

การเตรียมชั้นฟิล์มบางอะลูมิเนียมสำหรับการสร้างรูพรุนนาโนอะลูมิเนียมออกไซด์ Preparations for the Aluminum Thin Film Nano-porous Aluminum Oxide

ศุภรัตน์ ทศน์เจริญ^{1,2}, ฤทธิศรา ลิ้มนนทกุล³, มติ ห่อประทุม⁴ และจักรพงษ์ แก้วขาว²

¹สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

²ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางด้านเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

³ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

⁴ห้องปฏิบัติการเทคโนโลยีฟิล์มบางเชิงแสง ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ

*tuscharoen@hotmail.com

บทคัดย่อ

โครงสร้างรูพรุนนาโนอะลูมิเนียมออกไซด์ได้ทำการเตรียมจากฟิล์มอะลูมิเนียมที่เคลือบลงบนแผ่นซิลิกอนเวเฟอร์ ระบาย (100) ด้วยกระบวนการอะโนไดเซชันแบบ 2 ขั้นตอน ในสารละลายออกซาลิก 0.3 โมลาร์ โดยในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษามลกระทบของการอบชั้นฟิล์มอะลูมิเนียมที่ส่งผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ระยะห่างระหว่างรูพรุน ความสูงของโครงสร้างรูพรุนนาโนอะลูมิเนียมออกไซด์ ด้วยการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากผลการทดลองพบว่า การอบชั้นฟิล์มอะลูมิเนียมก่อนทำการอะโนไดเซชันจะส่งผลต่อการทำให้เกิดโครงสร้างรูพรุนนาโน โดยรูพรุนอะลูมิเนียมออกไซด์ที่พัฒนาขึ้นนี้จะมีขนาดเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 37 นาโนเมตร ความลึกเท่ากับ 805 นาโนเมตร และ ระยะห่างระหว่างหลุมเท่ากับ 115 นาโนเมตร

คำสำคัญ: ฟิล์มบางอะลูมิเนียม, รูพรุน, อะลูมิเนียมออกไซด์

Abstract

Porous anodic aluminum oxide (AAO) films were prepared from aluminum film in 0.3 oxalic acid by the two-step anodization process. The aluminum films were deposited by dc magnetron sputtering method on silicon wafer (100) substrate. The effect of annealing treatment aluminum films on the morphology of porous anodic aluminum oxide i.e. porous diameter, interpore and length of the AAO templates were investigated. The surface roughness and morphology of as-deposited and annealed aluminum films were characterized by atomic force microscope and field-emission scanning electron microscope, respectively. The result shown that the annealing treatment on aluminum films prior to anodizing has significant effect on the morphology of porous anodic aluminum oxide films. From the FE-SEM images show that the porous anodic aluminum oxide films were approximately 37 nm in diameter and 805 nm in lengths with the 115 nm interpore distance.

Keywords: aluminum thin film, porous, aluminum oxide

1. บทนำ

โครงสร้างรูพรุนนาโนอะลูมิเนียมออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีการอะโนไดเซชันหรือที่เรียกกันว่าโนดิกอะลูมิเนียมออกไซด์ (Anodic aluminum oxide: AAO) เป็นโครงสร้างที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากสามารถเตรียมได้ง่ายทำได้ในพื้นที่ขนาดใหญ่ จึงนิยมถูกนำมาใช้เป็นแม่แบบสำหรับการสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโน (Lim et al., 2010: 9246

