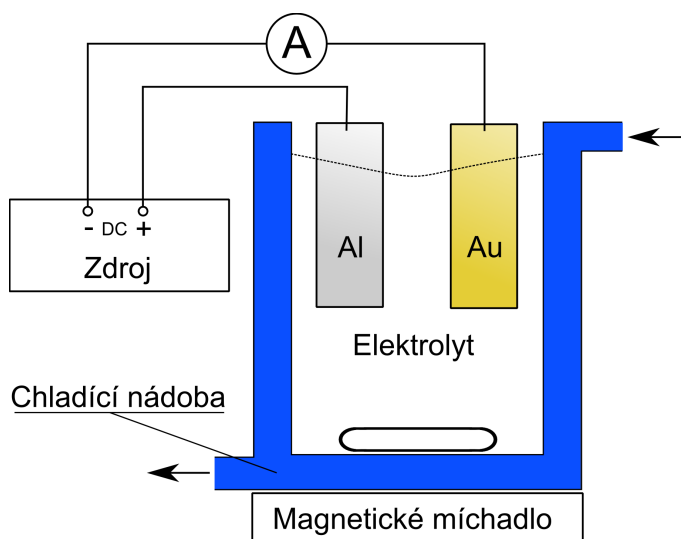
Jak bude blíže v práci zmíněno na obrázku 2.2a lze pozorovat povrch vrchní strany (*top*) anodisku po částečném odleptání oxidu. Struktura na obrázku 2.2b zobrazuje spodní stranu (*bottom*) která vznikla leptáním anodisku s menšími póry, čím došlo k jejich rozšíření [8]. Na obrázku 2.3 je naměřen (SEM) typ Whatmanova anodisku s deklarovanou hodnotou průměru pórů 20 nm (používán v momentální

době k elektrodepozici nanodrátu). Jak je z obrázku 2.3a zřejmé vrchní strana (dále jenom *top*) je tvořena neuspořádanými póry o přibližném průměr 200 nm. Na druhém obrázku 2.3b je znázorněna spodní strana (dále jenom *bottom*), která je tvořena nepravidelnou síťovou strukturou s přibližně 30nm útvary.

Předešlé (obrázek 2.3) a dále uvedené snímky z měření elektronovým mikroskopem byli naměřeny na mikroskopu Mira II firmy Tescan, a.s.. V spodní části snímků jsou uvedena některá základní nastavení mikroskopu (SEM HV - urychlovací napětí elektronů, Det - použitý detektor elektronů), polohy vzorku vůči objektivu (WD - pracovní vzdálenost) a velikosti zobrazované oblasti (View field - velikost strany zobrazeného pole, měřítko). Je vhodné zmínit, že „stíny“ na obrázcích jsou důsledkem nabíjení vzorku a jsou často neoddelitelným problémem měření nevodivých vzorků jako je právě keramika z porézní aluminu.

2.1 Aparatura

K anodizaci hliníku v experimentální části se používá aparatura schématicky znázorněna na obrázku 2.4. Zapojení je stejné jako v teoretické části 1.2 na straně 8. Jako katoda se používá zlatý plech o rozměrech přibližně 10 cm². Používá se zdroj stejnosměrného proudu Agilent 6645A #J05 s rozsahem napětí 0 V až 150 V a proudu 0 A až 1,2 A v módu konstantního napětí. Řízení zdroje je prováděno softwarem připojeného počítače. Pro zaznamenávání dat do počítače je sériově do obvodu zapojen ampérmetr (Agilent 34970A). Pro dosažení lepších výsledků (homogenity a uspořádanosti pórů) se elektrolyt chladí v chladicí nádobě, skrz kterou proudí externě chlazená (HAAKE K10) kapalina o přednastavené teplotě. Teplota elektrolytu při anodizaci byla u všech experimentech stejná a to 5 °C. K snížení lokálního ohřevu během anodizace se elektrolyt míchá magnetickým míchadlem.



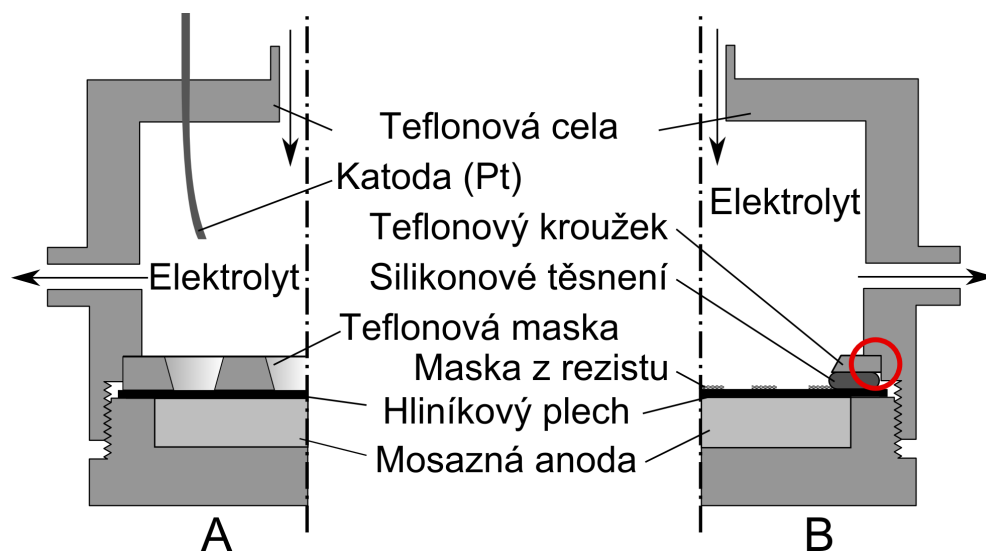
Obrázek 2.4: Schématický nákres aparatury pro anodizaci hliníku.

Před použitím výše uvedené aparatury byla testovaná aparatura navržena skupinou doc. Ing. Jaromíra Hubálka, Ph.D., která měla sloužit k sériové výrobě anodisků.

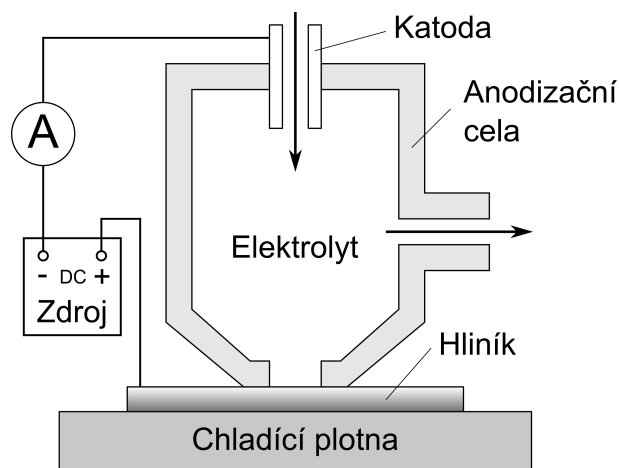
Teflonová cela na obrázku 2.5A byla navržena pro anodizaci hliníkové fólie o průměru 90 mm, která se měla skrz teflonovou masku selektivně anodizovat. Při prvním návrhu byl použit platinový drát (délka 5 cm, průměr 0,5 mm) jako katoda, později se nahradil zlatým plechem ponořeným v externím zásobníku elektrolytu. Výměna elektrolytu v cele byla zabezpečena membránovou pumpou. Nedostatečné přitlačení teflonové masky celou vedlo k podtékání masky. Podtékání masky se nepodařilo odstranit dodatečným přidáním silikonového těsnění s otvory pro anodizaci. Z tohoto důvodu se od použití přitlačné masky upustilo a další vývoj směřoval na využití masky z rezistu (obrázek 2.5B). Vážnější konstrukční problémem se nakonec ukázal netěsnící spoj teflonové cely a přitlačného teflonového o-kroužku (viz červená značka v obrázku 2.5B). Skrz tuto netěsnost se elektrolyt dostal do prostoru mezi mosaznou elektrodou a hliníkový plech. To mělo během anodizace fatální důsledky vedoucí k proleptání hliníkového plechu a vzniku makroskopických děr.

Tato aparatura vznikla kombinací fungující anodizační aparatury sestávající z přitlačné cely (obrázek 2.6) s požadavky na sériovou výrobu. Přitlačná cela se v principu neliší od předešlé anodizační cely. Odlišnost je v uspořádání, tvaru a velikosti povrchu hliníkové anody, která je dána otvorem cely (průměr 5 mm). Chlazení je zabezpečeno chlazenou podložkou hliníku a cirkulací externě chlazeného elektrolytu mezi celou a zásobníkem pomocí membránové pumpy. Nevýhodou této cely pro výrobu anodisků je předem definovaný tvar a velikost anodizované plochy.

Vylepšením procesu aplikace masky rezistu a zjednodušením aparatury potřebné k anodizaci se dospělo k použití již dříve zmíněné aparatury (obrázek 2.4) se zásobníkem elektrolytu (500 ml) a míchadlem.



Obrázek 2.5: Schématický náčrt řezu půlky anodizační cely (A) s teflonovou maskou a platinovým drátem jako katodou a (B) nahrazení teflonové masky maskou z rezistu a použití externí katody.



Obrázek 2.6: Schématický náčrt přitlačné aparatury používané k experimentální činnosti.

