

УДК 541.183.4

*Бойко К. Є., 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

*Досліджено процес травлення пор малих розмірів ( $< 0,1$  мкм) у поліетилентерефталатних плівках, опромінених іонами аргону з енергією  $1$  МеВ/нуклон. Запропоновано метод сенсibilізації, що полягає в опроміненні плівок перед травленням ультрафіолетовим випромінюванням і витримуванні в розчиннику. Методами електронної мікроскопії досліджено форму й розміри пор як на поверхні, так і в об'ємі плівок. Досліджено залежності діаметра пор від часу травлення. Установлено, що в інтервалі розмірів від  $80$  нм до мікронів пори мають правильну циліндричну форму. Трекові мембрани з пористістю  $10-12\%$ , одержані шляхом опромінення полімерних плівок прискореними іонами аргону, мають такі ж характеристики, як і мембрани з плівок, опромінених більш важкими іонами.*

### Вступ

Для успішного розвитку сучасних технологій у багатьох випадках необхідно проводити тонку мікрофільтрацію. Серед безлічі різних мікромембран полімерні трекові мембрани посідають особливе місце. Ці мембрани характеризуються

однаковими розмірами й орієнтацією пор та швидко знайшли широке застосування в різних галузях науки й техніки [1-3]. Розширення діапазону розмірів пор, а також можливостей використання різних прискорених іонів і полімерів для виробництва таких мембран - одне з завдань

досліджень, що проводяться в різних лабораторіях світу. Більшість досліджень процесу створення й структури треків мембран виконано на полімерних плівках, опромінених прискореними іонами Хе з енергією 1 МеВ/нуклон. Ці йони створюють у ядрі треків достатню дефектність для того, щоб швидкість травлення вздовж треків була значно більше швидкості травлення неушкоджених ділянок плівки [4]. Це дає можливість одержувати пори правильної циліндричної форми й варіювати їхні розміри від десятків нанометрів до кількох мікронів.

Нашою метою було дослідження можливостей використання йонів Аг для виробництва треків мембран із бактеріостатичними властивостями. Ці йони практично не використовуються для виробництва треків мембран із ультрамалими порами діаметром < 0,1 мкм, тому що вони не спричинюють необхідної дефектності для травлення наскрізних пор малих розмірів. При стандартному травленні треку йона Аг на обох поверхнях плівки назустріч одна одній витравлюються неглибокі конічні ямки. Після тривалого травлення ці ямки з'єднуються в середині плівки, при цьому діаметр наскрізного каналу, що сформувався, досягає розмірів десятків часток мікрона. Щоб одержати наскрізні пори меншого діаметра, необхідно застосовувати різні методи сенсibilізації, які збільшують швидкість травлення треків, не змінюючи швидкості травлення неушкодженої плівки. Найпоширенішим методом сенсibilізації є метод, заснований на опроміненні плівок ультрафіолетовим (УФ) випромінюванням певної довжини хвилі (32(Н360нм). Після опромінення УФ швидкість травлення треків іонів Аг збільшується в кілька разів [5]. Однак і після такої сенсibilізації у полімерній плівці, опроміненій прискореними іонами Аг, не вдається одержати наскрізні пори діаметром < 0,1 мкм [5, 6]. В останні роки був запропонований новий метод сенсibilізації, що полягає у дії на опромінену плівку різних розчинників. Установлено, що розчинник, всмоктуючись у дефектні ділянки треків, пришвидшує їх травлення в десятки разів [7-9].

