

PACS: 61.80.Jh; 61.82.Pv
УДК 541.183.4

Получение сквозных пор с диаметром ≤ 50 нм в полиэтилентерефталатных (ПЭТ) пленках, облученных ионами Ag

И.В. Воробьева¹, Б.В. Зайцев², А.Ф. Кобец²

¹Харьковский Национальный университет им. Каразина,
Украина, 61077, Харьков, пл. Свободы, 4

²Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”,
Украина, 61108, Харьков, ул. Академическая, 1

Методами электронной микроскопии исследованы размеры и форма пор в ПЭТ пленках, облученных ионами Ag с энергией 1 МэВ/нукл, в зависимости от условий травления. Определены условия травления, позволяющие получать сквозные поры диаметром ≤ 50 нм. Предложен простой способ получения торцевых сколов протравленных пленок для исследования формы пор вдоль всей длины пробега ионов. Показано, что мембраны, полученные облучением ионами Ag, не уступают по своим характеристикам мембранам, полученным облучением более тяжелыми ионами.

Ключевые слова: мембраны, ионы Ag, сквозные поры, торцевые сколы, электронная микроскопия.

Методами електронної мікроскопії досліджені розміри та форма пор у ПЕТ плівках, опромінених іонами Ag з енергією 1 МэВ/нукл, в залежності від умов травлення. Визначені умови травлення, які дозволяють отримувати наскрізні пори діаметром ≤ 50 нм. Запропонований простий спосіб виготовлення торцевих відколів плівок для дослідження форми пор вздовж усього путі руху іонів. Показано, що мембрани, отримані опроміненням іонами Ag, мають характеристики не гірше ніж мембрани, отримані опроміненням більш важкими іонами.

Ключові слова: мембрани, іони Ag, наскрізні пори, торцеві відколи, електронна мікроскопія.

The through pores formation in PET films irradiated with Ag ions having the energy of 1 MeV/u was investigated by electron microscopy methods after different conditions of etching. The ion track etching process for obtaining through pores with diameters of ≤ 50 nm was established. A simple method for obtaining of the cross-section film was proposed. It was established that investigated membranes have the same properties as membranes irradiated by more heavy ions.

Keywords: membranes, Ar ions, through pores, cross-sections, electron microscope.

Трековые мембраны производятся во многих лабораториях мира и активно используются для качественной фильтрации нано- и микродисперсных объектов. Такие мембраны обладают уникальными фильтрационными свойствами, так как все поры в них сквозные и имеют одинаковый размер и ориентацию. Трековые мембраны наиболее часто получают облучением полимерных пленок высокоэнергетичными ионами Хе. Методы травления и сенсibilизации треков таких ионов исследованы во многих работах и в различных полимерах получены поры диаметром от десятков ангстрем до нескольких микрон. Гораздо меньше работ посвящено исследованию возможностей применения более легких ионов для производства трековых мембран [1-3]. Считается, что такие ионы создают в треках недостаточную дефектность для того, чтобы получать сквозные поры правильной цилиндрической формы с достаточно

маленьким диаметром. Для получения калиброванных пор цилиндрической формы необходимо, чтобы скорость травления треков была существенно выше скорости травления неповрежденного полимера. Для повышения скорости травления треков используют различные методы сенсibilизации, предшествующие химическому травлению (окисление кислородом воздуха, фотоокисление, воздействие различными растворителями). На стадии сенсibilизации происходит увеличение дефектности полимера в зоне треков, что позволяет дополнительно повысить скорость травления треков в 10 и более раз [4-6]. Некоторые методы сенсibilизации для увеличения скорости травления треков ионов Ag исследованы в [7-8] и их применение позволило получить сквозные поры диаметром $\geq 50-60$ нм.

Наиболее активно производством и исследованием свойств трековых мембран занимаются в ОИЯИ (г. Дубна, Россия). Для облучения там используется

циклотрон ИЦ-100, который позволяет получать ионы Ne, Ar, Kг и Хе с энергией 1 МэВ/нукл и интенсивностью до 10^{11} с⁻¹ [9]. Наиболее качественные мембраны получены при облучении ионами Хе. В Национальном научном центре Харьковский физико-технический институт (ННЦ ХФТИ) для получения трековых мембран используется начальная (предобдирочная) секция линейного ускорителя тяжёлых ионов ЛУМЗИ, которая позволяет облучать полимерные плёнки ионами Ne и Ar, ускоренными до энергии 1 МэВ/нуклон. Применение линейных резонансных ускорителей позволяет значительно сократить энергозатраты, чем при использовании циклических ускорителей, т.е. уменьшить стоимость мембран. Данная работа выполнена с целью показать, что использование ионов Ar позволяет получать мембраны, свойства которых не уступают мембранам, полученным облучением более тяжёлыми ионами.

