



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

97-236

18-97-236

С.Н.Дмитриев, Л.И.Кравец, В.В.Слепцов*, В.М.Елинсон*,
В.В.Потрясай*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТРАВЛЕНИЯ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ
ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН В ПЛАЗМЕ
НЕПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ ГАЗОВ

*Московский государственный авиационный технологический
университет им. К.Э.Циолковского

1997

1. Введение

Одним из наиболее перспективных технологических процессов разделения сложных смесей является мембранная фильтрация. Среди используемых в них материалов важное место занимают трековые мембраны (ТМ), получаемые облучением полимерных пленок пучком высокоэнергетичных тяжелых ионов и последующим химическим травлением треков этих частиц до получения сквозных пор [1, 2]. Благодаря ряду свойств, прежде всего малой толщине и высокой однородности пор, ТМ имеют незначительное сопротивление течению фильтруемой среды, высокую селективность разделения, низкую адсорбцию растворенных веществ и легкость регенерации. Все эти свойства выгодно отличают ТМ от других фильтрующих материалов и обуславливают их широкое применение в медицине, биотехнологии, микроэлектронике и ряде других областей техники.

Несмотря на большие преимущества, ТМ обладают и некоторыми недостатками. Так, относительно низкая пористость (до 10%) в ряде случаев не обеспечивает необходимой производительности процессов. Попытки повышения пористости ТМ за счет увеличения плотности пор приводят к снижению селективности, так как в этом случае увеличивается вероятность наложения пор. В связи с этим разработка методов получения высокоэффективных трековых мембран, обладающих повышенной удельной производительностью, является весьма актуальной задачей. Существуют различные пути решения этой проблемы. Один из них состоит в изменении геометрии пор в процессе изготовления — создание асимметричных трековых мембран. При специальных условиях травления (концентрация травителя различна с разных сторон пленки) можно получать ТМ с порами в виде усеченного конуса [3]. Придание порам мембран конусообразной формы приводит к повышению производительности процесса фильтрации за счет роста объемной пористости. Однако изготовление подобных мембран сложно и связано с рядом трудностей в технологическом оформлении. С использованием специальных приемов облучения (через маску, представляющую собой пластину с отверстиями) можно получать ТМ с тонким фильтрующим слоем [4]. Формирование фильтрующего слоя при этом происходит одновременно с созданием колодцеобразных углублений. Эффективность мембран в этом случае повышается за счет уменьшения толщины фильтрующего слоя.

Другое, более перспективное на наш взгляд, направление заключается в модификации структуры трековых мембран. Известно, что при обработке полимеров, в частности полиэтилентерефталата (ПЭТФ), в плазме неполимеризующихся газов происходит травление поверхности [5, 6], сопровождающееся убылью массы и выделением газообразных продуктов. В работе [7] показано, что обработка ТМ из ПЭТФ в тлеющем разряде воздуха может быть использована в качестве безреагентного метода травления пор. При использованных параметрах разряда авторы наблюдали, что травление происходит равномерно по всей длине пор, причем цилиндрическая форма пор сохраняется. Увеличение диаметра пор повышает производительность при фильтрации, но снижает селективность разделения.

Цель настоящего исследования – с помощью метода газоразрядного травления модифицировать поровую структуру трековых мембран без ухудшения их селективных свойств. Решение этого вопроса заключается в выборе режима травления. Данная работа посвящена установлению параметров плазменного разряда, при которых процесс газоразрядного травления приводил бы к образованию трековых мембран с оптимальной структурой.

2. Методика эксперимента

Объектом исследований служили ПЭТФ ТМ, полученные облучением полиэтилентерефталатных пленок ускоренными ионами криптона (энергия 3 МэВ/нуклон) и физико-химической обработкой по методике [2]. Облучение проводили на циклотроне У-400 Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флорова Объединенного института ядерных исследований. Измерение ИК-спектров образцов мембран [8] показало, что степень кристалличности полимера соответствует 40%. Обработку в плазме производили на плазмохимической установке, осуществляющей ВЧ-магнетронный разряд на частоте 13.56 МГц. Образцы мембран размерами 10×10 см помещали на плоский электрод-подложкодержатель. Воздействию плазмы подвергали одну сторону мембран. В качестве плазмообразующего газа использовали воздух и смесь азота с кислородом в различном соотношении. Параметры разряда (давление газа в вакуумной камере, мощность разряда) и длительность воздействия варьировали. Методика обработки и схема плазмохимической установки подробно описаны в работе [9].