และ Kun et al., 2007: 783) หรือแท่งนาโน (Zhang et al., 2010: 295 และ Lin., 2008: 113) กับวัสดุที่หลากหลายเช่น โพลีเมอร์ โลหะ โลหะออกไซด์ คาร์บอน รวมทั้งวัสดุแม่เหล็ก (Yao., 2015: 166, Hou., 2012: 187, Chopra., 2015: 13, Tian., 2014: 53021 และ Cao., 2014: 5272) ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานทางแสงหรือการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ อย่างไรก็ตามการนำแม่แบบโครงสร้างรูพรุนนาโนอะลูมิเนียมออกไซด์นี้มักจะประสบปัญหาการเกิดความเสียหายในระหว่างขั้นตอนการนำไปติดกับแผ่นรองรับ เนื่องจากแม่แบบรูพรุนนาโนอะลูมิเนียมออกไซด์ถูกสร้างมาจากแผ่นอะลูมิเนียมฟลอยด์ซึ่งมีความบางและเปราะมาก นอกจากนี้แม่แบบรูพรุนอะลูมิเนียมออกไซด์ที่สร้างจากแผ่นอะลูมิเนียมฟลอยด์จะมีความสึกของรูพรุนเท่ากับความหนาของแผ่นอะลูมิเนียมฟลอยด์ที่นำมาใช้ ทำให้บางครั้งเมื่อนำมาใช้ร่วมกับกระบวนการเคลือบโดยไอเชิงฟิสิกส์อย่างสเปคโตรอิง หรือ การระเหยสาร อะตอมของสารเคลือบไม่สามารถที่จะลงไปถึงแผ่นรองรับได้เนื่องจากอะตอมสารเคลือบเกิดการบดบังตัวเองจากปากบริเวณปากรูพรุนนั่นเอง จากปัญหาดังกล่าวจึงได้มีการศึกษาและพัฒนาสร้างรูพรุนนาโนอะลูมิเนียมไดออกไซด์ที่มีความหนาน้อยกว่า 1 ไมโครเมตร

ในงานวิจัยนี้จะทำการพัฒนาโครงสร้างรูพรุนนาโนอะลูมิเนียมออกไซด์จากชั้นฟิล์มบางอะลูมิเนียมที่มีความหนาประมาณ 1 ไมโครเมตร ด้วยกระบวนการอะโนไดเซชัน โดยจะทำการศึกษาผลกระทบของการอบชั้นฟิล์มบางอะลูมิเนียมที่ส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างรูพรุนนาโน โดยตัวอย่างชิ้นงานที่ได้จะทำการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงจลึงترونและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

2. วิธีการดำเนินงานวิจัย

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมชั้นฟิล์มอะลูมิเนียม

ชั้นฟิล์มบางอะลูมิเนียมจะทำการเคลือบด้วยกระบวนการสเปคโตรอิง ลงบนแผ่นรองรับซิลิกอนเวเฟอร์ ซึ่งผ่านขั้นตอนการทำความสะอาดโดยกระบวนการอัลตราโซนิคในสารละลายไอโซโพรพานอล อะซีโตน น้ำปอลดประจุ อย่างละ 10 นาที ตามลำดับ และถูกนำไปเผาให้แห้งด้วยไนโตรเจน จากนั้นตัวอย่างชิ้นงานจะถูกนำไปในห้องเคลือบที่มีความดันบรรยากาศเท่ากับ 1×10^{-7} ทอร์ ซึ่งความดันในภาชนะสุญญากาศนี้จะถูกเตรียมด้วยปั๊มกลโรตารีและเทอร์โบโมเลกุลลาร์ปั๊ม ก่อนทำการเคลือบตัวอย่างชิ้นงานจะทำการทำความสะอาดด้วยออกซิเจนพลาสมา ที่กำลังไฟฟ้า 50 วัตต์ ความดัน 10^{-2} ทอร์ ก่อนทำการเคลือบชั้นฟิล์มอะลูมิเนียมจะทำการเคลือบชั้นฟิล์มโครเมียมก่อนหนึ่งชั้นซึ่งเพื่อเพิ่มการยึดติดระหว่างฟิล์มอะลูมิเนียมกับแผ่นซิลิกอน โดยทำการเคลือบที่สภาวะการป้อนแก๊สอาร์กอนเท่ากับ 20 sccm กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ ความดันขณะทำการเคลือบ 5 มิลลิทอร์และเวลาในการเคลือบ 60 วินาที ในการเคลือบชั้นฟิล์มบางอะลูมิเนียม ทำการเคลือบที่ กำลังไฟฟ้า 150 วัตต์ ความดันขณะทำการเคลือบ 3 มิลลิทอร์ ป้อนแก๊สอาร์กอน 35 sccm และเวลาในการเคลือบ 150 นาที โดยชั้นฟิล์มที่ได้ถูกแบ่งนำไปผ่านการอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในสภาวะสุญญากาศที่ความดัน 10^{-3} มิลลิทอร์ เพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์ในชั้นฟิล์ม

