

УДК 538.975

МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ РЕГУЛЯРНЫХ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР В ПЛЕНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

© 2022 г. В. Е. Асадчиков^а*, С. А. Бедин^а, А. Б. Васильев^а, В. В. Березкин^а,
Ю. В. Григорьев^а, А. А. Коновко^б, В. П. Назьмов^с, Д. В. Пржиялковский^д,
О. И. Бутов^д, Е. О. Епифанов^е, Н. В. Минаев^е

^аИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Москва, 119333 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^сИнститут ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

^дИнститут радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Москва, 125009 Россия

^еИнститут фотонных технологий ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Троицк, Москва, 108840 Россия

*e-mail: asad@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 04.07.2021 г.

После доработки 20.08.2021 г.

Принята к публикации 28.08.2021 г.

Рассмотрены три метода получения регулярных пористых структур в полимерных пленках полиэтилентерефталата. Пленку облучали синхротронным излучением на станции рентгеновской литографии через маску на базе танталовой мембраны перпендикулярно ее поверхности с последующим химическим травлением зон деструкции. Для формирования регулярных пористых структур использовали метод травления полимера сфокусированным ионным пучком в растровом электронном микроскопе. Применение данного метода позволяет варьировать диаметр формируемых каналов, расстояния между ними и исключает процесс химического травления деструктурированного полимера, что обеспечивает более гладкую поверхность пор. Поры формировали с использованием наносекундного и фемтосекундного лазерного излучения в режиме нелинейного поглощения. Для фемтосекундного и наносекундного источников были подобраны оптимальные параметры лазерного воздействия на образцы пленок, приводящие к формированию сквозных отверстий за однократный лазерный импульс.

Ключевые слова: регулярные пористые структуры, синхротронное излучение, травление пор, ионный пучок, лазерное излучение.

DOI: 10.31857/S1028096022030037

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные регулярные пористые микро-структуры могут быть использованы для создания массивов металлических и диэлектрических элементов. Регулярные острийные микро-структуры из металлов и диэлектриков обеспечивают повышение эффективности процессов генерации гармоник излучения ближнего и среднего ИК-диапазона [1], что может использоваться при решении задачи эффективного детектирования лазерного излучения. Ориентированные металлически-е столбчатые микро-структуры представляют интерес при создании систем управления излучением оптического и рентгеновского диапазона и элементов устройств хранения информации. Микро-структуры 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.

Особенность острийных микро-структур состоит в том, что энергия входного оптического сигнала может быть локализована в большой степени за счет резонансного возбуждения коллективных колебаний электронной плотности, что приводит к повышению чувствительности регистрации излучения. Получение таких систем возможно на основе регулярных пористых структур, которые выступают в качестве матрицы при процессе напыления оптических нелинейных материалов. В настоящее время регулярные пористые

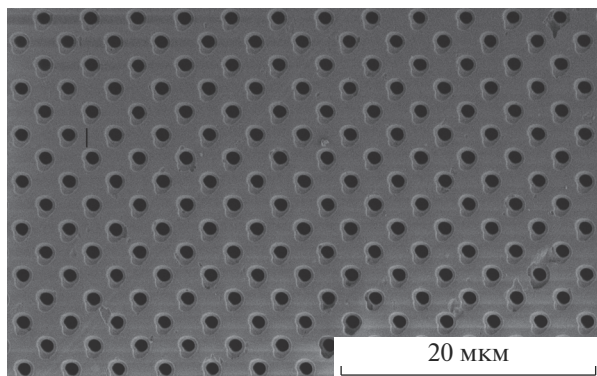


Рис. 1. Микрофотография поверхности регулярной пористой структуры.

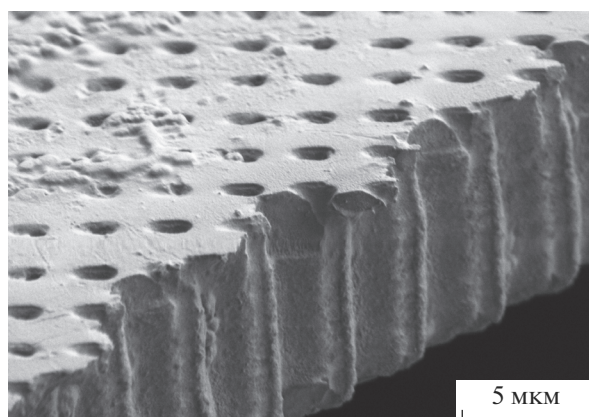


Рис. 2. Микрофотография скола регулярной пористой структуры.