Характеристики исходной и модифицированных в плазме мембран определяли при помощи ряда взаимодополняющих методик. Изменение толщины мембран регистрировали с помощью оптиметра ИКВ-3. Газопроницаемость мембран (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при заданном перепаде давления, из величины которой рассчитывали эффективный диаметр пор [10]. Распределение пор по размерам и средний размер пор оценивали на приборе *Coulter Porometer II (Coulter Electronics Ltd)*. Диаметр пор на поверхности мембран определяли с помощью сканирующего электронного микрос-

копа *JSM-840 (JEOL)*, перед просмотром образцы напыляли в вакууме тонким слоем золота. При исследовании структуры пор делали сколы мембран, для чего мембраны предварительно охлаждали до температуры жидкого азота. Форму пор мембран исследовали методом металлических реплик, в качестве материала реплик использовали медь. Механическую прочность мембран определяли по перепаду давления, при котором образец, помещенный в держатель с круглым отверстием площадью 1 см², разрушается. Проницаемость для воды измеряли при определенном перепаде давления на образцах площадью 254 мм² (использовали предварительно очищенную фильтрацией через ТМ с диаметром пор 0.05 мкм дистиллированную воду).

Результаты измерений обрабатывали, используя методы математической статистики [11], доверительный интервал соответствует значению надежности 0.95.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Исследование изменения структуры и поверхности полиэтилентерефталатных трековых мембран при воздействии плазмы воздуха

Исследование изменения структуры и поверхности полиэтилентерефталатных трековых мембран при воздействии плазмы воздуха проведено на примере ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.2 мкм (плотность пор $2 \cdot 10^8$ см⁻²). Образцы мембран обрабатывали при различной мощности разряда и давления воздуха в течение 10 мин. По окончании обработки исследовали изменения основных характеристик мембран: толщины, диаметра пор, механической прочности. Полученные результаты сведены в таблицу 1. Обобщенные данные иллюстрируются рис. 1 и 2. Можно видеть, что для всех обработанных в плазме образцов мембран наблюдается уменьшение их толщины, увеличение эффективного диаметра пор и уменьшение механической прочности.

Уменьшение толщины ПЭТФ ТМ в процессе их обработки в плазме свидетельствует о том, что происходит травление поверхностного слоя мембран. Скорость травления, как можно видеть (рис. 1, кривые 1 и 2), зависит от параметров разряда. Воздействие плазмы вызывает, кроме того, значительные морфологические изменения поверхности. На первоначально гладкой полимерной поверхности появляются многочисленные кратеры – окисленно-деструктурированные области. Поверхность мембран становится шероховатой (рис. 3б). Размеры кратеров при варьировании условий обработки и длительности воздействия разряда изменяются. Развитие эрозии поверхности объясняется тем, что окисление в аморфных и кристаллических областях полимера идет с различной скоростью [12]. При низких параметрах разряда (рис. 1, кривая 2) существенных изменений в толщине мембран не наблюдается. Незначительная потеря массы образцов во время обработки в разряде и изменяющийся рельеф поверхности мембран указывает на то, что травление в этом

случае происходит преимущественно в аморфных областях, причем скорость процесса крайне низка.

Увеличение эффективного диаметра пор ($D_{эф}$) мембран, подвергнутых обработке в плазме воздуха, свидетельствует о том, что при воздействии плазмы происходит также и травление поверхности пор. Скорость этого процесса также зависит от параметров разряда (рис. 2, кривые 1, 2). В работе [7], как уже было отмечено, найдено, что обработка ПЭТФ ТМ в тлеющем разряде в воздухе не приводит к изменению формы пор. В связи с этим представляется важным выяснить, происходит ли изменение формы пор трековых мембран при воздействии высокочастотного разряда. Для решения этого вопроса было проведено измерение среднего диаметра пор на поромере, дающего информацию о диаметре в наиболее узком сечении каналов пор. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1. Изменение характеристик ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.2 мкм в процессе травления в плазме воздуха; длительность обработки 10 мин

No	Параметры разряда		Газопроницаемость, $\Delta P = 0.1$ ат (мл/мин)	Эффективный диаметр пор (мкм)	Средний диаметр пор (мкм)	Разрушающее давление (ат)	Водопроницаемость, $\Delta P = 0.7$ ат (мл/мин·см ²)
	давление воздуха (Торр)	мощность разряда (Вт)					
1	—	—	200	0.220	0.195	2.70	4.75
2	$8 \cdot 10^{-4}$	70	220	0.225	0.196	2.65	5.45
3	10^{-3}	70	235	0.230	0.199	2.55	5.75
4	10^{-3}	100	260	0.235	0.204	2.45	6.45
5	$2 \cdot 10^{-3}$	70	275	0.240	0.205	2.40	6.95
6	$8 \cdot 10^{-2}$	70	360	0.255	0.221	2.25	9.55
7	$8 \cdot 10^{-2}$	100	445	0.265	0.239	2.10	11.40
8	$8 \cdot 10^{-2}$	150	470	0.275	0.245	1.85	13.30
9	$8 \cdot 10^{-2}$	200	650	0.295	0.262	1.55	17.05

Заметим, что различие значений эффективного и среднего (D_{cp}) диаметров пор для исходного образца позволяет считать, что каналы мембран несколько суживаются к середине. Об этом же свидетельствует электронно-микроскопическое исследование образца — диаметр пор на поверхности мембраны ($D_{зм}$) составляет 0.26 мкм. Подобной конусности не наблюдается у мембран, полученных химическим травлением треков ионов ксенона. Причиной этого является более низкая избирательность травления треков ионов криптона, которые имеют меньшие удельные потери энергии в полимере по сравнению с ионами ксенона. Для мембран No 2-5 средний диаметр пор остается практи-

