

06

## Регулярные микроstructures на основе пленок полиэтилентерефталата

© В.Е. Асадчиков,<sup>1</sup> С.А. Бедин,<sup>1,2</sup> А.Б. Васильев,<sup>1</sup> Ю.В. Григорьев,<sup>1</sup> В.П. Назьмов<sup>3</sup><sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия<sup>2</sup> Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия<sup>3</sup> Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: asad@crys.ras.ru

Поступило в Редакцию 12 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 12 декабря 2018 г.

Принято к публикации 13 декабря 2018 г.

Разработан метод формирования регулярных диэлектрических и металлических микроstructures на основе пленок полиэтилентерефталата, облученных на источнике синхротронного излучения через маску с последующим травлением. Для исследования их геометрических параметров использована растровая электронная микроскопия.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.05.47399.17638

Регулярные ориентированные микроstructures (диэлектрические, металлические, а также композитные) перспективны для создания и использования в качестве элементов устройств управления оптическим излучением и хранения информации [1,2]. Такие структуры можно получить в результате синтеза с использованием в качестве несущих элементов предварительно подготовленных полимерных пленок. Создание в пленках каналов или контейнеров может быть проведено в результате облучения на циклотроне тяжелыми ионами или на синхротроне жестким рентгеновским излучением через маску с калиброванными отверстиями с последующим травлением [3,4]. Идентичность и регулярность размеров создаваемых в пленках микроstructures является важным критерием возможности их практического применения.

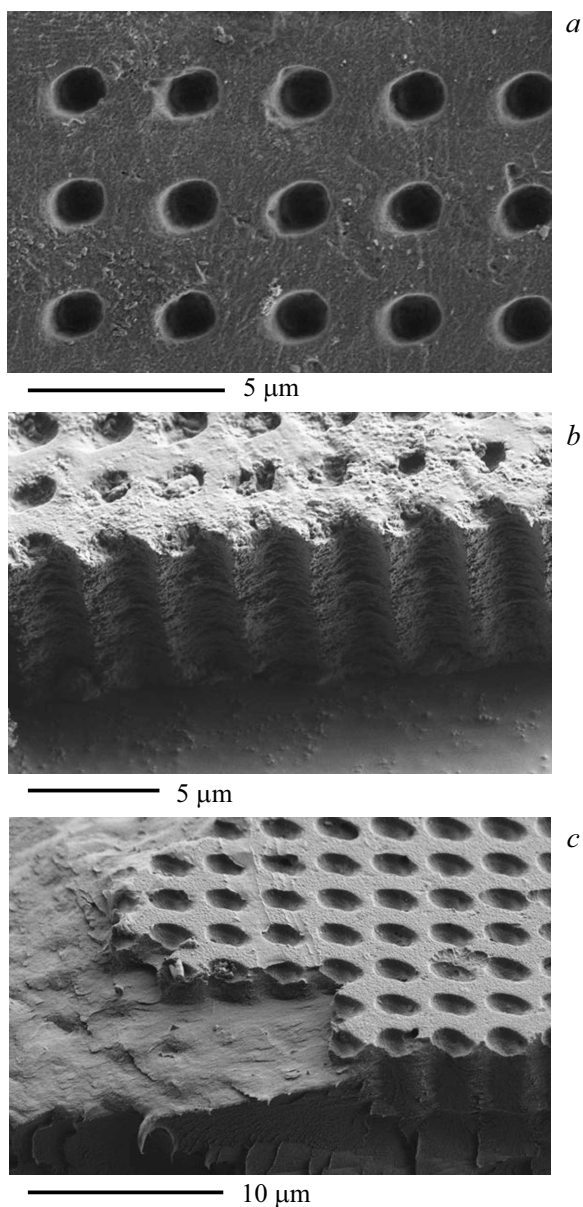
Задача настоящей работы состоит в получении регулярных, в том числе несквозных, пор в пленке полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной  $10\ \mu\text{m}$  с использованием синхротронного излучения, а также исследовании возможности создания диэлектрических и металлических микроstructures на их основе.