структуры в полимерных пленках в основном получают методом облучения через маску на ускорителе тяжелых ионов и рентгеновским излучением на синхротроне [2, 3]. В настоящей работе использовали три вида излучения: синхротронное излучение, фокусированный ионный пучок и сфокусированное импульсное лазерное излучение.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

С использованием синхротронного излучения были получены регулярные пористые микро-структуры, изготовленные на основе пленки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 10 мкм. Дозу подбирали с расчетом, чтобы увеличить скорость травления облученных участков, но не допустить вторичной полимеризации деструктурированного полимера. Пленку облучали синхротронным излучением из накопителя электронов ВЭПП-3 на станции рентгеновской литографии перпендикулярно ее поверхности через маску на базе танталовой мембраны толщиной 2 мкм [4–8].

Для обеспечения более мягкого спектра энергию электронов в кольце накопителя устанавливали на уровне 1.2 ГэВ.

Микроотверстия диаметром 1 мкм, расстояние между центрами которых составляло 2.9 мкм, были упорядочены на рентгеновской маске в квадратные области размером 3×3 мм. Области разносили на расстояние 1 мм друг от друга по обеим координатам, что соответствовало геометрии облученных участков полимерной пленки. Доза поглощенного излучения без сканирования составила около 4.5×10^7 Гр на лицевой и 4.0×10^7 Гр на тыльной стороне пленки в облученных областях. Подбирая расстояния между маской и полимерной пленкой, добивались получения цилиндрических и конических пор с разным соотношением размеров. В частности, были получены конические поры с отношением размеров порядка 1 : 2.

Травление пленки проводили в 20%-ном водном растворе NaOH при температуре 40°C в ультразвуковой ванне в течение 3 мин, после чего следовала стадия промывки в дистиллированной воде. На рис. 1 представлена поверхность регулярной пористой структуры, полученной синхротронным методом. На рис. 2 представлена микрофотография скола той же структуры. На поверхности мембраны наблюдаются фрагменты деструктурированного полимера, выделившегося при травлении каналов.

Регулярная система пор, образовавшаяся в результате травления, отвечала параметрам маски (расстояние между центрами пор 2.9 мкм, диаметр пор 1 мкм). Длина пор соответствовала толщине пленки 10 мкм. Плотность пор составила 10^6 см^{-2} . Данный метод позволил получить достаточно большие образцы. Путем подбора параметров излучения удалось одновременно проводить облучение стопки, состоящей из нескольких образцов. Малая расходимость используемого синхротронного излучения обеспечивает высокую цилиндричность получаемых пор.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОННОГО ПУЧКА

Для формирования регулярных пористых структур применяли также метод травления полимера сфокусированным ионным пучком (ускоряющее напряжение 30 кВ) в растровом электронном микроскопе (РЭМ) FEI Scios (ускоряющее напряжение 0.5–30 кВ) с энергодисперсионным детектором EDAX. Данный метод часто используется при обработке технологий получения микро- и наноструктурированных объектов для микроэлектроники, структур фотонной оптики, приготовления образцов для электронной микроскопии [9–11]. В результате отработки технологии были получены массивы пор цилиндрической

