

發明專利說明書 200609384

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93126977

※申請日期：93-9-7 ※IPC 分類：C25D 11/04

一、發明名稱：(中文/英文)

具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文) 國立交通大學

代表人：(中文/英文) 張俊彥

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

國 籍：(中文/英文) 中華民國 TW

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1、朝春光

2、陳建仲

3、陳蓉萱

4、郭金國

國 籍：(中文/英文)

1、中華民國 TW

2、中華民國 TW

3、中華民國 TW

4、中華民國 TW

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明提出一種具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，首先提供一商用鋁基材，將商用鋁基材經過退火處理，再經過電解拋光處理，以使鋁基材表面呈現鏡面效果，並接著進行陽極處理，使鋁基材表面上形成一含有奈米級之數孔洞的氧化鋁薄膜，且孔洞呈現陣列式排列，再來進行熱處理，使鋁基材產生氧化反應，而使部分較小孔洞被產生氧化反應之氧化物因自我擴散效應填滿，使得孔洞均一化，最後再進行擴孔處理，以使孔洞擴張。本發明可簡化製程、便於控制製造過程之操作，並可在同時降低成本下，在氧化鋁薄膜上得出均一孔徑且具陣列式排列之奈米孔洞分佈。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案代表圖為：第 1 圖

(二)本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種氧化鋁薄膜的製造方法，特別是關於一種具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法。

【先前技術】

在現今，鋁合金已被應用廣泛，主要是因為其具有下列特性，包括比重僅為鋼鐵之三分之一、耐蝕性、導熱性極佳，且利用合金之添加及軋延、熱處理製程可生產不同強度等級之產品，並具有優良之表面處理性，包括陽極處理(anodizing)、表面化成處理、塗佈及電鍍等，尤其陽極處理可生產各種不同色澤、硬度之皮膜，以適應各種用途，是一種在合金的表面利用電化學反應處理，以在鋁合金表面產生一層緻密的氧化膜，藉以提升鋁合金的抗蝕性能。

目前陽極處理氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide, AAO)的用量已普及至各大型產業與研究單位，如半導體產業、光電產業、生物醫學與各大學研究單位等，AAO 並可被直接應用於奈米製程上，且應用奈米孔洞氧化鋁之模板也因此被廣泛應用在各種產品上。

以往曾有學者提出利用高純度鋁(99.999%)為陽極處理氧化鋁之基材，利用 10% 硫酸或 3%草酸作為陽極處理之電解液，陽極處理溫度控制於 10°C 以下，處理時間為 24~100 小時，進行單步驟式之陽極處理，最後再以 30 分鐘之擴孔(pore widening)處理，使 AAO 上之奈米孔洞達規則性之排列，但是此法因利用 99.999%之高純度鋁為基材，使得成本提高，且因陽

極處理溫度為 10°C 以下之低溫，需外加溫度控制器，使得設備成本也因此提高，且陽極處理時間極長。

也有學者利用電子束顯影法(electron beam lithography)於單晶碳化矽(SiC)基材上雕刻陣列式凸點模具(mode)，將具有凸點之模具置於經電解拋光後之高純度(99.99%)鋁基材表面上，並施加 $5 \text{ tons} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的壓力於模具上，使模具上之凸點轉印於鋁基材表面上，再將此鋁基材進行一次陽極處理與擴孔處理，然雖然此鋁基材由 99.999%降低為 99.99%，陽極處理過程也由二次減少為一次，但是，以電子束在單晶碳化矽基材上雕刻陣列式凸點的效率非常低，且成本亦高，且該模具於高壓下($5 \text{ tons} \cdot \text{cm}^{-2}$)使用，其使用次數有限。

