

低能氩离子束对多孔铝阳极氧化膜表面的刻蚀效应研究*

王 森 俞国军 巩金龙[†] 李勤涛 朱德彰 朱志远

(中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

(2005 年 6 月 15 日收到, 2005 年 7 月 25 日收到修改稿)

用低能氩离子束(Ar^+)处理了多孔铝阳极氧化膜(AAO)表面. 扫描电子显微镜和原子力显微镜结果表明, Ar^+ 束刻蚀不仅可以有效地去除 AAO 反面阻挡层, 还可使 AAO 表面产生多种特殊的形貌. 如采用倾角入射可使其表面产生波纹, 倾角入射同时旋转样品台, 可实现表面抛光. 并结合 Bradley 和 Harper 提出的无定形材料表面波纹的形成和演化理论解释了 AAO 表面波纹的特征.

关键词: 多孔铝阳极氧化膜, 离子束刻蚀

PACC: 8280F 6180J

1. 引 言

在上世纪 50 年代, 多孔铝阳极氧化膜(AAO)就开始应用于铝的抗腐蚀、抗磨损、表面着色、装饰等方面. 近年来, AAO 因具有垂直于表面的纳米孔道阵列, 在纳米材料科学中得到了重要应用, 主要被用作制备纳米结构的模板, 例如碳纳米管^[1,2]、纳米线^[3]、纳米网络结构^[4,5]等. AAO 为一种典型的自组织纳米孔结构材料, 其孔道的尺度可由电解条件控制^[6,7], 可得到的 AAO 孔径从 10 到 200nm, 长径比达 1000, 孔密度从 10^9 到 10^{12}cm^{-2} . 在适当阳极氧化条件下, AAO 孔道具有有序的六角排列. AAO 孔的底端被一层壁垒型的阻挡层封住, 阻挡层的主要成分是含水氧化铝, 其厚度主要由阳极电压决定, 约 1.4nm/V ^[8]. 阻挡层的存在给某些一维纳米结构的制备(如孔内金属纳米线的电化学沉积^[3])带来了技术性困难. AAO 阻挡层可用化学方法去除, 通常的做法是采用稀磷酸溶液浸泡^[6,9], 但磷酸在腐蚀阻挡层的同时, 也会腐蚀孔壁, 使孔径扩大. 也有采用凝胶将正面开口封住, 然后进行化学腐蚀的做法^[9], 但这样做必将污染样品表面及孔道. Xu 等人^[10]采用 Ar^+ 束刻蚀方法减薄并去除 AAO 阻挡层, 与化学方法相比, 离子束刻蚀不会给样品带来污染, 且条件易

控. 我们用 500eV 的 Ar^+ 束处理了 AAO 表面, 发现 Ar^+ 束刻蚀不仅可去除 AAO 阻挡层, 使 AAO 孔道贯通, 还可以使 AAO 表面产生多种有趣的自组装形貌. 关于 AAO 表面离子刻蚀形貌研究目前尚无报道, 本文给出了几种特殊的刻蚀形貌, 并对这些形貌的形成机理做了初步探讨.

2. 实 验

孔道排列有序的 AAO 采用二次阳极氧化法制得^[11], 电解液用 0.3mol/L 15℃ 的草酸溶液, 阳极偏压为 40V. 在第二次氧化结束时, 用反向电流法^[12]将氧化膜与铝基体分离, 得到独立且孔道一面开口的 AAO 膜. 由霍夫曼离子源引出能量为 500eV 的 Ar^+ 束对制得的 AAO 进行辐照, 束流密度约 0.5mA/cm^2 , 处理时间为 1h. 由于 AAO 为绝缘体, 为避免电荷积累, 一根加热灯丝发射电子以中和样品上积累的正电荷. 溅射时靶台可绕其中心轴旋转, 以实现均匀溅射.

利用扫描电子显微镜(SEM, LEO 1530VP)和原子力显微镜(AFM, Seiko SPA-400)观察并对比了溅射前后样品的表面形貌. 由于 AAO 的绝缘性, 在 SEM 观察前对其镀金以确保图像的真实性.

* 中科院知识创新工程项目、国家自然科学基金(批准号: 10375085)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2003CB716901)和上海纳米专项基金(批准号: 032nm050)资助的课题.