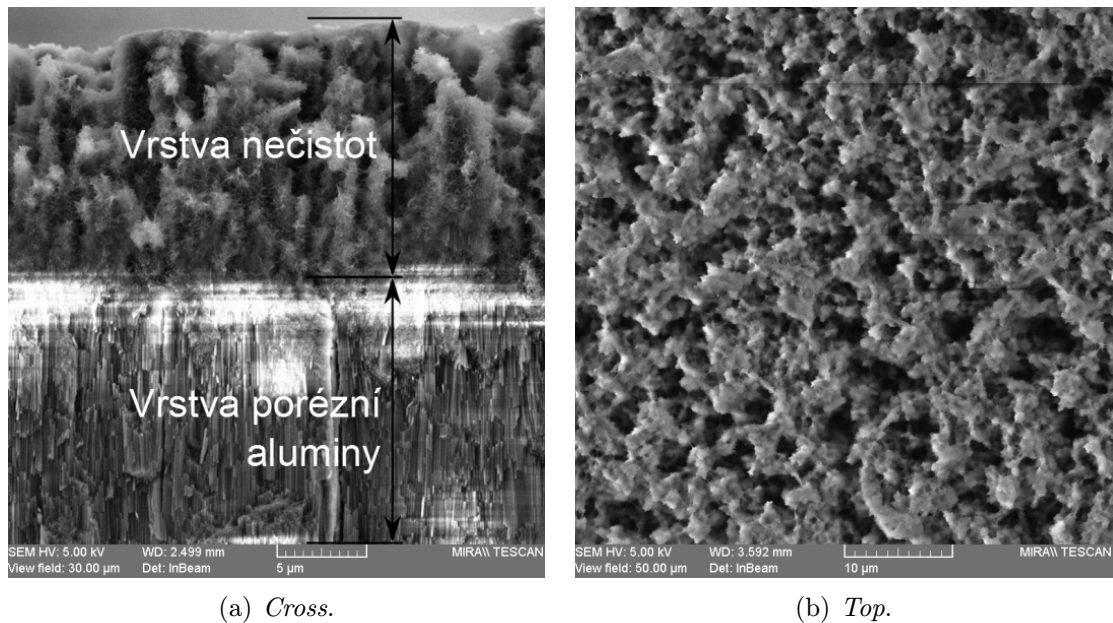
2.2 Příprava hliníku

Jako výchozí materiál pro výrobu membrán z porézní aluminy se používá hliníková fólie (plech). V experimentální části byly použity hliníkové fólie ($100 \times 100 \text{ mm}^2$) od firmy Goodfellow Cambridge Ltd.

Pro anodizaci byly testovány dva typy fólií: žíhaná (Temper: Annealed) fólie s čistotou 99,99 % a válcovaná (Temper: As rolled) fólie s čistotou 99,999 %. Během anodizace ($0,5 \text{ M C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, 75 V) povrch první (99,99%) porézní aluminy matně zčernal a výsledná alumina zůstala zašedlá. Při anodizaci fólie nižším anodizačním napětím (50 V) výsledná alumina zůstala bílá. Měřením pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) povrchu hrany (dále jen *cross*) vzniklé zlomením aluminy se na povrchu aluminy pozorovala struktura podobná vatě (obrázek 2.7a), která zřejmě vzniká vyloučením nečistot z hliníkové fólie, případně jejich reakcí s elektrolytem během anodizace. Avšak tato vrstva nečistot se při vyšším anodizačním napětí (75 V) nebyla na vrstvě aluminy pozorována. Vysvětlením může být v případě vyššího napětí částečné začlenění nečistot do vznikající aluminy. Protože se u druhé fólie s vyšší čistotou (99,999 %) vyloučení nečistot vizuálně ani měřením SEM nepotvrdilo, byla použita jako výchozí materiál pro další experimenty.

Dále byly testovány různé tloušťky hliníkových fólií vzhledem k potřebné tloušťce membrány, manipulovatelnosti a minimalizaci odpadu během procesů výroby. Z fólií o tloušťkách 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm a 0,1 mm, byla pro další experimenty použita 0,25 mm tlustá fólie (99,999 %), protože 0,1 mm a 0,125 mm fólie se při anodizaci (míchání elektrolytu) a dalších procesech lehce deformují. Při použití 0,5 mm fólie vzniká nejen nadměrný odpad (více jako 0,25 mm hliníkové vrstvy), ale prodlužuje se i proces separace membrány při výrobě membrán o tloušťce 50 až 250 μm .

Pro experimentální použití byla fólie (tloušťka 0,25 mm, čistota 99,999 %, zpracování válcovaná, rozměr $10 \times 10 \text{ cm}^2$) nastříhaná na padacích nůžkách na plech k požadovaným rozměrům ($25 \times 50 \text{ mm}^2$ nebo $10 \times 50 \text{ mm}^2$).



Obrázek 2.7: Struktura vyloučených nečistot při anodizaci 99,9% žíhané hliníkové fólie anodizačním napětí 50 V v roztoku 1M $C_2H_2O_4$. Na obrázku (a) je znázorněna část *cross* sekce přibližně 14 μ m vrstvy nečistot pod kterou je 45 μ m vrstva PAA. Na obrázku (b) je pohled shora (*top*).

Žihání hliníkové fólie vede k rekrystalizaci, růstu zrn a odstranění mechanického napětí vzniklého válcováním. Před žiháním je nutné hliníkový plech odmastit v acetonu a opláchnout v destilované nebo deionizované vodě (dále jen vodě nebo H_2O). Žihat hliníkový plech je potřeba ve vakuu nebo inertní (dusíkové) atmosféře při teplotě od 350 do 600 °C po dobu 2 až 6 hodin v závislosti na teplotě [3, 9, 11, 12].

Žihání vzorků se v praktické části neprovádělo hlavně pro uspokojivé výsledky bez žihání, zjednodušení a zrychlení výrobního procesu. Z měření povrchu hliníku po prvním kroku dvou-krokové anodizace, jak bude rozebráno dále, si lze na obrázku 2.11a povšimnout, že uspořádanost důlků v hexagonální strukturu je v jistých doménách (zrnech) o velikosti přibližně 1 μ m největší. Na hranicích těchto domén se nejčastěji objevují defekty způsobené např. otočením uspořádaní rámci sousedních domén.

Čištění, leptání a chemické leštění se používají k zlepšení povrchových vlastností, odstranění nečistot a nerovností, přičemž často upravují povrch k dalšímu kroku - elektroleštění. K základnímu čištění se používá oplach vodou. Odmaštění fólie se provádí ponořením a máčením vzorku v acetonu anebo acetonu a ethanolu.

Dalšími možnostmi čištění vzorku, ovšem nepoužívanými v této práci, může být leptání v 10% roztoku NaOH po dobu objevu bublinek na povrchu vzorku a následný oplach ve vodě. Případně leptání při zvýšené teplotě 60 °C v 5% roztoku NaOH po dobu 30 s až 1 minuty s následnou neutralizací v roztoku HNO_3 a H_2O (1:1) po dobu několika sekund [3]. Leptání v roztoku NaOH má za následek odstranění přirozené oxidové bariéry. K čištění lze taky použít směs $HF : HNO_3 : HCl : H_2O$ (1:10:20:69)

při teplotě 60 °C po dobu 1 až 3 minut [3]¹. Nebo směs acetonu, ethanolu a dichlormethanu (CH₂Cl₂) v ultrazvukové lázni [12].

K zmenšení drsnosti povrchu je možné použít chemické leštění, které se provádí v směsi H₃PO₄ : HNO₃ : H₂O (8 : 1 : 1) po dobu 30 s při teplotě 95 °C [13].

Elektroleštění hliníkové fólie se často používá jako závěrečný proces úpravy povrchu hliníku před anodizací. Elektroleštěním se dosahuje snížení povrchové drsnosti pod 50 nm. Princip leštění a zapojení aparatury je podobný jako při anodizaci hliníku, rozdíl je zejména v použitém elektrolytu a proudové hustotě. K elektroleštění se používají různé elektrolyty [3], nejběžněji směs HClO₄ a ethanolu (1 : 4). Hliníkový plech se leští po dobu odloupení vzniklé šedivé vrstvy oxidu (30 sekund až 1 minuta) při teplotě 2 až 8 °C. Důležitým parametrem leštění je proudová hustota, která při potenciostatickém módu ($U = konst.$) dosahuje až 100 mA/cm². Proto je nutno použít vhodných vodičů. Lokální ohřev se redukuje mícháním a chlazením směsi. K snížení proudové zátěže se leští jenom jedna strana hliníkového plechu, zatímco druhá strana se pokryje vrstvou PMMA (polymethylmethakrylát) rezistu, a tak zůstává neleštěna.