另外，亦有學者利用 99.999%的高純度鋁為基材，以硫酸或草酸為電解溶液，於低溫下施以第一次陽極處理，再以 $6\% \text{ H}_3\text{PO}_4 + 1.8\% \text{ H}_2\text{CrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 溶液將第一次陽極處理後所形成的氧化鋁薄膜溶解，而鋁基材上則殘留具奈米陣列的圖案，再施以第二次陽極處理與擴孔處理，使所生成的氧化鋁薄膜具有陣列式的奈米孔洞，然利用 $6\% \text{ H}_3\text{PO}_4 + 1.8\% \text{ H}_2\text{CrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 溶液將氧化鋁薄膜溶解時，有少量的鋁基材亦被溶解，因此，溶解時間需精確控制，時間太短則薄膜殘留於鋁基材上，時間太長則鋁基材上的奈米陣列圖案消失，並且因為施以二次陽極處理法，使製造過程顯得相當複雜。

有鑑於此，本發明係針對上述之困擾，提出一種具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，以改善上述之缺失。

【發明內容】

本發明之主要目的，係在提供一種具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其利用一次陽極處理法，並同時使用熱處理(heat treatment)及擴孔處理，以在氧化鋁薄膜上得出均一孔徑且陣列式排列之奈米孔洞分佈。

本發明之另一目的，係在提供一種具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其利用熱處理法以取代傳統之第二次陽極處理法，便於控制製造過程之操作。

本發明之再一目的，係在提供一種具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其採用一般純度之商用鋁基材，在價格方面遠低於高純度鋁，使得成本降低。

本發明之又一目的，係在提供一種具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其在熱處理過程所需之設備成本遠低於傳統聚焦離子束所需之設備成本，以降低製造過程中之設備成本。

為達到上述之目的，本發明係提出一種具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，首先提供一鋁基材，並將鋁基材進行退火處理(annealing)，接著再對鋁基材表面進行電解拋光處理(electro-polishing)，並接著進行陽極處理，以在鋁基材表面上形成一含有奈米級之數孔洞的氧化鋁薄膜，且孔洞會呈現陣列式排列，且進行熱處理使鋁基材產生氧化反應，同時，孔洞會因氧化物的自我擴散而使較小的孔洞消失且較大的孔洞縮小，使得孔洞均一化，最後進行擴孔處理，以擴張孔洞之孔徑。

底下藉由具體實施例配合所附的圖式詳加說明，當更容易瞭解本發明的目的、技術內容、特點及其所達成的功效。

【實施方式】

針對以往製造陽極處理氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide, AAO)的成本過高以及製程複雜之缺點，本發明提出一種具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其步驟流程圖如第 1 圖所示，該製造方法之步驟首先如 S10，先提供一鋁基材，此鋁基材可選自一般純度之商用鋁基材，如 ASTM 編號 100 或 1000 系列鋁材中之 103、107、1050、1070 等，純度低於 99.9%；接著如步驟 S12，將鋁基材在溫度 200~650°C 下、進行退火處理達 1 小時以上；再來如步驟 S14，對鋁基材表面利用成份為 15%~30% 過瀘酸(HClO₄)、15%~30%單丁醚乙二酯(CH₃(CH₂)₃OCH₂CH₂OH)及 40%~70%乙醇(C₂H₅OH)之混合溶液進行電解拋光處理 4~10 分鐘，此混合溶液之溫度為 15~30°C，且進行電解拋光處理，其電壓控制於 32~42 直流伏特(V)間，使得鋁基材表面在進行電解拋光處理後，表面呈現鏡面效果，而具有較光滑之表面，以利氧化鋁薄膜之形成。

在步驟 S14 之電解拋光處理之後，接著如步驟 S16，將鋁基材進行陽極處理，使鋁基材表面上形成一含有奈米級，如 10~100 奈米(nm)之數孔洞的氧化鋁薄膜，且孔洞呈陣列式排列，而氧化鋁薄膜的厚度為 10~130 微米(μm)，在進行此陽極處理之步驟時，利用溶液成份為 0.3~0.4 莫耳濃度的草酸溶液(C₂H₂O₄)在溫度 15~30°C，電壓 35~42 直流伏特之環境下，進行陽極處理 1~8 小時，或利用 9~15%之硼酸(H₃BO₃)在溫度 90~95°C，電壓