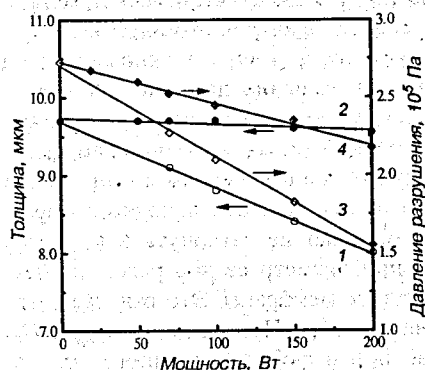


Рис. 1.

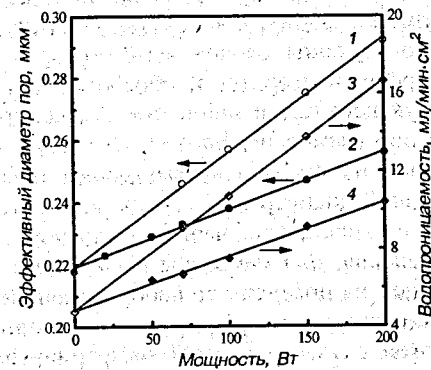
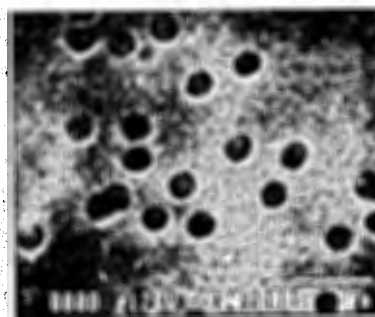


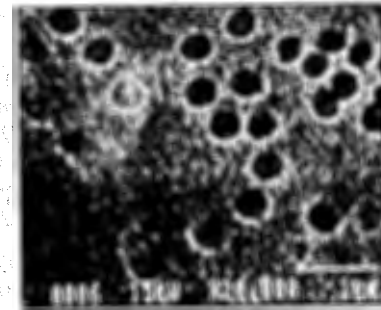
Рис. 2.

Рис. 1. Зависимость толщины и разрушающего давления ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.2 мкм от величины мощности разряда в воздухе при $P_{воз} = 8 \cdot 10^{-2}$ Торр (1, 3) и $P_{воз} = 10^{-3}$ Торр (2, 4); время воздействия плазмы 10 мин

Рис. 2. Зависимость эффективного диаметра пор и водопроницаемости (начальное значение) ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.2 мкм от величины мощности разряда в воздухе при $P_{воз} = 8 \cdot 10^{-2}$ Торр (1, 3) и $P_{воз} = 10^{-3}$ Торр (2, 4); время воздействия плазмы 10 мин



а



б

Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхностей исходной ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.2 мкм (а) и обработанной в плазме воздуха в течение 10 мин при $P_{воз} = 8 \cdot 10^{-2}$ Торр и $W = 100$ Вт (б)

чески на исходном уровне, то есть диаметр в наименьшем сечении каналов пор этих мембран не изменяется. Это позволяет заключить, что травление поверхностного слоя пор в этих мембранах произошло на глубине, не превышающей половину их длины. Часть канала пор в этом случае имеет исходные размер и форму, а часть, как показывают данные электронно-микроскопического изучения сколов мембран, представляет собой конус с основанием на стороне, подвергнутой обработке в плазме. Повышение давления плазмообразующего газа и мощности разряда приводит к увеличению среднего диаметра пор (мембраны No 6-9). Очевидно, травление в порах этих мембран произошло на глубине, превышающей половину их длины. Для мембран No 6-8 средний диаметр пор меньше диаметра пор на поверхности исходного образца, следовательно, часть канала пор этих мембран не затронута в процессе травления. Для мембраны No 9 имеем: средний диаметр ее пор равен диаметру пор на поверхности необработанной в плазме мембраны. Это означает, что травление в ее порах произошло вдоль всего канала. Несовпадение $D_{эф}$ и $D_{ср}$ в этом случае указывает на формирование пор в форме усеченного конуса. Обработка ПЭТФ ТМ в плазме ВЧ-разряда в воздухе, таким образом, вызывает изменение формы их пор (возникновение асимметрии), то есть приводит к модификации структуры трековых мембран.

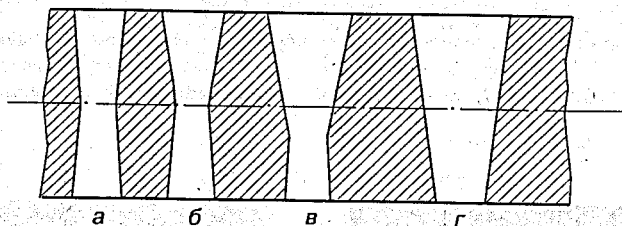


Рис. 4. Схема структуры пор исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран, модифицированных в плазме воздуха в течение 10 мин при $P_{воз} = 2 \cdot 10^{-3}$ Торр, $W=70$ Вт (б); $P_{воз} = 8 \cdot 10^{-2}$ Торр, $W=70$ Вт (в); $P_{воз} = 8 \cdot 10^{-2}$ Торр, $W=150$ Вт (г).

