

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

98-366

P18-98-366

В.Ф.Реутов, С.Н.Дмитриев

ПРИМЕНЕНИЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН
В НАНОТЕХНОЛОГИИ

1998

Введение

Производство субмикронных объектов является одной из привлекательных сторон микротехнологии, которая решительно полагается на производство металлических реплик (МР), например в области микромеханики, где высокие значения поперечного к продольному размеру являются определяющими. Реплики с травленых треков путем гальванического осаждения в них металлов являются первым шагом для развития такой микротехнологии на базе трековых мембран.

В последнее время трековая техника с использованием ускорителей высокоэнергетических тяжелых ионов [1] явилась началом методики гальванического осаждения металла как средство изготовления наноструктур на больших площадях почти идентичного размера.

Техника травленых треков - это уникальный инструмент для производства статистически распределенных отверстий в полимерных материалах на заданной площади и плотности. Начальный диаметр пор около 10 нм и увеличивается линейно со временем травления. Длина пор зависит только от толщины используемых полимерных пленок и составляет от единиц до 100 мкм. В качестве полимерных материалов наибольшее применение нашли полиэтилентерефталатовые (ПТФ) пленки толщиной 10-20 мкм.

Геометрические формы травленых каналов могут быть самыми многообразными, например цилиндрическими, коническими, бутылкообразными и т.п., и зависят не только от условий облучения, но и технологии травления [2].

Гальваническое осаждение металлов в нанометрические каналы трековых мембран, естественно, связано с определенными проблемами зарождения и роста монокристаллического осадка. Среди них такие проблемы, как способность заполнения трековых каналов электролитом, степень обмена электролита в микрообласти осаждения, особенности поведения газообразных продуктов электрохимической реакции, а также роль напряженности электрического поля в каналах.

Проблема формирования центра зарождения МР в канале трековой мембраны решается путем, например, вакуумного напыления на одну

из ее сторон тонкого (десятки нм) металлического слоя. Более того, существенной является проблема зарождения МР на массивной металлической подложке. Поверхностная микроструктура трековой мембраны и металлической подложки затрудняют процесс одновременного зарождения МР по всей поверхности мембраны. Кроме того, необходимо обеспечить вакуумно-плотный контакт между поверхностями мембраны и подложки.

Тем не менее технология формирования металлических реплик с трековых мембран развивается и уже находит практическое применение.

В [3] использовали трековую мембрану для синтезирования на ее основе резонансных туннельных диодов путем электрохимического осаждения в каналах пор Cu-Se. Гальваническое синтезирование в нанопоры трековой мембраны мультислоев нанометрических толщин, например Cu-Co [4], открывает путь к формированию новых типов ферромагнитных композитных материалов, обладающих эффектом гигантского магнитного сопротивления. Кроме того, гетерогенные нанопроволочки могут быть использованы для исследований моноэлектронных туннельных явлений [5].

Недавно авторы работ [6,7] развили методику синтезирования полимерных и металлических микротрубочек на основе микропористых мембран в качестве шаблона. Необходимым условием пристеночного осаждения металла в каналах мембраны является использование т.н. "молекулярного закрепителя". Тем не менее авторы не смогли обеспечить условия синтезирования микротрубочек по всей высоте канала.

Микротрубочки строго фиксированного диаметра и длины и, естественно, при высоком значении величины их отношения могут найти широкое применение для производства различных сенсорных устройств и микроконтейнеров для микродозирования соответствующих препаратов, включая биологические и радиоактивные, а также могут служить компонентами в электронных и оптоэлектронных приборах [8]. Нанометрические металлические проволочки строго фиксированных размеров могут быть использованы в качестве наполнителей различных композитных систем, а также в виде сырья для прецизионной порошковой металлургии [9].