У цій статті описано новий метод сенсibilізації, що полягає у подвійній обробці плівки перед травленням: опроміненні УФ і витримуванні в розчиннику. Подібний метод сенсibilізації вже досліджувався при травленні треків іонів Хе [9]. Було встановлено, що після такої сенсibilізації швидкість травлення треків іонів Хе збільшується на два порядки. Ідея такої подвійної обробки базується на тому, що під дією ультрафіолетового опромінення у треках збільшується число кар-

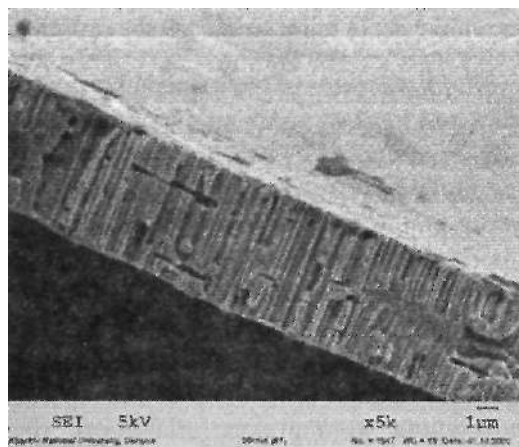
боксильних груп, уламки полімерних ланцюгів стабілізуються й не можуть з'єднатися, тобто зберігається стійка дефектність у зоні треку [10]. Під дією розчинника у зоні треку збільшується вільний об'єм унаслідок кристалізації [11]. Після подвійної обробки травник повинен швидше проникати в ядро треку за рахунок збільшення вільного об'єму, а уламки полімерних ланцюгів, зафіксовані УФ опроміненням, легше виводяться з об'єму треку. Вплив такої подвійної обробки на травлення треків іонів Аг ще не досліджено.

## 1. Методика експерименту

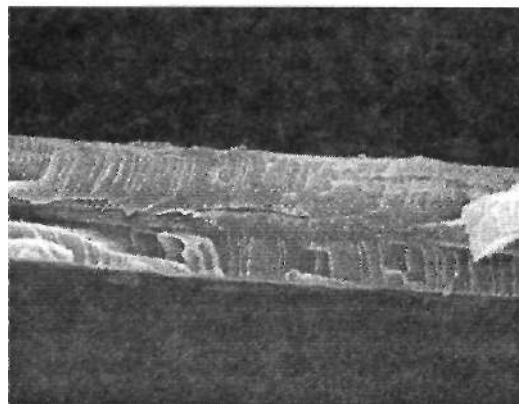
Об'єктом дослідження була полімерна плівка завтовшки 6 мкм із поліетилентерефталату ПЕТФ ( $\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OO}$ ), яка часто використовується для виробництва треків мембран, тому що цей полімер має добрі міцнісні властивості й зручний при обробці. Плівки опромінювали прискореними іонами аргону з енергією 1 МеВ/нуклон на Харківському лінійному прискорювачі важких іонів ЛУМЗІ [12-14]. Доза опромінення відповідала щільності треків  $5 \cdot 10^6 + 10^8 \text{ см}^{-2}$ . Джерелом УФ опромінення була ртутна лампа, що має максимум випромінювання в інтервалі довжин хвиль 320-360 нм. Як розчинник використовували диметилформамід (ДМФ), що значно збільшує швидкість травлення треків важких іонів [7-9]. Усі зразки опромінювали УФ упродовж 6 год. За такої тривалості опромінення досягається максимальна дефектність треків [5]. Перед травленням половину зразків обробляли у ДМФ упродовж 15 хв за кімнатної температури. Як травник використовували 2N розчин NaOH і травлення проводили при 55 °С. Щогодини обробляли одночасно 2 зразки: один – опромінений УФ і витриманий у ДМФ (перший режим сенсibilізації), другий – тільки опромінений УФ (другий режим сенсibilізації). Форму й розміри пор досліджували як на поверхні, так і в об'ємі протравлених плівок методами електронної мікроскопії. Для дослідження пор в об'ємі плівок протравлені зразки розколдували в рідкому азоті. Перед переглядом у растровому електронному мікроскопі (JSM-840) на торцеві відколи й обидві поверхні плівок у вакуумі  $10^{-5}$  Торр напілювали шар золота завтовшки 10+15 нм. За такої товщини золота заряд легко стікав із поверхонь зразків, і в більшості випадків вдавалося одержати стабільне зображення пор і на торцевих відколах, і на поверхні плівок. Іноді для точнішого вимірювання діаметрів пор із поверхні зразків знімали відтінені золотом вуглецеві репліки, які досліджували в трансмісійному електронному мікроскопі.