50~80 直流伏特之環境下，進行陽極處理 1~10 小時，也可利用 4~8% 之磷酸(H_3PO_4)在溫度 0~10°C，電壓 50~70 直流伏特，進行陽極處理 0.5~24 小時，或者利用 2~8% 之鉻酸(CrO_3)在溫度 35~45°C，電壓 30~50 直流伏特，進行陽極處理 0.5~24 小時，此陽極處理之電解液並可選用過濾酸、硫酸、硼酸、草酸、磷酸鹽、草酸鹽、檸檬酸鹽、碳酸鹽、酒石酸鹽、錳酸鹽、矽酸鹽及鉻酸鹽等混合溶液來作為電解液。

在進行完步驟 S16 之陽極處理步驟後，因進行陽極處理後產生之孔洞大小不一，且在氧化鋁薄膜內部產生許多有缺陷之次孔洞，因此接著如步驟 S18，在溫度 400~600°C 之大氣壓環境下進行 2~10 小時，或在氧分壓大於 0.2 大氣壓下進行 2~6 小時之熱處理，或選擇在真空下(10^{-1} ~ 10^{-9} torr)進行 2~30 小時以上，使鋁基材產生氧化反應生成氧化鋁(Al_2O_3)，熱處理過程中因鋁基材氧化所產生的氧化鋁，會在 AAO 內部進行自我擴散，而使得某些較小的孔洞因此被氧化鋁填滿，而較大孔洞之孔徑亦會因此而縮小，最後使得 AAO 表面之數孔洞均一化，而呈現 15~50 奈米的大小孔徑。

最後如步驟 S20，利用擴孔溶液為 3~8% 的磷酸溶液擴張孔洞，以進行擴孔處理 65~120 分鐘，將孔洞擴張為圓形，以擴張孔洞之孔徑至 60~85 奈米，且密度為 10^9 ~ 10^{11} 孔洞/單位公分，此磷酸溶液之溫度為 22~35°C，或者選擇 5~20% 之硫酸、3~10% 之磷酸、3~10% 之鉻酸、3~6% 之草酸之混合液作為擴孔溶液。

其中，在步驟 S14 之電解拋光處理之步驟後，更可先將鋁基材表面利用乙醇(ethanol)清洗過後，並將鋁基材短暫地放置在空氣中乾燥，再將鋁

基材進行步驟 S16 之陽極處理；並且在步驟 S20 之擴孔處理而形成均一化且具陣列式排列孔洞之氧化鋁薄膜後，若欲應用氧化鋁薄膜之產品不需使用到鋁基材，則可將鋁基材去除。

在上述進行電解拋光、陽極處理及熱處理的溶液中，溫度皆控制在一定範圍，若溫度過高，則各項步驟的處理速率會過快，溫度過低則各項步驟的處理速率過慢，當處理速率過高或過低，皆容易使得孔洞的孔徑大小不一，導致無法產生均一性且具陣列式排列之孔洞。

為了更加闡明本發明之優點，底下藉由實驗來觀察傳統製程與本發明製程之差異，在此實驗中，傳統製程係使用一高純度的鋁基材(99.999%)，經過丙酮(acetone)清洗試片表面，並經過退火處理、電解拋光處理、一階段陽極處理、去除 AAO、二階段陽極處理及擴孔處理，而本發明之製程除了使用與傳統製程之高純度鋁基材不同的商用鋁基材(99.7%)外，在製程上則經過退火處理、電解拋光處理、一階段陽極處理、熱處理及擴孔處理，兩者之實驗參數如表一所示：