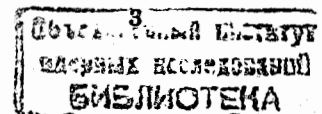




Рис.1. ПЭМ-изображение "грибков", образующихся в конце процесса гальванического осаждения меди в каналах трековой мембраны на ее поверхности

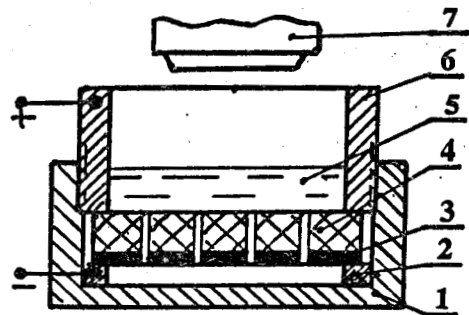


Рис.2. Схема гальванической ячейки для электрохимического синтеза индивидуальных металлических нанопроволочек. 1- корпус, 2- металлическое кольцо (катод), 3 - напыленный Cu-слой, 4 - трековая мембрана, 5 - электролит, 6 - металлический цилиндр (анод), 7 - оптический микроскоп

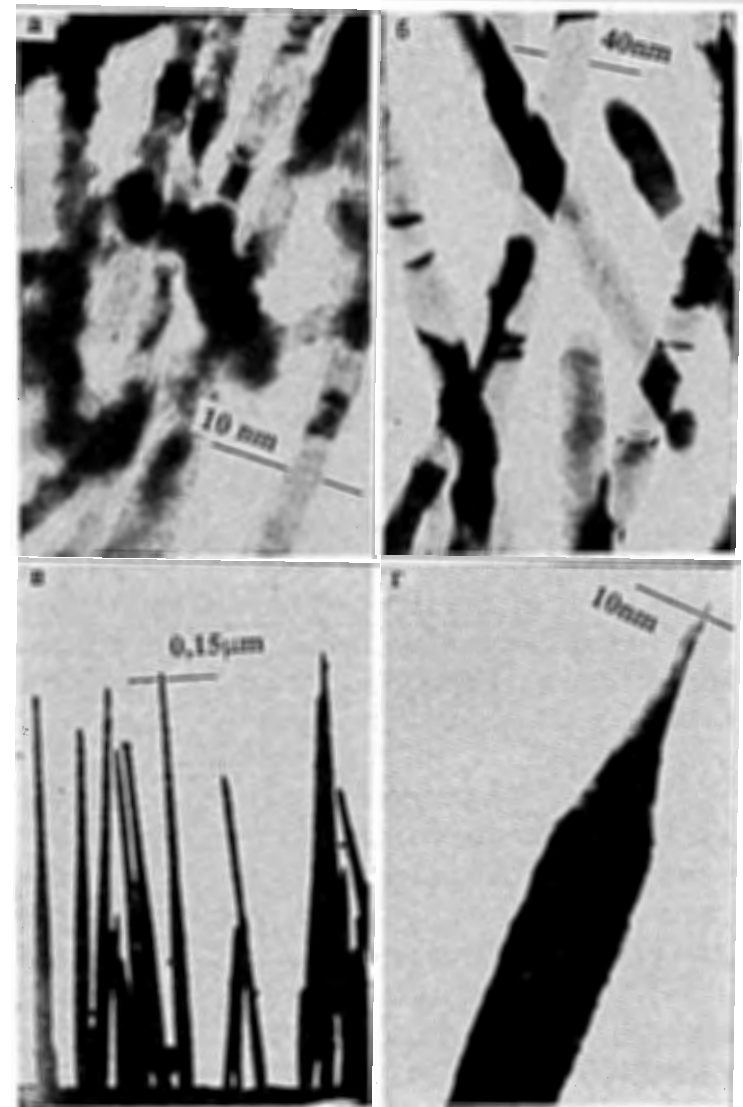


Рис.3. ПЭМ-изображение профилей нанопроволочек : а,б - цилиндрические, в - конические, г - бутылкообразные

Основная проблема формирования МР на массивной подложке - это необходимость обеспечения условий вакуумно-плотного прижатия поверхности мембраны к поверхности подложки.

Подобные условия нами реализованы в работе [10] в случае подготовки объектов для ПЭМ-порометрии (ПЭМ- просвечивающая электронная микроскопия) нанометрических травленых каналов в трековых мембранах. Однако эти условия были реализованы только на малых площадях сферического профиля.

Проблема формирования МР на больших площадях нами реализована по разработанной методике, которая включает предварительное вакуумное напыление тонкого металлического слоя на одну из поверхностей мембраны. Затем по схеме, представленной на рис.4, мембрана с напыленным металлическим слоем накладывается на поверхность металлической (или металлизированной) массивной подложки и за счет создания соответствующего разряжения между ними обеспечивают вакуумно-плотное взаимное прижатие. В условиях небольшого разряжения объем между поверхностями мембраны и подложки заполняется электролитом, обеспечивая осаждение на них металла, что и вызывает надежное "склеивание" металлизированной поверхности мембраны с поверхностью подложки.