## 2. Результати досліджень і їх обговорення

Для обох режимів сенсibilізації досліджено залежність діаметра пор від часу травлення. Встановлено, що упродовж усього періоду травлення діаметр пор більший у зразках, витриманих у ДМФ. На рис. 1 (а, б) показано поверхні торцевих відколів двох зразків, протравлених одночасно протягом 50 хв. Зразок (а) був витриманий у ДМФ, зразок (б) - ні.



а

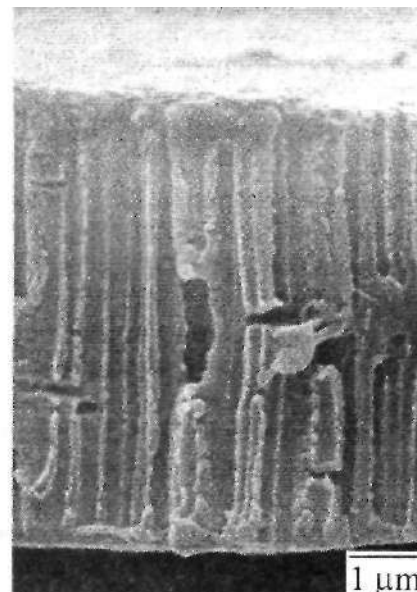


б

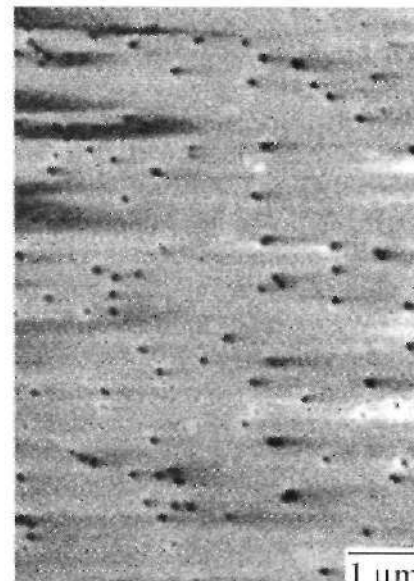
Рис. 1. Пори на торцевому відколі зразків, один із яких (а) був витриманий у ДМФ

На рис. 1 видно, що за цей проміжок часу в зразку, обробленому ДМФ, витравились наскрізні пори (рис. 1, а). У зразку, необробленому ДМФ, пори утворилися тільки поблизу поверхонь плівки. У центральній частині торцевого відколу пор немає, а поблизу поверхонь, де пори витравились, їх діаметр набагато менший, ніж у зразку, обробленому ДМФ (рис. 1, б). Після всмоктування ДМФ пори мають однаковий діаметр по всій товщині плівки (рис. 1, а). Однак оцінювати діаметри за подібними знімками важко, оскільки на рис. 1 (а) багато пор, що перекрилися, а на рис. 1 (б) пори видно у вигляді тонких

ліній, ширину яких можна визначити з великою похибкою. Тому діаметри пор вимірювали за знімками пор на поверхні плівок. Таким чином, при дослідженні торцевих відколів ми переконалися, що пори наскрізні, але їх діаметр вимірювали за знімками пор на поверхні. На рис. 2 показано пори на поверхні й торцевому відколі зразка, витриманого в ДМФ і протравленого протягом 50 хв. Видно, що пори на поверхні (рис. 2, б) мають правильну круглу форму. Якщо вимірювати тільки пори з чіткими контурами, то їх середній діаметр можна визначити досить точно. Він дорівнює  $0,08 \pm 0,02$  мкм.