Для эффективного использования мембран необходимо знать не только размеры пор на поверхностях мембраны, но размеры и форму пор во всем объёме пленки. В последние годы научились получать мембраны с порами конической и более сложной формы и показано, что качество фильтрации зависит не только от размеров, но и от формы пор [10-11]. Наиболее эффективным методом исследования размеров и формы пор как на поверхности, так и в объёме пленки являются методы электронной микроскопии. Методы исследования пор на поверхности мембран хорошо изучены и мало отличаются от стандартных методов исследования поверхностей твердых тел. Для исследования пор в объёме пленки необходимо уметь раскалывать пленку так, чтобы скол прошел перпендикулярно поверхности пленки (торцевой скол). Затем исследовать поверхность скола в сканирующем электронном микроскопе. Исследование пор на поверхности торцевых сколах проводилось в достаточном большом количестве работ [10-12]. Однако, методика получения торцевых сколов не описана ни в одной известной нам работе. Приводятся только фотографии сечения пор и полностью отсутствуют какие-либо практические рекомендации. Мы предложили простой способ получения качественных торцевых сколов для исследования формы и размеров пор в объёме пленки методами сканирующей электронной микроскопии.

Методика эксперимента

Объектом исследования была полиэтилентерефталатная (ПЭТ, $\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -) пленка толщиной 6 мкм. ПЭТ часто используется для производства трековых мембран, т.к. этот полимер обладает хорошими прочностными свойствами и удобен при обработке. Пленки облучали

ускоренными ионами аргона с энергией 1 МэВ/нуклон на Харьковском линейном ускорителе тяжелых ионов ЛУМЗИ [13-14]. Доза облучения соответствовала плотности треков $5 \times 10^6 - 10^8$ см⁻².

В данной работе мы применили метод сенсibilизации, заключающийся в двойной обработке пленки перед травлением: облучении ультрафиолетом (УФ), и выдержке в растворителе. Идея такой двойной обработки заключается в следующем. Под действием УФ в треках увеличивается число карбоксильных групп, обрывки полимерных цепей стабилизируются и не имеют возможности соединиться, т.е. сохраняется устойчивая дефектность в зоне трека [14]. Под действием растворителя увеличивается свободный объем в зоне трека вследствие кристаллизации [6]. После двойной обработки травитель быстрее проникает в ядро трека за счет увеличения свободного объема, а обломки полимерных цепей, зафиксированные УФ облучением, легче выводятся травителем. Ранее мы исследовали влияние такой двойной обработки на травление треков ионов Ar и установили, что скорость травления вдоль треков увеличивается в несколько раз [8-9].

Источником УФ являлась ртутная лампа, имеющая максимум излучения в интервале длин волн 320 – 360 нм. В качестве растворителя был выбран диметилформамид (ДМФ), который значительно увеличивает скорость травления треков тяжелых ионов [15-16]. Все образцы облучались УФ в течение 6 часов. При такой длительности облучения в треках ионов Ar обеспечивается максимальная дефектность [17-18]. Перед травлением образцы выдерживались в ДМФ в течение 15 минут при комнатной температуре. В качестве травителей использовались 2N и 0.5N растворы NaOH, травление проводилось при 70°C.

Форма и размеры пор исследовались как на поверхности, так и в объёме протравленных плёнок методами электронной микроскопии. Поры на торцевых сколах исследовались в растровом электронном микроскопе (РЭМ, JSM-840), поры на поверхности исследовались в трансмиссионном электронном микроскопе (ТЕМ-125) методом реплик. Чтобы при просмотре в РЭМ заряд стекал с поверхностями плёнки и не возникало пробоя, мембрана покрывалась проводящим слоем. Такое покрытие мы создавали, напыляя на обе поверхности и торец расколотой пленки слой золота. Экспериментально установлено, что эффективная толщина золота, при которой получается стабильное изображение, должна быть $\geq 10-15$ нм.