2.2 การเตรียมโครงสร้างพอร์อะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยกระบวนการอะโนไดเซชัน

ในขั้นตอนนี้จะนำตัวอย่างชิ้นฟิล์มอะลูมิเนียมมาสร้างโครงสร้างพอร์อะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยกระบวนการอะโนไดเซชันแบบสองขั้นตอน ในสารละลายกรดออกซาลิก 0.3 โมลาร์ ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 50 โวลต์ ที่อุณหภูมิเท่ากับ 0 องศาเซลเซียส โดยในขั้นที่แรกจะทำการอะโนไดซ์เป็นเวลา 10 นาที แล้วจะนำไปทำการกัดชั้นออกไซด์ออกเป็นเวลา 6 นาที แล้วนำตัวอย่างชิ้นงานไปผ่านการอะโนไดซ์ขั้นครั้งที่ 2 เป็นเวลา 20 นาที

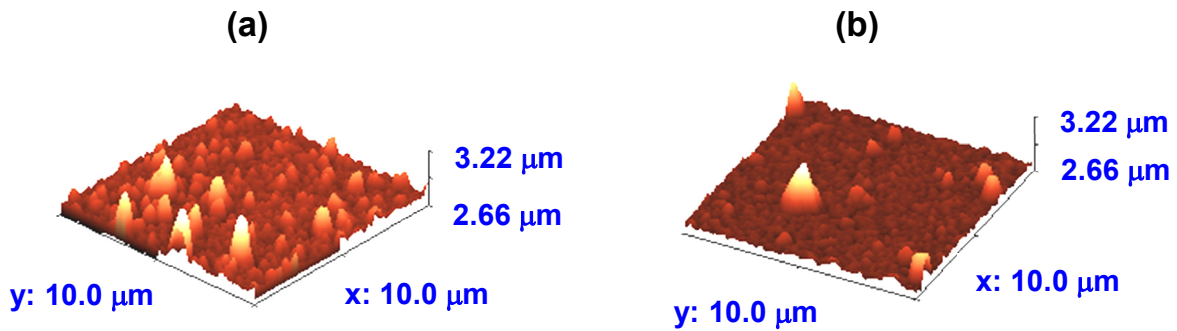
2.3 การวิเคราะห์ชั้นฟิล์มบางอะลูมิเนียมและโครงสร้างนาโนพอร์อะลูมิเนียมออกไซด์

ชั้นฟิล์มบางอะลูมิเนียมและโครงสร้างพอร์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่เตรียมได้นี้จะถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (atomic force microscope: Seiko, SPA 400) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (field-emission scanning electron microscopy: FE-SEM, Hitachi S-4700)