表一

	鋁 (%)	脫脂	退火	電解拋光	一階段陽極處理	去除AAO	二階段陽極處理	熱處理	擴孔處理
先前技術	99.999	丙酮	500°C, 4hr, 真空下 10 ⁻³ 大氣壓	H ₃ PO ₄ : H ₂ SO ₄ : H ₂ O = 4 : 2 : 2	0.3M (C ₂ H ₂ O ₄) ,40V,5°C, 10hr	6%H ₃ PO ₄ + 1.8%H ₂ CrO ₂ +H ₂ O, 60°C,12hr	0.3M (C ₂ H ₂ O ₄) ,40V,5°C, 10hr		5%H ₃ PO ₄ , 30°C, 30mins
本發明	99.7		600°C, 1hr, 大氣壓下	15%HClO ₄ +15%CH ₃ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂ OH +70%C ₂ H ₅ OH, 25°C,36V,6mins	0.3M (C ₂ H ₂ O ₄) ,40V,22°C, 1hr			350~ 600°C, 1~4hr	6%H ₃ PO ₄ 50~120mins

若以商用之 99.7% 純度鋁為 AAO 之基材，比較利用傳統製程及本發明製程所得出之實驗結果的示意圖如第 2 圖及第 3 圖所示之 SEM(scanning electron microscopy)圖，而本實驗是利用 JEOL JSM-6500F SEM 來觀察孔洞分佈圖，第 2 圖為利用傳統製程所得出之孔洞分佈圖，而第 3 圖為利用本發明製程所得出之孔洞分佈圖，由第 2 圖中得知，利用傳統二階段陽極處理製程製得的陽極處理氧化鋁薄膜表面型態並不具陣列式的排列，而呈現較雜亂的排列，且大小不一，並且在薄膜內部可發現許多較小並具缺陷的次孔洞，而第 3 圖中利用本發明之一階段陽極處理及熱處理製程，得出的陽極處理氧化鋁薄膜表面型態呈現均一孔徑且具陣列式排列，顯示利用本發明之商用鋁基材及經過一階段陽極處理及熱處理之製程，可得均一孔徑且陣列式排列之孔洞分佈，而可應用在電化學、奈米科技、半導體產業、光電技術及生物醫學之領域，以製造場發射顯示器、大容量資料記錄器、

高敏感度氣體偵測器及 DNA 模板等。

本發明提出一種具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，利用一次陽極處理法及熱處理以取代傳統的二次陽極處理，用以簡化傳統製程，便於控制製程的操作，並可在氧化鋁薄膜上得出均一孔徑且陣列式排列之奈米孔洞分佈，且本發明使用一般純度之商用鋁基材取代高純度的鋁基材，因商用鋁基材在價格方面遠低於高純度鋁，使得成本降低，又因在熱處理過程所需之設備成本遠低於傳統聚焦離子束所需之設備成本，可降低製造過程中之設備成本。

以上所述係藉由實施例說明本發明之特點，其目的在使熟習該技術者能瞭解本發明之內容並據以實施，而非限定本發明之專利範圍，故凡其他未脫離本發明所揭示之精神而完成之等效修飾或修改，仍應包含在以下所述之申請專利範圍中。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為本發明之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法之步驟流程圖。

第 2 圖為利用習知製程製造出之陽極處理氧化鋁薄膜表面型態之孔洞分佈的 SEM 圖。

第 3 圖為利用本發明製程製造出之陽極處理氧化鋁薄膜表面型態之孔洞分佈的 SEM 圖。

【主要元件符號說明】

十、申請專利範圍：

1. 一種具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其包括下列步驟：

提供一鋁基材；

將該鋁基材進行退火處理；

對該鋁基材表面進行電解拋光處理；

進行陽極處理 (Anodizing)，以在該鋁基材表面上形成一含有奈米級之數孔洞的氧化鋁薄膜，且該等孔洞呈陣列式排列；

進行熱處理，以使該鋁基材產生氧化反應，而使部分該等孔洞被該氧化反應產生之氧化物填滿，且該等孔洞自我擴散而部分融合，以使該等孔洞均一化；以及

進行擴孔處理，以擴張該等孔洞。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，將該鋁基材進行退火處理之溫度為 200~650°C，時間為 1 小時以上。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，對該鋁基材表面進行電解拋光處理之步驟時，係利用成份為 15%~30% 過瀘酸、15%~30% 單丁醚乙二酯及 40%~70% 乙醇之混合溶液進行。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，該混合溶液之溫度為 15~30°C。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，對該鋁基材表面進行電解拋光處理之步驟時，電壓為 32~42 直