Результаты исследований и их обсуждение

1. Методика приготовления торцевых сколов.

Из литературных данных [10-12] следует, что раскалывание мембран производится при температуре жидкого азота и расколоть мембрану можно при условии, если ее пористость $\geq 10\%$. Однако оказалось, что при погружении в жидкий азот пленка остается пластичной и не раскалывается даже после длительной выдержки в жидком азоте, а разрез при температуре жидкого азота деформирует поры, искажая их форму. Даже при большом диаметре пор пленка не раскалывается и изображение на торце полностью смазано.

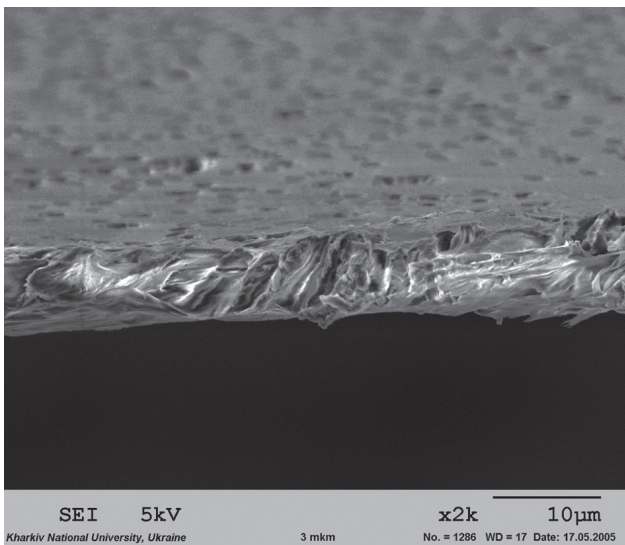


Рис. 1. Изображение разреза сухой мембраны с порами диаметром ≈ 2 мкм.

На рис. 1 показан, полученный в РЭМ, снимок поверхности торцевого разреза пленки в жидком азоте. Пленка была заранее протравлена и поры имели диаметр ≈ 2 мкм. Эти поры на поверхности мембраны видны в верхней части рис. 1 в виде темных пятен.

Видно, что картина на торце не дает никакой информации о размерах и ориентации пор. Мы предположили, что пленку можно будет расколоть, если заполнить поры какой-нибудь жидкостью. Эта жидкость будет замерзать при температуре жидкого азота и охрупчивать пленку. Надо было подобрать такую жидкость, чтобы она, во-первых, хорошо проникала в поры, а, во-вторых, не очень быстро испарялась, чтобы можно было расколоть пленку до того, как вся жидкость испарится. В качестве заполняющей поры жидкости мы выбрали 50 % раствор спирта в воде. Протравленные пленки с диаметром пор 0.5 мкм мы выдерживали в этом растворе в течение различных промежутков времени: 0,5, 1, 2, 3 часа. Затем пленки погружались

в жидкий азот и сразу раскалывались. Эксперименты показали, что пленки с порами диаметром ≈ 0.5 мкм раскалываются только после выдержки в растворе в течение времени ≥ 2 час. При меньшей выдержке в растворе поры видны только вблизи поверхности (Рис. 2). Поры меньшего диаметра нужно выдерживать еще более длительное время. Видимо, раствор не успевает проникать в поры по всему объему пленки и центральная часть пленки после раскалывания оказывается смазанной.