На рис. 4 представлена схема структуры исходной ТМ (а) и модифицированных в плазме воздуха мембран (б-г). Наибольший интерес представляют мембраны, у которых травлению подверглась только часть каналов пор (мембраны б, в). В результате газоразрядного травления в слое таких мембран формируются конусообразные углубления, увеличивающие объемную пористость. Это отражается на поведении мембран в процессе фильтрации. Как показывают экспериментальные данные, производительность по воде асимметричных мембран выше в сравнении с исходной мембраной (рис. 2, линии 3; 4). Не за-

тронутый в процессе травления слой, структура которого остается без изменения, будет определять селективные свойства мембран. Сохранение исходного размера пор данного слоя не вызовет снижения селективности разделения. Варьируя параметры разряда, можно изменять как размер конусообразной части пор, так и толщину слоя, не затронутого в процессе обработки в плазме. Это дает возможность получать большой ассортимент трековых мембран с широким спектром характеристик.

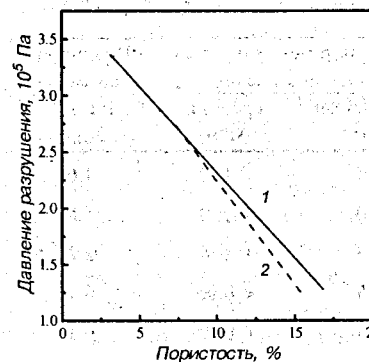


Рис. 5. Зависимость разрушающего давления от пористости для ПЭТФ ТМ необработанных в плазме (1) и подвергнутых воздействию плазмы воздуха (2).

Увеличение эффективного диаметра пор мембран, приводя к повышению объемной пористости, вызывает снижение их механической прочности (рис. 1, кривые 3, 4). Экспериментальные значения разрушающего давления ($P_{разр}$) для мембран, модифицированных в плазме, несколько ниже значений, определенных из зависимости $P_{разр}$ от пористости для ПЭТФ ТМ. Подобный эффект объясняется, по-видимому, наличием поверхностного нарушенного слоя (содержащего макромолекулы с низким молекулярным весом), образующегося в процессе плазменной обработки. Данный вывод согласуется с результатами авторов работы [7], по оценке которых глубина подобного слоя составляет примерно 10-30 нм. Более существенное различие в механической прочности мембран, обработанных при больших значениях параметров разряда, по сравнению с необработанными в плазме образцами (рис. 5) свидетельствует об образовании нарушенного слоя большей глубины. Потеря прочности у таких мембран существенна, что следует учитывать при выборе оптимальных условий проведения плазменной обработки.

Вопрос выбора режимов травления ПЭТФ ТМ в плазме ВЧ-разряда воздуха, таким образом, имеет два аспекта. С одной стороны, он связан с установлением параметров разряда, при которых изменения в структуре мембран происходили бы в определенном слое и приводили к заметному повышению их удельной производительности. С другой стороны, необходимо выбирать параметры разряда, при которых в процессе травления не происходило бы

значительного снижения механической прочности мембран. При выборе оптимальных режимов травления, приводящих к образованию мембран со слоем, не затронутым в процессе травления, потеря в механической прочности ПЭТФ ТМ составляет всего 10-15%, в то время как удельная производительность по воздуху и воде увеличивается в среднем в 2 раза. Это позволяет вести процессы разделения и очистки с высокой скоростью и селективностью.

Таблица 2. Изменение характеристик ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.175 мкм и 0.045 мкм в процессе травления в плазме воздуха; длительность обработки 10 мин

No	Диаметр пор исходной мембраны (мкм)	Параметры разряда		Диаметр пор мембран после травления в плазме		Водопроницаемость, $\Delta P = 0.7$ ат (мл/мин·см ²)
		давление воздуха (Торр)	мощность разряда (Вт)	эффективный (мкм)	средний (мкм)	
1	0.175	10^{-3}	70	0.175	0.138	1.60
2	0.175	$3 \cdot 10^{-3}$	70	0.180	0.139	1.80
3	0.175	$3 \cdot 10^{-2}$	100	0.185	0.146	2.20
4	0.045	10^{-3}	70	0.045	< 0.05	0.15
5	0.045	$3 \cdot 10^{-3}$	70	0.045	< 0.05	0.15
6	0.045	$3 \cdot 10^{-2}$	100	0.050	< 0.05	0.20

Длительность воздействия плазмы в использованных режимах травления, однако, довольно значительна, что делает экономически невыгодным применение данного метода в технологическом процессе. Уменьшение же прочности мембран в результате возникновения на их поверхности нарушенного слоя снижает качество изготавливаемых мембран. Кроме того, использование указанных режимов травления для модификации ПЭТФ ТМ с меньшим диаметром пор вызывает незначительные изменения в структуре мембран и, как следствие этого, сравнительно малое повышение их производительности при фильтрации (табл. 2). Сказанное ставит задачу по оптимизации параметров плазменного травления с целью возможности интенсификации процесса, уменьшения потери прочности мембран и модификации структуры ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.05 мкм и менее.