[†] E-mail: gongjinlong@sinap.ac.cn

3. 结果和讨论

图 1 中的 SEM 照片给出了制得的 AAO 样品表面观形貌。(a) 为 AAO 的正面, 可看出所得的 AAO 具有均匀有序的纳米孔洞, 孔呈六角排列, 平均孔间距为 100nm, 对应孔密度达 1.2×10^{10} 个/cm²。(b) 给出了 AAO 反面阻挡层的形貌, 阻挡层看起来像是许多突起的“帽子”, 这些大小均匀的帽子也呈有序的六角排列。(b) 中的插图为 AAO 侧面 SEM 图像, AAO 的一维纳米孔道清晰可见, 孔道与膜表面垂直, 孔底部被一层厚度约 60nm 的阻挡层封住。

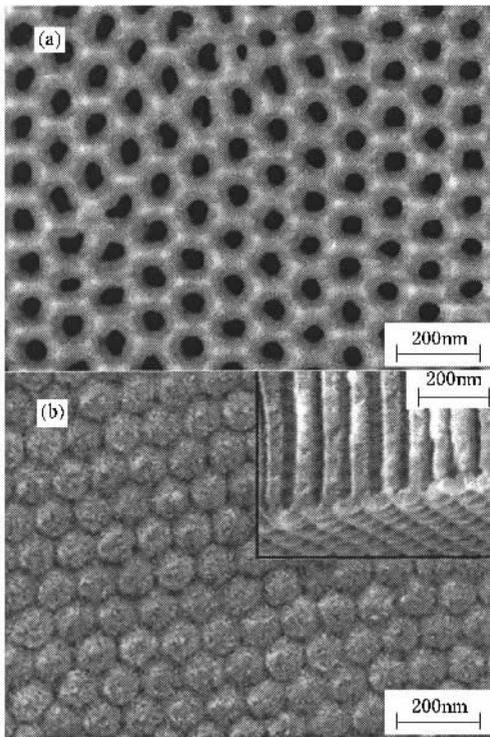


图 1 AAO 样品的 SEM 照片 (a) 正面 (b) 反面 (阻挡层), 插图
为侧面斜视图

图 2(a) 为所得 AAO 正面的 AFM 照片, 照片显示每个孔周围有六个亮点, 这六个亮点分别位于六边形孔胞(如图中白线画出的六边形)的六个顶点上, 说明亮点的位置较高, 在图 1(a) 的 SEM 照片中也看到了类似情况, 此特征是二次氧化法制得的 AAO 所特有的^[1]. 沿着孔胞的边界(图中六边形的六条边)高低起伏达 12nm, 考虑到 AFM 针尖的曲率, 实际高度差可能要大于该数值; 图 2(b) 为该样品经 30° 倾角(与样品法线方向夹角)的 Ar⁺ 束溅射后的 AFM 图像(溅射过程中样品台旋转), 很明显样

品表面变得较为平整, 沿着孔胞边界的高低起伏只有 2.5nm. 表明在此实验条件下 Ar⁺ 束对 AAO 表面具有较好的抛光效果.

图 3(a) 和 (b) 分别为经倾角 30° 的 Ar⁺ 束(样品台旋转)刻蚀过的 AAO 正面和反面的 SEM 照片, 显然与图 1 中初始 AAO 的正面和反面照片有较大差别. 由图 3(a) 可以看出, 溅射后的 AAO 正面较为平整, 与 AFM 结果一致. 图 3(b) 中看到的 AAO 反面不是原来“帽子”状的阻挡层, 而是许多与正面类似、呈六角排列的孔洞, 表明经过 Ar⁺ 束刻蚀后, 该样品的阻挡层已经完全去除, 实现了 AAO 孔道的贯通. 此外, 经离子束抛光后, 由 SEM 可清晰地看到孔的截面情况, 例如, 孔的形状只有少数是圆形的, 大部分是椭圆形或不规则的形状; 孔的尺寸也可以比较精确地由照片测出, 正面平均孔径约 45.9nm(孔隙率约 19.1%), 反面约 41.0nm(孔隙率约 15.2%). 而原始 AAO 表面的 SEM 和 AFM 照片(图 1(a) 和图 2(a)) 由于表面的粗糙性均很难确定孔的这些特征. 注意到正面的孔径比反面的稍大, 我们认为这是由于阳极氧化过程中电解液对 AAO 孔壁的二次溶解程度是不均匀的, 在正面附近要大于孔底部所致, 与离子束刻蚀无关.