а



б

Рис. 2. Пори на торцевому відколі (а) і поверхні (б) того ж самого зразка, витриманого в ДМФ і протравленого в 2N NaOH при 55 °C протягом 50 хв

На рис. 2 (б) видно пори з нібито різними діаметрами. Це розходження спричинене нечіткістю зображення пор у растровому електронному мікроскопі через скупчення зарядів на поверхні плівки. Для точнішого вимірювання діаметра пор із поверхонь зразків знімали відтінені репліки, які досліджували в трансмісійному електронному мікроскопі при значному збільшенні. На рис. 3 (а) показано пори на торцевому відколі плівки при дослідженні у растровому електронному мікроскопі, а на рис. 3 (б) - пори на поверхні цього ж зразка, отриманого методом реплік. Видно, що всі пори мають правильну круглу форму. Діаметр пор за цими знімками можна виміряти з великою точністю. Він становив  $0,25 \pm 0,02$  мкм.

За електронномікроскопічними знімками пор

на поверхні й торцевих відколах визначено середні діаметри пор залежно від часу травлення для обох режимів сенсibilізації. Ці дані представлені в табл. 1 й на рис. 4. З наведених даних випливає, що впродовж усього періоду травлення діаметри пор у зразках, опромінених УФ і витриманих у ДМФ, більші, ніж у зразках, тільки опромінених УФ. У таблиці виділено значення діаметрів наскрізних пор, досліджених і на поверхні, і на торцевих відколах. Невиділеними залишилися діаметри пор, які витравились тільки поблизу поверхонь і не є наскрізними. Видно, що в зразках, оброблених ДМФ, діаметр наскрізних пор становить  $< 0,1$  мкм. Наскрізні пори такого діаметра не вдається одержати в зразках, необроблених у розчиннику.

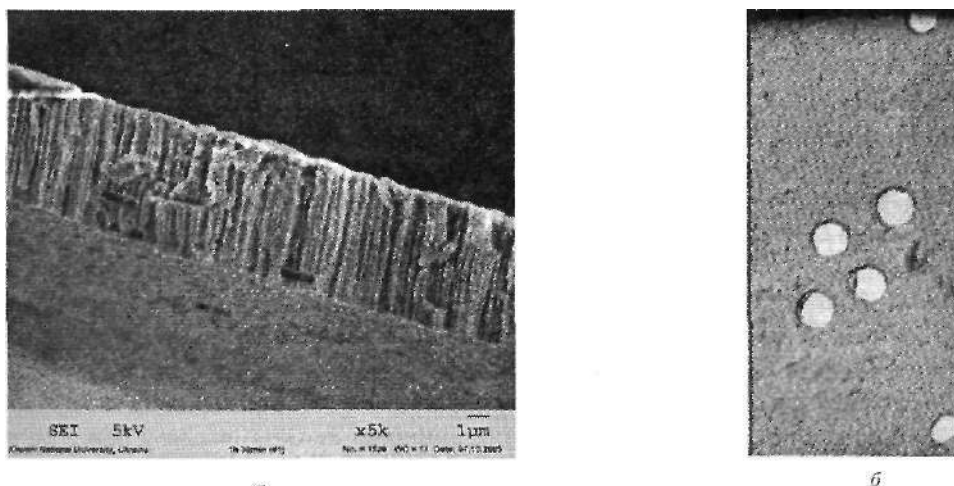


Рис. 3. Пори на торцевому відколі ПЕТФ плівки, витриманої у ДМФ і протравленої у 2N розчині NaOH упродовж 1,5 год (а). Пори на поверхні цієї ж плівки (б)

Таблиця 1. Діаметри пор при двох режимах сенсibilізації залежно від часу травлення

| t(min)          | 30          | 50          | 70           | 90           | 120          | 240          |
|-----------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| d (nm), UV, DMF | $60 \pm 20$ | $80 \pm 20$ | $160 \pm 30$ | $250 \pm 30$ | $320 \pm 30$ | $550 \pm 30$ |
| d (nm), UV      |             |             | $90 \pm 30$  | $130 \pm 30$ | $190 \pm 30$ | $410 \pm 30$ |

