

112 學年度

國立勤益科技大學機械工程系

四技專題製作報告

名稱：電壓對陽極處理氧化鋁之探討

指導教授：林金雄

組長：張嘉文

組員：黃正信

組員：趙冠儒

中華民國 113 年 5 月 20 日

專題名稱：**電壓對陽極處理氧化鋁之探討**

1. 姓名 張嘉文 學號 3B011103 班級 四機三丙 座號 03 (組長)
2. 姓名 黃正信 學號 3B011112 班級 四機三丙 座號 12
3. 姓名 趙冠儒 學號 3B011116 班級 四機三丙 座號 16

指導老師簽名：\_\_\_\_\_

評審老師簽名：\_\_\_\_\_

評審老師簽名：\_\_\_\_\_

中華民國 113 年 5 月 20 日

## 目錄

• 圖目錄 .....	4
• 表目錄 .....	5
摘要 .....	6
Abstract .....	7
緒論 .....	8
實驗步驟 .....	10
實驗設備 .....	16
結果與討論 .....	25
結論 .....	31
參考文獻 .....	32

## 圖目錄

### ● 實驗步驟

實驗流程圖.....	10
鋁基材研磨.....	12
電解拋光.....	13
除AAO.....	14

### ● 實驗設備

熱處理機.....	17
水砂輪研磨機.....	18
陽極處理模具.....	18
低溫冷凍循環水槽.....	19
電源供應器.....	19
電子天平.....	20
加熱爐.....	21
鍍金機.....	22
FE-SEM.....	24

● 結論分析

陽極處理氧化鋁模板實體結構.....	25
20V、8H 陽極處理氧化鋁模板之表面.....	27
40V、24H 陽極處理氧化鋁模板之表面.....	27
40V、8H 陽極處理氧化鋁模板之表面.....	28
60V、8H 陽極處理氧化鋁模板之表面.....	28
20V 陽極處理氧化鋁模板之截面.....	29
40V 陽極處理氧化鋁模板之截面.....	30
60V 陽極處理氧化鋁模板之截面.....	30

表目錄

表 2.2.1 實驗藥品及比例用量.....	11
表2.2.2 實驗設備表.....	16

## 摘要

本研究是電化學製備氧化鋁奈米孔洞特性之探討，運用陽極處理氧化鋁模板，試著以一固定時間與不同電壓進行第二次陽極處理，製作出各式陣列式奈米孔洞結構，透過 SEM 的拍攝我們分析出此奈米孔洞之大小與孔洞的排列之規則，了解陽極處理技術製備出陣列式奈米孔結構之變化。在製備過程中，以高純度鋁做為基材，運用20V、40V、60V 的電壓進行第二次陽極處理，浸蝕電解液8 小時後製備出不同孔徑大小的氧化鋁模板，透過 SEM 拍攝發現20V 能產出雙層的金相組織，上層由長約83nm 的六角形結構組成，下層由大小約33nm 的密集孔洞組成。與此同時，而40V 跟60V 分別產生出表面約50nm 和80nm 大小均勻且有著完整排列的奈米孔洞。通過比較後發現較低電壓下形成的氧化層通常具有較小的孔徑和較高的孔密度，而較高電壓下形成的氧化層孔徑較大、孔密度較低。

**關鍵字：**陽極處理氧化鋁、陣列式奈米孔洞、電化學法。

## **Abstract**

This study focuses on investigating the characteristics of aluminum oxide nano-pore formation through electrochemical processes. By employing anodization on aluminum oxide templates, attempts were made to conduct a second anodization at fixed time intervals and varying voltages to create diverse arrayed nano-pore structures. Through SEM imaging, we analyzed the size and regularity of the nano-pores, aiming to understand the variations in arrayed nano-pore structures achieved through anodization techniques. During the preparation process, high-purity aluminum was used as the substrate. The second anodic treatment was carried out at voltages of 20V, 40V, and 60V. After immersing in the etching electrolyte for 8 hours, alumina templates with different pore sizes were prepared. SEM imaging revealed that the 20V treatment produced a double-layer metallographic structure, with the upper layer consisting of hexagonal structures 83nm in length and the lower layer consisting of dense pores 33nm in size. Meanwhile, the 40V and 60V treatments resulted in nanopores of approximately 50nm and 80nm in size on the surface, respectively, with very uniform and well-ordered arrangements. The comparison revealed that oxide layers formed at lower voltages typically have smaller pore sizes and higher pore densities, whereas those formed at higher voltages have larger pore sizes and lower pore densities.

**Keywords:** anodized alumina, array of nanopores, electrochemical method

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

近年來，隨著電子產品向輕薄短小方向發展，人們對微型材料的需求日益增加，使得電子元件從微米( $10^{-6}\text{m}$ )逐步邁向奈米( $10^{-9}\text{m}$ )範圍。然而，現有的技術和設備在材料開發方面已經遇到了瓶頸。以半導體製程為例，當CMOS製程技術推進到 $0.09\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.07\text{ }\mu\text{m}$ 的奈米製程時，CMOS半導體製程已接近其極限。因此，許多前沿研究開始跳脫現有製程的限制，以期突破技術瓶頸。近年來，全球掀起了奈米科技的研究熱潮。1996年諾貝爾化學獎得主Smalley在1999年美國參議院的奈米科技聽證會上強調，奈米科技對人類未來健康和福祉的貢獻，將不亞於20世紀的電子產品、醫學影像、電腦輔助工程 and 人造高分子材料的總和，這充分顯示了奈米科技在未來科技發展中的重要性。

在後續發展中，仍需有效整合基礎凝態物理研究與化學合成。近年來，這類整合研究已取得了顯著進展，不僅具有實際應用價值，還在基礎科學中開闢了許多新領域。例如，碳六十、碳奈米管、半導體奈米晶體和中孔徑分子篩等新材料的開發備受關注，應用研究也在迅速發展。