Однако наличие текстурированной микрошероховатости поверхностей мембраны и подложки все же не обеспечивает условия одновременного начала гальванического осаждения металла в объеме каналов трековой мембраны. С целью реализации благоприятных условий для выравнивания размера металлического осадка по длине канала мембраны используется периодическая переполюсовка потенциалов на аноде и катоде, особенно на начальных стадиях формирования МР.

На рис.5 приведено характерное РЭМ-изображение микрометрических медных проволочек на массивной медной подложке.

Формирование металлических микротрубочек. Основной проблемой формирования металлических микротрубочек является обеспечение продолжительного по времени условия преимущественного пристеночного осаждения металла в каналах

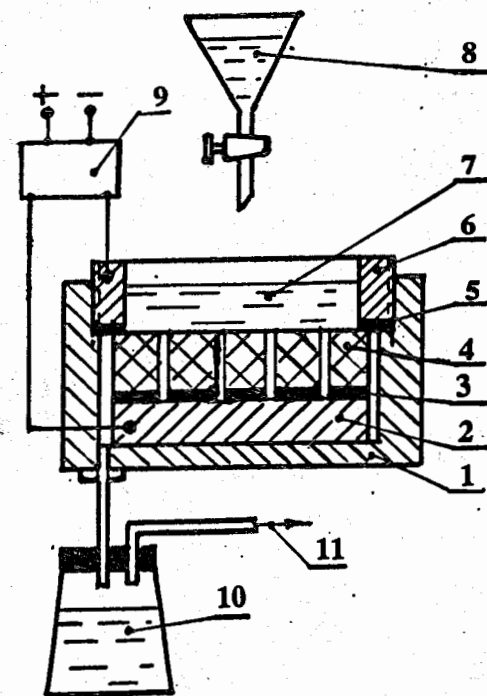


Рис.4. Схема формирования металлической реплики на массивной металлической подложке:

- 1 - корпус, 2 - массивная подложка (катод), 3 - напыленный Cu-слой, 4 - трековая мембрана, 5 - уплотнительное кольцо, 6 - металлический цилиндр (анод), 7 - электролит,
- 8 - емкость с электролитом, 9 - блок переполюсовки, 10 - сборник электролита, 11 - разряжение

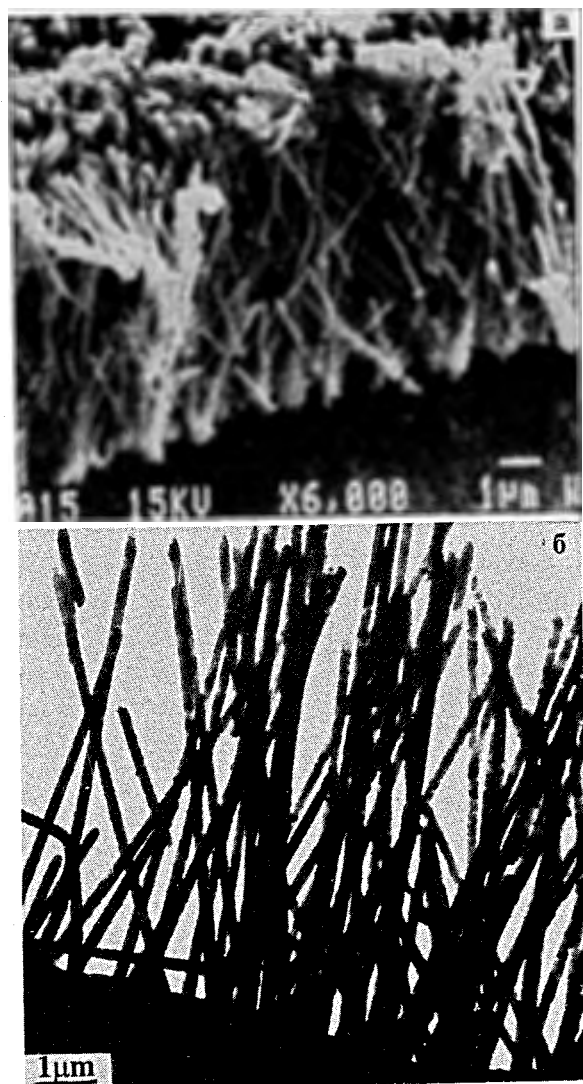


Рис.5. РЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения металлической реплики с трековой мембраны на массивной подложке

мембраны. С этой целью авторы [7] использовали т.н. “молекулярный закрепитель”, который связывается не только с поверхностью канала мембраны, но и с осаждаемым металлом за счет химической сорбции. Несмотря на это, им не удалось обеспечить условия формирования микротрубочек по всей длине канала. Более того, достаточно сложно найти тип “молекулярного закрепителя” для широкого класса металлов.