Использовалось синхротронное излучение рентгеновского диапазона, генерируемое ускорителем электронов ВЭПП-3 и выводимое в „0<sup>6</sup>“-канал, соединенный со станцией рентгеновской литографии. Экспозиционная доза  $36\ 000\ \text{mA}/\text{min}$ , энергия электронов  $1.2\ \text{GeV}$ , максимум на длине волны  $3.5\ \text{\AA}$ . Доза поглощенного излучения в центре пучка составляла около  $61\ \text{kJ}/\text{cm}^3$  на лицевой и  $52\ \text{kJ}/\text{cm}^3$  на тыльной стороне пленки. Локальная модификация пленки ПЭТФ (формирование скрытого изображения) с целью получения пор проводилась посредством облучения через рентгеновскую маску, представляющую собой двумерный массив сквозных микроотверстий в танталовой мембране толщиной  $2\ \mu\text{m}$  [3]. Плотность пор определялась параметрами маски и составляла  $10^6\ \text{cm}^{-2}$ . Микроотверстия диаметром  $0.5\ \mu\text{m}$  распределялись регулярно по двум координатам в плос-

кости маски и были скомпонованы в поля квадратной формы размером  $3 \times 3\ \text{mm}$ , расстояние между центрами отверстий маски  $2.9\ \mu\text{m}$ . Поля отстояли друг от друга на расстояние  $1\ \text{mm}$  по обеим координатам. Кассета с зафиксированными исходными пленками и маской была ориентирована перпендикулярно направлению падающего луча синхротронного излучения, диаметр облученной зоны составлял  $16\ \text{mm}$ . Выявление треков проводилось путем травления пленки в 10% водном растворе NaOH при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение  $30\ \text{min}$ , после чего она промывалась в дистиллированной воде.

Для изучения морфологии, геометрических параметров пленок и элементного состава полученных микроstructures применялся растровый электронный микроскоп (РЭМ) FEI Scios ( $30\ \text{kV}$ ) и РЭМ FEI Quanta 200 3D ( $30\ \text{kV}$ ) с энергодисперсионным детектором EDAX. Специальная пробоподготовка не проводилась.

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности и скола пленки. С целью изучения внутренней микроstructures применялся метод предварительного УФ-облучения [5], который позволил сделать ее более хрупкой и произвести ровный скол по центру пор. Из рис. 1, а следует, что диаметр пор составляет около  $1.4\ \mu\text{m}$ , что больше величин, характерных для пор на рентгеновской маске. Поскольку принудительное перемешивание раствора в процессе травления не применялось, скорость травления определяется диффузионной компонентой, которая равновероятна во всех направлениях в объеме облученной зоны и зависит только от величины дозы. Как следствие, наблюдается растравливание облученной зоны по причине диссипации энергии в область геометрической тени микроотверстий, находящихся на рентгеновской маске, что обусловлено возникновением фотоэлектронов и дифракцией рентгеновского излучения на краях облученной зоны пленки. Рис. 1, б показывает, что облученные и протравленные зоны имеют шероховатую, а не гладкую поверхность.

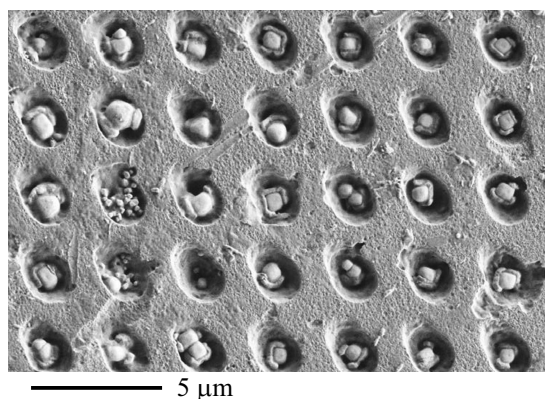


**Рис. 1.** РЭМ-изображения поверхности (а), скола в центре (b) и на краю (с) облученной и протравленной полимерной пленки.

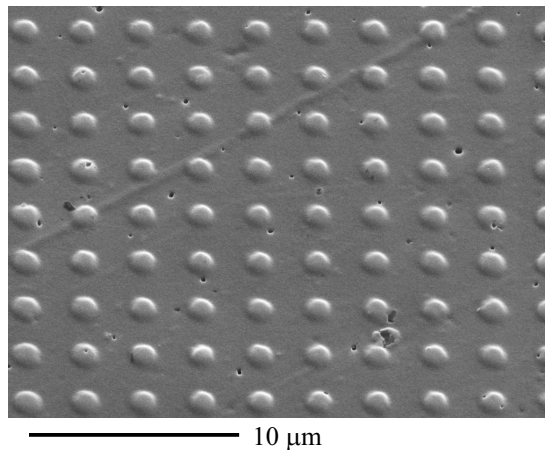
Развитая поверхность способствует образованию в „устьях“ облученных зон кристаллических микроструктур. После травления в растворе щелочи при высыхании пленок в стационарных условиях на них были получены микрокристаллы терефталата натрия, характеризующиеся огранкой и частично покрытые промежуточным слоем (размеры от 0.05 до 1 μm, рис. 2). В [6] было отмечено, что на поверхности сквозных пор пленки ПЭТФ можно формировать нитевидные структуры с диаметром порядка диаметра поры и длиной, существенно превышающей толщину пленки. В нашем же случае после облучения и вымывания легкой фракции молекулярных фрагментов пористая пленка даже с несквоз-