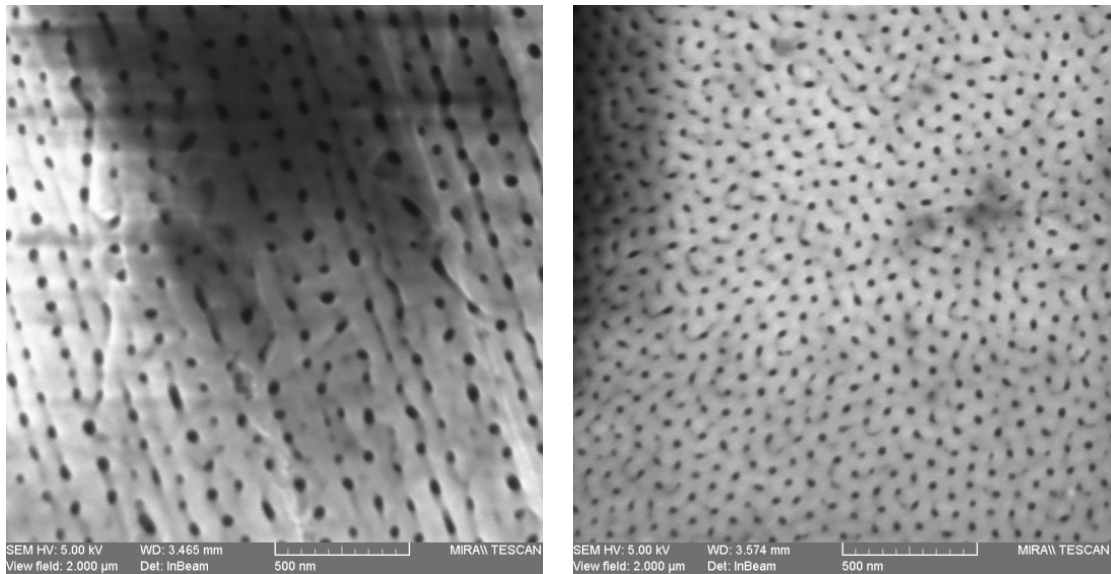
Na obrázku 2.8 jsou zobrazeny povrchy (*top*) porézní aluminy vyrobené anodizací neleštěného (2.8a) a leštěného (2.8b) válcované hliníkové fólie. Vlivem rozdílného anodizačního napětí je možné pozorovat vliv na různou uspořádanost, vzdálenost a velikost inicializovaných pórů. Na neleštěném vzorku (obrázek 2.8a) nastává iniciace pórů hlavně v rovnoběžných přímkách zatímco na leštěném vzorku (obrázek 2.8b) je iniciace v hexagonálním až náhodném uspořádání. Jak bylo již dříve zmíněno, iniciace pórů závisí výhradně na povrchu hliníku, který je u neleštěného hliníku dán jeho zpracováním (válcování).

Modifikace povrchu hliníku se provádí za účelem řízení iniciace a růstu pórů. Vytvořením defektů (důlků) na povrchu hliníku lze ovlivnit místa iniciace pórů. K vytvoření důlků na povrchu hliníku se nejčastěji používá metoda dvou-krokové anodizace (*two-step anodization*), jejíž schéma je znázorněna na obrázku 2.9. Hliník se anodizuje ve dvou krocích, obvykle při stejných anodizačních podmínkách (elektrolyt, napětí, teplota), přičemž první krok slouží jenom k modifikaci povrchu. Po první časově kratší anodizaci se vrstva porézní aluminy odleptá, přičemž zůstává hliník s dobře definovanou hexagonální (grafitovou) strukturou povrchu. Po tomto prvním kroku (obrázek 2.9A a 2.9B) následuje druhý krok, samotná anodizace (obrázek 2.9C). Hliník se v druhém kroku anodizuje do požadované tloušťky PAA, přičemž by se v její celé tloušťce měla homogenita pórů zachovávat.

Další používanou metodou je otlacení formy (*mold imprinting*) do povrchu hliníku (schéma na obrázku 2.10), přičemž se morfologie formy otiskuje do hliníku. Takto lze různě modifikovat růst pórů nejen do hexagonální struktury, ale lze vytvořit i jiné struktury např. trojúhelníkovou nebo čtvercovou [14].

Metoda dvou-krokové anodizace byla experimentálně ověřována (obrázek 2.11 a 2.12). Metoda otlacování formy se neprováděla. Výsledky měření povrchu hliníkové fólie po prvním kroku (obrázek 2.9B) dvou-krokové anodizace jsou na obrázku

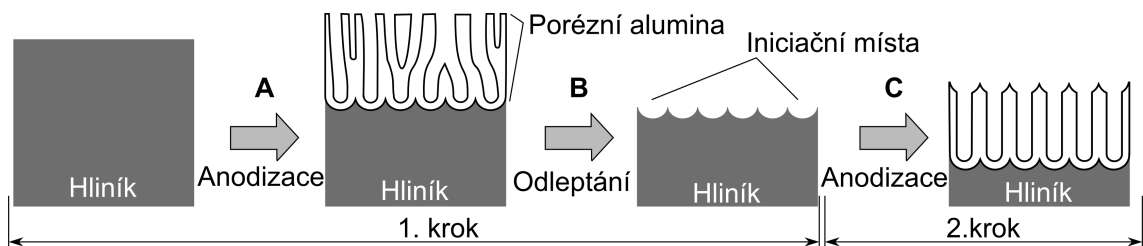
¹Poznámka pro hliníkové fólie (0,25mm, as rolled, 99,999%) na www stránkách výrobce Goodfellow Cambridge Ltd.



(a) Neleštěný, *top*, $U = 70$ V.

(b) Leštěný, *top*, $U = 50$ V.

Obrázek 2.8: Měření (SEM) *top* strany porézní aluminu vzniklé anodizací v 0,5M $C_2H_2O_4$: (a) neleštěného válcovaného plechu (Al) napětím 70 V, (b) leštěného válcovaného plechu (Al) napětím 50 V.



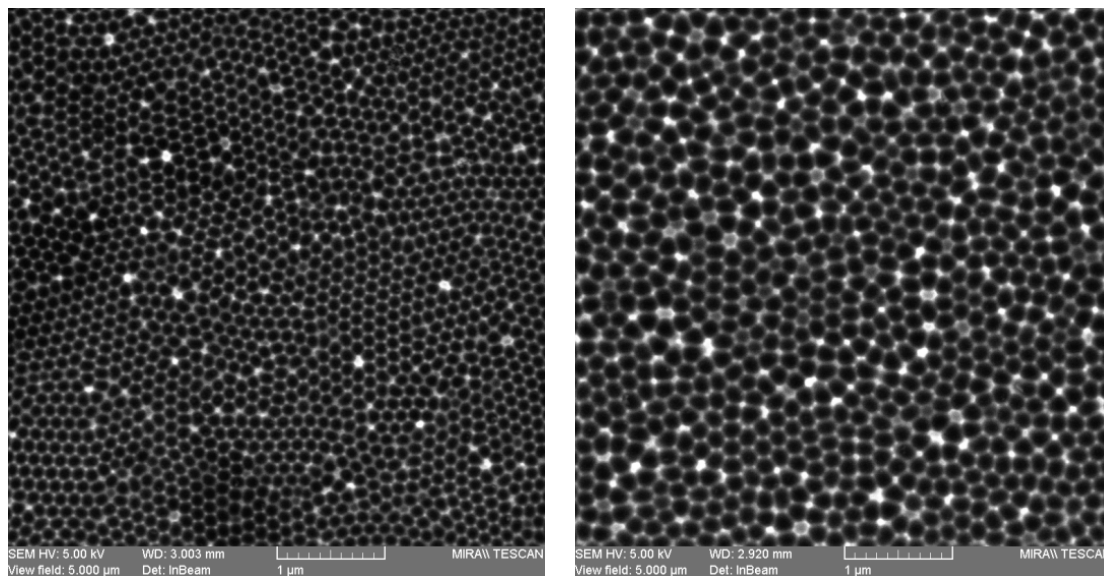
Obrázek 2.9: Schéma dvou-krokové anodizace (*two-step anodization*) hliníku: (A) první anodizace a (B) odleptání PAA - první krok, (C) samotná anodizace - druhý krok [3].



Obrázek 2.10: Schéma otiskové metody přípravy povrchu hliníku před anodizací [3].

2.11. Na obrázku 2.12 jsou měření povrchu PAA po druhém kroku. Z měření vyplývá, že iniciace póru nastává jenom v předem definovaných důlcích. Je nutno dodat že průměr póru na *top* straně je výrazně menší (až 50 %) jako průměr pórů v hlubších vrstvách (viz obrázek 1.17). Z porovnání *top* stran dvou-krokové (obrázek 2.12a) a jedno-krokové (obrázek 2.8b) anodizace na leštěném povrchu hliníku vyplývá, že vzdálenost inicializovaných pórů je menší, ale jejich průměr je stejný jako při povrchu upraveném prvním krokem. Avšak při větší tloušťce PAA (nad 40 μm) se nepozorovali rozdíly v uspořádanosti buněk pórů na *bottom* straně mezi anodi-

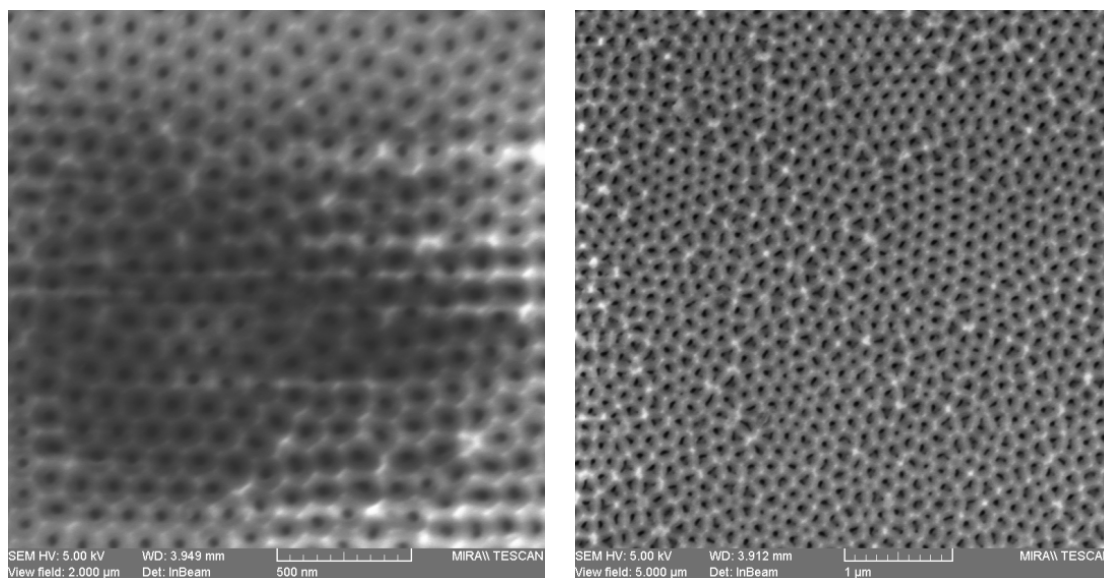
zací bez použití prvního kroku (obrázek 2.13a) a dvou-krokovou anodizací (obrázek 2.13b). Vady v uspořádanosti způsobené iniciací pórů lze zde zanedbat. Vady jsou zde hlavně způsobeny materiálovými defekty hliníku.