3. ผลการวิจัย

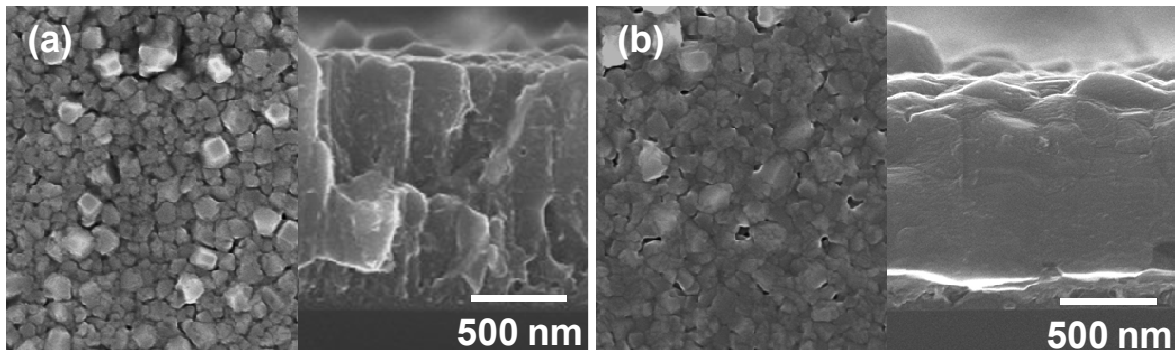
ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวชั้นฟิล์มอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการอบและผ่านการอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ในสภาวะสุญญากาศ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงในรูปภาพที่ 1 พบว่าชั้นฟิล์มอะลูมิเนียม

ออกไซด์ที่ไม่ผ่านการอบจะมีความขรุขระที่พื้นผิวมากกว่า 57.8 นาโนเมตร ในขณะที่ตัวอย่างชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการอบจะมีค่าความเรียบมากกว่าโดยมีค่าความขรุขระที่พื้นผิวเท่ากับ 29.0 นาโนเมตร



รูปภาพที่ 1 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางอะลูมิเนียมออกไซด์ (a) ไม่ผ่านกระบวนการอบและ (b) ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ในสภาวะสุญญากาศ

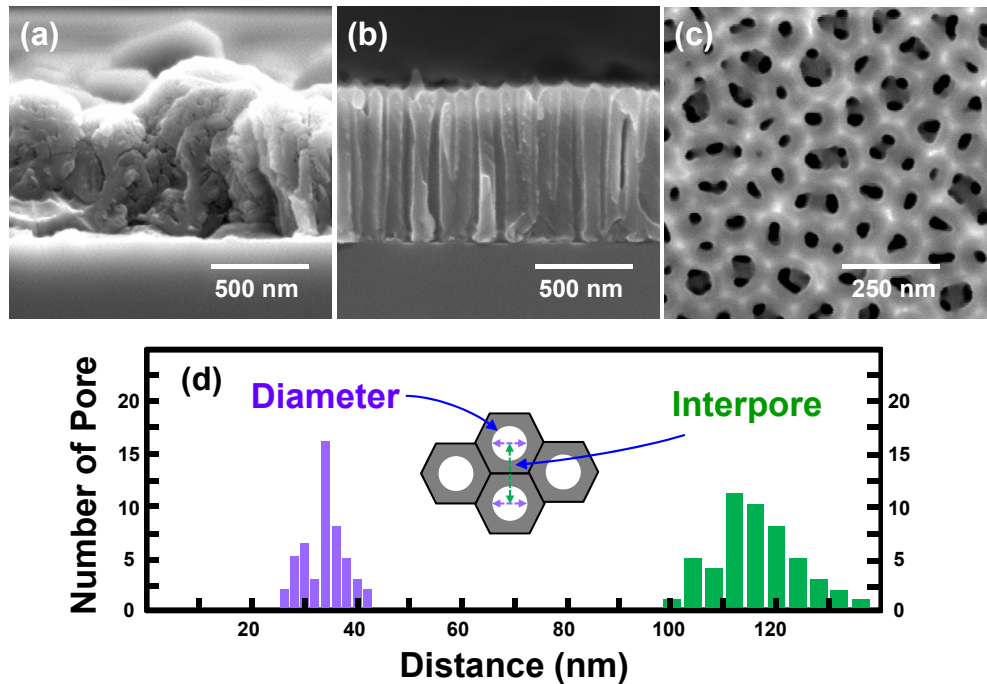
เมื่อทำการนำตัวอย่างชิ้นฟิล์มบางอะลูมิเนียมไปทำการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังแสดงในรูปภาพที่ 2 จะพบว่าชิ้นฟิล์มอะลูมิเนียมที่ไม่ผ่านการอบนี้จะมีค่าความขรุขระที่สูง มีเกรนขนาดเล็กบริเวณพื้นผิวแบบไม่สม่ำเสมอแสดงให้เห็นการจัดเรียงตัวที่ไม่แน่นอนของเนื้อฟิล์มอย่างชัดเจน ในขณะที่ชิ้นฟิล์มอะลูมิเนียมที่ผ่านการอบจะมีความหนาแน่นที่แน่นกว่าอย่างเห็นได้ชัด โดยมีความหนาของชั้นฟิล์มลดลงจาก 1.37 ไมโครเมตร เป็น 1.21 ไมโครเมตร และมีขนาดเกรนที่ใหญ่ขึ้น ซึ่งเป็นผลจากพลังงานความร้อนจากการอบส่งผลให้อะตอมของสารเคลื่อนที่ได้รับพลังงานและเกิดจัดเรียงตัวดีขึ้น