3.2. Оптимизация процесса газоразрядного травления

Анализируя результаты, представленные в табл. 1, можно заметить, что повышение параметров разряда (как давления воздуха, так и мощности разряда) приводит к более заметным изменениям характеристик мембран. Очевидно, что расширение диапазона параметров разряда в сторону больших значений вызовет не только более значительные структурные изменения в мембранах,

но и позволит сократить время обработки. Для выяснения этого вопроса было проведено кинетическое исследование травления ПЭТФ трековых мембран при более высоких значениях давления воздуха ($1.7 \cdot 10^{-1}$ Торр) и мощности разряда (250 Вт). Данные табл. 3 иллюстрируют результаты экспериментов. Можно видеть, что проведение процесса травления в течение 5 мин приводит к достаточным изменениям характеристик мембран. В этом случае образуется асимметричная трековая мембрана, производительность которой выше в сравнении с исходной в 1.5 раза, потеря же механической прочности составляет всего 5%. Варьирование параметров разряда при указанной продолжительности обработки (табл. 4) дает возможность получать широкий ассортимент асимметричных трековых мембран. Выбор соответствующих параметров, приводящих к образованию мембран с незатронутым в процессе травления слоем (No 5-7), позволяет увеличить производительность мембран по воздуху и воде в среднем в 2 раза. Потеря прочности у таких мембран незначительна. Сравнительные данные по изменению механической прочности мембран, подвергнутых обработке в плазме воздуха в течение 10 и 5 мин, показывают, что при длительности обработки 5 мин потеря прочности у мембран вдвое ниже. Следовательно, сокращение времени обработки в плазме позволяет повысить механическую прочность асимметричных трековых мембран. Подобный эффект объясняется, по-видимому, образованием нарушенного слоя меньшей глубины при уменьшении времени воздействия плазмы.

Таблица 3. Изменение характеристик ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.2 мкм в процессе травления в плазме воздуха; параметры разряда: $P_{\text{воз}} = 1.7 \cdot 10^{-1}$ Торр, $W = 250$ Вт

No	Время обработки (мин)	Газопроницаемость, $\Delta P = 0.1$ ат (мл/мин)	Эффективный диаметр пор (мкм)	Средний диаметр пор (мкм)	Пористость (%)	Водопроницаемость, $\Delta P = 0.7$ ат (мл/мин·см ²)	Разрушающее давление (ат)
1	—	200	0.220	0.195	7.6	3.0	2.70
2	1	210	0.222	0.196	7.7	3.5	2.70
3	2	220	0.225	0.205	7.9	3.8	2.65
4	3	235	0.230	0.208	8.3	4.3	2.65
5	5	260	0.235	0.212	9.4	5.1	2.60

Использование рассматриваемого диапазона параметров разряда в воздухе для модификации структуры ПЭТФ ТМ с диаметром пор 465 Å показывает: в этом случае также достигаются изменения в структуре мембран, что вызывает увеличение их эффективного диаметра пор и связанное с этим повышение удельной производительности (рис. 6). Это дает основание для заключения о возможности применения метода газоразрядного травления для получения асимметричных трековых мембран с диаметром пор 0.05 мкм и менее.

Изменение состава плазмообразующего газа влияет на скорость травления ПЭТФ ТМ. Так, замена воздуха на азот снижает скорость травления — эффективный диаметр пор асимметричных мембран, получаемых в плазме ВЧ-разряда в азоте, на 15-20% ниже диаметра пор аналогичных мембран, образуемых в плазме воздуха. Скорости травления, оцененные из графика зависимости эффективного диаметра пор от времени травления (рис. 7), в плазме воздуха — $2.9 \cdot 10^{-3}$ мкм/мин, в плазме азота втрое ниже — $1.0 \cdot 10^{-3}$ мкм/мин (измерения проведены при давлении газа $1.7 \cdot 10^{-1}$ Торр и мощности разряда 250 Вт). Незначительные изменения в пористости мембран, образуемых в плазме азота, при этом не вызывают заметного повышения их удельной производительности. Анализ кинетических кривых показывает, что увеличение эффективного диаметра пор, как в плазме воздуха, так и в плазме азота, происходит уже в первые минуты обработки. Изменения же в среднем диаметре пор наступают не сразу, т.к. травление при малых временах воздействия плазмы происходит на глубине пор, не превышающей половину их длины.