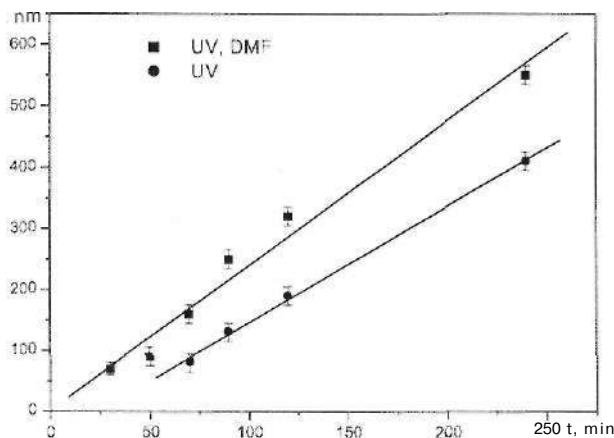


Рис. 4. Графіки залежності діаметра пор від часу травлення й умов сенсibilізації

Із графіків на рис. 4 видно, що нахил прямих практично однаковий за обох режимів сенсibilізації. Це означає, що швидкості збільшення діаметрів пор мало відрізняються. Такий результат не є несподіваним. Діаметр  $d_0$  ядра треку йона аргону в ПЕТФ плівці становить лише 7 нм [4]. При діаметрах пор  $d \gg d_0$  дефектна ділянка треку вже повністю вилучена й травиться об'єм неушкодженої плівки. Встановлено [5], що в ділянці більших діаметрів ( $\geq 0,1$  мкм) збільшення діаметра пор пропорційне часу травлення, що підтверджується й нашими даними. Новий результат полягає в тому, що при малих проміжках часу травлення в плівках, оброблених розчинником ДМФ, утворюються наскрізні пори діаметром  $< 0,1$  мкм. Без обробки ДМФ пори діаметром  $\leq 0,1$  мкм травляться тільки в приповерхневому шарі. Ефективність впливу ДМФ на швидкість травлення треків можна довести таким чином. У плівці, обробленій ДМФ, після 50 хв травлення (позначимо цей час  $t_0$ ) сформувалися наскрізні пори діаметром  $d \approx 80$  нм (рис. 2 і рис. 4). Цей діаметр більше, ніж на порядок, перевищує ядро треку йона Аг, що дорівнює 7 нм [4]. Отже, за 50 хв травлення повністю витравилася дефектна ділянка ядра треку й відбулося травлення неушкодженої плівки навколо треку. Швидкість травлення ( $v_0$ ) неушкодженої плівки можна оцінити з графіків на рис. 4. Для верхньої прямої вона становить:  $v_0 = 2$  нм/хв. Тоді неушкоджений шар плівки навколо ядра треку завтовшки  $(d - d_0)/2 \approx 36$  нм повинен витравитися за проміжок часу  $t = (d - d_0)/2v_0 \approx 20$  хв. Отже, ядро треку за час  $(t_0 - t) \approx 30$  хв витравилося на всю товщину плівки. Швидкість травлення  $v$  ядра треку в плівці, витриманій у ДМФ, становить:  $v_{\text{ДФ}} = (h/2)/(t_0 - t)$ , де  $h$  – товщина плів-