(a) První krok, *top*, $U = 50$ V.

(b) První krok, *top*, $U = 70$ V.

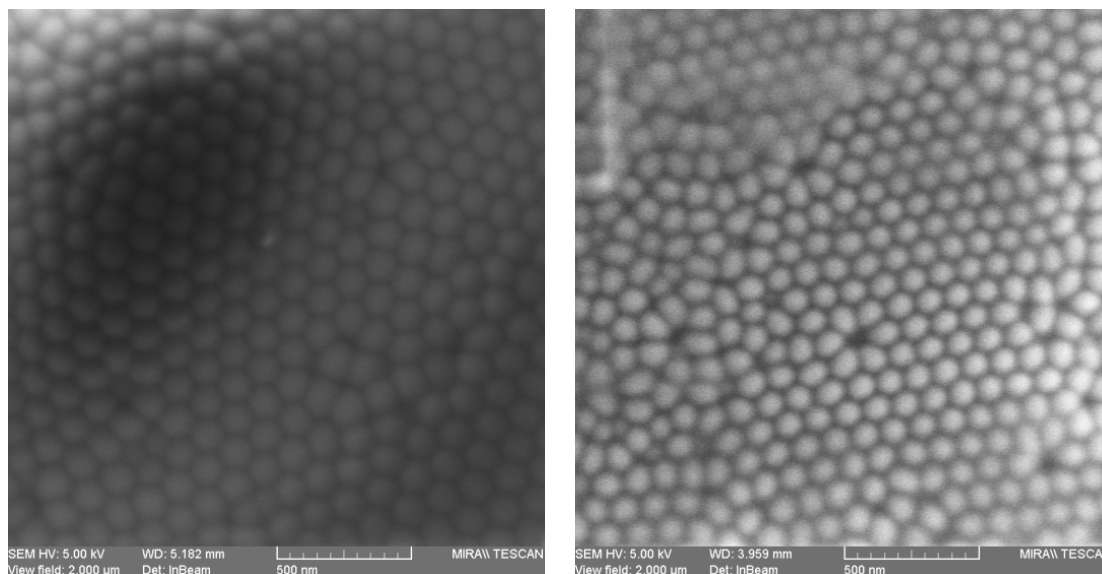
Obrázek 2.11: Povrch hliníku měřený na SEM po odleptání aluminy vzniklé prvním krokem dvou-krokové anodizace v 0,5M kyselině šťavelové při teplotě 5 °C: (a) při napětí 50 V po dobu 2 hodin a (b) při napětí 70 V po dobu 30 minut.



(a) Druhý krok, *top*, $U = 50$ V.

(b) Druhý krok, *top*, $U = 70$ V.

Obrázek 2.12: Povrch PAA měřený na SEM po druhém kroku dvou-krokové anodizace hliníku: (a) při napětí 50 V a (b) při napětí 70 V.

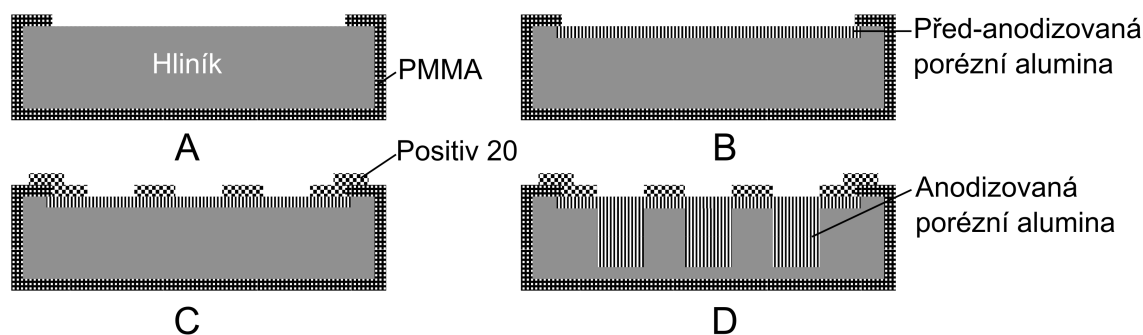


(a) Jedno-kroková anodizace, *bottom*, $U = 50$ V. (b) Dvou-kroková anodizace, *bottom*, $U = 50$ V.

Obrázek 2.13: Spodní strana PAA naměřena SEM vyrobená anodizací v 0,5M kyselíně šťavelové napětím 50 V při teplotě 5 °C: (a) jedno-krokově, délka anodizace 15 hodin a (b) dvou-krokově, délka anodizace 18 hodin.

2.3 Anodizace

Hlavním cílem experimentů byla selektivní anodizace povrchu hliníku vedoucí k výrobě anodisků. Po neúspěších s přítlační maskou se přistoupilo k použití rezistů a fotorezistů. Anodizace povrchově upraveného hliníkového plechu lze rozdělit na dva kroky: před-anodizace a anodizace. Tyto kroky mají jistou obdobu s dvou-krokovou anodizací. První krok (před-anodizace) je značně kratší a vytvořená porézní alumina se neodstraňuje. Oba kroky se provádějí v anodizační aparatuře (obrázek 2.4). Na začátku je nutné připravit masku z rezistu PMMA (Polymethylmethakrylát) a následně po před-anodizaci dochází k nanesení fotorezistu Positiv 20, pro výrobu definovaných tvarů. Celý proces anodizace je schématicky znázorněn na obrázku 2.14.



Obrázek 2.14: Zjednodušená schéma anodizačního procesu hliníku, (A) nanesení masky z PMMA, (B) před-anodizace, (C) nanesení masky (Positiv 20) a (D) anodizace.

Rezisty plnily během anodizace v anodizační aparatuře (obrázek 2.4) úlohu přítláčné masky. Odzkoušeny byli tři typy rezistů: SU-8, PMMA a Positiv 20.

Použití negativního fotorezistu s označením SU-8 nevedlo k dobře reprodukovatelným výsledkům. Hlavním důvodem mohla být komplikovanější nanášení rezistu na povrch hliníku. Ta se prováděla dvou-krokově pomocí rotačního nanášení (*spin coating*), kde větší nerovnosti (způsobeny ohybem plechu) povrchu hliníku mohli vést k nerovnoměrné, až místy žádné vrstvě rezistu. Proto se tento rezist přestal používat.

Ve význačné míře je používán rezist PMMA (polymethylmethakrylát). Pro aplikaci byl připraven 50 ml roztok z 12 g PMMA(s) rozpouštěného v anisolu (fenylmethylether). Hlavní výhodou je snadná aplikace, která spočívá z rozetření rezistu na povrch a vypékáním na topné desce na teplotě 150 °C pro odpaření anisolu (přibližně 20 s). PMMA rezist je velmi odolný vůči silným zásadám nebo kyselinám, není však stálý vůči organickým rozpouštědlům (xylén, etanol). Odstraňuje se pomocí smáčení v acetonu. Hlavní nevýhodou je ozařování elektronovým svazkem k vytvoření masky. Protože v současné době nelze v reálném čase dostatečně ozářit požadovanou plochu (cm²) k vytvoření masky, použil se k tvorbě masky jiný rezist.

K tvorbě masky na povrchu pro selektivní anodizaci se použil fotorezist s označením Positiv 20. Jedná se o pozitivní fotorezist ve formě spreje, původně určen k výrobě tištěných spojů. Byl aplikován podle manuálu [15]. Po nanesení vrstvy se fotorezist nechal zaschnout na teplotě 70 °C po dobu 15 minut. Následně se skrz vytvořenou masku osvítil ultrafialovým zářením po dobu 4 minut. Osvícený fotorezist se vyvolal v roztoku 0,2M NaOH. Fotorezist Positiv 20 je odolný vůči kyselým prostředím avšak špatně snáší alkalické roztoky. Nevýhodami může být rozpustnost, podobně jako PMMA, v acetonu nebo náchylnost k mechanickému poškrábání, nebo osvětlení přímým slunečním světlem (před vyvoláním).

Elektrolyty použity v experimentální části a jejich rozsahy anodizačních napětí jsou uvedeny v tabulce 2.1. K zrychlení procesu se koncentrace elektrolytů volily vyšší od ideálních koncentrací používaných při teplotě 0-5 °C v literatuře: 0,3M H₂C₂O₄ a 3% H₂SO₄ [3, 12, 13]. Zvětšením koncentrace elektrolytu (zvýšením pH) se zvýší také proudová hustota, která udává rychlost růstu PAA. Na druhé straně ale dochází k většímu ohřevu a neuspořádanosti růstu póru. Anodizační napětí je omezeno hodnotou průrazného napětí nebo *break-down* procesem, při kterém dochází k rozpouštění celé vrstvy oxidu. Při anodizaci v 10% H₂SO₄ a teplotě 5 °C se hodnota tohoto napětí pohybuje kolem 23 V a při 0,5M C₂H₂O₄ 80 V. Omezení zdola je dáno především rychlostí růstu porézní aluminu.