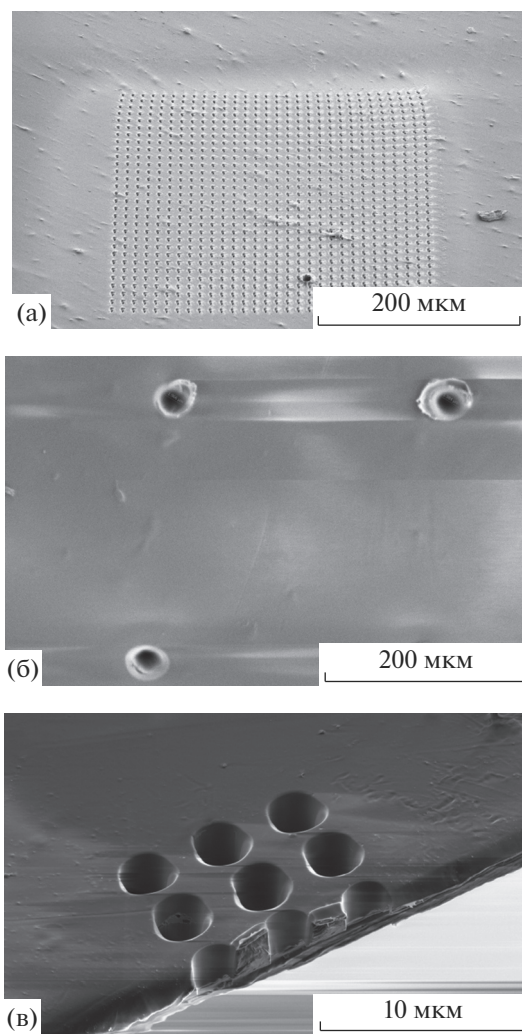


Рис. 3. РЭМ-изображения сформированных пористых структур: а, б – поверхность в разном масштабе; в – скол.

геометрии на образцах пленки ПЭТФ толщиной 10 мкм. С учетом времени, затрачиваемого на формирование матрицы пор, были подобраны оптимальные режимы деструкции полимера для данного оборудования. Для получения массивов пор цилиндрической формы диаметром 2 мкм в количестве 30×30 при сохранении высокой скорости деструкции были использованы ионы Ga при ускоряющем напряжении ионного пучка 30 кВ, токе пучка 7 нА и времени экспозиции для единичной поры 10 с. При формировании пористой структуры данным методом необходимым условием было отсутствие контакта пленки с подложкой в месте травления, чтобы обеспечить возможность свободного выхода деструктированного полимера и максимальный контакт остальной части подложки с держателем образцов для предотвращения сильной зарядки пленки при использовании электронного и ионного пучков. Для этого

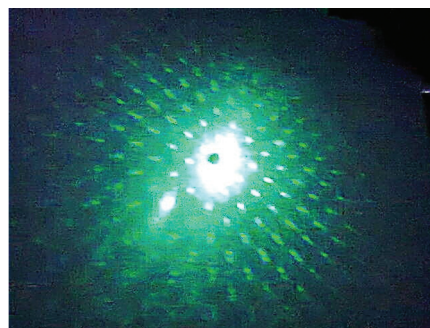


Рис. 4. Картина дифракции, полученная на сформированной матричной пористой структуре на образце ПЭТФ.

был разработан специальный держатель образцов с возможностью его использования в электронном микроскопе, который обеспечивал одновременно равномерное натяжение образца пленки ПЭТФ, наличие свободного пространства с ее обеих поверхностей, а также стекание заряда с поверхности пленки.

На рис. 3 представлены РЭМ-изображения различных образцов пористых структур, полученных с использованием сфокусированного ионного пучка. На срезе видно, что поры имеют цилиндрическую форму. Оптическая дифракция [12] подтверждает регулярность и моноразмерность сформированных структур (рис. 4, образец соответствует рис. 3а). Был использован полупроводниковый лазер с длиной волны зеленого света 532 нм: мощность 100 мВт, диаметр пучка 1 мм, расстояние от лазера до образца 10 см, от образца до экрана – 180 см. На рис. 5 представлен максимальный массив регулярных пор, полученный данным методом.

Дифракционная картина, только менее интенсивная, наблюдалась не только на протравленных порах, но и на образцах, подвергнутых облучению, поскольку облученные участки характеризуются отличным от необлученных областей показателем преломления.

Применение метода сфокусированного ионного пучка позволяет варьировать диаметр формируемых каналов, расстояния между ними и включает процесс химического травления деструктированного полимера, что обеспечивает более гладкую поверхность пор. Однако использование этого метода в электронном микроскопе затрудняет получение образцов значительной площади вследствие ограниченной возможности перемещения ионного пучка.