图 4(a) 和 (b) 分别为 Ar⁺ 束以 45° 和 60° 倾角轰击后的 AAO 正面 SEM 图像(样品台固定), 图中箭头方向表示 Ar⁺ 束入射方向在膜平面内的投影, 照片显示溅射后的 AAO 具有非常有趣的波纹状表面, (a) 和 (b) 分别给出了两种不同类型的波纹. 在图 4(a) 中, 每个孔的前方(沿着 Ar⁺ 束投影方向) 形成一短小的波峰, 其取向垂直于 Ar⁺ 束投影方向, 因而波矢方向与 Ar⁺ 束的投影方向平行. 而在 (b) 中, 多数孔的前方沿着 Ar⁺ 束投影方向形成一波谷, 故波矢方向与 Ar⁺ 束在膜平面内的投影方向垂直. 我们称这两种波纹分别为 A 类和 B 类. 仔细观察, 可发现在 A 类波纹中孔的位置一般处于波谷中点, 而在 B 类中孔位于波谷的起点, 且两类波纹的周期与其波矢方向上孔的周期一致. 实验中还观察了经倾角 30° 和 0°(垂直入射) 的 Ar⁺ 束刻蚀后的 AAO 形貌(SEM 照片未给出) 经倾角 30° 的 Ar⁺ 束刻蚀后 AAO 表面具有与图 4(a) 类似的波纹, 而垂直溅射后的 AAO 表面没有波纹形成, 表面看起来更加粗糙.

以上结果表明, 通过低能 Ar⁺ 束辐照可有效地去除 AAO 阻挡层, 不同刻蚀条件下所得的 AAO 表面形貌也大不相同.

离子束与材料的相互作用主要表现为注入、原子移位、表面原子溅射、核外电子激发等。实验中采用的是 500eV 的 Ar⁺ 束,在此能量范围内,离子的能量损失主要来自于核碰撞,离子的能量沉积分布主要集中在表层 3nm 范围内,表面原子容易获得足够

的能量脱离材料表面,原子移位、溅射效应非常显著。因此,AAO 的阻挡层可以用 Ar⁺ 束的溅射效应来减薄并去除。与化学通孔方法^[6,9]比较,离子束方法具有一些不可替代的优点,如无样品污染、条件易控等。