Elektrolyt	Koncentrace	Anodizační napětí
H ₂ SO ₄	1M (10%)	15 - 20 V
C ₂ H ₂ O ₄	0,5M (4,4%)	40 - 75 V

Tabulka 2.1: Experimentálně ověřené rozsahy napětí pro roztok kyseliny šťavelové (H₂C₂O₄) a kyseliny sírové (H₂SO₄).

Před-anodizace slouží hlavně k definování anodizované plochy. Její hlavní role spočívá v oddělení anodizovaného hliníku od masky rezistu.

Bez použití před-anodizace se nepodařilo vymezit anodizační oblast maskou rezistu. Během anodizace se všechny rezisty postupně slouply, což mělo za následek anodizaci celého povrchu hliníku. Tento proces je nežádoucí, a důsledkem je nemožná separace anodisků z hliníku. Hlavním vysvětlením sloupávání rezistu během anodizace je objemová expanze aluminy vůči objemu anodizovaného hliníku. Největší rozdíl se projeví právě na hranici mezi maskou pokrytým neanodizovaným hliníkem a anodizovanou částí. Tento nárůst společně s procesem anodizačního rozpouštění hliníku a tvorbou oxidu tak vede k podtékání vrstvy rezistu. Hliník se před před-anodizací ze spodní strany (ta je již pokryta z předešlého kroku - elektroštění) a okrajích pokrývá PMMA rezistem (viz obrázek 2.14A).

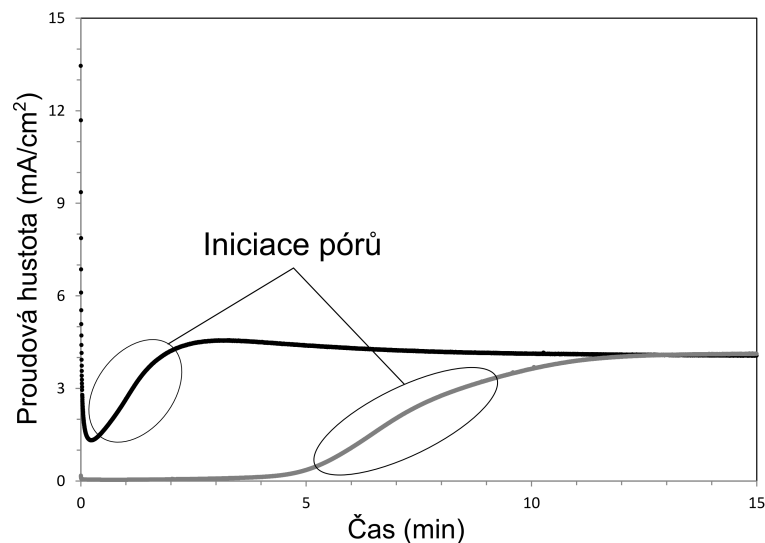
Parametry před-anodizace (napětí, elektrolyt, teplota) je pro návaznost vhodné volit stejně jako parametry následné anodizace. V opačném případě by nemuselo dojít k přeřazení bariéry vytvořené před-anodizací (v případě nižšího anodizačního napětí než před-anodizačního) nebo by nebyla zachována homogenita růstu pórů. Z důvodu odlupování rezistu se čas před-anodizace zkracuje na minimum. Doba před-anodizace se odhaduje přibližně podle rychlosti růstu porézní aluminy, tedy proudové hustoty (přibližně $10 \text{ mA/cm}^2 = 10 \text{ } \mu\text{m/h}$), tak aby tloušťka vrstvy byla nejméně $1 \text{ } \mu\text{m}$. V experimentech byli použity doby před-anodizace uvedeny v tabulce 2.2.

Elektrolyt	Anodizační napětí (V)	Délka před-anodizace
0,5M $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	$70 \leq U \leq 75$	5 - 10 min
	$50 \leq U \leq 60$	20 - 30 min
	$U = 40$	40 - 60 min
1M H_2SO_4	$15 \leq U \leq 20$	60 min

Tabulka 2.2: Experimentálně ověřené délky před-anodizace pro různá anodizační napětí a elektrolyty.

Na obrázku 2.15 je experimentální závislost proudové hustoty (proud vztažen přibližně k anodizované ploše) na čase u procesu před-anodizace napětím 50 V. Tato závislost (obrázek 2.15 černé body) leštěného hliníku má „klasický“ průběh (viz 1.5 na straně 17), kde počáteční pokles proudové hustoty je spojen s tvorbou *barrier-type* oxidu a následný nárůst s iniciací pórů. U před-anodizace po prvním kroku *two-step* anodizace (obrázek 2.15 šedé body) charakteristický průběh tvorby *barrier-type* oxidu nenastává a vzniká zde časový posuv při tvorbě pórů. Před-anodizace napětím 70 V po prvním kroku *two-step* anodizace měla stejný průběh jako při leštění hliníku (obrázek 2.15 černé body). Napříč zajímavosti tohoto jevu se v rámci této práce nevytvořil prostor pro reprodukci výsledků, a tak se tento jev dále nestudoval.

Po před-anodizaci se vzorek opláchně vodou a vysuší na topné desce. V případě odloupení PMMA je nutné rezist znovu nanést a až pak na něj aplikovat masku z fotorezistu Positiv 20 (obrázek 2.14C).



Obrázek 2.15: Experimentální závislost proudové hustoty na čase (10 Sa/s) během před-anodizace napětím 50 V v 1M $C_2H_2O_4$: (černé body) leštěného hliníku, jednokroková anodizace a (šedé body) upraveného povrchu hliníku prvním krokem dvoukrokové anodizace.

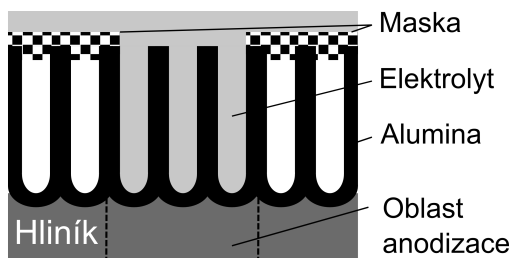
Anodizace probíhá jenom v místech definovaných maskou fotorezistu. Jak je v přiblížení na obrázku 2.16 znázorněno, elektrolyt se dostane jenom do pórů, které nejsou pokryty rezistem, a tak anodizace bude probíhat jenom na spodní straně těchto pórů. Protože rozpouštění oxidu během anodizace je řízeno hlavně elektrickým polem, dojde přednostně k rozpouštění bariéry pórů, zatímco rozpouštění stěn je zanedbatelné. Jak bylo zmíněno, parametry anodizace se volí stejné jako u před-anodizace. Změnou napětí by se vytvořila vrstva neuspořádaného růstu pórů mezi homogenní vrstvou před-anodizované a homogenní vrstvou anodizované aluminy. Při nižším napětí by se současné póry rozvětvovaly do pórů s menším průměrem a při vyšším napětí by některé póry zanikly v důsledku rozšiřování ostatních.

Doba anodizace t_a (h) se volí vzhledem k požadované tloušťce PAA h (μm). Omezení minimální tloušťkou (přibližně PAA 50 μm), je způsobeno hlavně možnostmi manipulace. Omezení délkou nanodrátů v současné době nepřichází do úvahy, protože se nepočítá s elektrodepozicí nanodrátů delších jak desítky mikrometrů. Experimentálně změřené rychlosti růstu porézní aluminy v_r ($\mu\text{m}/\text{h}$) pro různá anodizační napětí jsou vykreslené na obrázku 2.17a. Rychlost růstu byla vypočtena podle:

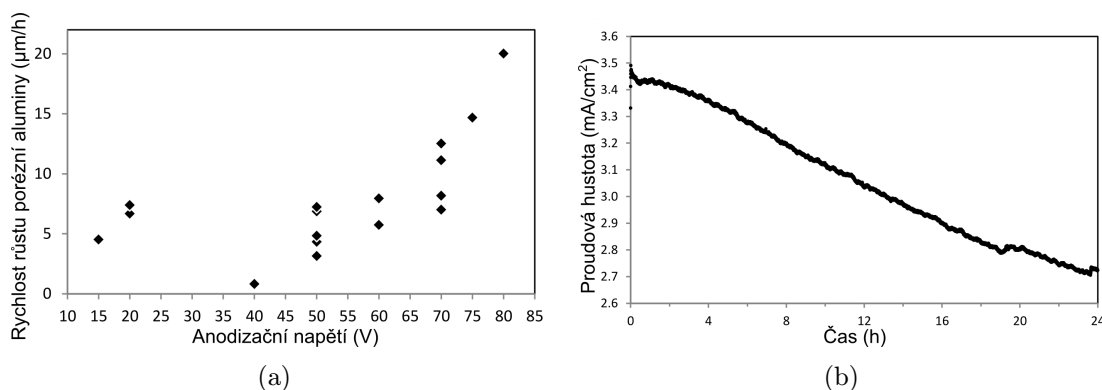
$$v_r = \frac{h}{t_a}, \quad (2.1)$$

kde h se měřilo na SEM jako tloušťka *cross* sekce PAA. Pro ideální napětí 20 V (H_2SO_4) a 50 V ($C_2H_2O_4$), jak bude dále vysvětleno, je rychlost růstu PAA přibližně 8 $\mu\text{m}/\text{h}$. Velké intervaly hodnot jsou způsobeny měřením skoro všech vyrobených PAA, tedy i těch u kterých nastalo podtékání rezistu. Hodnoty rychlosti růstu by měli být za předpokladu lineární závislosti tloušťky PAA na čase pro určitou hodnotu napětí stejné. Rychlost růstu PAA lineárně závisí na proudové hustotě, která by měla být podle teorie konstantní (viz kapitola 1.5 na straně 17) ovšem experimenty

ukázaly mírný pokles s časem (obrázek 2.17b), a tak pro různé délky anodizace vyšly rozdílné rychlosti růstu PAA. Odchytky vzniklé při měření *cross* sekce, v důsledku naklonění vzorku (max $10^\circ \sim 1,5\%$) nebo šikmým lomem PAA lze zanedbat.