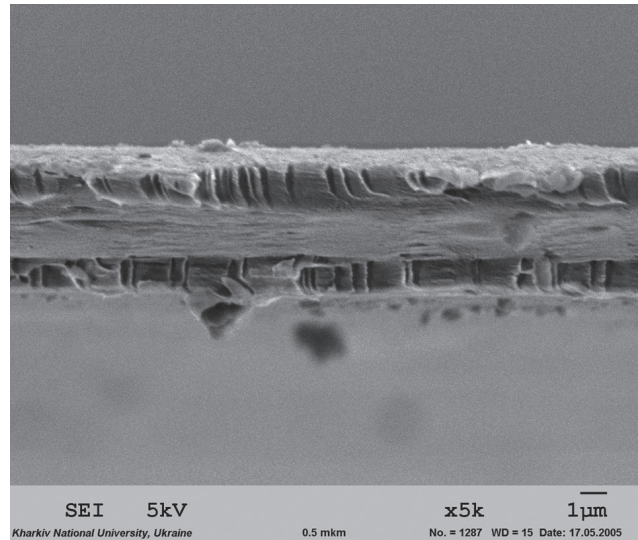


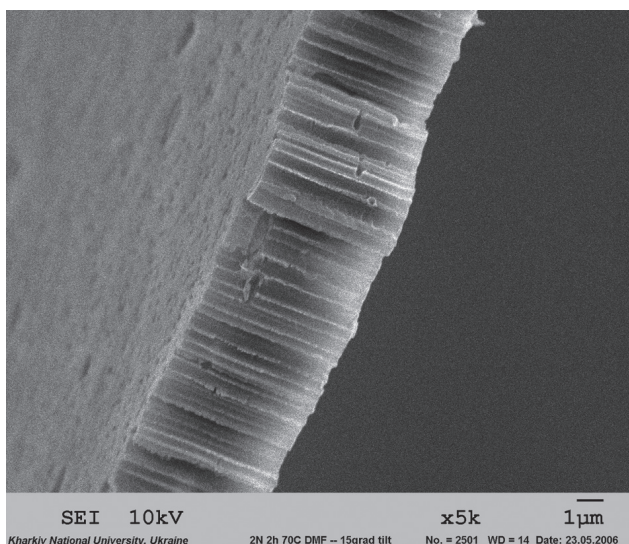
Рис. 2. Торцевой скол мембраны, выдержанной перед раскалыванием в растворе спирта в воде в течение часа.

Эти эксперименты показали, что для того, чтобы расколоть пленку, поры должны быть полностью заполнены жидкостью. Поэтому мы предположили, что удобнее всего будет раскалывать пленку сразу после травления, без высушивания. Установлено, что мембраны, помещенные в жидкий азот сразу после травления, легко раскалываются, причем их можно расколоть даже, если их пористость $< 10\%$. Мы успешно раскалывали мембраны, пористость которых была гораздо меньше 10%. На рис. 3 показан торцевой скол (а) и поверхность (б) мембраны с порами диаметром 70 нм и пористостью $\approx 8\%$.

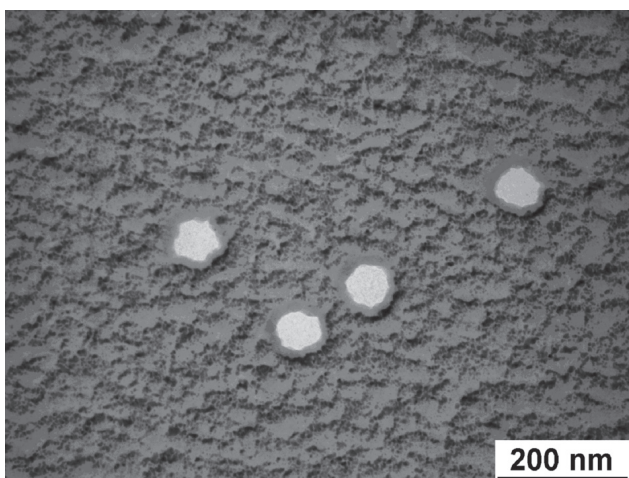
2. Получение мембран с порами диаметром ≈ 50 нм

Для травления узких сквозных каналов мы выбрали такие травитель и температуру травления, чтобы растравливание пор в ширину было пренебрежимо мало, а происходило только травление дефектной области трека в глубину пленки. Анализ литературных и полученных нами данных показал, что такие условия травления наиболее вероятно должны реализоваться при травлении ПЭТ пленок в травителях

слабой концентрации при температуре $\geq 50^\circ\text{C}$. В таких травителях скорость травления бездефектных участков пленки пренебрежимо мала. Применяя методы сенсбилизации, повышающие дефектность в зоне трека, можно добиться значительного увеличения только линейной скорости травления треков. В качестве травителей использовали 0.5N и 2N растворы NaOH и производили травление при 70°C . Ранее [8, 19] исследовался процесс травления пор в этих же травителях при температуре травления 55°C . Минимальный диаметр сквозных пор, который нам удалось получить при такой температуре травления, был равен 60 нм. Повышение температуры травления до 70°C показало, что линейная скорость травления пор увеличивается быстрее, чем при травлении при более низких температурах. Это значительно сокращает время прорыва, в течение которого формируются сквозные поры, что позволяет получать поры меньшего диаметра.