ки. При  $h = 6 \cdot 10^3$  нм та  $(t_0 - t) = 30$  хв одержуємо  $v_{\text{ДФ}} = 10^2$  нм/хв. Без обробки ДМФ (рис. 1, б) за 50 хв травлення треки витравились приблизно на 1/3 товщини плівки. Тому швидкість травлення ядра треків у цьому зразку  $v_t = (1/3h)/t_0 \approx 2 \cdot 10^3/50 = 40$  нм/хв. Таким чином, обробка ДМФ збільшує швидкість травлення треків іонів Аг у 2,5 раза. Такий вплив ДМФ на швидкість травлення треків іонів Аг істотно менше, ніж іонів Хе, швидкість травлення яких більше на два порядки [7, 8]. Менша ефективність впливу ДМФ на травлення треків іонів Аг пояснюється двома причинами. По-перше, ядро треку йона Аг має дуже маленький діаметр, тому вихід із треку продуктів травлення утруднено. По-друге, дефектність у ядрі треків іонів Аг набагато менше, ніж в іонів Хе [4]. Однак навіть таке збільшення швидкості травлення треків іонів Аг дуже істотне, тому що дає змогу витравлювати пори діаметром  $< 0,1$  мкм. Проведені експерименти показали, що йони Аг можна успішно використовувати для виготовлення треківих мембран на основі ПЕТФ плівок. Запропонований режим сенсibilізації дає змогу одержувати пори, діаметр яких змінюється в широких межах – від 0,08 мкм до декількох мікронів. На рис. 5 (а) показано мембрану з порами діаметром 0,25 мкм. Щільність пор становить  $\approx 10^8$  см<sup>-2</sup>. Цю ж мембрану показана на рис. 5 (б) при істотному збільшенні. Добре видно, що діаметр пор в об'ємі плівки такий самий, як на поверхні, і всі пори мають правильну циліндричну форму. Пористість цієї мембрани становить  $\approx 10\%$ .

Стінки пор гладкі, а середній розмір пор практично не змінюється по всій площі мембрани. Таким чином, мембрана, отримана опроміненням іонами Аг, за своїми характеристиками не

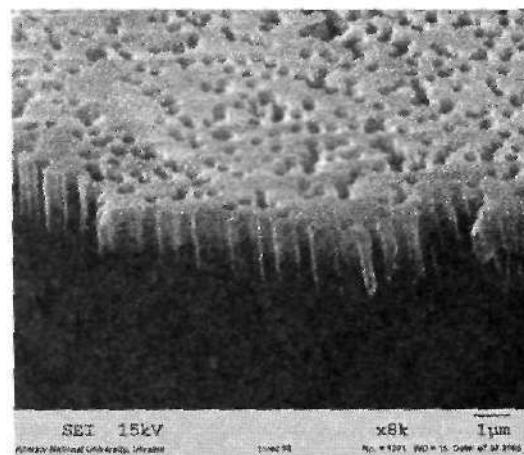
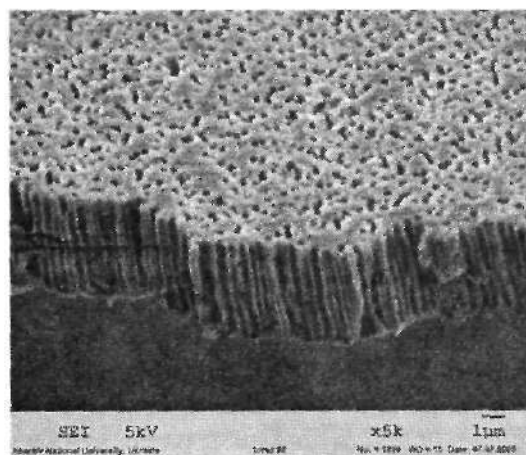


Рис. 5. Мембрана, отримана після сенсibilізації УФ і ДМФ. Час травлення 1 год 30 хв

поступається мембранам, отриманим опроміненням більш важкими йонами.