รูปภาพที่ 2 ลักษณะพื้นผิวและตัดขวางของฟิล์มบางอะลูมิเนียมออกไซด์ (a) ไม่ผ่านกระบวนการอบและ (b) ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ในสภาวะสุญญากาศ

เมื่อนำชิ้นฟิล์มอะลูมิเนียมที่เตรียมได้จากการทดลองข้างต้นมาทำการอะโนไดเซชันเพื่อทำการสร้างนาโนพอร์สอะลูมิเนียมออกไซด์ พบว่าชิ้นฟิล์มอะลูมิเนียมที่ไม่ผ่านการอบเมื่อผ่านกระบวนการอะโนไดเซชันจะไม่เห็นลักษณะโครงสร้างที่เป็นรูพรุน ในขณะที่ชิ้นฟิล์มอะลูมิเนียมที่ผ่านการอบจะสามารถแสดงโครงสร้างรูพรุนออกมาได้อย่างชัดเจน ดังแสดงในรูปภาพที่ 3 (a) และ (b) ตามลำดับ เนื่องจากชิ้นฟิล์มอะลูมิเนียมที่ไม่ผ่านการอบจะมีความขรุขระที่พื้นผิวสูงทำให้เมื่อจ่ายศักย์ไฟฟ้าความหนาแน่นของกระแสที่พื้นผิวจะไม่เท่ากัน ประกอบกับลักษณะโครงสร้างของชั้นฟิล์มที่มีการรวมตัวกันแบบหลวม ๆ ทำการเกิดปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งบริเวณขอบผิวเกรน จึงทำให้ไม่สามารถแสดงโครงสร้างรูพรุนนาโนที่ตีออกมาได้ ในขณะที่ชิ้นฟิล์มที่ผ่านการอบจะมีการเกิดปฏิกิริยาที่สม่ำเสมอทั่วบริเวณพื้นผิวที่ควบคุมได้ ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นกระแสที่ใช้ในการอะโนไดเซชันมีค่าเท่ากันเกือบทุกจุดจึงส่งผลให้เกิดโครงสร้างพอร์สอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ดีได้ ซึ่งรูพรุนที่ได้มีความลึกเท่ากับ 805 นาโนเมตร โดยเมื่อพิจารณาสภาพพื้นผิวของโครงสร้างพอร์สอะลูมิเนียมออกไซด์ในรูปภาพที่

3 (c) ทำการหาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและค่าระยะห่างระหว่างรูพรุนเฉลี่ยของโครงสร้างพอร์สอะลูมิเนียมออกไซด์พบว่าจะมีค่าเท่ากับ 37 และ 115 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปภาพที่ 3 (d)