## 1.2 實驗動機與目的

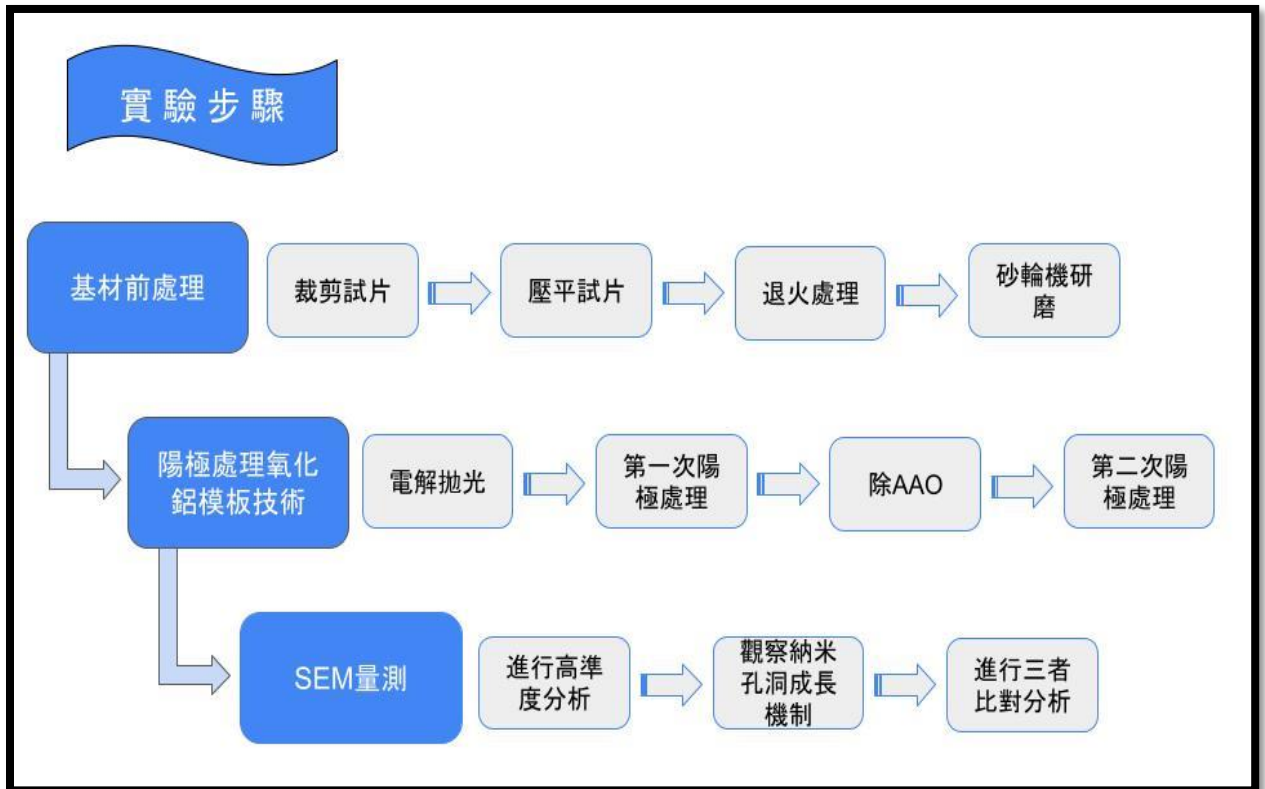
陽極處理技術運用於鋁基材時，在其表面會形成一多孔性的氧化層，並具有優異的機械強度、耐熱性和化學穩定性等性質，是一項應用相當廣泛的表面處理技術，在許多領域如電子、光學和生物醫學中具有廣泛的應用潛力。

隨著科技的不斷進步和各行業對奈米材料需求的增加，如何高效、可控地製備具有均勻納米孔洞結構的奈米氧化鋁成為一項重要的研究課題。陽極處理法因其簡單、成本效益高和孔洞結構可調控性好，逐漸成為製備奈米孔洞氧化鋁的主要方法。然而，對於陽極處理過程中影響孔洞結構的因素，如電解液濃度、電壓、溫度等參數的系統研究仍顯不足。因此，有必要深入探討這些參數對奈米孔洞結構的影響，以實現對奈米氧化鋁孔洞結構的精確調控，進一步拓展其應用前景。

本實驗旨在通過陽極處理技術製備具有均勻納米孔洞結構的奈米氧化鋁，並系統研究陽極處理過程中的各種參數對孔洞結構的影響，最終希望能夠提供一套高效、可控的陽極處理製備奈米孔洞氧化鋁的方法，並為其在相關應用領域的深入研究和開發提供理論和實驗基礎。

## 第二章:實驗步驟

### 2.1 實驗流程圖



## 2.2 陽極處理氧化鋁運用藥品

運用	藥品與材料	化學式	用量
拋光溶液	乙二醇丁醚(Ethylene glycol monobutylether)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{OH}$	750ml
	乙醇(Ethyl Alcohol)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	3500ml
	過氯酸 (Perchloric acid)	$\text{FCIO}_4$	750ml
陽極處理溶液	草酸 (Oxalic acid)	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	150g
	去離子水(Deionized water)	$\text{H}_2\text{O}$	4850ml
去AAO溶液	去離子水(Deionized water)	$\text{H}_2\text{O}$	1844ml
	鉻酸 (Chromic acid)	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	36g
	磷酸 (Phosphoric acid)	$\text{H}_3\text{PO}_4$	120g