Obrázek 2.16: Schéma před-anodizované aluminu s maskou fotorezistu ponořené v elektrolytu.



Obrázek 2.17: Graf experimentální závislosti (a) naměřených rychlostech růstu PAA na anodizačním napětí a (b) proudové hustoty na čase během druhého kroku *two-step* anodizace napětím 50 V v 1M $C_2H_2O_4$.

2.4 Separace a modifikace anodisků

Důležitým krokem pro použití anodisků z porézní aluminu je separace vzniklé aluminu od hliníkového substrátu. Dále je v závislosti na použití mnohdy zapotřebí zpřístupnit póry odstraněním vrstvy bariéry. Oba procesy se provádí chemickým leptáním v daných roztocích.

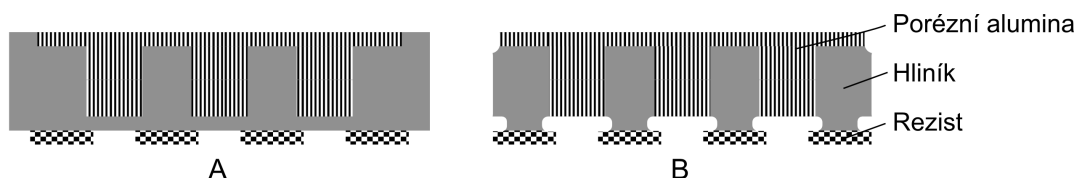
Separace porézní aluminu se provádí leptáním hliníku. Po anodizaci se ze vzorku odstraní všechny vrstvy rezistů a to ponořením do acetonu a vložením do ultrazvukové lázně.

Leptání se provádí v nasyceném roztoku chloridu měďnatého ($CuCl_2$) v 35%-37% kyselině chlorovodíkové (HCl). Koncentrace roztoku je orientační, hlavní roli při leptání hraje koncentrace kyseliny. Chloridem měďnatým se do roztoku dodávají kationty mědi, která se během reakce vyredukuje. Během reakce se uvolňuje chlór, proto je nutné leptání provádět v digestoři nebo dobře větrané místnosti. Leptání

hliníku je izotropní a ne zcela selektivní proces, dochází i k mírnému leptání porézní aluminy. Rychlost reakcí se však výrazně liší. Zatímco odstranění přibližně 150 μm vrstvy hliníku trvá do 10 minut, rozpuštění stejné vrstvy porézní aluminy trvá několik hodin. Přesto je nutno délku leptání minimalizovat, aby nedocházelo ke zbytečnému leptání stěn pórů, a tak ke zvětšování jejich průměru. Využitím aplikace rezistu na *top* lze zabránit přístupu roztoku do pórů. Zkrácení délky procesu lze docílit zmenšením hliníkové vrstvy t.j. použitím tenčí hliníkové fólie nebo zvětšení vrstvy aluminy.

Také lze k leptání hliníku použít nasycený roztok chloridu rtuťnatého (HgCl_2) po dobu pár hodin nebo roztoky síranu měďnatého (CuSO_4) v kyselině chlorovodíkové [3].

Aplikací masky z rezistu na spodní stranu (neanodizovanou) před leptáním hliníku lze omezit přístupu roztoku k hliníku a tak zpomalit leptání některých částí (obrázek 2.18). Takto lze vytvořit podpůrné o-kroužky z hliníku kolem anodisku (podobně jako u Whatmanových anodisků). Je nutné, aby povrch pod vzniklou aluminou nebyl zakryt, jinak by vrstva hliníku bránila odstranění bariéry. K seřízení masky pomáhá vydutý povrch hliníku vzniklý objemovou expanzí aluminy.



Obrázek 2.18: Schéma výroby hliníkových o-kroužků kolem aluminy. (A) aplikace fotorezistu, (B) chemické leptání hliníku.

Odstraněním bariéry se dosahuje průchodnost pórů a tedy možnost použití anodisků pro elektrochemickou depozici nanodrátu² nebo jako filtrační materiál. Cílem bylo odstranění vrstvy bariéry, aniž by se průměr pórů výrazně nevětšil. Protože je bariéra tvořena stejně jako stěny pórů oxidem hliníku, nelze použít selektivní leptání. Dobrých výsledků by se dalo dosáhnout iontovým odprašovaním, avšak pro komplikovanost procesu se pozornost obrátila k zlepšení chemického leptání. Prvním krokem je pokrytí vrchní strany (*top*) vrstvou PMMA, aby nedocházelo k zbytečnému leptání stěn a zvětšování průměru pórů. Experimentálně byly odzkoušeny tři roztoky: 1M roztok hydroxidu sodného (NaOH), roztok oxidu chromu (CrO_3) v 0,004% kyselině fosforečné (H_3PO_4) a samotný roztok 10% H_3PO_4 .

Nejdříve byl otestován roztok připravený rozpuštěním 30 g CrO_3 v 1 litru 0,004% H_3PO_4 . Roztok byl ve velké míře používán k leptání s uspokojivými výsledky při zvýšené teplotě 50°C - 60°C. Avšak od jeho použití se během této práce upustilo, protože se mimo značné oxidační účinky nepodařilo zjistit jinou funkci kationtů chromu $\text{Cr}^{\text{VI}+}$. Dále je tato sloučenina vysoce toxická a karcinogenní.

Dále se experimentálně studovalo leptání bariéry v 1M NaOH za pokojové teploty. Měření rychlosti leptání bylo prováděno na bariéře o tloušťce přibližně 60 nm

²Byla objevena také metoda elektrochemické depozice nanodrátu skrz vrstvu tenké bariéry [16].

(anodizované napětím 60 V v $C_2H_2O_4$) podle závislosti 1 nm/V z obrázku 1.9. Pozorována rychlost leptání bariéry byla přibližná 12 nm/min. Zjištěna byla také nehomogenita leptání např. na hranicích buněk či případných defektech.

Jako výsledného leptadla bylo použito 10% roztoku H_3PO_4 . Leptání se provádělo v kádince s přibližně 50 ml roztoku za teploty 50 °C. Protože je alumina porézní, předpokládá se, že po odstranění bariéry (otevření pórů) se v pórech zachytí určité množství roztoku, který dále leptá a rozšiřuje póry. Výhodou oproti NaOH je potlačení leptání oxidu, které se docílí snížením koncentrace a snížením teploty reakce při máčení v destilované vodě. Je nutno zmínit, že vysoká tepelná vodivost porézní aluminy je zde přínosem.

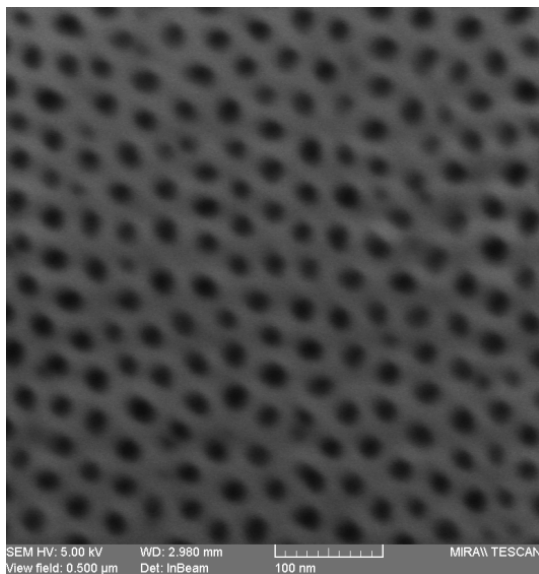
Experimentálně byla zjištěna přibližná rychlost leptání z leptání bariér o různých tloušťkách (viz tabulka 2.3). Bariéry byli leptány v různě dlouhých intervalech v 10 až 20 sekundových rozestupech, přičemž výsledky leptání byli vyhodnoceny pomocí SEM (SEM HV = 5 keV).

Elektrolyt	Anodizační napětí	Délka leptání	Rychlost leptání
H_2SO_4	20 V	1 min 15 s	16,0 nm/min
$H_2C_2O_4$	50 V	4 min 50 s	10,3 nm/min
	60 V	5 min 40 s	10,6 nm/min
	70 V	6 min 50 s	10,7 nm/min

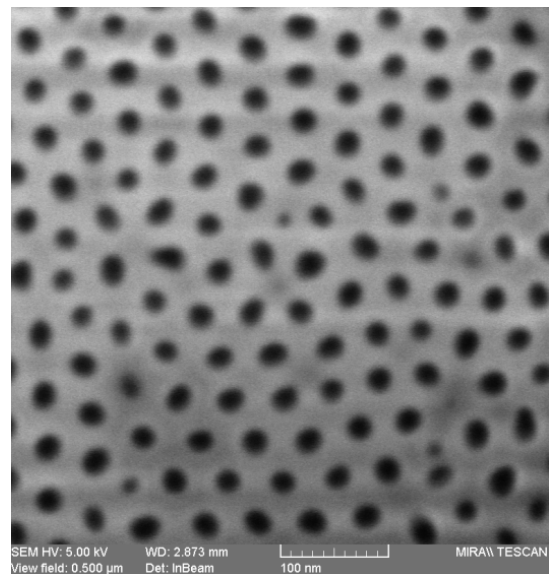
Tabulka 2.3: Experimentální závislost délky leptání bariéry v 10% roztoku H_3PO_4 na její tloušťce (1 nm/V) při teplotě 50 °C.

