## Бомко В. О., Бурбан А. Ф., Воробйова І. В., Зайцев Б В., Кобець А. П., Кришталь О. П.

# ЕЛЕКТРОННОМІКРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ТРАВЛЕННЯ ТРЕКІВ ПРИСКОРЕНИХ ЙОНІВ АРГОНУ В ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНИХ ПЛІВКАХ

Методами електронної мікроскопії досліджено зміну діаметра й глибини пор у процесі травлення поліетилентерефталатних (ПЕТФ) плівок, опромінених йонами Ar з енергією 1 МеВ/ нуклон. Травлення плівки проводилось 0,5N розчином NaOH за температури 55°C і 70°C. Використано два методи сенсибілізації: перший полягав в опроміненні плівок ультрафіолетом (УФ) і витримці в диметилформаміді (ДМФ), другий (традиційний) тільки в опроміненні УФ. Визначено час травлення (час прориву), необхідний для формування наскрізних пор мінімального радіуса. Виконано оцінки лінійної й радіальної швидкостей травлення пор. Установлено, що після першого режиму сенсибілізації лінійна швидкість травлення пор збільшується більше, ніж радіальна, і діаметр та глибина пор більші. Це дає можливість одержувати наскрізні пори меншого діаметра, ніж при використанні другого режиму сенсибілізації.

Трекові мембрани є унікальними фільтрами, тому що всі пори в них мають однакові розміри й орієнтацію. Це дає змогу проводити надтонку фільтрацію, неможливу при використанні інших типів фільтрів. При створенні трекових мембран найчастіше використовуються високоенергетичні важкі йони, які створюють у треках достатню дефектність для того, щоб швидкість травлення уздовж треків v, (назвемо цю швидкість лінійною) була набагато більше за радіальну швидкість травлення  $v_r$ . При  $v_r >> v_r$  вдається одержувати наскрізні пори досить маленького діаметра. Наприклад, при травленні треків йонів Хе з енергією 1 МеВ/нуклон у ПЕТФ плівках отримано наскрізні пори діаметром > 10нм [1, 2]. Вважається, що при опроміненні більш легкими йонами (типу іонів Ar) неможливо одержати в ПЕТФ плівках наскрізні пори діаметром < 0,1 мкм [3, 4]. Дефектність у ядрі треку таких йонів недостатня для того, щоб виконувалася необхідна для травлення наскрізних пор нанорозмірів умова  $v_{1} >> v_{r}$ . Однак проведені нами експерименти засвідчили, що вибір певних умов сенсибілізації дає змогу помітно збільшити лінійну швидкість травлення треків йонів Ar у ПЕТФ плівках і одержати наскрізні пори діаметром < 0,1мкм [5,6].

У цій роботі описано продовження досліджень методів сенсибілізації й умов травлення треків йонів Ar у ПЕТ плівках для одержання наскрізних пор малого діаметра. Аналіз даних, отриманих нами та іншими вченими, дав змогу припустити, що відношення v<sub>1</sub>/v<sub>2</sub> буде максимальним при травленні треків йонів Ar у розчині NaOH слабкої концентрації. У такому розчині швидкість травлення неопромінених ділянок плівки є невеликою, і розміри пор в основному визначатимуть травленням лише дефектної області треку. У процесі травлення в 0,5 N розчині NaOH досліджувалась початкова стадія формування пор у ПЕТФ плівках, опромінених йонами Ar. Особливість експериментів полягала в тім, що дані про глибину й діаметр пор ми одержували, прямо вимірюючи ці величини в електронному мікроскопі. У всіх відомих нам роботах таку інформацію одержано непрямими методами (кондуктометричним або методом бульбашки) [1, 7-11]. За великих доз опромінення такі дані можуть бути перекручені й у зв'язку з наявністю пор, що перекрилися, й у зв'язку з тим, що не всі пори одночасно стають наскрізними. Використана нами методика дала змогу вимірювати діаметр і глибину тільки ізольованих наскрізних пор, а не з огляду на пори, що перекрилися.