表 2.2.1 實驗藥品及比例用量

## 2.3 實驗步驟

### 2.3.1 均質化熱處理

本研究基材使用純度99.7%之商用鋁(#1070)，鋁基材在原始形態時，基材中的雜質分散不均，這會讓基材的晶界呈現過小且不均的現象，這是影響基材生長陽極處理氧化鋁模板的重要因素。因此開始先將基材經高溫300°C熱處理半小時，使基才均質化，此將幫助陽極處理氧化鋁模板的品質提升穩定性。

### 2.3.2 機械研磨拋光

使用水砂輪研磨機搭配不同號數之砂紙做研磨使鋁基材表面雜質去除使基材表面平整達到光滑。

研磨的最初步驟，使用號數較低顆且粒較粗的砂紙進行粗磨，大約從號數500開始，以確保最初樣品表面的平整，之後逐漸遞增更換成號數較高且顆粒較細的砂紙，研磨時將力量施壓平均可避免將試片研磨成薄厚不均，導致試片拋光時熔毀，將粗磨時對樣品所造成的變形減至最低，可利於拋光步驟時將所有變形去除，取得光滑之表面。



圖 1.1 鋁基材研磨

### 2.3.3 化學電解拋光

將已處理好的試片使用模具固定，放入所調配的拋光液(此拋光液成分為酒精、過瀘酸、乙醇)，正極接上夾有模具的試片，陰極夾上鋁片，電解液控制於於 25°C、定電壓為 40V、時間 15 分鐘，完成後將試片取出並用乙醇洗乾淨，並風乾，使基材表面達到微米級之平整度。



圖 1.2 電解拋光

### 2.3.4 第一次陽極處理

將經過拋光的試片使用特定的模具固定，放入調配好的溶液中(草酸+去離子水)，與拋光步驟相同正極接上夾有試片的模具，鋁片夾至陰極，使用電源供應器通以40V之電壓，時間為40分鐘，並使用低溫循環水槽將溫度控制在25°C，完成陽極處理後須將試片取出並用酒清洗乾淨，並風乾。

### 2.3.5 除AAO

第一次陽極處理後試片表層會出現一層AAO氧化層的薄膜，此薄膜會阻礙奈米孔洞生成並造成偏移，我們需要使用由磷酸、乙二醇及去離子水所調配的溶液保持在60°C恆溫，將試片的陽極處理面朝上放入溶液中去掉陽極氧化層，留下高低平整之基底，使第二次陽極處理時奈米孔洞能較完整且有陣列性的生長。

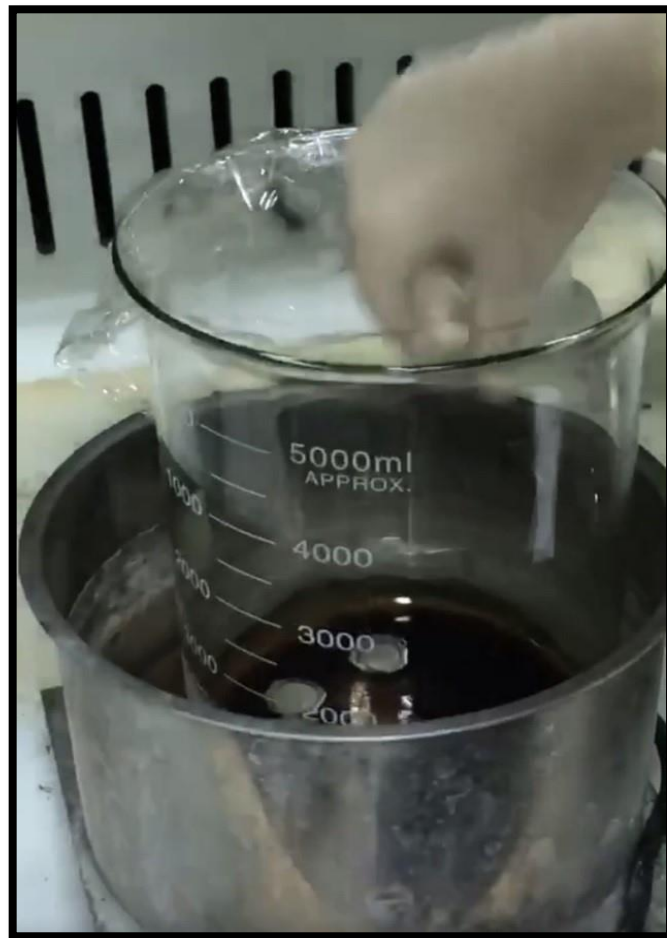


圖 1.3 除AAO

### 2.3.6 第二次陽極處理

與第一次陽極處理步驟相同，時長延至8小時，完成後將試片沖洗，風乾後即可得到更高平整的陽極處理氧化鋁模板。

### 2.3.7 量測

此實驗經由場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope – FE SEM ) 進行高準度的分析，觀察奈米孔洞成長機制，探討此研究如何精確控制奈米孔洞的大小、形狀和分佈狀態並對三者進行比對分析以及評估。

## 2.4 實驗設備

### 2.4.1 實驗設備表

用途	圖片編號	設備名稱
基材前處理	2.1	熱處理機
	2.2	水砂輪研磨機
陽極處理 氧化鋁模 板	2.3	陽極處理模具
	2.4	低溫冷凍循環水槽
	2.5	電源供應器
	2.6	電子天平
	2.7	加熱爐
分析評估	2.8	鍍金機
	2.9	熱場發射式掃描電子顯微鏡 FE-SEM

表 2.2.2 實驗設備表



### 2.4.2 熱處理機

如圖(2.1)，熱處理機是把材料加熱至指定溫度的機器，將金屬材料加熱到一定的溫度，保溫一定的時間後，以一定的速率降溫到常溫或更低，從而達到改善材料組織結構獲得性能優異的材料，一般使用於金屬材料特別是鋼材的處理，常見的熱處理法有以下幾種：