а



б

Рис. 3. Мембрана с порами диаметром 70 ± 5 нм. а - торцевой скол, б - поры на поверхности.

Мы установили, что в малоцентрированном травителе (0.5N раствор NaOH) линейная скорость травления пор больше радиальной более, чем на два порядка. Вследствие небольшой радиальной скорости травления увеличение диаметра пор происходит медленно, что позволяет получать мембраны с порами, диаметр которых ≤ 50 нм. Мембрана с порами диаметром 50 ± 5 нм показана на рис. 4. Однако, даже

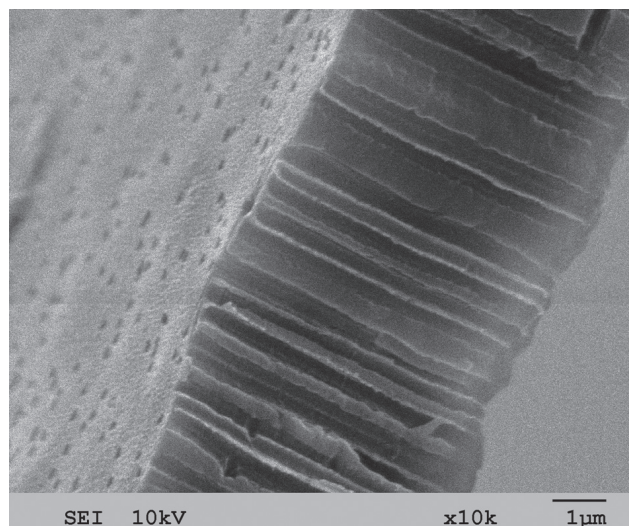


Рис. 4. Мембрана с порами диаметром 50 ± 5 нм. Травление производилось в 0.5N растворе NaOH при 70°C .

при температуре травления 70°C , время травления, необходимое для формирования сквозных пор, очень велико (≈ 150 мин).

Длительное травление является основным недостатком этого режима, так как делает этот режим

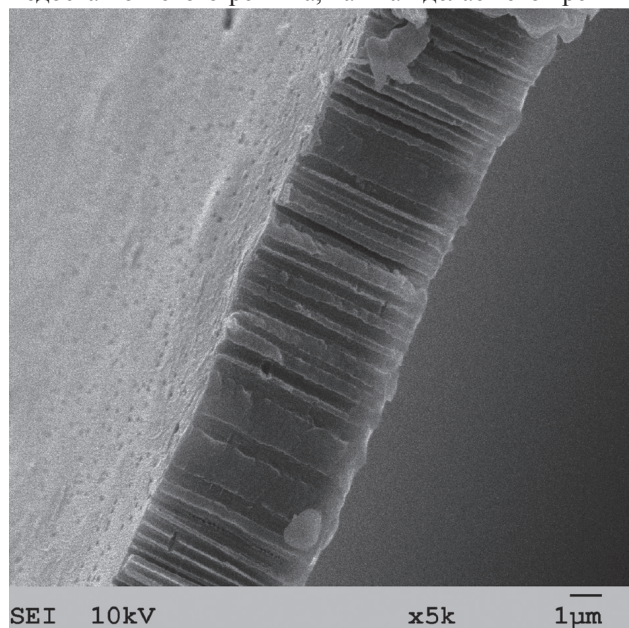


Рис. 5. Мембрана с порами диаметром 45 ± 5 нм. Травление производилось в 2N растворе NaOH при 70°C .

интересным только для научных исследований, но малоэффективным для производства мембран большой площади.

При травлении в более концентрированном травителе (2N раствор NaOH) процесс травления и увеличение диаметра пор происходят быстро. При 70 °С и радиальная, и линейная скорости травления пор почти на порядок превышают скорости травления в 0.5N травителе. Уже за 15 минут травления протравливаются сквозные поры диаметром ≈ 50 нм. Дальнейшее поступление свежего травителя приводит к быстрому увеличению диаметра пор, что дает возможность получать заданный размер пор за относительно короткое время. Минимальный диаметр сквозных пор, полученных нами при таком режиме травления, равен 45 ± 2 нм. Электронномикроскопический снимок торцевого скола такой мембраны показан на рис. 5.