流伏特，時間為 4~10 分鐘。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，對該鋁基材表面進行電解拋光處理之步驟後，該鋁基材表面具鏡面效果。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，該氧化鋁薄膜之厚度為 10~130 微米。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，進行該陽極處理之步驟後，該等孔洞之孔徑為 10~100 奈米。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，進行該陽極處理之溶液係選自過濾酸、硫酸、硼酸、草酸、磷酸鹽、草酸鹽、檸檬酸鹽、碳酸鹽、酒石酸鹽、錳酸鹽、矽酸鹽及鉻酸鹽所組成群組之其中之一者。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，進行該陽極處理之步驟時，係利用溶液成份為 0.3~0.4 莫耳濃度的草酸在溫度 15~30°C，電壓 35~42 直流伏特之環境下，進行該陽極處理 1~8 小時。

11. 如申請專利範圍第 9 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，進行該陽極處理之步驟時，係利用 9~15% 之硼酸在溫度 90~95°C，電壓 50~80 直流伏特之環境下，進行該陽極處理 1~10 小時。

12. 如申請專利範圍第 9 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，進行該陽極處理之步驟時，係利用 4~8% 之磷酸在溫度 0~10°C，

電壓 50~70 直流伏特，進行該陽極處理 0.5~24 小時。

13. 如申請專利範圍第 9 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，進行該陽極處理之步驟時，係利用 2~8% 之鉻酸在溫度 35~45°C，電壓 30~50 直流伏特，進行該陽極處理 0.5~24 小時。

14. 如申請專利範圍第 1 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，進行該熱處理之步驟時，係在溫度 400~600°C 之大氣壓環境下進行 2~10 小時。

15. 如申請專利範圍第 1 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，進行該熱處理之步驟係在真空下進行 2~30 小時以上。

16. 如申請專利範圍第 1 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，進行該熱處理之步驟時，係在氧分壓大於 0.2 大氣壓下進行 2~6 小時。

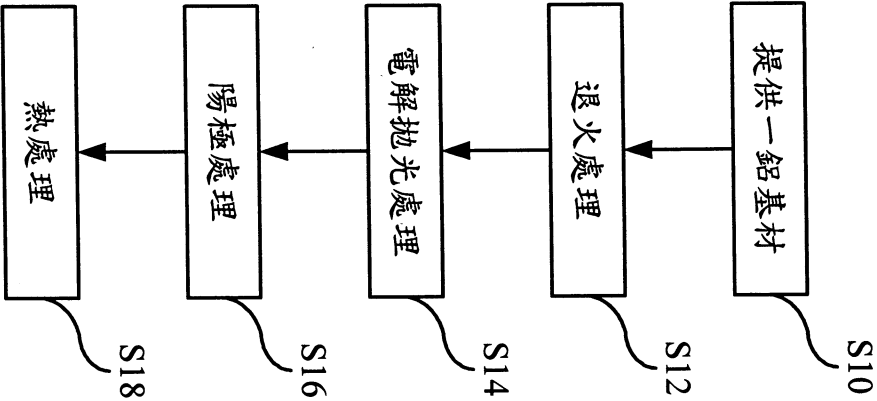
17. 如申請專利範圍第 1 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，進行該熱處理之步驟後，該等孔洞之孔徑為 15~50 奈米。

18. 如申請專利範圍第 1 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，進行該擴孔處理之步驟中，係利用擴孔溶液為 3~8%、溫度 22~35°C 的磷酸溶液以擴張該等孔洞。