Na obrázcích 2.19, 2.20 a 2.21 jsou zobrazeny mikroskopii SEM *bottom* strany PAA po odleptání bariéry. V tabulce 2.4 jsou stanovené střední hodnoty průměrů a vzdálenosti pórů (z měření více jak dvaceti pórů). Uspořádanost pórů v hexagonální strukturu je nejvyšší při anodizačním napětí 20 V (obrázek 2.19b) v roztoku kyseliny sírové a při 50 V (obrázek 2.20b) v roztoku kyseliny šťavelové. Hodnoty průměrů pórů jsou jenom orientační, protože směrodatné odchyly se značně liší. Pro 50 V hodnota směrodatné odchyly je přibližně 3,5 nm a pro 60 V více jako 8 nm. Průměr pórů je silně ovlivněn délkou leptání, viz obrázek 2.20a, kde PAA byla leptaná déle a průměr pórů dosahuje hodnoty 48 nm namísto předpokládané hodnoty 40 nm. Takto lze dodatečně zvětšovat průměr póru se zachováním jejich vzdálenosti. Zvětšování vzdálenosti pórů bez zvětšování jejich průměrů nelze.

Na obrázcích 2.20 a 2.21 si lze všimnout změny kontrastu mezi vnitřní (světlejší) a vnější (tmavší) vrstvou buněčných stěn. Kontrast je způsoben rozdílnými materiály a jejich schopností emitovat sekundární elektrony.

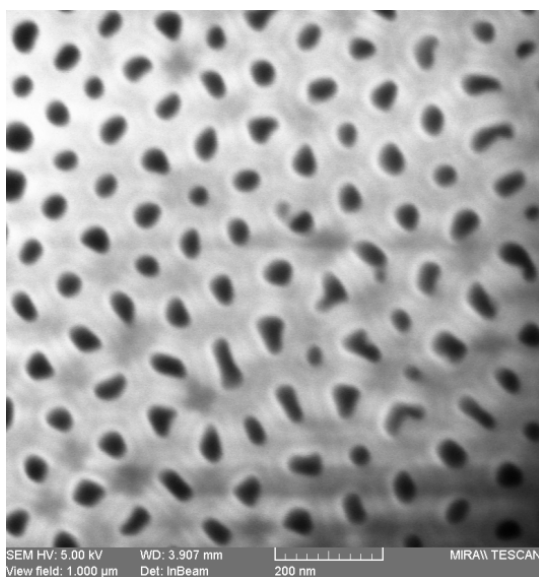


(a) Odleptaný *bottom*, $U = 15$ V.

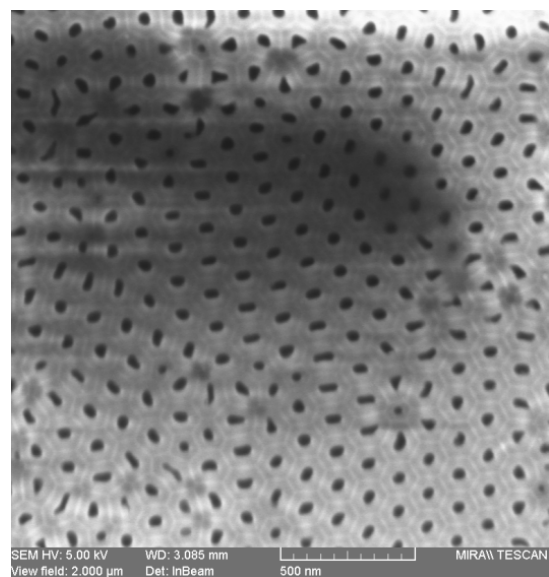


(b) Odleptaný *bottom*, $U = 20$ V.

Obrázek 2.19: Spodní strana PAA naměřená SEM, vyrobená anodizací v 10% kyseliny sírové (H_2SO_4) při teplotě $5^\circ C$: (a) napětím 15 V a leptaná 1 min a (b) napětím 20 V a leptaná 1 min 15 s.



(a) Odleptaný *bottom*, $U = 40$ V.

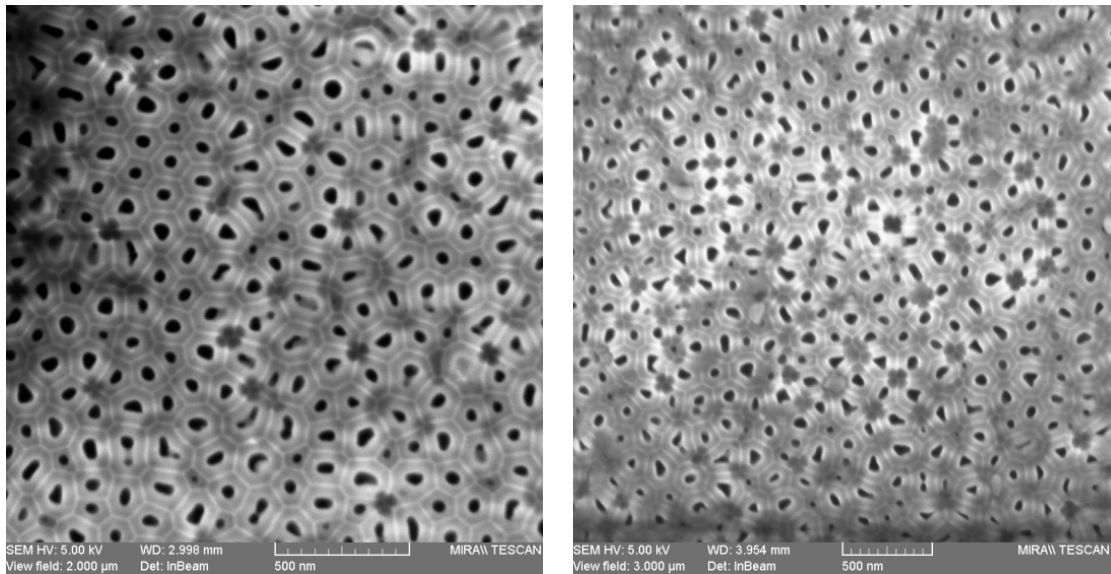


(b) Odleptaný *bottom*, $U = 50$ V.

Obrázek 2.20: Spodní strana PAA naměřená SEM, vyrobená anodizací v 0,5M kyseliny šťavelové ($H_2C_2O_4$) při teplotě $5^\circ C$: (a) napětím 40 V a leptaná 5 min 10 s a (b) napětím 50 V a leptaná 4 min 50 s.

Homogenní struktura pórů je znázorněna na *cross* sekcích PAA anodizované 50 V (obrázek 2.22). Jak je z obrázku 2.22 patrné pory si zachovávají svoji uspořádanost na velkém intervalu jejich délky.

Na posledním obrázku 2.23 je fotografie vyrobeného anodisku s hliníkovým



(a) Odleptaný *bottom*, $U = 60$ V.

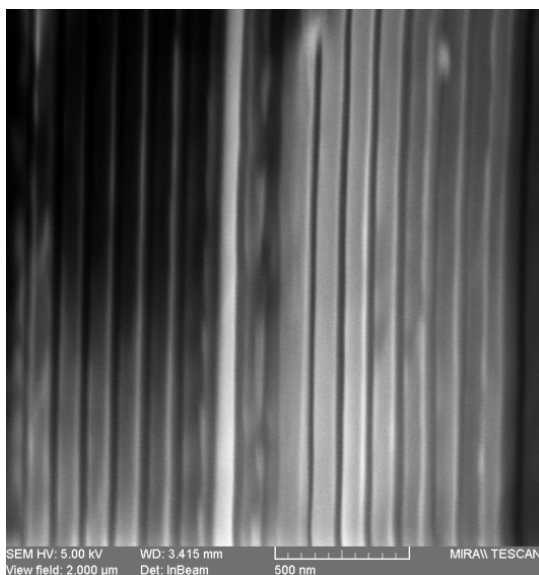
(b) Odleptaný *bottom*, $U = 70$ V.

Obrázek 2.21: Spodní strana PAA naměřená SEM, vyrobená anodizací v 0,5M kyselině šťavelové ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) při teplotě 5°C : (a) napětím 60 V a leptaná 5 min 40 s a (b) napětím 70 V a leptaná 6 min 50 s.