Таблица 4. Изменение характеристик ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.2 мкм в процессе травления в плазме воздуха; длительность обработки 5 мин

No	Параметры разряда		Газопроницаемость, $\Delta P = 0.1$ ат (мл/мин)	Эффективный диаметр пор (мкм)	Средний диаметр пор (мкм)	Разрушающее давление (ат)	Водопроницаемость, $\Delta P = 0.45$ ат (мл/мин·см ²)
	давление воздуха (Торр)	мощность разряда (Вт)					
1	—	—	200	0.220	0.195	2.70	2.1
2	$3 \cdot 10^{-2}$	300	220	0.225	0.197	2.70	2.9
3	$7 \cdot 10^{-2}$	200	235	0.230	0.199	2.65	3.0
4	10^{-1}	250	290	0.245	0.212	2.60	3.4
5	$1.5 \cdot 10^{-1}$	300	350	0.260	0.227	2.45	3.8
6	$1.6 \cdot 10^{-1}$	400	400	0.270	0.240	2.35	4.3
7	$3.5 \cdot 10^{-1}$	400	460	0.280	0.253	2.25	4.9

Варьирование соотношения азота и кислорода в составе плазмообразующего газа показывает, что при повышении концентрации кислорода происходит увеличение скорости травления пор (табл. 5), то есть активность плазмы возрастает. Использование же в качестве плазмообразующего газа чистого кислорода позволяет значительно повысить скорость травления, что приводит не только к большим изменениям в структуре мембран и, как следствие этого, к существенному увеличению их производительности, но и дает возможность интенсифицировать данный процесс. На самом деле, исследование кинетики травления ПЭТФ ТМ в плазме кислорода в рассматриваемом диапазоне параметров разряда (рис. 8 и 9) показывает, что существенные изменения в струк-

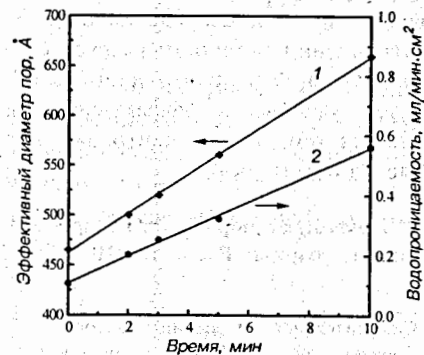


Рис. 6

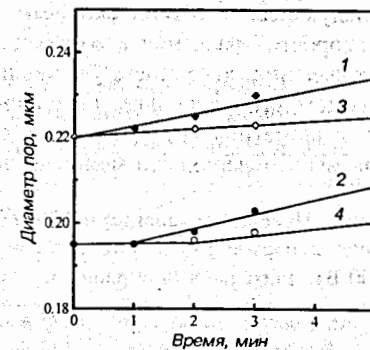


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость эффективного диаметра пор (1) и водопроницаемости (2) ПЭТФ ТМ с диаметром пор 465 Å от времени травления в плазме воздуха; параметры разряда: давление газа $1.7 \cdot 10^{-1}$ Торр, мощность разряда 250 Вт

Рис. 7. Зависимость эффективного (1 и 3) и среднего диаметра пор (2 и 4) ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.2 мкм от времени травления в плазме воздуха (1 и 2) и азота (3 и 4); параметры разряда: давление газа $1.7 \cdot 10^{-1}$ Торр, мощность разряда 250 Вт

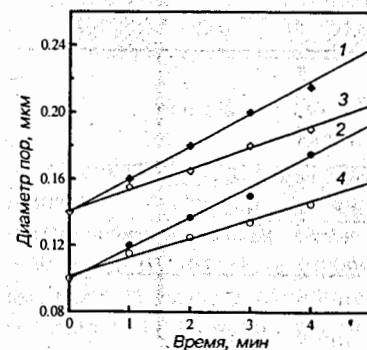


Рис. 8

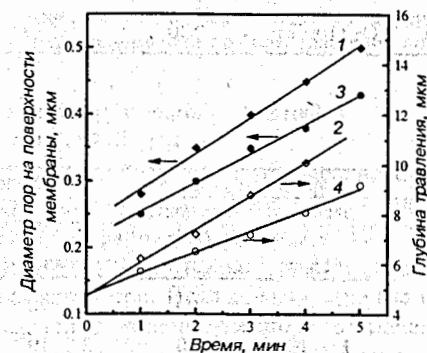


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость эффективного (1 и 3) и среднего диаметра пор (2 и 4) ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.140 мкм от времени травления в плазме кислорода при $P_{\text{кис}} = 1.7 \cdot 10^{-1}$ Торр, $W = 500$ Вт (1 и 2) и $P_{\text{кис}} = 1.7 \cdot 10^{-1}$ Торр, $W = 400$ Вт (3 и 4).

Рис. 9. Зависимость диаметра пор на поверхности ПЭТФ ТМ (1 и 3) и расчетной глубины травления (2 и 4) от времени травления в плазме кислорода при $P_{\text{кис}} = 1.7 \cdot 10^{-1}$ Торр, $W = 400$ Вт (1 и 2) и $P_{\text{кис}} = 1.7 \cdot 10^{-1}$ Торр, $W = 500$ Вт (3 и 4).