**正火:**又稱為正常化，利用熱處理加熱冷卻的方式，使鋼材的組織成為標準狀態。

**退火:**將金屬加溫到高於再結晶溫度的某一溫度並維持此溫度一段時間，再將其緩慢冷卻。

**回火:**是將材料加熱到奧氏體轉變溫度以下的適當溫度，保持高溫加熱 1 到 2 小時後冷卻。經過回火，鋼的結構趨於穩定，其脆性降低，韌性與塑性提高。

**淬火:**加熱到一定溫度，隨即在含有礦物質的水、油或空氣中急速冷卻，一般用以提高合金的硬度和強度。淬火可增強鋼材與鑄鐵的強度和硬度。

熱處理機對於此研究應用於鋁基材前處理，將鋁基材進行熱處理使基材均質化，才可進行研磨。



圖 2.1 熱處理機

### 2.4.3 水砂輪研磨機

如圖(2.2)，此研磨機配合不同號數之砂紙並將轉數為持在 3000rpm，以達到將鋁基材表面去除雜質之功效。



圖 2.2 水砂輪研磨機

### 2.4.4 陽極處理模具

如圖(2.3)，將鋁基材裝入其中方便進行陽極處理的電解氧化反應。

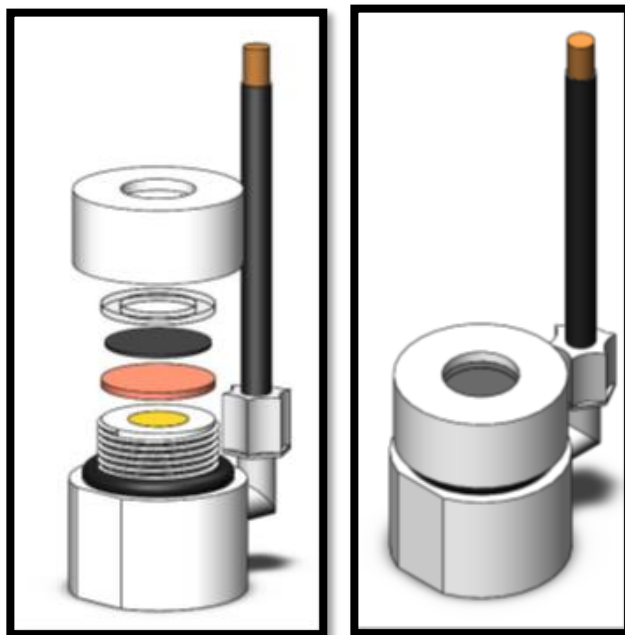


圖 2.3 陽極處理模具

#### 2.4.5 低溫冷凍循環水槽

如圖(2.4)，低溫冷凍循環水槽能精準控制溫度，防止奈米孔洞因溫度而破壞。



圖 2.4 低溫冷凍循環水槽

#### 2.4.6 電源供應器

如圖(2.5)，經由電腦精準控制陽極處理與拋光之電壓與電流。



圖 2.5 電源供應器

### 2.4.7 電子天平

如圖(2.6)，電子天平是天平中最新發展的一類天平，是化學實驗室常用稱量儀器之一。它具有稱量快捷，使用方法簡便等優點。目前使用的主要有頂部承載式和底部承載式兩種。電子天平的稱重原理主要有電磁平衡和電阻應變兩種，前者是通過電磁平衡原理來測量，後者通過電阻絲的形變導致的惠斯通電橋原理來測量。電子分析天平是電子天平的一類，通常讀數精度為0.1mg。通常電子分析天平外面都有防風罩包圍以保證精確度。

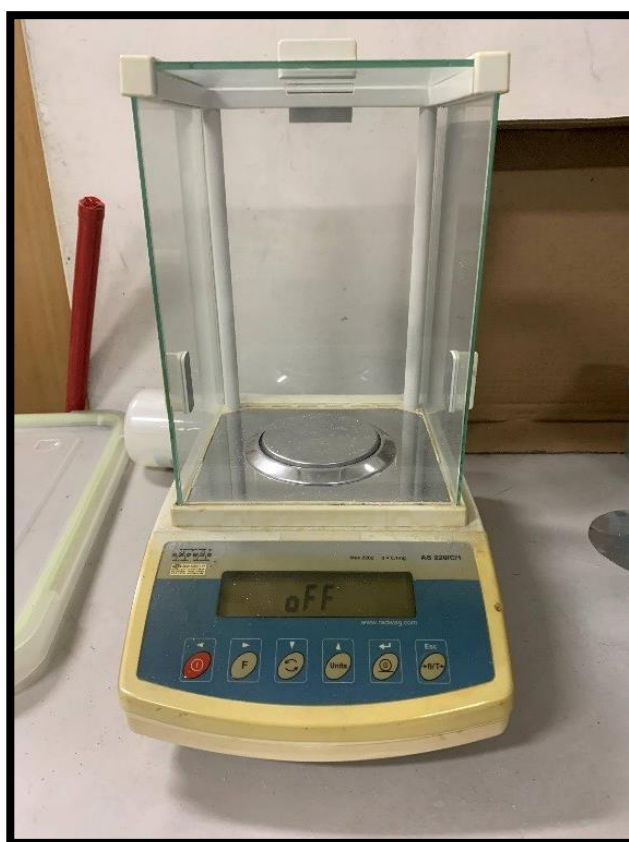


圖 2.6 電子天平

#### 2.4.8 加熱爐

如圖(2.7)，將去AA0溶液加熱至60℃後，須保持在60℃。



圖 2.7 加熱爐



## 2.4.9 鍍金機

如圖(2.8)，鍍金機是一種將金屬鍍層塗在物體表面的設備，為使用電子顯微鏡樣品前製備必備儀器，常應用於不導電或導電性較差之樣品，透過濺鍍導電靶材大幅增加樣品導電性、有效減少電荷效應，以提升SEM、TEM電子成像清晰度，同時降低電子顯微鏡真空腔體汙染，有利高解析成像及電子顯微鏡觀測，其詳細功效包括：