รูปภาพที่ 3 (a) ภาคตัดขวางตัวอย่างชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการอะโนไดเซชันของชั้นฟิล์มอะลูมิเนียมที่ไม่ผ่านการอบ (b) ภาคตัดขวางและ (c) สภาพพื้นผิว ตัวอย่างชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการอะโนไดเซชันของชั้นฟิล์มอะลูมิเนียมที่ผ่านการอบ (d) เส้นผ่านศูนย์กลางและระยะห่างระหว่างรูพรุนของนาโนพอร์สอะลูมิเนียมออกไซด์ที่เตรียมได้

4. สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้สามารถทำการเตรียมรูพรุนนาโนอะลูมิเนียมออกไซด์จากฟิล์มบางอะลูมิเนียมที่เคลือบลงบนแผ่นซิลิกอนได้ พบว่าลักษณะทางกายภาพของชั้นฟิล์มจะส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างรูพรุนนาโนอย่างชัดเจน โดยลักษณะทางกายภาพที่สามารถที่จะควบคุมได้จากการนำชั้นฟิล์มอะลูมิเนียมไปทำการอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในสภาวะสุญญากาศ ซึ่งชั้นฟิล์มที่ได้จะมีลักษณะโครงสร้างที่รวมกันแน่น มีความขรุขระที่พื้นผิวต่ำ ทำให้การเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการอะโนไดเซชันสม่ำเสมอบนบริเวณพื้นผิวส่งผลให้เกิดรูพรุนนาโนอะลูมิเนียมออกไซด์ได้

5. เอกสารอ้างอิง

1. Jin-Hee Lim et al., (2010) Synthesis of mild-hard AAO templates for studying magnetic interactions between metal nanowires ค้นเมื่อ 5 กุมภาพันธ์ 2559 จาก http://scholarworks.uno.edu/phys_facpubs.pdf
2. Su Yi-kun et al., (2007), Controlled synthesis of highly ordered CuO nanowire arrays by template-based sol-gel route ค้นเมื่อ 5 กุมภาพันธ์ 2559 จาก <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii.pdf>
3. Junping Zhang et al., (2010) Controllable fabrication of porous alumina templates for nanostructures synthesis ค้นเมื่อ 5 กุมภาพันธ์ 2559 จาก http://muri.lci.kent.edu/publications/Papers_WFU/Zhang_MatChemPhys122_2010.pdf

4. Ching-Chieh Lin et al., (2008) **Enhanced cyclic voltammetry using 1-D gold nanorods synthesized via AAO template electrochemical deposition** ค้นเมื่อ 5 กุมภาพันธ์ 2559 จาก <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916408004645> pdf
5. Zhao Yao et al., (2015) **AAO-assisted synthesis of highly ordered, large-scale TiO₂ nanowire arrays via sputtering and atomic layer deposition** ค้นเมื่อ 5 กุมภาพันธ์ 2559 จาก <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25897309>
6. PengXiang Hou et al., (2012), **Carbon nanotubes prepared by anodic aluminum oxide template method** ค้นเมื่อ 5 กุมภาพันธ์ 2559 จาก <http://www.synl.ac.cn/upPdf/Hou-2012-Carbon%20nanotubes%20pre.pdf>
7. Nitin Chopra et al., (2015), **Synthesis of Nanoscale Heterostructures Comprised of Metal Nanowires, Carbon Nanotubes, and Metal Nanoparticles: Investigation of Their Structure and Electrochemical Properties** ค้นเมื่อ 5 กุมภาพันธ์ 2559 จาก <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2015/125970/>
8. Wei Tian et al., (2014) **Segmented polymer nanowires and nanorods by one-step template wetting with a hyperbranched polymer and linear polymer blend** ค้นเมื่อ 5 กุมภาพันธ์ 2559 จาก <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ra/c4ra09155h#divAbstract>
9. Ying Cao et al., (2014) **Synthesis and Magnetic Properties of NiCo Nanowire Array by Potentiostatic Electrodeposition** ค้นเมื่อ 5 กุมภาพันธ์ 2559 จาก <http://www.electrochemsci.org/papers/vol9/90905272.pdf>