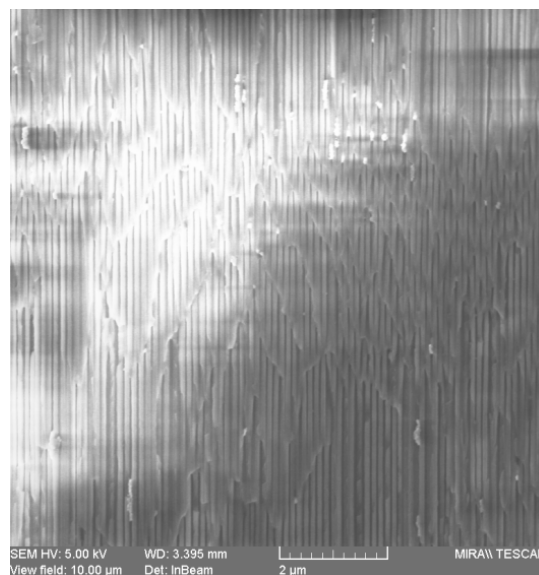
Elektrolyt	Anodizační napětí	Délka leptání	D_p	D_c
H_2SO_4	15 V	1 min	17 nm	38 nm
	20 V	1 min 15 s	20 nm	50 nm
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	40 V	5 min 10 s	48 nm	100 nm
	50 V	4 min 50 s	50 nm	129 nm
	60 V	5 min 40 s	60 nm	150 nm
	70 V	6 min 50 s	72 nm	171 nm

Tabulka 2.4: Experimentální závislost průměrů (D_p) a vzdáleností (D_c) pórů na anodizačním napětí a délce leptání bariéry v 10% roztoku H_3PO_4 při teplotě 50°C .

o-kroužkem (*support*) vyrobeného anodizací v kyselině šťavelové napětím 60 V a procesem leptáním hliníku s použitím masky fotorezistu.

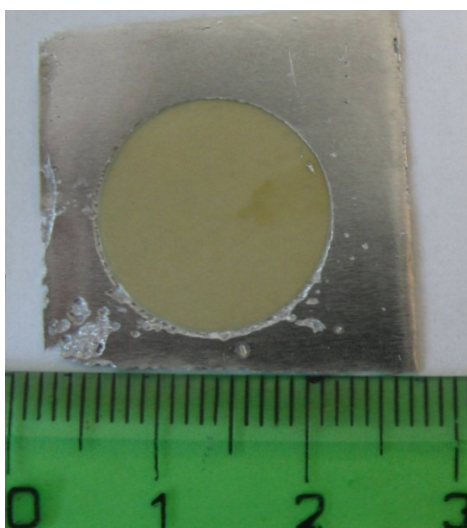


(a) *Cross*, $U = 50$ V.



(b) *Cross*, $U = 50$ V.

Obrázek 2.22: Naměřena (SEM) *cross* sekce vyrobená 24h anodizací napětím 50 V v 0,5M kyselině šťavelové ($H_2C_2O_4$) při teplotě 5 °C. Tloušťka celé PAA je 166 μ m.



Obrázek 2.23: Fotografický snímek anodisku s hliníkovým o-kroužkem v měřítku 2:1. Anodizován v 0,5M $H_2C_2O_4$ napětím 60 V při teplotě 5 °C po dobu 18 hodin.

ZÁVĚR

Tato práce se věnuje výrobě porézních membrán anodizací hliníku. Při konkrétních parametrech anodizace vzniká porézní oxid hliníku (PAA), jehož póry dosahují průměru jednotek až stovek nanometrů. Od roku 1995, kdy se podařilo vyrobit homogenní strukturu porézního oxidu hlinitého se stejnými parametry pórů po celé jejich délce, se staly tyto membrány v roli šablon, jednou z hlavních součástí výroby nanodrátů [1]. Mezi jejich výhody patří poměrně snadná výroba, vysoká plošná hustota a uspořádanost pórů, homogenita a široké spektrum dosažitelných parametrů (např. velikost a tloušťka membrány, průměr a vzdálenost pórů).

Praktická část práce byla uskutečněna v laboratořích mikrosenzorů a nanotechnologií (LabSensNano), které jsou pod vedením doc. Ing. Jaromíra Hubálka, Ph.D. z Ústavu mikroelektroniky na Fakultě elektrotechniky a komunikačních technologií (UMEL, FEKT). A navazuje na předešlý výzkum doc. Ing. Jaromíra Hubálka, Ph.D. a jeho pracovní skupiny. Měření snímků bylo prováděno na elektronovém mikroskopu Mira II firmy Tescan, a.s. .

Cílem práce byla výroba a charakterizace šablon z porézní aluminy pro elektrochemickou depozici nanodrátů. Dalším cílem byla optimalizace výrobního procesu anodisků (membrán definovaných tvarů) a sestavení aparatury společně s transportem technologie na Ústav fyzikálního inženýrství FSI VUT.

První kapitola pojednává o procesu tvorby oxidu hliníku, jeho struktuře a vlastnostech. Dále se zabývá charakteristikami anodizačního procesu a jeho vlivů na tloušťku membrány, průměr a uspořádanost pórů, možnosti použití různých elektrolytů a popis příslušných chemických dějů. V druhé praktické kapitole je rozebrán technologický postup výroby anodisků: příprava hliníku, nanášení masky, před-anodizace, anodizace, separace PAA a leptání bariéry. Pozornost byla věnována anodizaci v kyselině sírové a kyselině šťavelové. V závěru druhé části jsou uvedeny snímky měření (SEM) struktury a vyhodnocení dat vyrobených membrán.

Hlavní cíl práce, výroba šablon z PAA a zjištění ideálních podmínek procesů výroby s reprodukovatelnými výsledky, byl splněn. Podařilo se vyrobit šablony s různou tloušťkou PAA a průměrem pórů. V praktické části se podařilo zjednodušit postup výroby, snížit spotřebu materiálu a zátěž na životní prostředí. Poslední cíl a to transport technologie na ÚFI FSI VUT se do dne dokončení této práce kompletně nezrealizoval.

Hlavním přínosem této práce je úspěšné zavedení sériové výroby anodisků, které při výrobě nanodrátu elektrochemickou depozicí nahradí doposud používané Whatmanové anodisky, a tak přispěje k rozvoji této tematiky na ÚFI.

Autor práce se bude dále zabývat studiem dané problematiky. Hlavně s ohledem na požadavky pro depozici nanodrátu.

LITERATURA

- [1] MASUDA, H. and FUKUDA, K.: Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science*. 1995, Volume 268, Issue 5216, p. 1466–1468.
- [2] DIGGLE, J. W., DOWNIE, T. C. and GOULDING, C. W.: Anodic oxide films on aluminum. *Chemical Reviews*. 1969, Volume 69, Issue 3, p. 365–405. ISSN 0009-2665.
- [3] SULKA, G. D.: *Nanostructured materials in electrochemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008, p. 1–117. ISBN 978-3-527-31876-6.
- [4] Thompson, G. E.: Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films*. 1997, Volume 297, Issue 1-2, p. 192–201. ISSN 0040-6090. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09440-0.
- [5] HOAR, T. P. and YAHALOM, J.: The Initiation of Pores in Anodic Oxide Films Formed on Aluminum in Acid Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*. 1963, Volume 110, Issue 6, p. 614–621. ISSN 0013-4651. DOI: 10.1149/1.2425839.
- [6] CHENG, C. and NGAN, A. H. W.: Modelling and simulation of self-ordering in anodic porous alumina. *Electrochimica Acta*. 2011, Volume 56, Issue 27, s. 9998–10008. ISSN 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.08.090.
- [7] <http://www.whatman.com/PRODAnoporeInorganicMembranes.aspx>, [cit. 24.4.2012].
- [8] HUBÁLEK, J.: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/~hubalek/GACR/2004.htm>, [cit. 18.2.2012].
- [9] TIAN, M., XU, S., WANG, J., KUMAR, N., WERTZ, E., LI, Q., CAMPBELL, P. M., CHAN, M. H. W. and MALLOUK, T. E.: Penetrating the Oxide Barrier in Situ and Separating Freestanding Porous Anodic Alumina Films in One Step. *Nano Letters*. 2005, Volume 5, Number 4, p. 697–703. ISSN 1530-6984. DOI: 10.1021/nl0501112.
- [10] ZHAO, S., CHAN, K., YELON, A. and VERES, T.: Preparation of open-through anodized aluminium oxide films with a clean method. *Nanotechnology*. 2007, Volume 18, Number 24. ISSN 0957-4484. DOI: 10.1088/0957-4484/18/24/245304.
- [11] VOJKUVKA, L., MARSAL, L. F., FERRÉ-BORRULL, J., FORMENTIN, P. and PALLARÉS, J.: Self-ordered porous alumina membranes with large lattice constant fabricated by hard anodization. *Superlattices and Microstructures*. 2008, Volume 44, Issues 4–5, p. 577–582, ISSN 0749-6036, DOI: 10.1016/j.spmi.2007.10.005.

- [12] HOU, K., TU, J. P. and ZHANG, X. B.: Preparation of Porous Alumina Film on Aluminum Substrate by Anodization in Oxalic Acid. *Chinese Chemical Letters*. 2002, Volume 13, Issue 7, p. 689–692.
- [13] SU, S. H., LI, C. S., ZHANG, F. B. and YOKOYAMA, M.: Characterization of anodic aluminium oxide pores fabricated on aluminium templates. *Superlattices and Microstructures*. 2008, Volume 44, Issues 4–5, p. 514–519, ISSN 0749-6036, DOI: 10.1016/j.spmi.2008.02.001.
- [14] MASUDA, H., ASOH, H., WATANABE, M., NISHIO, K., NAKAO, M. and TAMAMURA, T.: Square and Triangular Nanohole Array Architectures in Anodic Alumina. *Advanced Materials*. 2001, Volume 13, Issue 3, p. 189–192, ISSN 1521-4095, DOI: 10.1002/1521-4095(200102)13:3<189::AID-ADMA189>3.0.CO;2-Z.
- [15] <http://www.gme.cz/dokumentace/749/749-004/czn.749-004.1.pdf>, [cit. 1.5.2012].
- [16] NIELSCH, K., MÜLLER, F., LI, A.-P. and GÖSELE, U.: Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition. *Advanced Materials*. 2000, Volume 12, Number 8, p. 582–586, ISSN 1521-4095, DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:8<582::AID-ADMA582>3.0.CO;2-3.