1. 提高外觀：鍍金可以賦予物體金屬質感，提高其外觀價值和擺設效果，並且可以選擇不同的金屬材料和表面處理方式來實現各種效果。
2. 提高耐腐蝕性：金屬鍍層可以有效地保護物體表面免受腐蝕和磨損的影響，從而延長其使用壽命。
3. 提高導電性：金屬鍍層可以提高物體的導電性，從而增強其電子性能，並且可以在電子元件制造中使用。
4. 提高化學穩定性：某些金屬鍍層可以使物體表面具有更高的化學穩定性，從而避免與其他化學物質發生反應或化學腐蝕。



圖 2.8 鍍金機

#### 2.4.10 熱場發射式掃描電子顯微鏡 FE-SEM

電子顯微鏡 (Electron Microscope, EM)，簡稱電鏡，通常是使用電磁場偏折、聚集電子以及電子與物質作用產生散射之原理來研究物質構造與微細樣品的精密儀器。電鏡可分為兩種，第一種是穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)，第二種是掃描電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)。

掃描電子顯微鏡 (SEM Scanning Electron Microscope) 功能可以拍攝材料試片的表面結構、斷面、晶體結構和缺陷之觀察。SEM 主要構造圖如圖 (2.9) 所示，分為電子鎗系統、電磁透鏡組與掃描線圈等。電子鎗透過熱游離或是場發射原理產生高能電子束，而由約 0.2~40kV 的電壓加速。再經過三個電磁透鏡所組成的電子光學系統，使電子束聚集成一微小的電子束而聚焦照射至試片表面。掃描線圈是用來偏折電子束，使其在試片表面作二度空間的掃描，當電子束與試片作用時，會產生各種不同的訊號，如二次電子、吸收電子、背向散射電子...等，並且此掃描動作，與陰極射線管 (CRT) 上的掃描動作同步。電子束與試片相互作用激發二次電子與背向散射電子，這些電子被偵測器偵測到後，經過訊號處理放大後送到 CRT，CRT 上的亮度與對則根據所偵測到電子訊號的強度而調變。由於試片表面任意點所產生的強度，是一一對應到 CRT 螢光幕上對應的亮度，因此，試片表面的形貌，可藉由此種亮點同步成像的方式，而一一表現出來。



圖 2.9 場發射式掃描電子顯微鏡 FE-SEM



### 第三章 結果與討論

#### 3.1 陽極處理氧化鋁模板表面結構:

##### 3.1.1 實體產出分析

圖(3.1)為陽極處理氧化鋁模板，由分別使用三種電壓浸泡於恆溫 25℃、8H、10wt. % 稀釋草酸溶液作為反應溶液的結果，從上到下分別為60V、40V、20V，電壓越高氧化鋁表面薄膜產生出來的顏色越深。

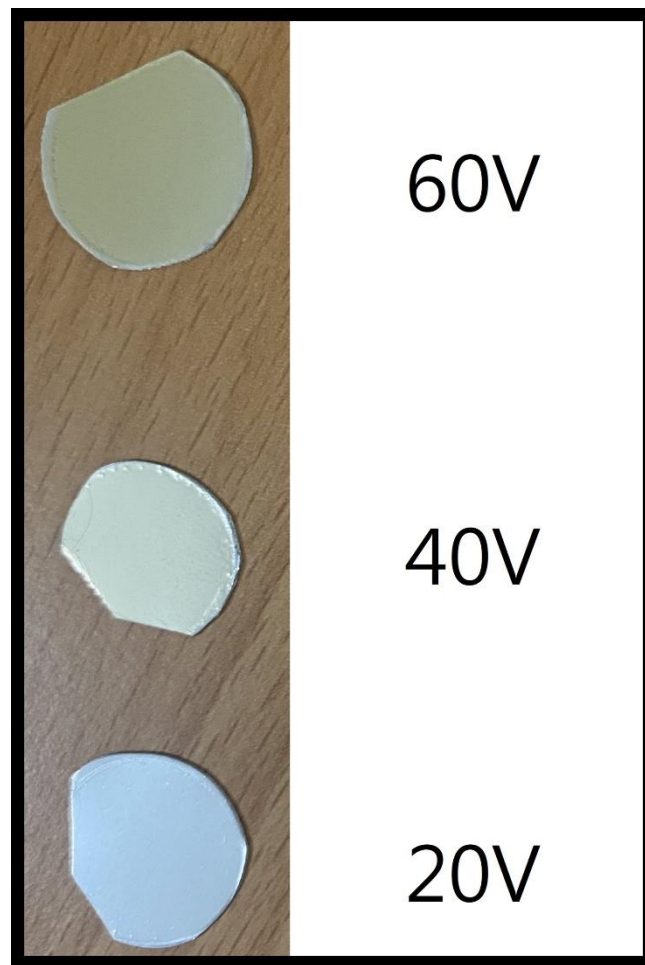


圖 3.1 陽極處理氧化鋁模板實體結構

## 3.2 場發射掃描式電子顯微鏡分析:

### 3.2.1 陽極氧化鋁模板表面孔洞結構分析

下列照片經由 FE-SEM 電子顯微鏡在 15000 倍數下所拍的二次陽極處理之基材氧化鋁模板，圖 (3. 2) 為 20V 陽極氧化鋁模板，其主要生成結構與圖 (3. 3) 歷年學長所用之參數 (40V、24H) 相近，同為有著圓形與六角形雙層組織的構造，不過下層的金相組織中形成了更多更密集圓形孔洞，而圖 (3. 4) 40V 與圖 (3. 5) 60V 的陽極氧化鋁模板同屬單層圓形孔洞的結構，依照電壓強度別產生出表面約 50nm 和 80nm 大小均勻且有著非常完整排列的奈米孔洞。