Нами предложен иной подход к реализации условий получения микротрубочек из различных металлов длиной, по крайней мере, сопоставимой с толщиной трековой мембраны.

С этой целью прежде всего необходимо создать условие пристеночного зарождения металлического осадка. Это условие обеспечивается вакуумным напылением металлического слоя перпендикулярно поверхности трековой мембраны, когда напыленная пленка металла образуется не только по поверхности мембраны, но и внутри входной поверхности канала.

Если теперь обеспечить условия принудительного движения через каналы мембраны ионов металла вместе с электролитом, то возможно возникновение отрицательного потенциала на поверхности канала [11], а следовательно, пристеночного закрепления осажденного металла.

С целью исключения преждевременного “запечатывания” каналов из-за гальванического увеличения толщины напыленного металлического слоя, со стороны напыленного слоя мембраны вводится дополнительно электролитическая ячейка с электродом-катодом, который периодически включается на последней стадии процесса формирования микротрубочки. Этим достигается увеличение длины микротрубочек вплоть до размера толщины используемой трековой мембраны.

Реализация вышеописанных условий в устройстве, схема которого приведена на рис.6, позволила нам формировать металлические микротрубочки на базе трековых мембран.

На рис.7 приведено РЭМ-изображение медных микротрубочек диаметром 0,8 мкм и длиной 7-8 мкм. Отметим, что с целью доказательства их трубчатого строения создавались условия для их разрушения при создании поперечного сечения трековой мембраны.

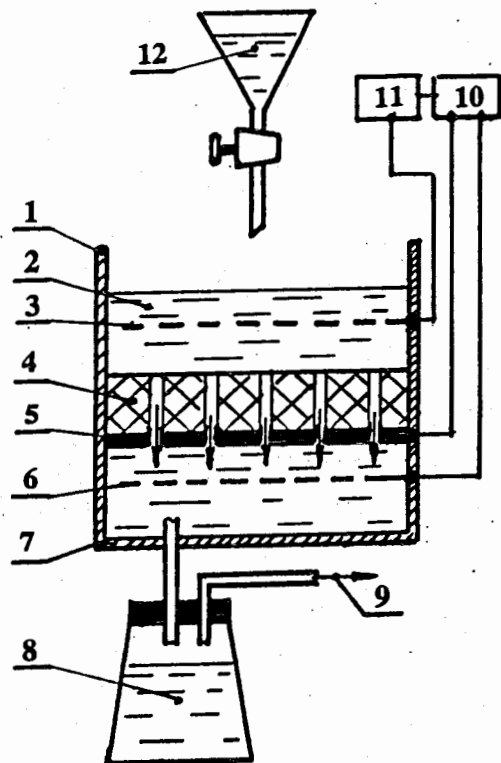


Рис.6.Схема устройства для формирования металлических микротрубочек на базе ядерных мембран :
 1 и 7 - верхний и нижний, соответственно, объемы электрохимических ячеек, 2 - электролит, 3 - металлическая сетка - анод, 4 - трековая мембрана, 5 - напыленный Cu-слой, 6 - электрод для переполюсировки, 8 - сборник электролита, 9 - разряжение, 10 - блок переполюсировки, 11 - источник напряжения