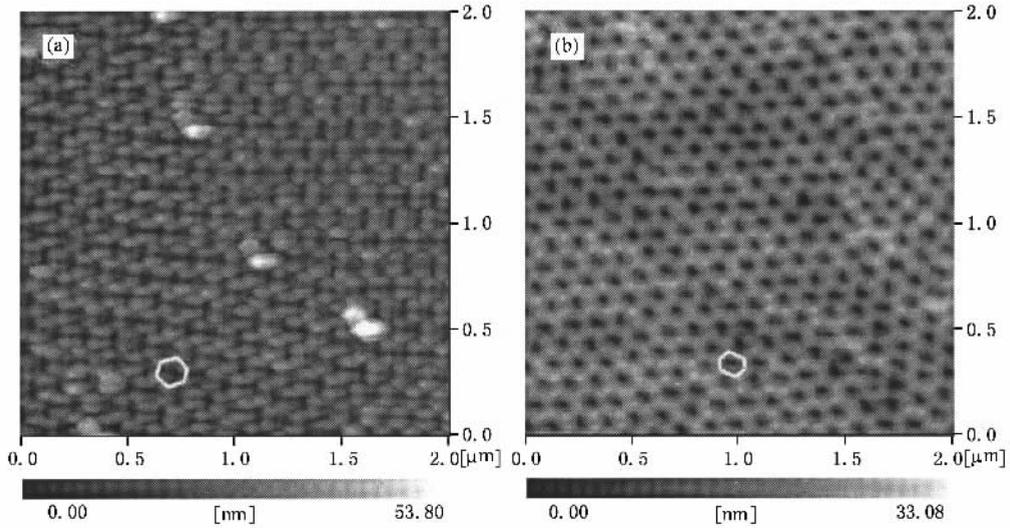


图 2 (a)溅射前 AAO 正面的 AFM 照片 (b)经 Ar⁺ 束倾角 30°溅射(样品台旋转)后的 AAO 正面 AFM 照片

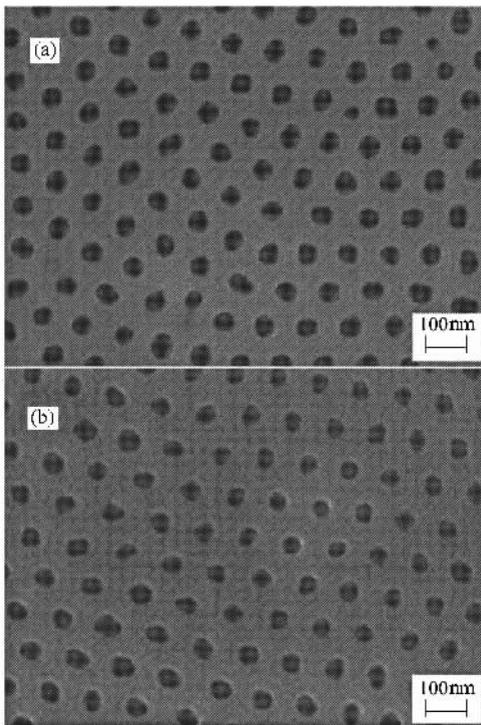


图 3 分别经 Ar⁺ 束以 30°倾角刻蚀(样品台旋转)后的 AAO 正面(a)和反面(b)SEM 照片

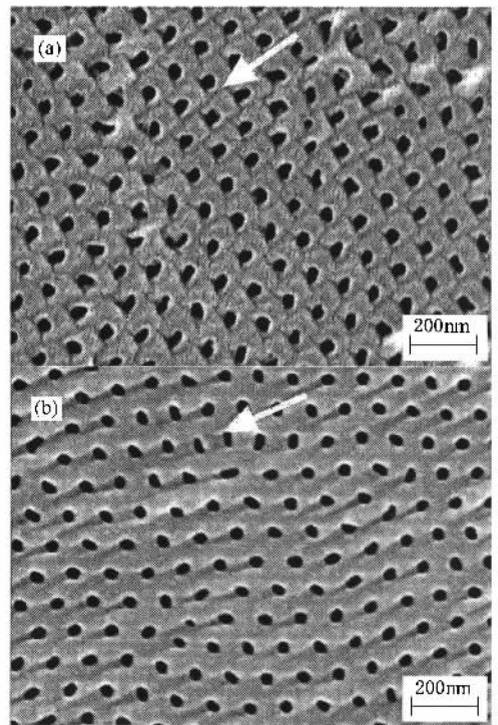


图 4 经 Ar⁺ 束倾角溅射(样品台固定)后的 AAO 表面 SEM 照片 (a)倾角 45° (b)倾角 60°

离子束溅射效应还可使材料表面产生各种有趣

的纳米级自组装形貌,例如表面波纹^[13]、量子点阵

列^[14]等,一定条件下也可以减小样品表面粗糙度,实现表面抛光^[15].离子束刻蚀的一个重要参数为刻蚀速率,刻蚀速率主要受溅射产额(一个入射离子溅射出的靶原子数)的影响,理论结果表明^[13,16-18],溅射产额不仅与表面结合能、散射截面、入射离子能量有关,而且受局部的入射角及曲率影响.对于无定形结构材料,溅射产额与入射角的关系可见文献^[18],考虑相同的入射离子通量密度 J ,溅射产额 $Y(\theta)$ 在表面法向与离子束夹角 $\theta=0^\circ$ 处为一极小值,随着 θ 的增大而增加,到 $\theta=\theta_{\max}$ 附近达到极大值, θ_{\max} 一般在 65° 附近,然后随着 $\theta\rightarrow\pi/2$ 减小至0;Bradley和Harpe(BH)的理论^[13]则给出了溅射产额与表面曲率的关系,不考虑表面扩散的影响,在倾角入射条件下,突起顶端(如图5中的A点)的溅射产额较凹坑底端(如图5中的B点)大,而对于垂直入射则相反.根据以上理论结果,AAO在倾角入射条件下(如图5所示),考虑样品台旋转,A点的刻蚀速率比B和C点高,样品表面将被“削平”,此条件可实现AAO表面抛光;若样品台保持不动,孔的存在必然导致样品表面各点(如图5中的A',B',C'点)的入射角和曲率不同,其溅射产额也会存在差异,因此表面会趋向于凹凸不平,而在此过程中表面扩散效应会阻止这一过程,平衡后便可能形成一些幅度和周期稳定的波纹.