туре мембран наступают при сравнительно коротких временах (1-2 мин) воздействия плазмы. Причем увеличение как эффективного, так и среднего диаметра пор происходит одновременно с приблизительно равными скоростями (табл. 6). Анализ экспериментальных данных, приведенных в табл. 6, показывает следующее: величина скорости травления пор в кислороде на порядок выше скорости травления в воздухе; при увеличении мощности разряда скорость травления возрастает; увеличение диаметра пор на поверхности мембран происходит несколько интенсивнее, чем увеличение эффективного и среднего диаметров пор. Последнее объясняется тем, что концентрация частиц плазмы у поверхности мембран выше, чем в объеме пор.

Таблица 5. Изменение характеристик мембран с диаметром пор 0,4 мкм в процессе травления в плазме различного состава; параметры разряда: $P_{\text{газ}} = 1,7 \cdot 10^{-1}$ Торр, $W = 400$ Вт, длительность обработки 5 мин

No	Состав плаз-мообразующего газа	Газопроницаемость, $\Delta P = 0,05$ ат (мл/мин)	Эффективный диаметр пор (мкм)	Относительное увеличение эффективного диаметра пор (%)	Средний диаметр пор (мкм)	Водопроницаемость, $\Delta P = 0,45$ ат (мл/мин·см ²)
1	-	215	0,395	-	0,365	5,4
2	N ₂ (100%)	300	0,435	10,0	0,395	8,4
3	N ₂ + O ₂ (3:1)	350	0,455	15,0	0,397	8,9
4	N ₂ + O ₂ (1:1)	365	0,460	16,5	0,399	9,1
5	N ₂ + O ₂ (1:3)	375	0,465	18,0	0,404	10,0
6	O ₂ (100%)	630	0,540	35,0	0,493	17,9

Таблица 6. Скорость травления пор ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0,140 мкм в плазме кислорода

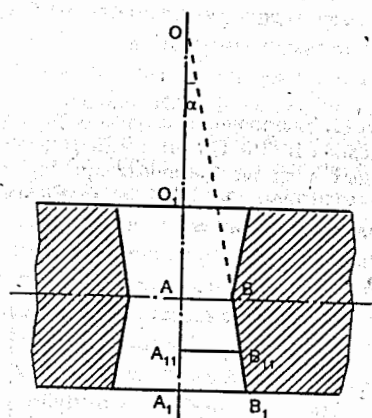
Параметры разряда		Увеличение диаметра пор в процессе газоразрядного травления		
давление газа (Торр)	мощность разряда (Вт)	эффективного (мкм/мин)	среднего (мкм/мин)	на поверхности (мкм/мин)
$1,7 \cdot 10^{-1}$	400	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$
$1,7 \cdot 10^{-1}$	500	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$

Концентрация частиц плазмы в порах, определяющая скорость травления вдоль пор и глубину проникновения плазмы в начальный момент, зависит от диаметра пор мембраны и параметров разряда. С целью определения продольной скорости травления пор были построены графики зависимости глубины

травления (расчетные значения) от времени воздействия плазмы (рис. 9). Для расчета глубины травления в порах применяли уравнение

$$h = \frac{l}{2} \cdot \frac{d'_{cp} - 2d_{cp} + d_{эм}}{d_{эм} - d_{cp}}$$

где h – глубина травления; l – толщина мембраны; d_{cp} – средний диаметр пор до травления в плазме; $d_{эм}$ – диаметр пор на поверхности мембраны до травления в плазме; d'_{cp} – средний диаметр пор после травления в плазме. Схема, поясняющая вывод формулы для расчета приведена на рис. 10. Искомая величина h , определяющая глубину травления, равна:



$$h = O_1 A_1 = \frac{d'_{cp}}{2 \cdot \operatorname{tg} \alpha} - OA + \frac{l}{2}$$

$$\text{где } \operatorname{tg} \alpha = \frac{d_{эм} - d_{cp}}{l}$$

$$OA = \frac{1}{2} \cdot \frac{l \cdot d_{cp}}{d_{эм} - d_{cp}}$$

Рис. 10. Схема, поясняющая вывод формулы для расчета глубины травления пор.

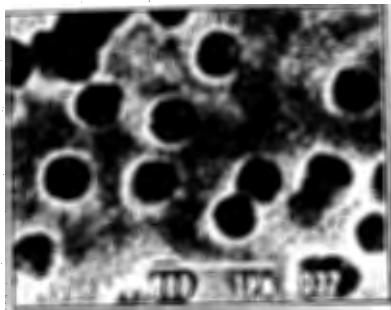
Оценка скорости травления вдоль пор для ПЭТФ ТМ в плазме кислорода приводит к следующим результатам: при $P_{\text{кис}} = 1,7 \cdot 10^{-1}$ Торр и $W = 400$ Вт продольная скорость травления равна 0,86 мкм/мин, при $P_{\text{кис}} = 1,7 \cdot 10^{-1}$ Торр и $W = 500$ Вт – 1,33 мкм/мин. Повышение мощности разряда, таким образом, вызывает увеличение скорости травления вдоль пор. Исследование формы пор глубины травления дают значения, совпадающие с расчетными. Отрезки, образуемые при экстраполяции прямых 2 и 4 (рис. 9) на ось OY, представляют собой величины глубины начального проникновения плазмы в поры. При выбранных параметрах разряда значения начального проникновения плазмы совпадают.