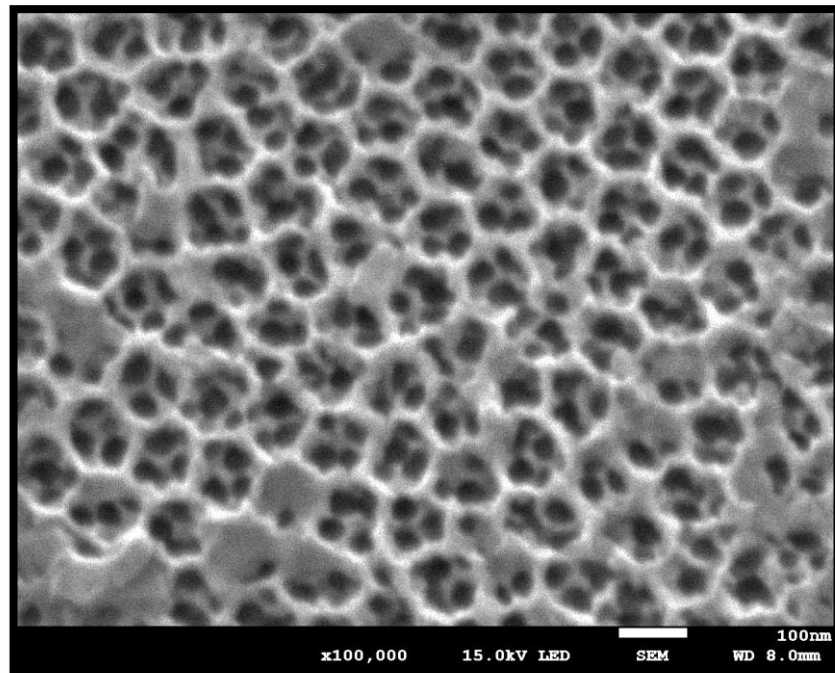


圖 3.2 20V、8H 陽極處理氧化鋁模板之表面

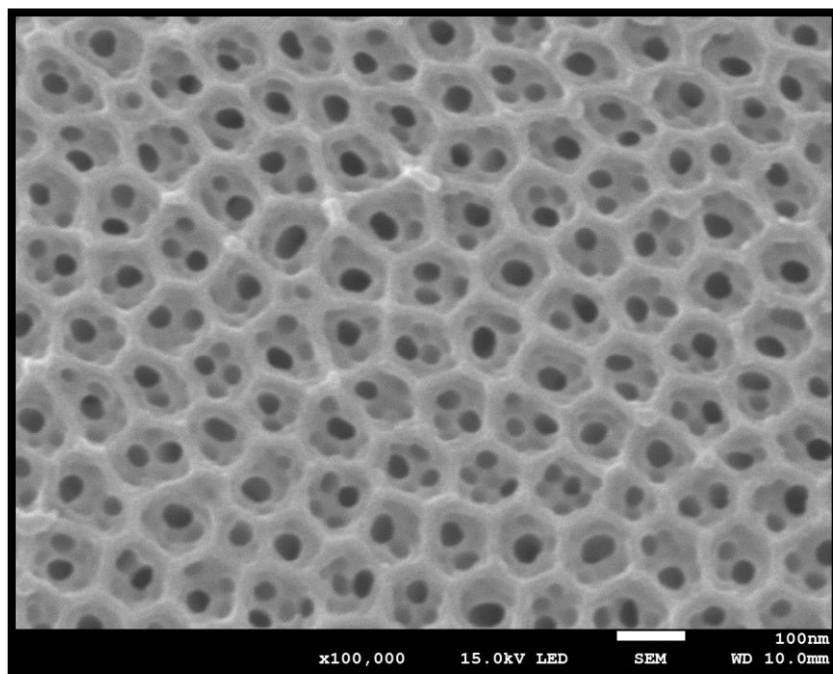


圖 3.3 40V、24H 陽極處理氧化鋁模板之表面

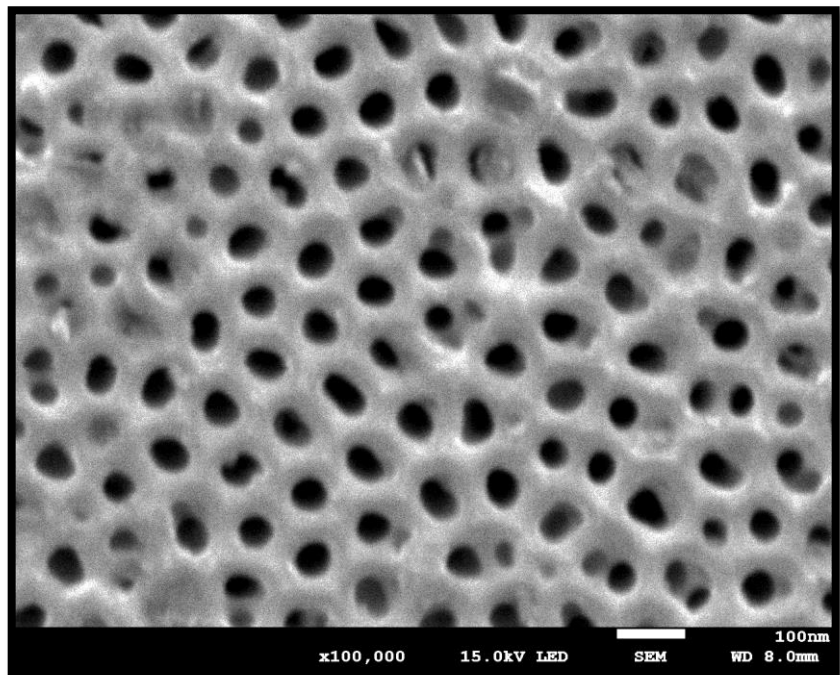


圖 3.4 40V、8H 陽極處理氧化鋁模板之表面

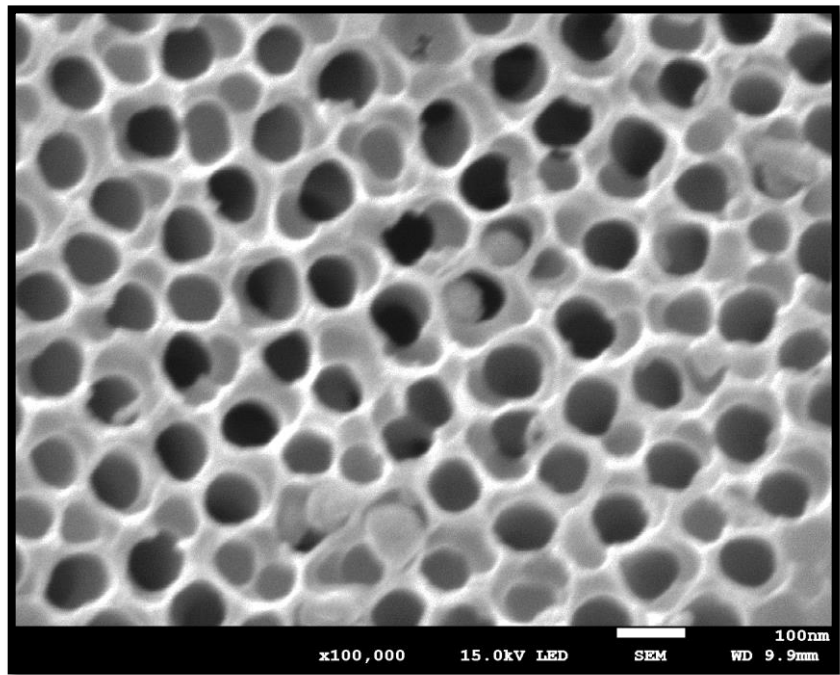


圖 3.5 60V、8H 陽極處理氧化鋁模板之表面

### 3.2.2 陽極氧化鋁模板截面結構分析

以下照片為陽極氧化鋁模板截面結構，可以發現圖(3.7)40V拍出來的結構最為完整，而圖(3.8)60V則是因結構侵蝕過薄而被撕裂的較不完整，最後圖(3.6)20V由於孔洞過於密集與結構過薄產生出導致參差不齊的景象。