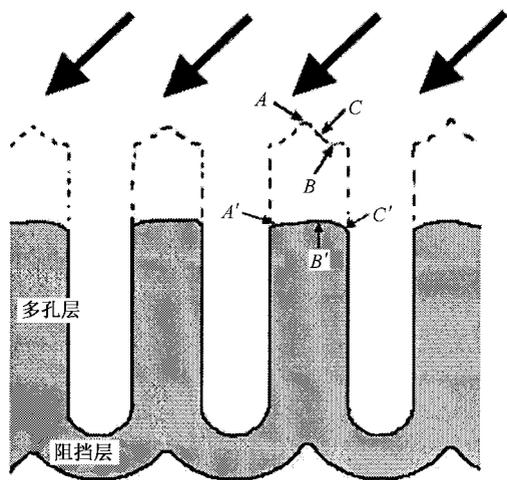


图5 Ar^+ 束倾角溅射 AAO示意图

离子束作用下材料表面波纹的形成及特征在BH的理论工作中有详细介绍^[13].首先考虑入射角对表面波纹特征的影响.由BH的计算结果,当离子束入射倾角 θ 较小时(接近于法线方向),所得到的表面波纹波矢方向与离子束方向在表面内的投影平

行,而若 θ 接近于 $\pi/2$ 时(即掠角入射)则得到波矢方向垂直于入射方向在膜面内投影的波纹.波矢方向发生转变的临界角 θ_c 一般接近于 70° .图4(a)和(b)中的A类和B类波纹分别具有以上两种波纹的特征,而且 $\theta=30^\circ$ 和 45° 时产生A类波纹, $\theta=60^\circ$ 时得到B类的实验事实也与BH理论结果较好符合,因此对于孔性AAO材料,其 θ_c 在 45° 和 60° 之间;其次,AAO孔的存在必然使样品表面存在一定的起伏,也会影响其表面波纹的特征.表面波纹的波长 λ 一般受多方面的影响^[13],这里不再赘述,而SEM结果表明A类和B类波纹的波长 λ 与波矢方向上孔的垂直距离一致,可见周期性的垂直孔道对这两类波纹的周期起到一定的调制作用,另外,对于A类波纹,在离子束辐照过程中会以一定速度沿着表面传播^[13],而由图4(a)中的照片,孔的位置均位于波谷,可以得出结论,波纹在离子束辐照过程中是不动的,所以孔对表面波纹的进化又表现出“钉扎”作用.我们认为孔本身相当于一个无限深的凹坑,在离子束辐照过程中,该凹坑处将按照上述BH给出的规则优先形成波谷,即孔对波谷的形成具有诱导作用,又由于在离子辐照过程中孔一直都是客观存在的,孔又实现了对波谷的“钉扎”.离子束入射角及垂直孔道结构究竟如何影响AAO表面波纹的形成及特征,还需要进一步的理论和实验研究.

除了刻蚀参数及表面形貌的影响外,AAO材料本身的质地不均,也会影响 Ar^+ 束对其表面的溅射行为.电化学方法制备的AAO在孔胞边界处是由致密氧化铝组成^[19,20],而孔胞内部,即靠近孔道处,成分主要也是氧化铝,但该区域受阴离子污染,且含有较多的结晶水.材料组分不同必然导致这两种区域的表面原子结合能不同,从而在同样的离子入射条件下,孔胞边界处的溅射速率要低于孔周围区域.根据图4中波纹的形成特征来看,孔的位置均处于波谷,孔对波谷的形成具有一定诱导作用同时对波纹的进化起到“钉扎”作用,除了孔本身会导致此现象外,孔壁的材料组分也可能是产生此现象的另一原因.另外,AFM的测量结果表明,即使经过离子束抛光后的AAO表面,其孔胞边界仍然是表面突起处,故除了多孔结构和入射条件的影响外,孔壁的材料组分也可能会影响抛光效果.