#### Методика експерименту

ПЕТФ (-COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) плівку товщиною 6 мкм опромінювали прискореними йонами аргону з енергією 1 МеВ/нуклон на Харківському лінійному прискорювачі важких йонів ЛУМЗІ [12-13]. Доза опромінення відповідала щільності треків 107 — 5·108 см<sup>2</sup>. Джерелом УФ

<sup>©</sup> Бомко В. О., Бурбан А. Ф., Воробйова І. В., Зайцев Б. В., Кобець А. П., Кришталь О. П., 2007

була ртутна лампа, що має максимум випромінювання в інтервалі довжин хвиль 320-360 нм. Для сенсибілізуючої обробки обрано диметилформамід (ДМФ), що значно збільшує швидкість травлення і треків важких йонів [14–17], і треків йонів Ar [3, 4]. Усі зразки опромінювали УФ протягом 6 год, що забезпечувало максимальну дефектність [3]. Перед травленням у розчині NaOH половину зразків обробляли у ДМФ протягом 15 хв за кімнатної температури. Травлення пор проводили у 0,5 N розчині NaOH і за 55 °C і 70 °С. У всіх випадках травлення обробляли одночасно 2 зразки: один – опромінений УФ і витриманий у ДМФ (перший режим сенсибілізації), другий – тільки опромінений УФ (другий режим сенсибілізації). Форму й розміри пор досліджували як на поверхні, так і в об'ємі плівок методами електронної мікроскопії. Для дослідження пор в об'ємі плівок зразки розколювали в рідкому азоті. Перед переглядом у растровому електронному мікроскопі (JSM-840) на торцевий відкол і обидві поверхні плівки у вакуумі 10<sup>-5</sup> Торр напилювали шар золота товщиною 20-25 нм. За такої товщини золота заряд легко стікав із поверхонь плівки й виходило стабільне зображення пор на торцевому відколі. Пори на поверхні плівок досліджували в трансмісійному електронному мікроскопі (ТЭМ-125) методом відтінених реплік.

### Результати досліджень

#### і їхнє обговорення

рис. 1 послідовно показано пори на торцевих відколах залежно від режиму сенсибілізації й часу травлення за 55 °С. Пори мають вигляд перпендикулярних поверхням плівки штрихів.

Видно, що для кожного часу травлення довжина пор більше в зразках, витриманих у ДМФ. Після 2,5 год травлення у зразках, опромінених УФ, пори проявились тільки поблизу поверхонь (а. верхній ряд). За такого самого часу травлення в зразках, опромінених У $\Phi$  і витриманих у ДМ $\Phi$ , пори проявились на третину товщини плівки (а, нижній ряд). Після травлення протягом 3,75 год в зразку, обробленому за першим режимом сенсибілізації, проявилися наскрізні пори (с, нижній ряд), а після другого режиму сенсибілізації в центральній частині торцевого відколу залишається непротравлена ділянка (с, верхній ряд). Установлено, що з часом травлення довжина пор збільшується поступово й пори стають наскрізними після досить тривалого травлення. Проміжок часу, після якого пори при травленні стають наскрізними, називатимемо часом прориву, так само як у [1]. Час прориву для першого режиму сенсибілізації дорівнює ( $200 \pm 10$ ) хв, а для другого режиму –  $(270 \pm 10)$  хв. Знаючи час прориву, можна оцінити лінійну швидкість травлення пор для обох режимів сенсибілізації, вважаючи, що за цей час пора проявилася на половину товщини плівки. Для першого режиму сенсибілізації лінійна швидкість травлення

дорівнює 15 нм/хв, а для другого — 11 нм/хв.



Рис. 1. Залежність довжини пор на торцевих відколах від часу травлення й способу сенсибілізації. Час травлення: *a* – 2,5 год, *б* – 3,5 год, *с* – 3,75 год. Верхній ряд – сенсибілізація УФ, нижній – УФ і ДМФ. Температура травлення – 55 °С

## Дані про довжину пор залежно від режиму сен-

<i>t</i> , хвилин	90	150	180	210	225	300	<i>v</i> ,НМ∕ХВ
L, мкм, УФ, ДМФ	1,2	2	2,4	3			16
<i>L</i> , мкм, УФ	0,7	1,0	1,5	1,8	2,2	3	11

Таблиця 1. Довжина пор L залежно від часу травлення *і* і режиму сенсибілізації й швидкості травлення треків *v* у глибину плівки за різних режимів сенсибілізації. Температура травлення – 55 °C



Рис. 2. Залежності довжний пор L на торцевих відколах від режиму сенсибілізації і часу травлення за 55 °C

В останньому стовпчику табл. 1 наведено значення лінійних швидкостей травлення треків, виявлених по нахилах прямих на рис. 2. Ці значення швидкостей відповідають значенням, отриманим з даних про часи прориву. Видно, що лінійна швидкість травлення треків майже в 1,5 раза більша в зразках, оброблених ДМФ. Вплив  ${\rm Д}{\rm M}\Phi$  на швидкість травлення треків йонів Ar виявився меншим, ніж у [14], де витримка в ДМФ збільшувала швидкість травлення треків йонів Ar у поліестрі в 37 разів. Цю розбіжність може бути зумовлено такими причинами. Енергія йонів Ar в [14] була значно більшою, ніж 1 Мев/нукл, що призводило до більших енергетичних втрат, тобто до більшої дефектності в зоні треку. Крім того, на швидкість травлення треків впливає структура полімеру (щільність, наявність домішок, пор тощо), що залежить від фірми виробника. В [14] не зазначено, який тип поліестра використовувався.