### Висновки

Отже, йони Аг можна успішно використовувати для виробництва треківих мембран. Досліджено режим сенсibilізації, що включає опромінення поліетилентерефталатних плівок ультрафіолетовим випромінюванням і витримання в розчиннику диметилформаміді, що дає змогу збільшувати швидкість травлення треків іонів Аг із енергією 1 МеВ/нуклон у кілька разів. Показано, що після такої сенсibilізації та травлення

в 2N розчині NaOH за відносно низької температури (55 °С) досягається така швидкість травлення треків, що дає змогу протравити наскрізні пори, діаметр яких змінюється в межах від 80 нм до декількох мікронів. Трекові мембрани з полімерних плівок, опромінені прискореними йонами Аг, із порами, розмір яких < 0,1 мкм, отримані нами вперше. Форму й розміри пор на поверхні й в об'ємі плівок досліджено методами електронної мікроскопії. Так само, як при опроміненні більш важкими йонами, всі пори мають правильну циліндричну форму і їх діаметр не змінюється по всій товщині плівки.

Роботу виконано за підтримки проекту УНТЦ № 2476.

1. Флеров Г. Н. Перспективы развития физики тяжелых ионов // Труды V Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц.- Дубна, 1976.-Т. 1.- С. 23.
2. Флеров Г. #., Апель П. Ю., Дидык А. Ю., Кузнецов В. И., Оганесян Р. Ц. Использование ускорителей тяжелых ионов при изготовлении ядерных мембран // Препринт ОИЯИ Р7-88-696,-Дубна, 1988.-С. 1-12.
3. Spohr R. Ion Track and Microtechnology.- Vieweg: Braunschweig, 1990.
4. Apel P., Schulz A., Spohr R., Trautmann C, Vutsadakis V.. II Nucl. Instr. and Meth.- 1988.- V. 146.- P. 468.
5. Третьякова С. П., Акапьев Г. Н., Барашенков В. С. и др.//Атомная энергия.- 1977.-Т. 42,-Вып. 5.-С. 395.
6. Третьякова С. П., Козлова Т. И., Акапьев Г. Н. II Препринт ОИЯИ, Р-14-10235.- Дубна, 1976.- С. 5-12.
7. Luck H. B., Matthes H., Gemende B. at all II Nucl. Instr. and Meth.- 1990.- V. 50.- P. 395.
8. Zhu Z, Maekawa Y, Koshikawa H. at all II Nucl. Instr. and Meth.- 2004.- V. 217.- P. 449.
9. Апель П. Ю., Дидык А. Ю., Кравец Л. И. и др. // Препринт ОИЯИ, Р-12-84-773.- Дубна, 1984.
10. Рудакова Т. Е., Кулова С. С. и др. // Высокомолекулярные соединения.- 1980.- Т. 22(А).- № 2.- С. 443.
11. Апель П. Ю., Кравец Л. И. II Химия высоких энергий,- 1991.-Т. 25.-№ 2.-С. 138.
12. Бомко В. О., Кобець А. П., Мазалов Ю. П., Рудяк Б. І. II УФЖ.- 1998.- Т. 43.- № 9.- С. 1144.
13. Вотко В. А., Dyachenko A. K, Kobets A. F. et. al. II Review of Scientific Instruments,- 1998.- V. 69.- № 10. P. 3537.

*K. Boyko, V. Bomko, M. Bryk, I. Vorobyova, B. Zajtsev, A. Kobets*

## INVESTIGATION OF THE PROCESS OF FORMATION OF THROUGH PORE OF SMALL DIAMETERS IN POLYETHYLENETHEREPTALATE FILMS IRRADIATED WITH ACCELERATED ARGON IONS

*The process of etching pores of small sizes (J 0.1 mm) in polyethylenethereptalate films irradiated with argon ions having the energy of 1 MeV/u was studied. A method is proposed for sensitization which lies in UV irradiation of the film before etching and treatment with a solvent. Pore shapes and sizes both on the surface and in the bulk of the film were studied with methods of electron microscopy. Dependences of the pore diameters on the etching duration were studied. It was found that for pore diameters ranging from 80 nm to several micrometers the pores possess a regular cylindrical shape. The track-etched membranes with porosity of 10-12% that were obtained by irradiation polymer film with accelerated argon ions have the same characteristics as the membranes that were obtained with irradiation with heavier ions.*