4. 结 论

利用低能 Ar^+ 束溅射AAO的反面,成功地去除

了阻挡层,得到平行贯通的氧化铝纳米孔道点阵,与化学腐蚀通孔相比,离子束方法具有条件易控、孔径不变、无杂质沾污等优点。采用不同的入射条件,得到了不同的 AAO 表面形貌特征:不同角度的斜入射可使表面产生两种不同类的波纹状形貌;倾角入射同时旋转样品可提高表面平整度;而垂直入射会使表面更加粗糙。离子束的溅射条件、AAO 的材料组

成以及纳米孔道的存在均会对其表面的溅射行为有不同性质的影响,从而导致多种的 AAO 表面形貌特征。通孔后的 AAO 可用来作为过滤膜、掩膜以及制备各种纳米线、纳米管的模板;多样的 AAO 表面形貌以及其可控的孔参数将为表面上一些特殊纳米结构薄膜的制备及其物理性质研究提供了手段。

- [1] Sui Y C , Cui B Z , Guardián R , Acosta D R , Martínez L , Perez R 2002 *Carbon* **40** 1011
- [2] Wang S , Yu G J , Gong J L , Zhu D Z , He S X , Zhu Z Y , Xu H J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4949 [in Chinese] [王 森、俞国军、巩金龙、朱德彰、何绥霞、朱志远、徐洪杰 2005 物理学报 **54** 4949]
- [3] Zeng H , Skomski R , Menon L , Liu Y , Bandyopadhyay S , Sellmyer D J 2002 *Phys. Rev. B* **65** 134426
- [4] Barnard J A , Fujiwara H , Inturi V R , Jarratt J D , Scharf T W 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2758
- [5] Xiao Z L , Han C Y , Welp U , Wang H H , Vlasko-Vlasov V K , Kwok W K , Miller D J , Hiller J M , Cook R E , Willing G A , Crabtree G W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2869
- [6] Li A P , Müller F , Birner A , Nielsch K , Gösele U 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 6023
- [7] Ono S , Masuko N 2003 *Surface and Coatings Technology* **169** 139
- [8] Ceng J L , Yang J C 1987 *Electrolysis and Chemosynthesis Membranes* (Peking :China Light Industry Press) p339 (in Chinese) [曾家梁、杨家昌 1987 电解和化学转化膜(北京:轻工业出版社)第 339 页]
- [9] Masuda H , Satoh M 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** L126
- [10] Xu T , Zangari G , Metzger R M 2002 *Nano Letters* **2** 37
- [11] Masuda H , Fukuda K 1995 *Science* **268** 1466
- [12] Tsai S H , Chiang F K , Tsai T G , Shieu F S , Shih H C 2000 *Thin Solid Films* **366** 11
- [13] Bradley R M , Harper J M E 1988 *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** 2390
- [14] Kahng B , Jeong H , Barabási A L 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 805
- [15] Carter G , Nobes M J , Katardjiev I V 1993 *Vacuum* **44** 303
- [16] Sigmund P 1969 *Phys. Rev.* **184** 383
- [17] Sigmund P 1973 *J. Mat. Sci.* **8** 1545
- [18] Oechsner H 1975 *Appl. Phys.* **8** 185
- [19] Nielsch K , Choi J , Schwim K , Wehrspohn R B , Gösele U 2002 *Nano Letters* **2** 677
- [20] Randon J , Mardilovich P P , Goyadinov A N , Paterson R 1995 *Journal of Colloid and Interface Science* **169** 335

Etching effects of low energy argon ion beam on porous anodic aluminum oxide membranes^{*}

Wang Sen Yu Guo-Jun Gong Jin-Long[†] Li Qin-Tao Zhu De-Zhang Zhu Zhi-Yuan

(*Shanghai Institute of Applied Physics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China*)

(Received 15 June 2005 ; revised manuscript received 25 July 2005)

Abstract

Porous anodic aluminum oxide (AAO) membranes were sputtered by 500eV argon ion (Ar^+) beam. Scanning electron microscopy and atomic force microscopy images show that not only the barrier layer of AAO can be easily removed by Ar^+ beam sputtering , but also several categories of surface morphologies were got by changing the incidence parameters. For instance , off-normal incidence bombardment results in ripple formation on the surface of AAO and off-normal incidence during simple stage rotation leads to AAO surface smoothing. Theory of ripple formation and evolution on amorphous substrate under ion beam irradiation developed by Bradley and Harper is used to interpret the characteristics of ripples on AAO surface.

Keywords : porous anodic aluminum oxide membrane , ion beam etching

PACC : 8280F 6180J

^{*} Project supported by the Key Program of Knowledge Innovation Program of Chinese , National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10375085) , National Basic Research Program of China (Grant No. 2003CB716901) and the Shanghai Nanometer Special Foundation (Grant No. 032nm050).

[†] E-mail : gongjinlong@sinap.ac.cn