Діаметр пор вимірювали за електронномікроскопічними знімками пор на поверхні. Для кожного часу травлення середнє значення діаметра пор визначали в результаті виміру не менше 50 пор. Досліджуючи торцеві відколи, відповідно до певного часу травлення встановлювали, чи є спостережувані на поверхні пори наскрізними. Дані про діаметри пор залежно від часу травлення для обох режимів сенсибілізації подано в табл. 2. У табл. 2 напівжирним шрифтом виділено значення діаметрів накрізних пор. Видно, що за будь-якого часу травлення діаметри пор більші в зразках, оброблених за першим режимом сенсибілізації.

Підвищення температури травлення до 70 °C дало змогу одержати наскрізні пори набагато меншого діаметра, ніж за 55 °C. На рис. З подано фото торцевих відколів зразків, протравлених у тому самому травнику за 70 °C протягом 150 хв. Як бачимо, в зразку, обробленому ДМФ, проявилися наскрізні пори (світлі лінії, що відповідають порам, перетинають увесь об'єм плівки. У необробленому ДМФ зразку в середині плівки (центральна частина торцевого відколу) залишається непротравлена ділянка.

Пори на поверхні цих зразків показано на рис. 4. Видно, що діаметри пор значно більші в зразку, обробленому за першим режимом сенсибілізації. Всі пори мають круглу форму. Їхній діаметр дорівнює  $(50 \pm 10)$  нм для першого режиму сенсибілізації й  $(40 \pm 10)$  нм — для другого. Однак, як засвідчують фотографії торцевих відколів, пори в зразку, не обробленому ДМФ, не є наскрізними (рис. 3, б).

Графіки залежності діаметрів пор від часу й температури травлення подано на рис. 5. Видно, що за 55 °С діаметр пор лінійно збільшується згодом травлення для обох режимів сенсибілізації. За 70 °С ми спостерігаємо відхилення від лінійної залежності в області малих діаметрів пор.

Порівняємо наші дані щодо травлення треків йонів Ar із даними щодо травлення треків важчих йонів. У [1] ПЕТФ плівки опромінювали важчими йонами (Xe, Au, U). Дані про розмір пор отримували шляхом вимірювання електропровідності зразків у процесі травлення в 0,1 N розчині NaOH за 80 °C. Автори спостерігали три стадії травлення. На першій, швидкій, стадії витравлюється ядро треку діаметром 10–15 нм. Друга стадія відповідає травленню галотреку – області, що оточує ядро треку. Передбачається, що в цій області структура полімеру зміцнена за рахунок впровадження сюди при формуванні треку обривків полімерних ланцюгів з області

/ <b>VDD</b>		210	225	255		270
<i>t</i> , хвн.шн		210	225	200		270
d, nm (UV, ДМФ)		55 ± 10	$75 \pm 10$	$110 \pm 10$ 13		$130 \pm 10$
d, nm (UV)	8	40 ± 10	$50 \pm 10$	80 ± 1	0	$100 \pm 10$
			a			
			T = 70 °C			
t. XBILIUH	130	150	180	210	240	27

Таблиця 2. Значення діаметрів пор за різного часу травлення в 0,5 N розчині NaOH при 55 °C (а) і 70 °C (б)

			а		1	
		3	<i>T</i> = 70 °C			
<i>t</i> , хвилин	130	150	180	210	240	270
d, nm (UV, DMF)	40±10	50±10	70±10	120±20	200±20	300±20
d, nm (UV)		40±10	50±10	80±10	120±200	180±20

6





Рис. 3. Торцеві відколи ШЕТФ плівок, оброблених протягом 150 хв у 0,5 N розчині NaOH за 70 °C: *a* – перший режим сенсибілізації, *б* – другий режим сенсибілізації



Рис. 4. Пори на поверхні плівок, оброблених протягом 150 хв у 0,5 N розчині NaOH за 70 °C: а – перший режим сенсибілізації, б – другий режим сенсибілізації



Рис. 5. Залежності діаметрів пор від режиму сенсибілізації, часу й температури травлення (підкреслено точки, що відповідають діаметрам некрізних пор)