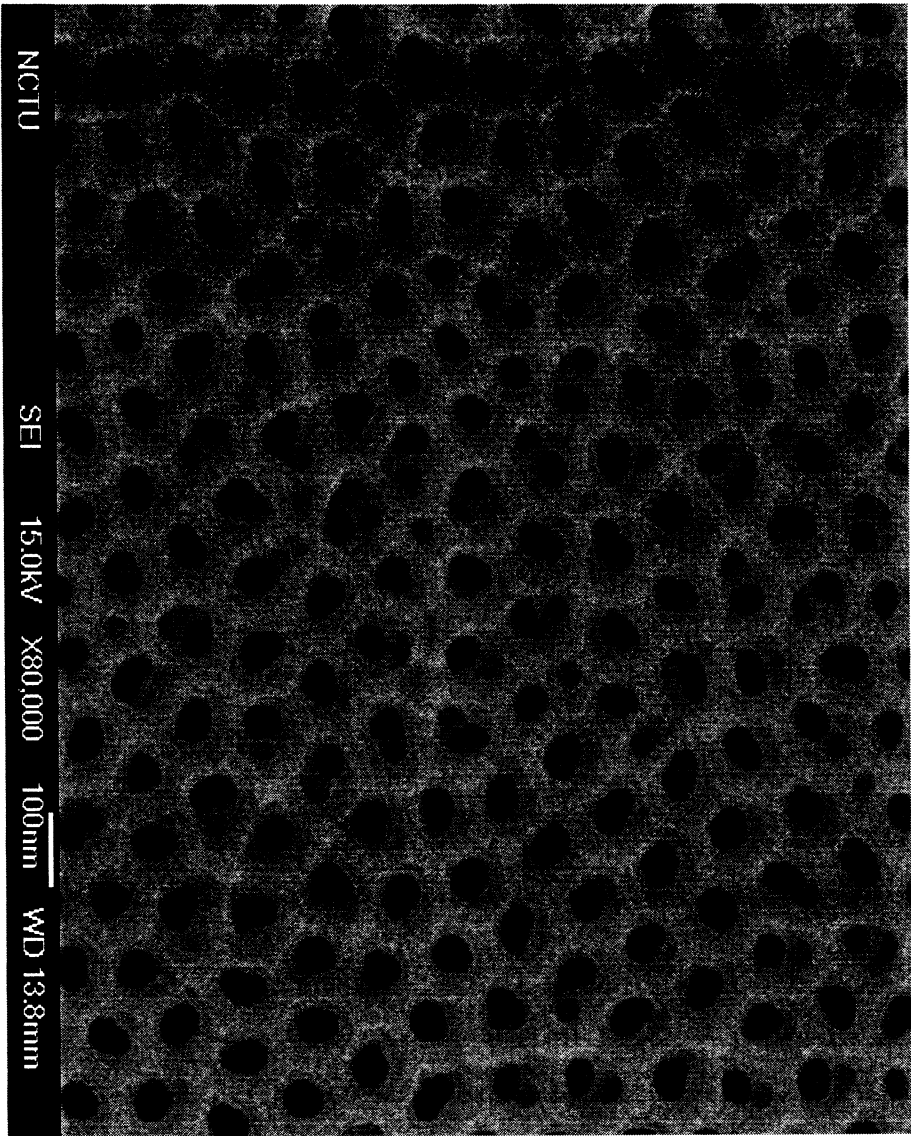
19. 如申請專利範圍第 1 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，進行該擴孔處理之擴孔時間為 65~120 分鐘。

20. 如申請專利範圍第 1 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，進行該擴孔處理之步驟後，該等孔洞之孔徑擴張為 60~85 奈米。