Выводы

1. Предложены условия сенсibilизации и травления треков, позволяющие получать в ПЭТ пленке, облученной ионами Ag, сквозные поры, диаметр которых изменяется в пределах от ≤ 50 нм до нескольких микрон. Так же, как при облучении более тяжелыми ионами, все поры имеют цилиндрическую форму и их диаметр не меняется по всей толщине пленки.

2. Предложен простой способ получения торцевых сколов протравленных пленок для исследования формы и размеров пор в объеме пленки методами сканирующей электронной микроскопии.

3. Установлено, что повышение температуры травления до 70 °С, приводит к тому, что линейная скорость травления пор увеличивается быстрее, чем радиальная. В 2N травителе при такой температуре травления можно получать поры с диаметром ≤ 50 нм за относительно короткие времена травления. Такие мембраны по своим характеристикам не уступают мембранам, полученным облучением более тяжелыми ионами.

1. С.П. Третьякова, Г.Н. Акапьев, В.С. Барашенков, Л.И. Самойлова, В.А. Щеголев. Россия, Дубна, ОИЯИ, 12-9526 (1976).
2. H.V. Lück, H. Matthes, B. Gemende, B. Heinrich, W. Pfestorf, W. Seidel and S. Turuc. Nucl. Instr. and Meth., B50, 395 (1990).
3. P. Apel, A. Schulz, R. Spohr, C. Trautmann, V. Vutsadakis. Nucl. Instr. and Meth., B 146, 468 (1988).
4. Т.Е. Рудакова, С.С. Кулева, Л.И. Самоцлова. Россия, Высокомолярные соединения, т. 22А, N 2, 443 (1980).

5. P.Yu. Apel, L.I. Kravets. Russia, Dubna, JINR, 12-89-729 (1991).
6. H. B. Lück. Nucl. Instr. and Meth., 200, 517 (1982).
7. V.A. Bomko, A.F. Burban, A.F. Kobets, A. Kryshthal, I.V. Vorobyova, B.V. Zajtsev. Nucl. Instr. and Meth. B 266, 256 (2008).
8. В.А. Бомко, А.Ф. Бурбан, И.В. Воробьева, Б.В. Зайцев, А.Ф. Кобец, А.П. Кришталь. Вісник ХНУ, с. Фізика, 10, 71 (2007).
9. G.N. Flerov, P.Yu. Apel, A.Yu. Didik, V.I. Kuznecov, R.S. Oganessian. Russia, Dubna, JINR, DP7-88-696 (1988).
10. P.Yu. Apel, I.V. Blonskaya, S.N. Dmitriev, O.L. Orelovich, A. Presz, B. Sartowska. Nanotechnology, 18 (2007).
11. P.Yu. Apel, S.N. Dmitriev, D. Root, V.A. Vutsadakis. Particles and Nuclei, Letters, 4, 101 (2000).
12. P.Yu. Apel, I.V. Blonskaya, S.N. Dmitriev, O.L. Orelovich, B. Sartowska. Journal of Membrane Science, 289, 393 (2006).
13. V.A. Bomko, A.F. Kobec, Yu.P. Mazalov, B.I. Rudyak, Ukr. Journal of Phys., 43, N9, 1144 (1988).
14. V.A. Bomko, A.F. Dyachenko, A.F. Kobets, Yu.P. Mazalov, B.I. Rudyak, A.V. Pipa, Review of Scientific Instruments, 69, N10, 3537 (1998).
15. H. B. Lück, Nucl. Instr. and Meth., 200, 497 (1982).
16. B. Lück. Nucl. Instr. and Meth., 213, 507 (1983).
17. P. Yu. Apel. Radiat. Measurements, 25, N1-4, 667 (1995).
18. H.V. Lück, H. Matthes, B. Gemende, B. Heinrich, W. Pfestorf, W. Seidel and S. Turuc. Nucl. Instr. and Meth., B50, 395 (1990).
19. M.T. Bryk, A.F. Kobets, A. Kryshthal, I.V. Vorobyova, B.V. Zajtsev. Nucl. Instr. and Meth. B 251, 419 (2006).