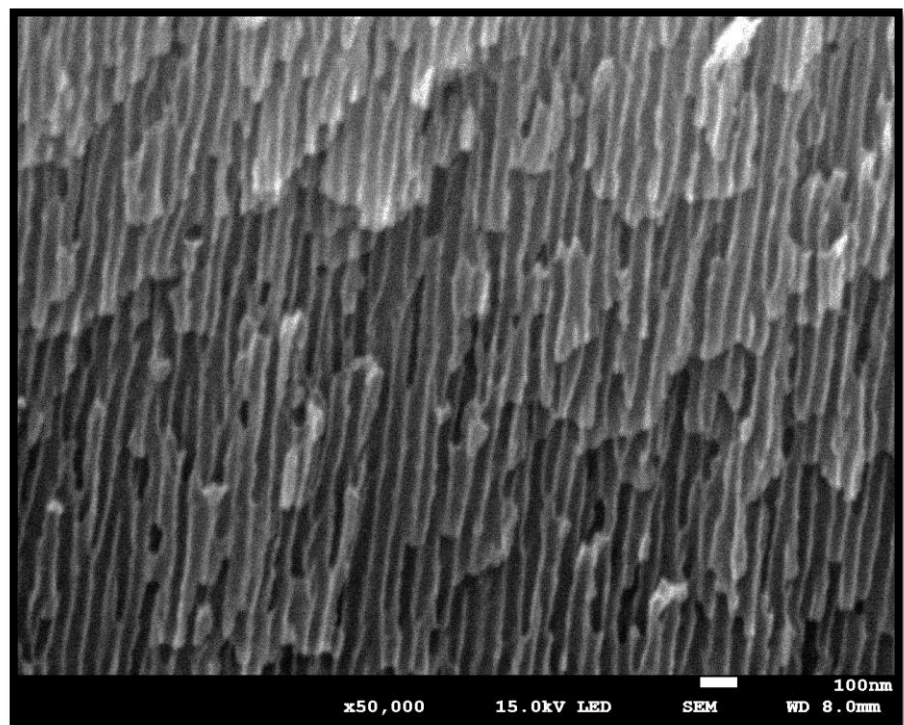


圖 3.6 20V 陽極處理氧化鋁模板之截面

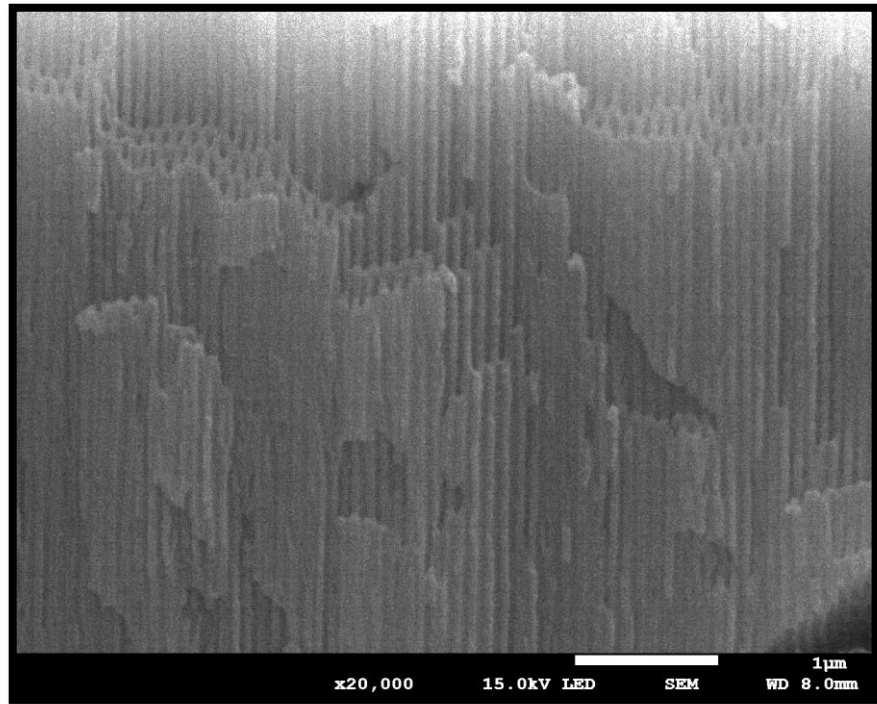


圖 3.7 40V 陽極處理氧化鋁模板之截面

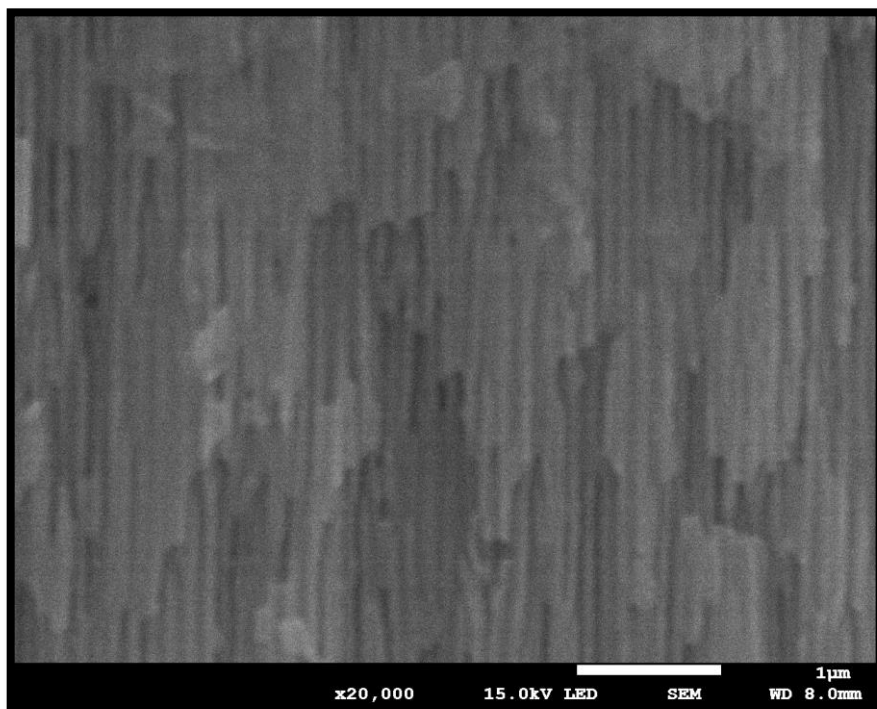


圖 3.8 60V 陽極處理氧化鋁模板之截面

## 第四章 結論

本研究通過一系列陽極處理氧化鋁技術，調整製程中的電壓參數並進行比對分析，深入探討了電壓在陽極氧化鋁製程中的關鍵作用。

研究結果顯示，電壓對氧化層微觀結構有顯著影響，較低電壓下形成的氧化層通常具有較小的孔徑和較高的孔密度，而較高電壓下形成的氧化層孔徑較大、孔密度較低。此外，隨著施加電壓的增加，氧化鋁層的厚度也顯著增加，這是因為較高的電壓能夠促進氧化反應的進行，從而形成更厚的氧化層。然而，當電壓超過某一臨界值時，厚度增加的速率會逐漸減緩，這可能是由於電場強度過高導致的局部過熱和電解液的降解所致。

綜上所述，陽極氧化鋁製程中的電壓是一個關鍵參數，直接影響到氧化層的厚度、表面形貌、微觀結構及最終的材料性能。在實際應用中，需要根據具體要求選擇合適的電壓，以平衡厚度、表面質量和性能等方面的需求，從而獲得最佳的製程結果。

## 參考文獻

- [1] Advanced Materials Research Vol. 647 (2013) pp111-116
- [2] Parkhutik V.P. and Shershulsky V.I. (1992) “Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminum” J.Phys. D, Appl.Sci., v.25, 1258–1263.
- [3]V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky, “Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminum,” J. Phys. D: Appl. Phys. 25, 1258 (1992).
- [4] Thompson G.E. and Wood G.C. (1983) “Anodic oxide films on aluminum” in: “Tretise on Mater.Sci. and Technol.”, Ed. J.C.Scully, vol.23, Marcel Dekker, N.Y., 61–153.
- [5] Thompson G.E. and Wood G.C. (1981) “Nucleation and growth of porous aluminum oxides”, Nature, 286,230–232.