а



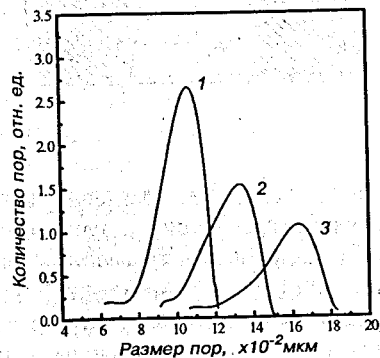
б



в

Рис. 11. Электронные микрофотографии исходной ПЭТФ ТМ (а) и модифицированных в плазме кислорода при $P_{\text{кис}} = 1.7 \cdot 10^{-1}$ Торр, $W = 500$ Вт в течение 1 мин (б) и 5 мин (в)

Рис. 12. Кривые распределения пор по величине их диаметров исходной ПЭТФ ТМ (1) и обработанных в плазме кислорода при $P_{\text{кис}} = 1.7 \cdot 10^{-1}$ Торр, $W = 500$ Вт в течение 2 мин (2) и 4 мин (3)



На рис. 11 представлены микрофотографии исходной ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.14 мкм (а) и мембран, подвергнутых воздействию плазмы кислорода в течение 1 мин (б) и 5 мин (в). Можно видеть, что обработка в плазме кислорода при выбранных параметрах разряда не вызывает заметной эрозии поро-

верхности (скорости травления кристаллической и аморфной фаз, по-видимому, равны) и имеет равномерный характер — очертания пор на поверхности сохраняют свою форму. Измерение распределения пор по размерам подтверждает вывод о равномерности травления в плазме. Исходная мембрана и мембраны, обработанные в плазме, характеризуются идентичными порограммами — форма кривых сохраняется, но несколько уширяется (рис. 12). При использовании мембран подобного типа, однако, следует учитывать, что они имеют одну рабочую сторону (подвергнутую воздействию плазмы).

4. Заключение

Проведенные исследования, таким образом, показывают: применение метода газоразрядного травления в плазме неполимеризующихся газов позволяет направленно изменять структуру трековых мембран, при этом в зависимости от выбора параметров разряда травление можно производить либо в части канала, либо по всей длине каналов пор. В обоих случаях образуются асимметричные мембраны, обладающие повышенной пористостью и удельной производительностью. Использование в качестве плазмообразующего газа кислорода позволяет значительно интенсифицировать процесс газоразрядного травления; сокращение времени воздействия плазмы при этом приводит к образованию на поверхности мембран нарушенного слоя меньшей глубины, что снижает потерю в прочности асимметричных трековых мембран.

Асимметричные трековые мембраны с различными характеристиками могут быть получены как варьированием параметров разряда (давления плазмообразующего газа и мощности разряда), так и изменением времени обработки при определенных параметрах разряда. Использование экспериментальных значений скоростей травления пор позволяет получать трековые мембраны с заданной конфигурацией пор.

Авторы благодарят О.Л.Ореловича за проведение электронно-микроскопических исследований образцов мембран и И.В.Янину за проведение измерений на поромере.

5. Список литературы

1. Ballew H.W. Basics of filtration and separation. Pleasanton, California: Nucleopore Co., 1978. P. 8.
2. Флеров Г.Н. // Вест. АН СССР. 1984. No 4. С. 35.
3. Fischer B.E., Spohr R. // Reviews of Modern Physics. 1983. V. 55. No 4. P. 907.
4. Флеров Г.Н., Воробьев Е.Д., Кузнецов В.И., Щеголев В.А., Акапьев Г.Н., Апель П.Ю., Мамонова Т.И., Самойлова Л.И. // Атомная энергия. 1982. Т. 53. No 3. С. 181.

5. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В., Терехина Е.А., Титов В.А. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. No 4. С. 359.
6. Wrobel A.M., Kryszewski M., Rakowski W., Okoniewski M., Kubacki Z. // Polymer. 1978. V. 19. No 8. P. 908.
7. Виленский А.И., Березкин В.В., Мчедlishvili Б.В. // Коллоид. журн. 1991. Т. 53. No 1. С. 117.
8. Simak P. // Makromol.Chem.: Makromol.Symp. 1986. No 5. P. 61.
9. Sleptsov V.V., Elinson V.M., Simakina N.V., Uksusov A.S. // Diamond and Relate Materials. 1992. V. 3. No 7. P. 546.
10. Овчинников В.В., Селезнев В.Д. // Измерительная техника. 1989. No 3. С. 12.
11. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984. 168 с.
12. Чалых А.Е., Петрова И.И., Василенко Ж.Г., Герасимов В.И., Брусенцова В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. No 6. С. 1289.

Рукопись поступила в издательский отдел
25 июля 1997 года.