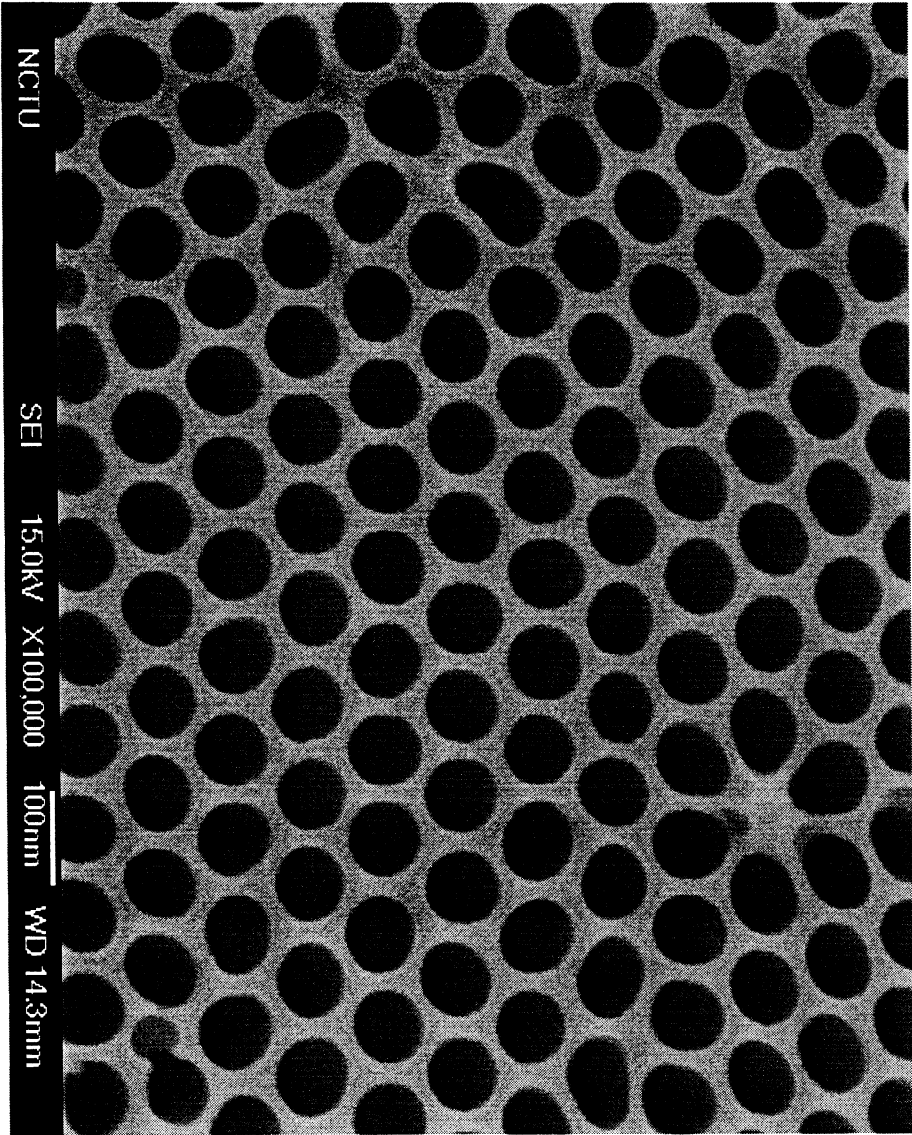
21. 如申請專利範圍第 20 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，該等孔洞之密度為 $10^9 \sim 10^{11}$ 孔洞/單位公分。
22. 如申請專利範圍第 1 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，進行該擴孔處理之步驟中，係選擇擴孔溶液為 5~20%之硫酸、3~10%之磷酸、3~10%之鉻酸、3~6%之草酸所組成群組之其中之一混合液以擴張該等孔洞。
23. 如申請專利範圍第 1 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，在進行該擴孔處理之步驟後，更包括一去除該鋁基材之步驟。
24. 如申請專利範圍第 1 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，對該鋁基材表面進行該電解拋光處理之步驟後，更包括一沖洗該鋁基材表面並在沖洗後將該鋁基材置於空氣中乾燥之步驟。
25. 如申請專利範圍第 24 項所述之具陣列式奈米孔洞之氧化鋁薄膜的製造方法，其中，該鋁基材表面係利用乙醇以進行沖洗。



第1圖



第2圖



第3圖

0 1 2 3



4 5 6 7