ЛАЗЕРНЫЙ МЕТОД

В работе также формировали регулярные поры в лавсановой пленке с помощью импульсного ла-

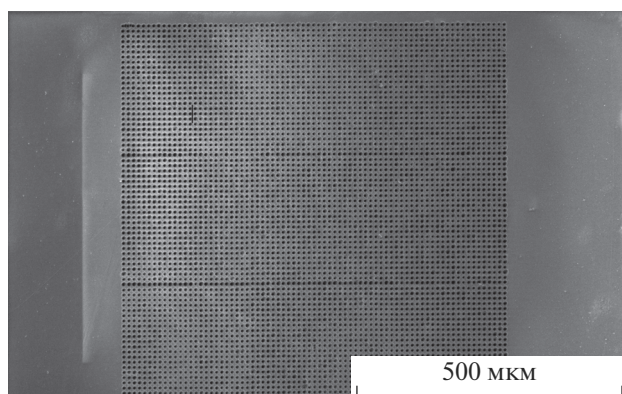


Рис. 5. Максимальный массив регулярной пористой структуры, полученной методом сфокусированного ионного пучка.

зерного излучения [13–15]. Для этого использовали систему лазерного микроstructuring M3D, основанную на трех прецизионных позиционерах ABL1000 (Aerotech), перемещаемых с помощью воздушного подшипника с возможностью локализовать образцы в трехмерном пространстве с точностью порядка 50 нм на полях сантиметрового масштаба.

Применяли наносекундный и фемтосекундный источники импульсного лазерного излучения. Источником наносекундного излучения служил твердотельный лазер с полупроводниковой накачкой ТЕСН-527 (“Лазер-экспорт”, Россия) с длиной волны 527 нм, длительность импульса 5 нс, частота до 1 кГц, энергия в импульсе до 250 мкДж, одномодовый режим. В качестве источника фемтосекундного излучения использовали лазер FL-300 (“Оптосистемы”, Россия) с модулем второй гармоники (длина волны 532 нм, энергия в импульсе до 0.5 мкДж, длительность импульса 300 фс, частота 0.1–1000 кГц, одномодовый режим). Излучение фокусировали на образце с помощью микроскопического объектива с кратностью 40× и апертурой 0.6.

Для фемтосекундного и наносекундного источников были подобраны параметры оптимального лазерного воздействия на образцы пленок, приводящие к формированию сквозных отверстий за однократный лазерный импульс. Были получены отверстия цилиндрической, конической и биконусной конфигураций с характерными диаметрами 0.2–2 мкм. Для определения оптимальных режимов лазерного воздействия в полимерной пленке формировали массивы размером 10 × 10 отверстий, энергия импульса и положение фокальной плоскости изменялись по оси Z от матрицы к матрице. Области матриц создавали при 10, 20, 30, 40, 50% от максимальной мощности, когда еще происходило образование отверстий с ровными краями без повреждения

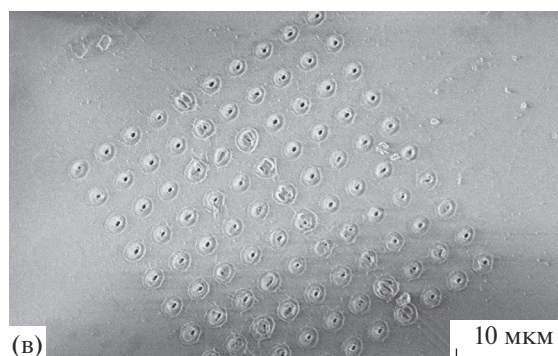
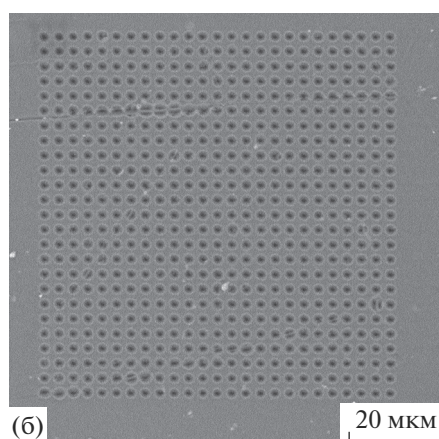
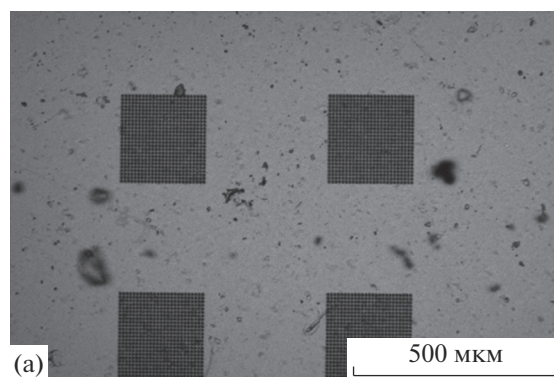