ными порами может служить матрицей для заполнения материалом из ионного раствора или газовой фазы [7].

При уменьшении приблизительно в 10 раз дозы облучения, что происходит на периферии рентгеновского пучка, травление при тех же условиях позволяет получить несквозные поры (рис. 1, с). Именно на базе несквозных пор полимера нами методом электрохимического осаждения были выращены микроструктуры из железа. Для этого на пленку с несквозными порами наносился тонкий слой золота для образования токопроводящей пленки. Затем она помещалась в электрохимическую ячейку и проводился процесс осаждения железа при комнатной температуре в потенциостатическом режиме в течение 30 min по методике [8] с использованием электролита следующего состава:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 120 g/l,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — 45 g/l, аскорбиновая кислота — 0.5 g/l; pH = 2.3. Для визуализации полученных структур проводились их фиксация напылением слоя меди толщиной 20 μm и растворение пленки в концентрированном растворе щелочи (рис. 3). По данным, полученным на атомно-силовом микроскопе, высота металлических микроструктур составляет порядка 0.2 μm.



**Рис. 2.** РЭМ-изображение микрокристаллов терефталата натрия в устьях пор.



**Рис. 3.** РЭМ-изображение микрокристаллов из железа, полученных методом электроосаждения в несквозных порах.

Представленные в работе результаты могут быть применены при создании оптических элементов с селективными свойствами, например фотонных кристаллов, в том числе двумерно упорядоченных. Микроструктуры из нелинейных диэлектриков типа фазированной антенной решетки позволяют значительно увеличить сигнал второй гармоники по сравнению с генерацией в однородном объеме, что существенно расширяет возможности регистрации излучения за счет преобразования его частоты [9].

Металлические микроструктуры, полученные на базе полимерных пленок, перспективны для разработки систем магнитной памяти с высокой плотностью информации. Применение для осаждения магнитных структур тонких пленок немагнитных металлов, а также использование сквозных пор может обеспечивать магнитную изолированность отдельных функциональных элементов. Использование несквозных пор может обеспечить дополнительные преимущества, связанные с уменьшением их размеров.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части выращивания диэлектрических и металлических микрокристаллов и РФФИ (грант 18-29-20090) в части получения регулярных мембран и рассмотрения возможности их применимости для решения задач фотоники.

## Список литературы

- [1] Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
- [2] Семенов В.Г., Бедин С.А., Асадчиков В.Е., Васильев А.Б. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 14. С. 66–72.
- [3] Goldenberg V.G., Lemzyakov A.G., Nazmov V.P., Pindyurin V.F. // Phys. Procedia. 2016. V. 84. P. 205–212.
- [4] Апель П.Ю., Дмитриев С.Н. Трековые мембраны // Мембраны и мембранные технологии / Отв. ред. А.Б. Ярославцев. М.: Научный мир, 2013. С. 126.
- [5] Orelovitch O.L., Apel P.Yu., Sartowska B. // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 81. N 2–3. P. 349–351.
- [6] Васильев А.Б., Березкин В.В., Артемов В.В., Мчедливили Б.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 2. С. 120–124.
- [7] Беляев М.В. // Теоретические основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 4. С. 360–365.
- [8] Фралов К.В., Загорский Д.Л., Лобутин И.С., Коротков В.В., Бедин С.А., Сульянов С.Н., Артемов В.В., Мчедливили Б.В. // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. В. 10. С. 656–663.
- [9] Гапоненко С.В., Розанов Н.Н., Ивченко Е.Л., Федоров А.В., Баранов А.В., Бонч-Бруевич А.М., Вартамян Т.А., Пржибельский С.Г. // Оптика наноструктур. СПб.: Недра, 2005. 326 с.