ядра. Розміри цієї області досягають 100 нм. Потім починається третя стадія, що відповідає травленню неушкодженого полімеру, де травлення відбувається з постійною швидкістю, більшою, ніж швидкість травлення гало, але значно меншою, ніж швидкість травлення ядра треку. Наші дані (рис. 5) свідчать, що за 55 °С проходить лише третя стадія травлення, коли його швидкість лінійно залежить від часу. Якщо травлення відбувається за 70 °С, ми спостерігаємо відхилення від лінійної залежності в області діаметрів < 0,1 нм. Вихід на лінійну залежність відбувається після того, як діаметр пор стає > 80 нм. Ця величина, можливо, характеризує розмір області гало в треках йонів Ar у ПЕТФ плівках. У наших експериментах ми не спостерігаємо першу стадію травлення. Це, можливо, пов'язане з тим, що дефектність у ядрі треків йонів Аг набагато менше, ніж для важчих йонів. Тому швидкість травлення треків йонів Ar у глибину плівки не так сильно перевершує радіальну швидкість травлення, як для важчих йонів. Навіть на початковій стадії травлення треків йонів Аг витравлюється не тільки область ядра трека, а й навколишня область гало, що призводить до збільшення не тільки глибини пори, що формується, а й її діаметра.

НАУКОВІ ЗАПИСКИ. Том 66. Хімічні науки і технології

Скориставшися даними табл. 2 і рис. 5, порівняємо радіальну (у) швидкість травлення пор із лінійною (v,). Лінійну швидкість травлення пор за 70 °C, так само, як за 55 °C, визначимо з даних про час прориву (т) і товщині плівки. Ми з'ясували, що для першого режиму сенсибілізації час прориву за 70 °С становить 140 хв, для другого режиму - 200 хв. За товщин плівки 6 мкм швидкості травлення пор у глибину плівки дорівнюють 21,5 нм/хв і 15 нм/хв для першого й другого режимів сенсибілізації відповідно. За час прориву діаметри наскрізних пор досягли відповідно 50 нм і 70 нм. Це відповідає радіальній швидкості травлення пор, що дорівнює 0,18 нм/хв для першого режиму сенсибілізації й 0,175 нм/хв для другого. Зазначимо, що така оцінка радіальної швидкості не враховує, що радіальні швидкості травлення ядра треку й області гало можуть істотно відрізнятися [1]. Виконані нами оцінки характеризують середню радіальну швидкість травлення при формуванні наскрізних пор мінімального діаметра. Аналогічним чином ми знайшли значення ivl i v, для плівок, протравлених за 55 °С. Дані про часи прориву, радіальну і лінійну швидкості травлення пор для обох режимів сенсибілізації й двох температур травлення подано в табл. 3.

<i>T</i> , °C	τ, хв	$\mathbf{V}_i$ , нм/хв	V, , нм/хв	V, /Vr
55, uv, дмф	200	15	0,15	100
70, uv, дмф	140	21,5	0,18	119
55, uv	270	11	0,16	69
70, uv	200	15	0,175	80

*Таблиця 3.* Час прориву, радіальні й лінійні швидкості травлення пор залежно від температури травлення й режиму сенсибілізації

В останньому стовпчику табл. З наведено відношення лінійної швидкості травлення пор до радіальної. Чим більше це відношення, тим меншого діаметра наскрізні пори можна отримати. З таблиці видно, що при травленні пор у плівках, оброблених за першим режимом сенсибілізації, відношення лінійної швидкості травлення пор до радіального значно більше, ніж для другого режиму. Отже, для першого режиму сенсибілізації мінімальний діаметр наскрізних пор буде завжди меншим, ніж для другого режиму. Підвищення температури травлення від 55 °C до 70 °C збільшує й радіальну та лінійну швидкості травлення. Однак за 70 °C лінійна швидкість травлення пор збільшується сильніше, ніж радіальна. Повільна радіальна швидкість травлення за відносно високої лінійної і дає змогу спостерігати травлення області гало в структурі треку. Якщо травлення відбувається за 55 °С, до моменту формування наскрізних пор повністю витравлюється й область ядра треку, і область гало. То м у збільшення діаметра наскрізних пор відбувається з постійною швидкістю, зумовленою травленням неушкодженого полімеру. Позитивний ефект від підвищення температури травлення полягає також у зменшенні часу прориву й часу травлення, необхідного для одержання пор заданого розміру.

## Висновки

Обробка ПЕТФ плівок диметилформамідом збільшує як лінійну, так і радіальну швидкості травлення пор і значно скорочує час травлення наскрізних пор. При цьому лінійна швидкість травлення збільшується швидше, ніж радіальна, що дає змогу одержувати мембрани з наскрізними порами, діаметр яких змінюється від 50 нм до декількох мікронів.