Рис. 6. РЭМ-изображение регулярной пористой микроstructures, полученной в результате облучения фемтосекундным (а, б) и наносекундным (в) лазером.

окружающего материала. В случае фемтосекундного лазерного источника мощность составляла 100 нДж, в случае наносекундного источника — 50 мкДж. Для обоих объективов были подобраны параметры оптимального лазерного воздействия на образцы пленок, приводящие к формированию сквозных отверстий за однократный лазерный импульс.

С использованием излучения фемтосекундного лазерного источника были изготовлены рабо-

чие образцы в виде массивов отверстий 50×50 (рис. 6а, 6б). Были получены пористые каналы в форме песочных часов (биконусные) вследствие соответствующей фокусировки лазерного пучка в толще пленки. При использовании наносекундного лазерного излучения качество формируемых структур оказалось неудовлетворительным из-за обширных термических повреждений пленки в областях неоднородностей при воздействии наносекундных импульсов (рис. 6в).

Таким образом, на данном этапе работы была показана возможность и подобраны режимы лазерного излучения для получения регулярных пористых полимерных микроструктур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование синхротрона для формирования регулярных пористых структур в полимерных пленках позволяет облучать набор уложенных друг на друга пленок или пленок существенно большей толщины при увеличении интенсивности излучения. Необходим тщательный подбор мощности излучения для его глубокого проникновения в полимер и чтобы обеспечить отсутствие вторичной сшивки. Высокая мощность излучения существенно снижает влияние неоднородности материала полимерной пленки. Формирование образцов с заданной плотностью заполнения пора́ми микронного диаметра требует изготовления соответствующей маски. Применение маски в данном методе формирования регулярных пористых структур накладывает дифракционные ограничения на увеличение плотности пор и уменьшение их диаметра.

Метод сфокусированного ионного пучка позволяет варьировать диаметр формируемых каналов, расстояния между ними и исключает процесс химического травления деструктурированного полимера. Использование этого метода в электронном микроскопе затрудняет получение больших образцов вследствие ограниченной возможности перемещения ионного пучка и малой производительности.

Использование импульсного лазерного излучения является наиболее простым технологическим методом формирования регулярной пористой структуры, однако необходимость точной фокусировки лазерного пучка приводит к образованию конусных или биконусных пор и затрудняет получение цилиндрических пор. На качество формируемых структур в значительной степени оказывает влияние неоднородность материала пленки.

Диэлектрические материалы с периодически изменяющейся диэлектрической проницаемостью (фотонные кристаллы) характеризуются наличием в спектре излучения запрещенных зон.