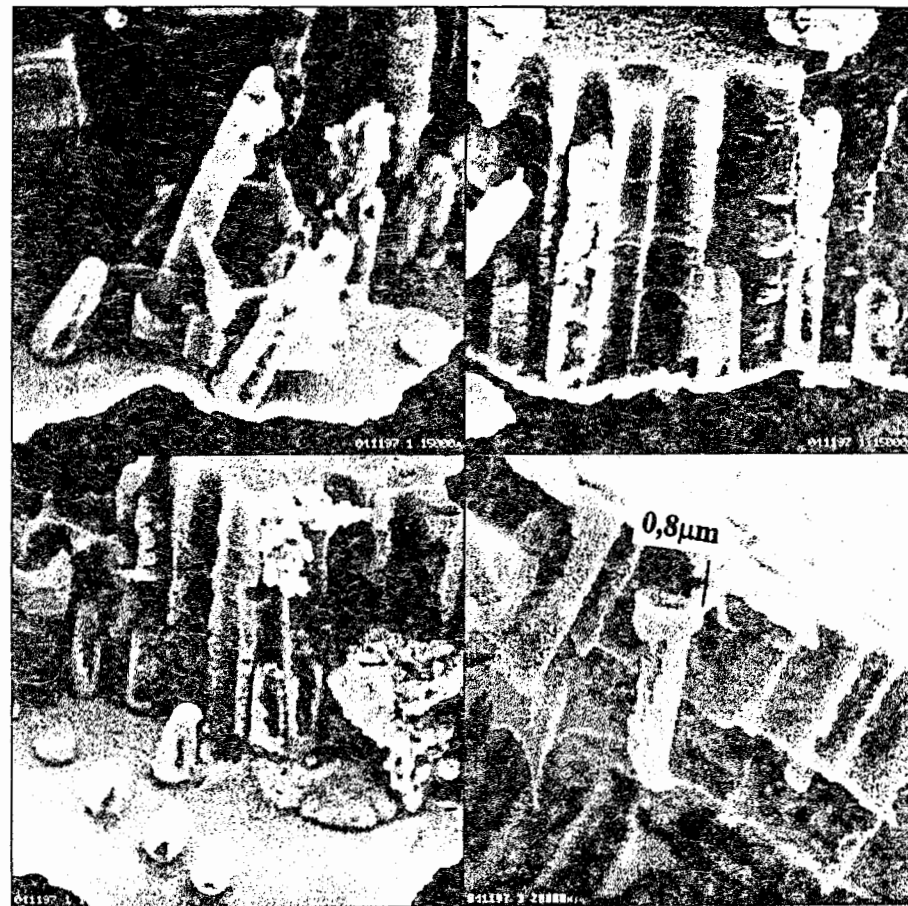


Рис.7. РЭМ-изображение медных микротрубочек

Заключение

Предложенные в работе методы гальванического осаждения металлов в каналы трековых мембран позволяют формировать металлические нанометрические проволочки и субмикрометрические трубочки строго заданного размера, что указывает на перспективность использования трековых мембран в качестве шаблона для производства наноструктурных объектов применительно к задачам микротехнологии.

Литература

1. Г.Н.Флеров. Синтез сверхтяжелых элементов и применение методов ядерной физики в смежных областях. Вестник АН СССР. 4(1984)35-48.
2. R.L.Fleischer, P.B.Price, R.M.Walker. Nuclear track in solids principles & Application. 1975. Berkeley-Los Angeles-New York-London.
3. S.K.Chakarvarti, A.Biswas, S.K. Bose, J.Vetter. Synthesis of resonant tunnling diode of copper-selenium microbules through nuclear track film/ SHIM-98.
4. A.Dionde, J.P. Meier, B. Doudin, J. Ph.Anserment. Giant magnetoresistance of nanowires of multilayer. Appl.Phys. Letters. 65(23)(1994)3019-3021.
5. R.E.Cavichari, P.H.Silsbec. Phys. Rev. Lett. 52(1984)1403.
6. C.R.Martin, L.S. Van Dyke, Z.Cai, WW.Liang. J.Am.Chem.Soc. 112(1990)8976.
7. C.J.Brumlik, C.R.Martin. Template synthesis of metall micrtubules. J.Am.Chem.Soc. 113(1991)3174.
8. R.Dool. Science. 247 (1990).1410.
9. А.И.Гусев. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях. УФН. т.168.1.(1998)55-83.
10. В.Ф.Реутов, С.Н.Дмитриев, А.Н.Сохацкий. Патент 2115915 РФ (23.07.96).
11. Кн. Электрокинетические свойства капиллярных систем. АН СССР. Москва-Ленинград, 1956. Монограф. сб. экспериментальных исследований под рук. И.И. Жукова.

Рукопись поступила в издательский отдел
21 декабря 1998 года.