Підвищення температури травлення до 70 °С скорочує й час прориву, протягом якого формуються наскрізні пори мінімального діаметра, і час

- 1. Apel P., Schulz A., Spohr R., Trautmann C., Vutsadakis V. Nucl. Instr. and Meth. B 146 (1988) 468.
- 2. Ferain E., Legras R. Nucl. Instr. and Meth. B 208 (2003) 115.
- 3. Tretyakova S. P., Akapyev G. N., Barashenkov V. S., 7155. Samoilova L. I., Schegolev V. A. Russia, Dubna, JINR, 12-9526 (1976).
- 4. Tretyakova S. P., Kozlova T. I., Akapyev G. N. Russia, Dubna, JINR, P-14-10235 (1976).
- 5. Bryk M. T., Kobets A. F., Kryshtal A., Vorobyova I. V., Zajtsev B. V. Nucl. Instr. and Meth. B 251 (2006) 419.
- 6. Бойко К. Е., Бомко В. О., Брик М. Т., Воробйова І. В., Зайцев Б. В., Кобець А. П. / Дослідження процесу формування наскрізних пор малого діаметра в поліетилентерефталатних плівках, опромінених прискореними йонами аргону // «Магістеріум» Хімічні науки, НаУКМА, Київ. 24 (2006) 20.
- 7. Bean C. P., Doyle M. V., Entine G., Appl J. Phys. 41 17. Apel P.Yu., Didik A.Yu., Kravets L.I., Kuznecov V.I., (1970) 1454.
- 8. Apel P. Yu. Nuclear Tracks 6 (1982) 115.

травлення, необхідний для одержання наскрізних пор заданого діаметра.

Невелика радіальна швидкість травлення у поєднанні з відносно високою лінійною швидкістю травлення пор за 70 °С забезпечує можливість спостерігати травлення області гало в структурі треку йона Ar.

В 0,5 N розчині NaOH збільшення діаметра пор згодом травлення відбувається повільно, що дає змогу одержувати мембрани з порами, діаметр яких відрізняється на невелику величину ±10 нм (див. дані табл. 2).

- 9. Schnoor B., Schutt H., Beaujean R., Enge W. Nuclear Tracks, Suppl. № 3/Ed. P.H. Fowler. Oxford: Pergamon Press (1982) 51.
- 10. Guillot G., Rondelez F., Appl J. Phys. 52, № 12 (1981)
- 11. Брок Т. Мембранная фильтрация. М.: Мир, 1987.
  - 12. Bomko V. A., Kobec A. F., Mazalov Yu. P., Rudyak B. I. Ukr. Journal of Phys., 43, № 9 (1988) 1144.
  - 13. Bomko V. A., Dyachenko A. F., Kobets A. F., Mazalov Yu. P., Rudyak B. I., Pipa A. V. Review of Scientific Instruments, 69, № 10 (1998) 3537.
  - 14. Lück H.B., Matthes H., Gemende B., Heinrich B., Pfestorf W., Seidel W. and Turuc S. Nucl. Instr. and Meth., B50 (1990) 395.
  - 15. Lück H. B. Nucl. Tracks Radiat. Meas., 19 (1991) 189.
  - 16. Zhu Z., Maekawa Y., Koshikawa H., Suzuki Y., Yonezawa N., Yoshida M. Nucl. Instr. and Meth., B 217 (2004) 449.
  - Orelovich O.L. Russia, Dubna, JINR, P-12-84-773 (1984).

### V. Bomko, A. Burban, I. Vorobiova, B. Zaitsev, A. Kobets, O. Kryshtal

## ELECTRON MICROSCOPY KINETIC STUDY OF ACCELERATED ARGON IONS TRACK ETCHING OF ON POLY(ETHYLENE TEREPHTALATE) FILMS

The change of poral diameter and depth was explored by the methods of electron microscopy in the process of poly(ethylene terephtalate) (PET) films track etching, which were irradiated with Ar ions with energy of 1 MeV/nucleon. Film etching was carried out by 0.5 N NaOH solution at temperatures of 55°C and 70°C. Two methods of sensitization were used: the first consisted in the films irradiation with ultraviolet (UV) and maturing in dimethylformamide (DMF), the second one (traditional) - only in UV irradiation. Etching time (time of break), which was necessary for through pores of minimum radius forming, was determined. Linear and radial speeds of pore etching were estimated. It is determined, that after the first mode of sensitization linear speed of pore etching is increased more than radial one, and pore diameter and depth are larger. It allows getting the through pores of lesser diameter, than with the use of the second mode of sensitization.