Дисперсионными свойствами кристаллических структур можно управлять за счет изменения периода и показателя преломления. Они находят применение в качестве зеркал, поляризаторов, светофильтров, резонаторов, волноводов. Особенность микроструктур состоит в том, что энергия входного оптического сигнала может быть локализована в большой степени за счет резонансного возбуждения коллективных колебаний электронной плотности. При этом растет доля энергии, поглощенной микроструктурой, а также возрастает эффективность нелинейно-оптических преобразований частоты за счет градиентной нелинейности в металле. Указанные эффекты можно использовать для повышения чувствительности регистрации ИК-излучения. Нелинейное преобразование частоты, например генерация гармоник, позволяет перевести ИК-излучение в видимый диапазон для регистрации полупроводниковыми фотодетекторами [16].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с участием Центра коллективного пользования при исследовании регулярных пористых микроструктур, РФФИ (грант № 18-29-20090) в части получения регулярных мембран для решения задач фотоники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асадчиков В.Е., Бедин С.А., Васильев А.Б., Дьячкова И.Г., Гольденберг Б.Г., Назьмов В.П., Андреев А.В., Коновко А.А., Решетов С.А. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 3. С. 467.
2. Nazmov V.P., Pindyurin V.F., Mishnev S.I., Yakovleva E.N. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2001. V. 173. P. 311.
3. Apel P.Yu., Dmitriev S.N. // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2011. V. 2. P. 013002.
4. Асадчиков В.Е., Бедин С.А., Васильев А.Б., Григорьев Ю.В., Назьмов В.П. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. Вып. 5. С. 49.
5. Nazmov V., Goldenberg B., Vasiliev A., Asadchikov V. // J. Micromech. Microeng. 2021 V. 31. P. 055011.
6. Александров Ю.М., Кривоспицкий А.Д., Якименко М.Н. // УФН. 1979. Т. 128. С. 180.
7. Goldenberg B., Lemzyakov A., Nazmov V.P. et al. // Phys. Procedia. 2016. V. 84. P. 205.
8. Goldenberg B., Lemzyakov A., Zelinsky G. et al. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2016. № 10. P. 92.
9. Gorkunov M., Kasyanova I., Artemov V. et al. // ACS Photonics. 2020. V. 7. № 11. P. 3096.
10. Sezen M. // Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences. IntechOpen, 2016. P. 3711. <https://doi.org/10.5772/60494>

11. Kots P.A., Zabilska A.V., Ivanova I.I. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 19. P. 11978.
12. Федоров В.А., Васильев А.Б., Назьмов В.П., Гольденберг Б.Г., Бедин С.А. Березкин В.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 1. С. 33.
13. Minaev N., Tarkhov M., Dudova D. et al. // Laser Phys. Lett. 2018. V. 15. № 2. P. 1.
14. Shavkuta B., Gerasimov M., Minaev N. et al. // Laser Phys. Lett. 2018. V. 15. № 1. P. 1.
15. Epifanov E., Tarkhov M., Timofeeva E. et al. // Laser Phys. Lett. 2021. V. 18. № 3. P. 036201.
16. Гапоненко С.В., Розанов Н.Н., Ивченко Е.Л. и др. Оптика наноструктур. СПб: Недра, 2005. 326 с.

Methods for Formation of Regular Porous Structures in Polyethylene Terephthalate Films

V. E. Asadchikov^{1, *}, S. A. Bedin¹, A. B. Vasiliev¹, V. V. Berezkin¹, Yu. V. Grigoriev¹, A. A. Konovko², V. P. Nazmov³, D. V. Przhyalkovsky⁴, O. I. Butov⁴, E. O. Epifanov⁵, N. V. Minaev⁵

¹Shubnikov Institute of Crystallography, FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia

²Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

³Budker Institute of Nuclear Physics, Siberian Branch of RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

⁴Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics RAS, Moscow, 125009 Russia

⁵Institute of Photon Technologies, FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 108840 Russia

*e-mail: asad@crys.ras.ru

Three methods of obtaining regular porous structures in polyethylene terephthalate polymer films are considered. The film was irradiated with synchrotron radiation at an X-ray lithographic station through a mask based on a tantalum membrane perpendicular to its surface, followed by chemical etching of the destruction zones. To form regular porous structures, the method of polymer etching with a focused ion beam in a scanning electron microscope was used. This method enables to vary the diameter of the formed channels, the distance between them, and exclude chemical etching of the destructed polymer, which provides a smoother pore surface. The pores were formed using nanosecond and femtosecond laser radiation in the nonlinear absorption mode. For femtosecond and nanosecond sources, the optimal parameters of laser action on film samples were selected, resulting in the formation of the through pores in a single laser pulse.

Keywords: regular porous structures, synchrotron radiation, pore etching, ion beam, laser radiation.